

ЛИТЕРАТУРА

1. Alward D. B., Kinning J. J., Thomas E. L., Fetters L. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 1. P. 245.
2. Kinning D. J., Thomas E. L., Alward D. B., Fetters L. J., Handlin D. L. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1288.
3. Thomas E. L., Alward D. B., Kinning D. J., Martin D. C., Handlin D. L., Fetters L. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 1. P. 2197.
4. Семенов А. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
5. Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1413.
6. Birshtein T. M., Zhulina E. B. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
7. Hashimoto T., Shibayama M., Kawai H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1237.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1987

УДК 541.64:539.199

АДСОРБЦИЯ ДВУМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В θ -УСЛОВИЯХ И ЗАДАЧА ПЕРКОЛЯЦИИ

Булдырев С. В., Бирштейн Т. М.

Общая теория растворов длинных гибких макромолекул, охватывающая весь круг вопросов, включая поведение цепей с различными ограничениями и задачи адсорбции, до сих пор остается в стадии разработки. Большой вклад в развитие этой теории внесли работы де Жена [1], устанавливающего ее связь с общими проблемами физики критических явлений. Как известно, многие задачи критического поведения решаются с помощью методаrenomализационной группы, в котором размерность пространства d играет роль параметра, принимающего произвольные вещественные значения. Некоторые из этих задач имеют точное решение при $d=2$. Вследствие этого исследование двумерных моделей приобретает особое значение, так как такие модели служат связующим, «красным» звеном между строгой теорией и приближенными результатами общих теорий.

При изучении полимерных систем весьма эффективным оказалось использование скейлинговых представлений и идей о классах универсальности критических явлений, позволяющих распространить на двумерные полимерные системы уже известные результаты точных теорий. Поскольку, однако, такие обобщения являются в известной степени эвристическими, необходимым звеном такого подхода является параллельное использование методов машинного моделирования.

Цель данной работы — формулировка и обоснование гипотезы о принадлежности задачи об адсорбции двумерных цепей в θ -условиях к одному классу универсальности с задачей перколяции. Значение порядка фазового перехода при адсорбции $K=7/3=2,33$, следующее из этой гипотезы, подтверждается результатами проведенного машинного эксперимента.

Двумерные θ -цепи и перколяция. Уже несколько лет назад удалось [2] свести задачу о поведении двумерной линейной макромолекулы в хорошем растворителе к задаче о так называемом кулоновском газе. Это позволило найти точное значение критического показателя $v=3/4$, определяющего зависимость средних размеров цепи от ее длины $R \sim N^v$, что подтверждает результат Флори $v=3/(d+2)$.

Более сложным оказался вопрос о значении трикритического показателя v_t , определяющего размеры двумерной цепи в θ -условиях. Точное значение $v_t=4/7=0,571$ [3] близко к полученному нами $v_t=0,58 \pm 0,03$, методом Монте-Карло [4, 5]. Это подтверждает справедливость излагаемого ниже не вполне строгого подхода, приводящего к точному значению v_t .

Отметим, что согласно результатам ε -разложения (до второго порядка по ε) $v_t=0,505$ [6] и $v_t=0,55$ [7]. Однако анализ [6] показал, что первое из указанных значений, близкое к гауссовому $v_t=0,5$, недостоверно вследствие расходности рядов ε -разложения при $\varepsilon=3-d=1$, а результат работы [7], близкий к точному значению, является следствием арифметической ошибки.

Важным моментом в решении проблемы поведения цепей в θ -точке оказалось введение так называемых бесконечно продолжимых самонепререкающихся цепей, у которых конец не может входить в петлю, образованную предыдущими звеньями, если из нее нет выхода на бесконечность. Было рассмотрено два типа таких цепей: цепей I, для которых статистические веса определялись энергией притяжения сблизившихся мономеров и не зависели от способа построения цепи [4, 5], и цепей II, для которых [8] статистический вес принимался равным вероятности их возникновения в процессе роста. Анализ показал, что обе модели эквивалентны обычной модели полимерной цепи в растворителе, поскольку запрет на попадание конца в петлю сводится к некоторому сложному взаимодействию [3], в основном отталкиванию соседних звеньев, а вероятность построения в случае модели II удается представить [3] в виде большинского фактора, соответствующего притяжению ближайших и следующих за ними мономеров. Учет притяжения сблизившихся мономеров в модели I [4, 5] позволил получить критические индексы размеров $R \sim N^{\nu}$ для всех режимов поведения цепей $v_+ = 3/4$ ($T > \theta$), $v_- = 1/2$ ($T < \theta$) и $v_t = 0,585 \pm 0,035$ ($T = \theta$). В модели II методом машинного моделирования [8] получили $R \sim N^{\nu_0}$, где $\nu_0 = 0,56$. Из вывода об эквивалентности модели II цепи в растворителе и наличия степенной зависимости R от N , не соответствующей ни режиму $T > \theta$, ни режиму $T < \theta$, следует, что модель II отвечает θ -условиям. Это подтверждается также близостью значений v_t и ν_0 , найденных для моделей I и II.

Следующим шагом явилось введение модели [9], отличающейся от модели II тем, что конец цепи не может попадать в петлю, из которой нет выхода к началу блуждания, а не на бесконечность, как ранее. Эта модель оказалась особо интересной, так как, с одной стороны, предполагается [9], что она принадлежит к тому же классу универсальности, что и модели II, и, следовательно, описывает цепь в θ -условиях, а с другой стороны, она связана с характеристиками переколяционного кластера, для которых известны точные значения критических индексов [10, 11].

Оказалось [9], что вероятность возникновения замкнутого блуждания из N звеньев на гексагональной решетке равна вероятности возникновения при $p=p_c=1/2$ кластера на треугольной решетке, внешним периметром которого оно является. Здесь p -вероятность заполнения узла треугольной решетки, p_c — порог переколяции. Средние значения размеров кластера при $p=p_c$ при заданном внешнем периметре определяются соотношением [11] $R \sim N^{1/\nu_h}$, которое может быть перенесено на блуждание, следовательно, $v_t = 1/\nu_h$.

Согласно гипотезе авторов работы [12], изучавших поведение диффузионного фронта, $v_h = v_R + 1$, где v_R — показатель, определяющий зависимость числа несущих «красных» звеньев кластера от его размеров при $p=p_c$ [11]. Как строго показано в работе [13], $v_R = 1/u$, где u — показатель, определяющий зависимость средних размеров кластера от $\tau = (p_c - p)/p_c$: $R \sim \tau^{-u}$. В свою очередь известно [11], что $u = 4/3$, таким образом, $v_t = u/(u+1) = 4/7$.

Адсорбция на непроницаемой линии и переколяция. Рассмотрим плоскую решетку, левая половина которой ($x < 0$) предельно заполнена проводящими узлами ($p=1$), а правая — с вероятностью $p=p_c(1-\tau)$. Проводящие узлы образуют бесконечный кластер, периметр которого напоминает диффузионный фронт [12], а также адсорбирующися полимер. Действительно, при увеличении τ этот фронт будет вытягиваться вдоль

линии $x=0$. При $\tau \rightarrow 0$ в правой полуплоскости будут появляться сколь угодно большие кластеры, поэтому фронт оторвётся от оси $x=0$ и его средняя толщина будет стремиться к бесконечности, что соответствует свободному полимеру на полуплоскости в θ -условиях. Анализ вероятности возникновения участка фронта с концами, закрепленными на оси $x=0$ показывает, что ее зависимость от τ может быть (без учета тривиальных множителей) представлена в виде $e^{\tau N_k} e^{\tau \Delta N}$, где N_k — число контактов с линией $x=0$, ΔN — разность количества внутренних и внешних контактов между мономерами цепи. Наличие второго сомножителя приводит к тому, что при $\tau > 0$ равновесная конформация цепи в объеме не будет соответствовать θ -условиям: энергетически более выгодными становятся длинные тонкие «мысы», вдающиеся в глубь правой полуплоскости, и широкие «заливы», достигающие линии $x=0$. Можно полагать, однако, что это обстоятельство не выводит из класса универсальности, соответствующего θ -условиям. Тогда зависимость средней толщины облака адсорбции D от τ должна определяться тем же законом, что и зависимость от τ размера кластера: $D \sim \tau^{-u}$.

С другой стороны, согласно скейлинговой теории адсорбции [14], $D \sim \tau^{-K_v}$, где K — порядок перехода. Сопоставление этих выражений при $v=v_t=u/(1+u)=4/7$, и $u=4/3$, дает $K=u/v_t=1+u=7/3=2,33$.

Проведенное рассмотрение позволяет получить также связь порядка адсорбционного перехода и критического индекса v_t : $K=1/(1-v_t)$. Это соотношение совпадает с полученным ранее [15] и отвечает случаю, когда возмущающее действие адсорбента в точке адсорбционного перехода сводится лишь к отражению части цепи, попадающей в левую полуплоскость.

Численный эксперимент. Макромолекулу моделировали случайным блужданием без самопересечений на плоской квадратной решетке, занимающей полуплоскость $x \geq 0$. Как и ранее [4, 5], θ -условия моделировали введением энергии притяжения Φ_0 на каждую пару соседних узлов, занятых блужданием. (Как было показано в работах [4, 5], $-(\Phi_0/kT) = -0,65 \pm 0,05$.) Качество адсорбента моделировалось заданием энергии адсорбции $\varepsilon \leq 0$ на каждый узел оси $x=0$, занятый блужданием. Оказалось, что значение точки адсорбционного перехода $-(\varepsilon_0/kT) = 0,64 \pm 0,05$ близко к значению $-(\Phi_0/kT)$. Таким образом, точка адсорбционного перехода для θ -цепи отвечает эквивалентности взаимодействия звеньев друг с другом и с адсорбентом. Это и обеспечивает отсутствие возмущающего действия адсорбента на конформацию цепи.

Для порядка адсорбционного перехода получено $K=2,0 \pm 0,3$, что не противоречит высказанной гипотезе, однако для ее окончательного подтверждения потребуется более тщательный машинный эксперимент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
2. Nienhuis B. // Phys. Rev. Letters. 1982. V. 49. № 15. P. 1062.
3. Jan N., Coniglio A., Majid I., Stanley H. E. // On Growth and Form./Ed. by Stanley H. E., Ostrowsky N. Dordrecht, 1986. P. 263.
4. Birshtein T. M., Buldyrev S. V., Elyashevitch A. M. // Polymer. 1985. V. 26. № 11. P. 1814.
5. Бирштейн Т. М., Булдырев С. В., Ельяшевич А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28, № 3. С. 634.
6. Duplantier B. // Europhys. Letters. 1986. V. 1. № 10. P. 491.
7. Kholodenko A. L., Freed K. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 2. P. 900.
8. Kremer K., Lyklema J. W. // J. Phys. A. 1985. V. 18. № 9. P. 1515.
9. Weinrib A., Trugman S. A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 5. P. 2993.
10. Шкловский И. Б., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 418 с.
11. Stanley H. E. // On Growth and Form./Ed. by Stanley H. E., Ostrowsky N. Dordrecht, 1986. P. 21.
12. Sapoval B., Rosso M., Gouyet J. F. // J. Phys. Letters. 1985. V. 46. № 4. P. L149.
13. Coniglio A. // Phys. Rev. Letters. 1981. V. 46. № 4. P. 250.

14. De Gennes P. G., Pincus P. // J. Phys. Letters. 1983. V. 44. № 7. P. 241.
 15. Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1828.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1987

УДК 541.64 : 542.952

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — АКРИЛОНИТРИЛ

Новоселова А. В., Орлова Г. А., Ерусалимский Б. Л.

Среди привитых сополимеров, полученных в анионных системах заметное место занимают продукты взаимодействия ПММА с полистириллитием [1, 2]. В настоящей работе была предпринята попытка проведения аналогичной реакции для синтеза привитых сополимеров ПММА под действием «живущего» ПАН. В данном случае такой способ оказался гораздо менее эффективным, так как активные цепи, образующиеся при полимеризации акрилонитрила (АН) под действием литиевых инициаторов отличаются от полистириллития несравненно меньшей стабильностью. К подобным результатам привела и полимеризация АН в присутствии ПММА. Более успешным оказалось активирование ПММА *n*-бутиллитием (БЛ) и применение таких активированных цепей (ПММА*) в качестве инициаторов полимеризации АН. Сопоставление результативности упомянутых выше способов прививки АН к ПММА составляет предмет настоящего сообщения.

Подготовка реагентов и общая методика работы описаны в работах [3, 4]. Дополнительные детали эксперимента приведены в табл. 1, 2.

Двухстадийная прививка с использованием короткоживущих АН-цепей. Для иллюстрации этого способа приведем данные одного из типичных опытов. Полимеризацию АН осуществляли под действием *трет*-бutoксигидрида лития (БОЛ) в ДМФА при -50° и концентрациях реагентов 0,8 и 0,015 моль/л соответственно. Через 15 с после начала полимеризации (время, существенно превышающее необходимое для полной конверсии АН) в реакционную смесь ввели при той же температуре раствор 0,03 г ПММА в ДМФА, что отвечает концентрации 0,02 моль/л в общем объеме

Таблица 1

Полимеризация АН в присутствии ПММА
($[\eta]$ ПММА 0,7; конверсия АН 100%)

Опыт, №	Ини- циатор	Раствори- тель	Т°	Концентрация, моль/л			Время, мин	Продукт реакции		Степень исполь- зования ПММА, %
				иници- атор	АН	ПММА (из расче- та на звено ММА)		$[\eta]$	ПММА, вес.%	
1	БОЛ	ДМФА	-50	0,015	0,9	0,02	30	2,4	2,4	40
2	БОЛ	ДМФА	20	0,015	0,6	0,02	30	0,7	0,7	5
3	БЛ	ДМАА	-20	0,1	0,9	0,04	10	0,1	1,6	21
4	БЛ	Толуол	-50	0,1	0,7	0,04	60	0,3*	0,2	2,3

* Из продукта реакции выделена спиртовая фракция (18%), содержащая 2,5% ММА по весу, что составляет 15% от исходного ПММА.