

УДК 541.64:539.199

**ПЕРЕХОД КЛУБОК — ГЛОБУЛА В ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ
МАКРОМОЛЕКУЛАХ**

Жулина Е. Б., Борисов О. В., Бирштейн Т. М.

Рассмотрена конформация изолированной звездообразной макромолекулы в условиях плохого растворителя $\tau = (T - \theta/T) < 0$. Получены асимптотические степенные зависимости равновесных характеристик звезды (размеров, профиля плотности звеньев, конформационной свободной энергии). Построена полная диаграмма состояний в координатах температура — число ветвей. Рассмотрен конформационный переход клубок — глобула в изолированной звезде. Получено выражение для потенциала взаимодействия и второго вириального коэффициента звезд в разбавленном растворе при $\tau \geq 0$. На основании построенной теории анализируются экспериментальные данные.

В работах [1—3] была развита теория конформаций звездообразных макромолекул в разбавленных и полуразбавленных растворах в условиях хорошего и θ -растворителей, $\tau = (T - \theta/T) \geq 0$. Рассмотрение проводилось на основе скейлингового анализа сферического слоя цепей (ветвей звезды), привитых одним концом к непроницаемому ядру [4, 5]. Недавно [6] такой анализ был распространен на область плохого растворителя $\tau < 0$. В данной работе воспользуемся результатами и подходом, развитым в работе [6], и проанализируем конформационную структуру звезды в условиях $\tau \leq 0$, рассмотрим также переход клубок — глобула в изолированной звезде.

Модель звездообразной макромолекулы подробно описана в работе [1]. Будем, следуя этой работе, рассматривать изолированную звезду в виде сферического слоя из $f \gg 1$ ветвей по $n \gg 1$ звеньев каждая, пришитых к непроницаемому плотному ядру радиуса $r_0 \approx f^h$. Напомним, что в качестве звена выбран участок цепи с длиной, равной ее толщине a , принимаемой в дальнейшем за единицу длины. Будем для простоты полагать ветви звезды гибкоцепными (параметр асимметрии сегмента $p = l/a \approx 1$, l — персистентная длина). Численные коэффициенты в используемом подходе не рассматриваются.

Диаграмма состояния звезды. Конформационная свободная энергия звезды ΔF в условиях $\tau \leq 0$ может быть представлена [6] в виде функционала (здесь и ниже все энергетические величины выражены в единицах κT)

$$\Delta F \approx \int_{r_0}^R \left\{ \frac{f^2}{r^2 c(r)} + [\tau c^2(r) + c^3(r)] r^2 \right\} dr, \quad (1)$$

где $c(r)$ — концентрация звеньев на расстоянии r от центра звезды, R — полный размер звезды (расстояние между концами ветви). Выражение (1) справедливо, когда ветви звезды растянуты относительно гауссовых размеров. Это растяжение учитывается первым членом в формуле (1), второй и третий члены учитывают парные и тройные взаимодействия между звеньями соответственно. Минимизация ΔF при $\tau \leq 0$ (а также, как показано в работе [1], и при $\tau > 0$, когда само выражение для свободной энергии (1) становится неприменимым) позволяет получить рав-

новесный профиль концентрации в звезде

$$c(r) \simeq \begin{cases} f^{1/2}r^{-1} & r_0 < r \leq \kappa \\ |\tau| & r \geq \kappa, \tau < 0 \\ f^{1/2}\tau^{-1/3}r^{-4/3} & r \geq \kappa, \tau > 0 \end{cases} \quad (2)$$

и радиальную зависимость размера блобов [4, 5] (радиуса корреляции плотности звеньев)

$$\xi(r) \simeq \begin{cases} f^{-1/2}r & r_0 < r \leq \kappa \\ |\tau|^{-1} & r \geq \kappa, \tau < 0 \\ f^{1/2}r & r \geq \kappa, \tau > 0, \end{cases} \quad (3)$$

определенную локальную плотность свободной энергии $\sim \xi^{-3}(r)$. Здесь

$$\kappa \simeq f^{1/2}|\tau|^{-1} \quad (4)$$

определяет размер внутренней более плотной части звезды, находящейся в θ -режиме вне зависимости от знака τ .

Поведение звезды как целого зависит от знака τ и соотношения между κ и суммарным размером звезды R , определяемым из уравнения (2) с учетом нормировки

$$nf \simeq \int_{r_0}^R c(r) r^2 dr \quad (5)$$

$$R \simeq \begin{cases} f^{1/4}n^{1/2} & R \leq \kappa \\ (fn|\tau|^{-1})^{1/4} & R \geq \kappa, \tau < 0 \\ (fn^3\tau)^{1/8} & R \geq \kappa, \tau > 0 \end{cases}$$

Соответствующие значения конформационной свободной энергии при этом равны

$$\Delta F \simeq \begin{cases} f^{1/2} \ln(R/r_0) & R \leq \kappa \\ -fn|\tau|^2 & R \geq \kappa, \tau < 0 \\ f^{1/2} \ln(R/r_0) & R \geq \kappa, \tau > 0 \end{cases} \quad (6)$$

(в условиях хорошего растворителя использовано скейлинговое выражение для ΔF [1, 4, 5]).

Как видно из уравнений (4)–(6), условие $R \simeq \kappa$ или

$$\tau \simeq \pm \tau^* \simeq \pm f^{1/2}n^{-1/2} \quad (7)$$

определяет (в скейлинговом приближении) границу областей различных термодинамических состояний изолированной звезды. Диаграмма состояний, представленная на рис. 1, содержит три области: режим хорошего растворителя Π_+ ($\tau > \tau^*$), режим Π_0 ($-\tau^* < \tau < \tau^*$) и глобулярный режим Π_- ($\tau < -\tau^*$). Конформационную структуру в глубине каждой из областей (вдали от границ) определяет баланс двух (из трех) вкладов в свободную энергию, представленных в уравнении (1). В режиме Π_+ это баланс отталкивания ($\tau > 0$) при парных взаимодействиях звеньев и энтропии растяжения ветвей; в режиме Π_0 – отталкивания при тройных взаимодействиях и энтропии растяжения, в режиме Π_- – притяжения ($\tau < 0$) при парных и отталкивания при тройных взаимодействиях. Вклад третьего, отбрасываемого члена в глубине каждой из областей не существует.

Во всех режимах Π_x ($x = +, 0, -$) ветви звезды растянуты по отношению к размерам изолированной цепи из n звеньев. Степень растяжения составляет $f^{1/2}$, f^n или $f^{1/2}$, когда как свободная цепь, так и звезда находятся в режимах хорошего растворителя, θ -расторовителя или в глобулярном состоянии соответственно. Растяжение ветвей относительно гауссовых размеров, имеющее место в режимах Π_+ и Π_0 , сохраняется также в режиме Π_- вплоть до температуры $\tau' = -fn^{-1/2}$, показанной на

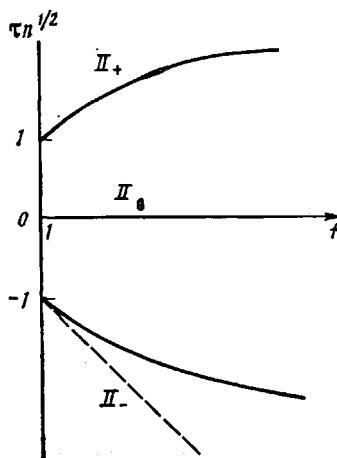


Рис. 1

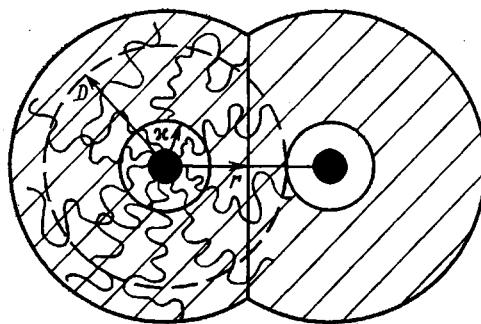


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма состояний гибкоцепной звездообразной макромолекулы в координатах $f - \tau n^{1/2}$

Рис. 2. Схематическое изображение двух звезд в условиях $\tau < -\tau^*$, сближенных на расстояние $2r < 2R$ между центрами. Глобулярные части звезд заштрихованы, штриховой линией показан размер изолированной звезды

рис. 1 штриховой линией. При дальнейшем понижении τ длина ветвей становится меньше гауссовой, что следует учесть в уравнении (1), изменяя структуру первого слагаемого (подробнее этот вопрос рассмотрен в работах [6, 7]). Однако, как указывалось выше, вдали от границы $\tau = -\tau^*$ глобулярной области это слагаемое не существенно, так что соответствующие выражения (2), (3), (5) остаются справедливыми во всей глобулярной области.

Двухструктурная модель звезды. Во всех областях диаграммы из-за большой концентрации звеньев внутри звезды в радиусе x выполняются условия режима Π_0 . При $|\tau| \ll \tau^*$ радиус $x \simeq f^{1/2} |\tau|^{-1}$ достаточно велик, так что ветви звезды не «прорастают» за пределы θ -слоя (область Π_0 диаграммы). Напротив, при $|\tau| \gg \tau^*$ размер звезды R значительно больше x , и поведение звезды как целого отвечает поведению ее периферийных областей, т. е. режиму Π_+ при $\tau > 0$ и Π_- при $\tau < 0$. В режиме Π_+ спад плотности с ростом r становится более резким, чем в режиме Π_0 , а в режиме Π_- плотность при $r > x$ перестает зависеть от r , что характерно для глобулярного состояния. Рассмотрим более подробно характеристики звезды, используя двухструктурную модель, т. е. распространяя скейлинговые соотношения (2), (3) вплоть до значений $r \simeq x$ и аппроксимируя $c(r)$ кусочно-гладкой функцией. Заметим, что, вообще говоря, кроссовер скейлинговых зависимостей (2), (3) осуществляется в интервале $\Delta r \sim x$ (переходном слое) вблизи $r \simeq x$. Ограничимся режимом Π_- , аналогичный анализ для режима Π_+ проведен в работах [1, 3].

С понижением температуры до $\tau \simeq -\tau^*$, при которой, как следует из уравнений (4), (5), (7), $x \simeq R_0$, на периферии звезды, находящейся при $\tau \gtrsim -\tau^*$ в режиме Π_0 , начинает формироваться область глобулярного состояния с постоянной плотностью $c_-(r) \simeq |\tau|$, $\xi_-(r) \simeq |\tau|^{-1} \simeq c^{-1}$. Размер x внутренней θ -области с плотностью $c_0(r) \simeq f^{1/2} r^{-1} > |\tau|$ и число звеньев $m f$ в этой области убывают как

$$x \simeq R_0 (|\tau^*/\tau|), \quad m f \simeq n f (|\tau^*/\tau|)^2 \quad (8)$$

Учитывая постоянство плотности внешнего слоя, включающего остальные $(n-m)f$ звеньев, для размера звезды как целого получаем

$$R \simeq \left[x^3 + \frac{3}{4\pi} f(n-m) |\tau|^{-1} \right]^{1/3} \simeq R_0 \left[\left(\frac{\tau^*}{\tau} \right)^3 + \frac{3}{4\pi} \frac{\tau^*}{|\tau|} \left(1 - \frac{\tau^*}{\tau} \right)^2 \right]^{1/3} \quad (9)$$

Из уравнений (8), (9) видно, что размер κ внутреннего слоя определяет общий размер звезды R лишь вблизи $-\tau^*$ при $(|\tau| - \tau^*)/\tau^* \ll 1$, а при удалении от границы $\Pi_0 - \Pi_-$ имеем $R \simeq R_0 \left(\left| \frac{\tau^*}{\tau} \right| \right)^{1/3}$ в полном согласии с уравнениями (5), (7). Конформационная свободная энергия звезды в режиме Π_- в двухструктурной модели может быть записана на основе уравнения (6)

$$\begin{aligned}\Delta F_- &\simeq \Delta F_0 + f^{1/2} \ln \frac{\kappa}{R_0} - f(n-m)|\tau|^2 \simeq \\ &\simeq \Delta F_0 - f^{3/2} \left[\ln \left| \frac{\tau}{\tau^*} \right| + \left(\frac{\tau}{\tau^*} \right)^2 - 1 \right]\end{aligned}\quad (10)$$

Видно, что с ростом τ свободная энергия уменьшается как за счет уменьшения размеров внутренней области, так и за счет растущего по модулю отрицательного вклада внешнего слоя. При $|\tau| \gg \tau^*$ вклад внешнего слоя становится преимущественным, $\Delta F_- \simeq -f^{3/2} \left(\frac{\tau}{\tau^*} \right)^2 \simeq -nf|\tau|^2$.

Величина ΔF_- в уравнении (10) представляет собой объемный вклад соб формирования. При этом исходный раствор полимера содержит легкую свободную энергию. Можно оценить и поверхностный вклад ΔF_s , как потерю свободной энергии на внешней границе глобулярного слоя звезды за счет уменьшения плотности звеньев (и тем самым числа контактов) с учетом объемной плотности свободной энергии $\sim |\tau|^3$

$$\Delta F_s \simeq R^{2/3} |\tau|^3 \simeq \begin{cases} f & (|\tau| - \tau^*)/\tau^* \ll 1 \\ f(|\tau^*/\tau|)^{1/3} & |\tau| \gg \tau^* \end{cases}\quad (11)$$

Видно, что при $|\tau| \gg \tau^* |\Delta F_s| \ll |\Delta F|$ и что учет ΔF_s приводит лишь к незначительному (при $f \gg 1$) смещению $(|\tau| - \tau^*)/\tau^* \sim f^{-1/2}$ точки обращения в нуль разностной свободной энергии ($\Delta F_- + \Delta F_s - \Delta F_0$).

В дальнейшем двухструктурная модель звезды (с учетом вклада ΔF_s) оказывается полезной для анализа взаимодействия звезд в режиме Π_- .

Отметим, что в работе [2] было введено представление о квазиглобулярном режиме поведения полуразбавленного раствора звездообразных макромолекул при $\tau \geq 0$, в котором внутренние части звезд сохраняют структуру (закон радиального спада плотности звеньев), характерную для изолированных звезд при $\tau \geq 0$, а внешние части характеризуются постоянной плотностью звеньев, близкой к их средней плотности в растворе. Как видно из проведенного рассмотрения, такая структура действительно близка к структуре изолированных звезд в условиях $\tau < -\tau^*$ (глобулярный режим Π_-). При этом в режиме Π_- плотность внешних частей звезд определяется величиной $|\tau|$, а не заданной средней концентрацией раствора, как в квазиглобулярном режиме.

Переход клубок — глобула. Как следует из результатов работ [6, 7], для описания характеристик макромолекул в широком интервале изменения τ , включающем переход между режимами, нельзя ограничиться учетом лишь двух из трех составляющих свободной энергии в уравнении (1), как это делалось выше (для двухструктурной модели — при описании каждой из существующих структур). Можно, однако, упростить задачу, используя исходную схему Флори, в которой свободная энергия предполагается функцией лишь средней концентрации $\bar{c} = nf/R^3$ звеньев макромолекулы и растяжение цепей считается равномерным. Применимость такой схемы связана со степенным характером профиля концентрации звеньев в макромолекуле [1]. Это позволяет получить общее уравнение для зависимости от τ размера цепи R или коэффициента набухания цепи $\alpha = R/R_0$ относительно размеров в θ -режиме (при $\tau \approx 0$),

$$\alpha^8 - k(\tau/\tau^*)\alpha^3 - 1 = 0, \quad (12)$$

где $k \approx 1$ — численный коэффициент.

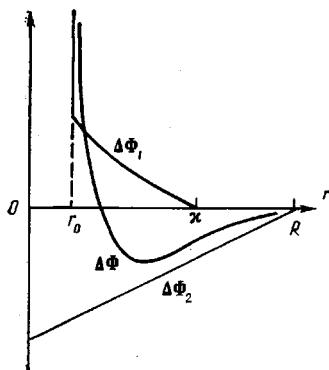


Рис. 3

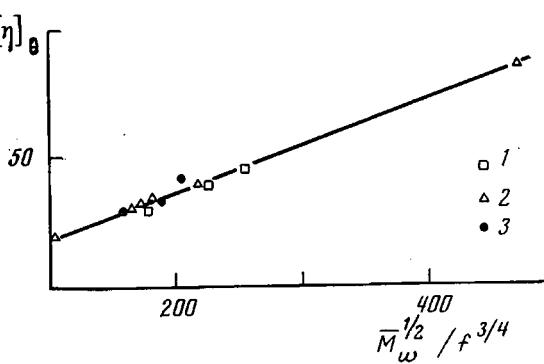


Рис. 4

Рис. 3. Схематическое изображение потенциала взаимодействия $\Delta\Phi(r)$ между звездами в условиях $\tau < -\tau^*$

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]_\theta$ раствора звезд из ПС в циклогексане ($\theta = 34,5^\circ$) от $M_w^{1/2} f^{-3/4}$ для $f=3$ (1), 4 (2), 6 (3) (по работе [10])

Как следует из уравнения (12), в случае звезд с конечными значениями n и f понижение τ приводит к монотонному уменьшению их размеров, отвечающему последовательной реализации режимов $\Pi_+ - \Pi_\theta - \Pi_-$, т. е. переходу от набухшей звезды к глобуле. Для свободной энергии в этих режимах имеем [6] (приближение облака звеньев не позволяет получить логарифмические члены в свободной энергии как в уравнении (6))

$$\Delta F \simeq \begin{cases} f^{1/2} & \Pi_+, \tau > \tau^* \\ f^{1/2}(1 + \tau/\tau^*) & \Pi_\theta, |\tau| < \tau^* \\ -n\tau^2[1 - (\tau^*/|\tau|)^{1/2}] & \Pi_-, \tau < -\tau^* \end{cases} \quad (13)$$

Как следует из уравнения (13), при $n \rightarrow \infty$ в интервале $\Delta\tau \simeq \tau^* \rightarrow 0$ около $\tau \simeq \tau^* \rightarrow 0$ происходит фазовый переход второго рода клубок — глобула.

Таким образом переход звездообразной макромолекулы с гибкими лучами в глобулярное состояние осуществляется, как и в случае линейных цепей [7], фазовым переходом второго рода. При этом относительное отклонение температуры перехода от θ -точки $\tau^* = f^{1/2} n^{1/2}$ и ширина интервала перехода $\Delta\tau \simeq \tau^*$ растут с увеличением f . Альтернативное выражение для $\tau^* \simeq (fn)^{-1/2}$ было получено в работе [8] без учета вклада энтропии растяжения ветвей звезды, существенного в θ -области [1] и представляется нам ошибочным. Физический смысл возрастания τ^* и $\Delta\tau$ с ростом f достаточно ясен: рост разветвленности приводит к увеличению внутримолекулярной концентрации звеньев в звезде сравнительно с линейной цепью такой же степени полимеризации; тем самым область θ -состояния звезды расширяется (рис. 1), клубковое состояние стабилизируется и температура перехода клубок — глобула понижается. Подчеркнем, что расширение области θ -состояния звезды в целом, как и сохранение θ -режима во внутренней части звезды, является следствием расширения θ -области с ростом концентрации на температурно-концентрационной диаграмме растворов линейных полимеров.

Взаимодействие звезд в растворе. В режимах Π_+ и Π_θ взаимодействие звезд на расстояниях $r < R$ ($2r$ — расстояние между центрами) носит характер сильного отталкивания, связанного с высокой концентрацией звеньев в звезде и обусловленного парными или тройными контактами звеньев. Используя предположение работы [9] о том, что свободная энергия взаимодействия звезд $\Delta\Phi(r)$ зависит от отношения r/R , причем $\Delta\Phi|_{r \gg R} = 0$, и, учитывая, что при максимальном сближении ($r \simeq r_0$) две звезды сливаются в одну с удвоенным числом ветвей, получаем для областей Π_+ и Π_θ

тот же результат, что и в работе [9] для случая $\tau \approx 1$

$$\Delta\Phi(r) \simeq \begin{cases} f^{1/2} \ln(R/r) & r_0 < r < R \\ 0 & r > R \end{cases}$$

Таким образом, второй вириальный коэффициент взаимодействия звезд

$$A_2 \simeq \int (1 - \exp(-\Delta\Phi(r))) r^2 dr$$

положителен в режимах Π_+ и Π_θ .

Для анализа взаимодействия звезд в режиме Π_- воспользуемся двухструктурной моделью звезды. Представим $\Delta\Phi(r)$ в виде суммы свободной энергии $\Delta\Phi_1(r)$ взаимодействия внутренних областей друг с другом (отталкивание)

$$\Delta\Phi_1(r) \simeq \begin{cases} f^{1/2} \ln(\kappa/r) & r_0 < r < \kappa \\ 0 & r > \kappa \end{cases}$$

и свободной энергии $\Delta\Phi_2(r)$ взаимодействия глобулярных областей друг с другом и с внутренними областями. Для оценки $\Delta\Phi_2$ учтем, что, как видно из уравнения (2), концентрация звеньев в глобулярной области определяется лишь величиной $|\tau|$ и не зависит ни от каких параметров макромолекул. Поэтому при перекрывании глобулярных областей друг с другом (или с внутренними областями) их суммарный объем не должен меняться и соответственно свободная энергия взаимодействия сведется лишь к уменьшению суммарной поверхностной свободной энергии вследствие уменьшения ΔS суммарной внешней поверхности звезд (рис. 2)

$$\Delta\Phi_2(r) \simeq -\Delta F_s \Delta S / R^2 \simeq -\Delta F_s (1 - r/R),$$

где ΔF_s определяется из уравнения (1) (последнее равенство, справедливое при малых r/R , примем в качестве аппроксимации при любых $0 \leqslant r/R \leqslant 1$).

На рис. 3 показан общий вид потенциала $\Delta\Phi(r) = \Delta\Phi_1(r) + \Delta\Phi_2(r)$. Выражение для A_2 оказывается достаточно громоздким

$$A_2 \simeq R^3 \{ 1 - \exp(-\Delta F_s) [x^3 \exp(-\Delta F_s x \psi_1 + (f^{1/2} + 2) \ln \psi_1) + \\ + \psi_2^2 \exp(-\Delta F_s \psi_2) - x^3 \psi_3^2 \exp(-\Delta F_s x \psi_3)] \},$$

где $x = \kappa/R$, а функции $\psi_i(\Delta F_s, f, x)$ подчиняются условию $0 \leqslant \psi_i \leqslant 1$ ($i = 1, 2, 3$). Существенно, что обращение A_2 в нуль в случае звезд осуществляется при температуре τ_1 , существенно ниже θ -точки ($\tau \approx 0$), причем

$$\tau_1 \simeq -\tau^* \varphi(f), \quad (14)$$

где $x = \kappa/R$, а функции $\psi_i(\Delta F_s, f, x)$ подчиняются условию $0 \leqslant \psi_i \leqslant 1$ (i — изменение знака A_2 происходит ниже границы $\tau \simeq -\tau^*$ области глобулярного состояния Π_-).

Сравнение с экспериментом. Полученные в данной работе результаты охватывают ряд вопросов, а именно зависимость размеров звезд от параметров n и f в различных режимах, изменение размеров с τ , взаимодействие звезд. По каждому из этих вопросов имеются экспериментальные данные или данные машинного эксперимента.

Характеристики звезд в различных режимах. Для режимов Π_+ и Π_θ сопоставление теории с экспериментом уже проводили в работах [1, 3], было продемонстрировано хорошее согласие. Рассмотрим дополнительные и, в частности, новые данные, появившиеся в последнее время. В работе [10] методами светорассеяния и вискозиметрии исследовали разбавленные растворы макромолекулярных звезд из ПС с $f=3, 4$ и 6. Там же приведена сводка данных ряда авторов по зависимости $[\eta]_v$ (циклогексан, $\theta=34,5^\circ$) от \bar{M}_w . Как следует из уравнения (5), можно ожидать выполнения зависимостей $[\eta]_v \sim \bar{M}_w^2 / N \sim N^{1/2} f^{-n}$, где $N=nf$. Рис. 4 показывает, что все экспериментальные точки хорошо ложатся на единую прямую в соответствии с предсказаниями теории.

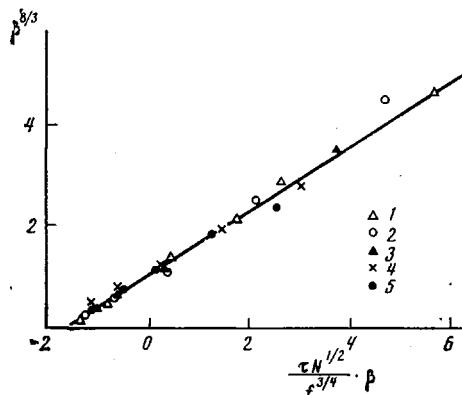


Рис. 5

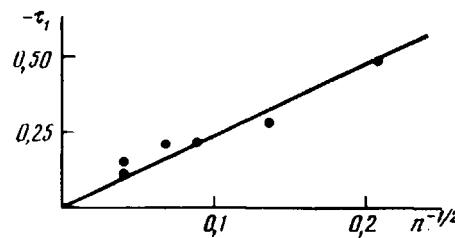


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\beta^{1/3}$ от комбинации параметров $\tau N^{1/2} f^{-3/4} \beta$, где β – относительная средняя плотность звеньев в звезде ($N=80$) для $f=4$ (1), 5 (2), 6 (3), 7 (4), 8 (5) [13]

Рис. 6. Зависимость относительной температуры τ_1 , при которой $A_2=0$, от $n^{-1/2}$ для $f \geq 10$ [14]

Зависимость размеров звезд от числа ветвей f в хорошем растворителе исследовалась методом машинного моделирования для звезд с $1 \leq f \leq 6$ на простой кубической решетке [11]. Результаты полностью согласуются с зависимостью $R_+ \sim N^{1/5} f^{-2/5}$, отвечающей уравнению (5). В полном согласии с уравнением (5) находятся и результаты машинного моделирования звезд $300 \leq N \leq 1000$, $4 \leq f \leq 8$ в глубокой глобулярной области, согласно которым существует асимптотическая зависимость $R_- \sim (N/|\tau|)^{1/4}$ [12].

Изменение размеров звезд с т. В работе [13] методом машинного моделирования рассмотрено изменение конформации гибкоцепных звезд с $N=80$, $3 \leq f \leq 8$, описываемых самонепересекающимися блужданиями на объемно-центрированной кубической решетке, при изменении энергии притяжения ϵ сблизившихся звеньев $0 \leq \epsilon \leq 0,4$. Это соответствует изменению τ в интервале $-0,7 \leq \tau < 1$, отвечающем последовательной реализации режимов $\Pi_+ - \Pi_0 - \Pi_-$ и переходу клубок – глобула (оценки дают для этой системы $\tau^* \approx 0,25 - 0,5$). Как было показано в данной работе, изменение коэффициента набухания звезд в широком интервале τ , включая область перехода клубок – глобула, должно подчиняться уравнению (12). В работе [13] определялась средняя плотность звеньев внутри звезды $\rho = N/R^3$. Вводя относительную плотность $\beta = \rho_0/\rho = \alpha^3$, получаем, что, согласно уравнению (12), можно ожидать линейной зависимости $\beta^{1/3}$ от комбинации параметров $\tau N^{1/2} f^{-3/4} \beta$. Как видно из рис. 5, результаты машинного моделирования хорошо ложатся на единую линейную зависимость в полном согласии с теорией. Коэффициент наклона прямой близок к единице в согласии с оценкой численного коэффициента k в уравнении (12).

Коэффициент A_2 звезд. Согласно экспериментальным данным работ [10, 14], температура θ^* обращения в нуль второго вириального коэффициента звездообразных макромолекул смешена в сторону низких температур сравнительно с θ -температурой для линейных цепей той же степени полимеризации. Этот результат качественно согласуется с предсказываемым уравнением (14) данной работы. Имеется и количественное совпадение. По уравнению (14) $|\tau|_1 \sim \tau^* \sim n^{-1/2}$ при $f=\text{const}$. На рис. 6 отложены экспериментальные данные [14] для звезд в узком интервале $11 \leq f \leq 14$. Несмотря на значительный разброс экспериментальных данных, они неплохо укладываются на теоретическую зависимость.

Таким образом, построенная теория хорошо согласуется с целым рядом экспериментальных данных и результатов математического моделирования различных структурных и термодинамических характеристик звездообразных макромолекул.

Авторы благодарят В. А. Пряницина за полезное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Birshtein T. M., Zhulina E. B. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
2. Birshtein T. M., Zhulina E. B., Borisov O. V. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1078.
3. Daoud M., Cotton J. P. // J. Phys. 1982. V. 43. № 3. P. 531.
4. Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 834.
5. Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 794.
6. Борисов О. В., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 767.
7. Бирштейн Т. М., Прямыцын В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
8. Khokhlov A. R. // Polymer. 1981. V. 22. № 4. P. 447.
9. Witten T. A., Pincus P. A. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2509.
10. Zilliox J. G. // Makromolek. Chem. B. 1972. B. 156. S. 121.
11. Whittington S. G., Lipson J. E. G., Wilkinson M. K., Gaunt D. S. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1241.
12. Kajiwara K., Burchard W. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 660.
13. Романцова И. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 656.
14. Meunier J. C., Leemput R. // Makromolek. Chem. B. 1971. B. 147. S. 191.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.X 1986

COIL — GLOBULE TRANSITION IN STAR-LIKE MACROMOLECULES

Zhulina Ye. B., Borisov O. V., Birshtein T. M.

Summary

Conformation of an isolated star-like macromolecule in the poor solvent $\tau = -(T - \theta)/T < 0$ has been studied. The asymptotic power dependences of the equilibrium star characteristics (size, profile of units density, conformational free energy) were derived. The complete diagram of the state in the temperature — branches number plots was obtained. The conformational coil — globule transition in an isolated star was described. The expression for the interaction potential and second virial coefficient of stars in dilute solution for $\tau \geq 0$ was obtained. Basing on proposed theory some experimental data were analysed.