

УДК 541(24+64):539.2

## К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ АССОЦИИРУЮЩИХ ТЕЛЕХЕЛИКОВ: РАВНОВЕСНОЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СТРУКТУРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВБЛИЗИ ГЕЛЬ-ТОЧКИ<sup>1</sup>

© 1998 г. А. В. Ермошкин, И. Я. Ерухимович

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Физический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 07.10.97 г.  
Принята в печать 25.11.97 г.

Проведено рассмотрение растворов ассоциирующих телехеликов при помощи диаграммной техники. В предположении, что объединение концевых звеньев телехеликов происходит в двойные и тройные сшивки, а образующиеся макромолекулы состоят только из блоков кольцевой и древовидной структуры, получены точные уравнения, определяющие критическую концентрацию гелеобразования  $\rho_{cr}$  и другие характеристики системы. Показано, что наличие как угодно малой, но конечной константы образования тройных сшивок и приводит к удвоению значения  $\rho_{cr}$  по сравнению с классическим результатом Джекобсона–Штокмайера для циклов. С увеличением  $w$  среднечисленный размер образующихся макромолекул растет, а размеры входящих в них древовидных и циклических фрагментов и  $\rho_{cr}$  убывают.

### ВВЕДЕНИЕ

Свойства систем ассоциирующих полимеров в настоящее время интенсивно изучаются как теоретически [1–7], так и экспериментально [8–11]. Интерес к поведению таких систем связан с их первостепенной важностью для биофизики, а также с нетривиальными реологическими свойствами, находящими разнообразные применения в технологии. Одной из важнейших задач является описание структуры макромолекул, образующихся в данных системах. Основополагающими в данной области являются работы Flory [12] и Stockmayer [13], где описан процесс равновесной поликонденсации с помощью теории ветвящихся процессов и комбинаторных методов соответственно, в предположении полного отсутствия внутримолекулярных реакций вплоть до точки гелеобразования. При таком рассмотрении все образующиеся макромолекулы имеют древовидную конфигурацию и не содержат циклических фрагментов. Учет циклообразования в теории равновесной разветвленной поликонденсации произошел в работах [1, 6] с помощью диаграммных методов статистической физики и в работах [2], использовавших аппарат ветвящихся процессов (см. также обзор [14]).

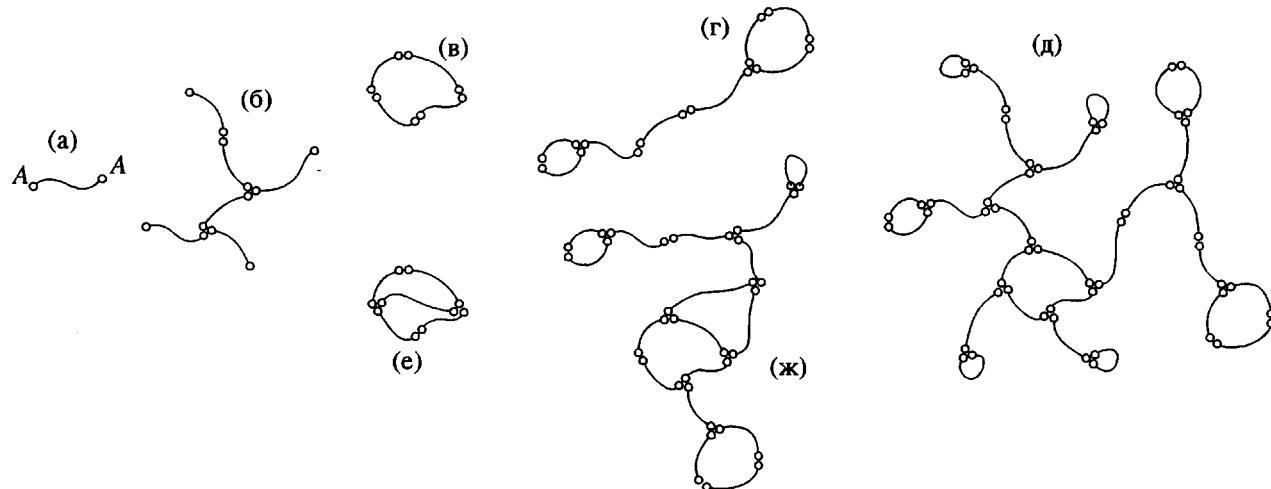
В частности, представляет интерес поведение вблизи точки гелеобразования системы ассоции-

рующих телехеликов – полимерных цепей с сильно взаимодействующими концевыми звеньями, в результате спаривания которых могут образовываться макромолекулы различной структуры. Ранее теоретическое рассмотрение этого вопроса было проведено в работе [7] в предположении, что вплоть до точки гелеобразования система состоит только из простых кольцевых блоков.

### МОДЕЛЬ И ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМЫ АССОЦИИРУЮЩИХ ТЕЛЕХЕЛИКОВ

В настоящей работе мы ограничимся для простоты рассмотрением монодисперсной системы телехеликов, представляющих собой цепи одинаковой степени полимеризации. Следуя работе [7], будем описывать эту систему моделью, основанной на следующих предположениях. Объединение концов происходит только в двойные и тройные сшивки, в результате чего могут возникать макромолекулы достаточно сложной структуры, некоторые из них изображены на рис. 1. Концевые звенья телехеликов взаимодействуют друг с другом настолько сильно, что свободные концы в системе отсутствуют. Каждая макромолекула состоит только из блоков кольцевой и древовидной структуры. Другими словами, учитываются только макромолекулы со структурами, аналогичными изображенным на рис. 1в–1д, а вклад в термодинамику структур, аналогичных изображенным на рис. 1б, 1е, 1ж, считается пренебрежимо малым.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и фонда INTAS (грант 95-82).



**Рис. 1.** Молекула телехелика с сильно взаимодействующими концевыми звеньями А (а), блок древовидной структуры (б), блок кольцевой структуры (в), пример макромолекулы, состоящей из двух кольцевых блоков, соединенных линейной цепью (г), пример макромолекулы, состоящей только из блоков кольцевой и древовидной структуры (д), циклический блок сложной структуры (е), а также пример макромолекулы, содержащей помимо древовидных и кольцевых блоков циклический блок более сложной структуры (ж).

Конформационное поведение цепей телехеликов описывается гауссовой статистикой, и вероятность того, что концы цепи находятся на расстоянии  $r$ , есть [15]

$$g(r) = \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2a^2}\right),$$

где  $a$  – среднеквадратичное расстояние между концами цепи.

Пусть  $C_n$  – структура определенной макромолекулы, состоящей из  $n$  телехеликов. Такую структуру удобно описывать графом или диаграммой, в которой ребра соответствуют телехеликам, а вершины – сшивкам. Тройной (двойной) сшивке отвечает вершина третьего (второго) порядка, в которой сходятся три (два) ребра, а вершина первого порядка (в которую входит только одно ребро диаграммы) соответствует свободному концу телехелика. Пусть далее  $N(C_n)$  – полное число макромолекул структуры  $C_n$ . В этой работе мы интересуемся в первую очередь вкладом в свободную энергию, связанным с образованием структур, и пренебрегаем вкладом объемного взаимодействия неконцевых звеньев цепей телехеликов. В этом случае свободная энергия системы с заданным молекулярно-структурным распределением  $\{N(C_n)\}$  есть

$$F = T \sum_n \sum_{\{C_n\}} N(C_n) \ln \left( \frac{N(C_n)}{e} \frac{s(C_n)}{W(C_n)} \right), \quad (1)$$

где  $T$  – температура,  $s(C_n)$  и  $W(C_n)$  – соответственно индекс симметрии [18] и статистический вес макромолекулы  $C_n$ , а суммирование производит-

ся по всем возможным типам макромолекул, состоящих из  $n$  телехеликов.

Выражение (1) учитывает как трансляционную энтропию всех макромолекул, так и конформационные и энергетические факторы, связанные с их образованием. Последние учитываются при вычислении статистических весов  $W(C_n)$ , которые определяются выражением

$$W(C_n) = W_2^{n_2} W_3^{n_3} \prod_{\{C_n\}} \tilde{W}(C_n), \quad (2)$$

где  $n_i$  – число сшивок, образованных при ассоциации  $i$  концов телехеликов,  $W_i$  – вес, характеризующий энергетический выигрыш и энтропийный проигрыш при образовании каждой такой сшивки, а  $\tilde{W}(C_n)$  вес, учитывающий изменение конформационной энтропии при образовании макромолекулы со структурой  $C_n$  из  $n$  телехеликов. Веса  $W_i$  и  $\tilde{W}(C_n)$  определяются следующим образом.

Вес двойной сшивки  $W_2$  может быть оценен [7] как

$$W_2 \sim v \exp(-E_2)$$

Здесь  $v$  – эффективный объем сшивки, а  $E_2$  – энергия взаимодействия двух концевых групп. Аналогично, статистический вес тройной сшивки есть

$$W_3 \sim v_2 \exp(-E_3)$$

( $E_3$  – полная энергия взаимодействия трех концевых групп).

Для определения же конформационного веса макромолекулы  $\tilde{W}(C_n)$  используется следующая процедура. Сопоставим  $i$ -й сшивке (вершине диаграммы) трехмерный радиус-вектор  $\mathbf{R}_i$ , а каждой цепи (ребру диаграммы), соединяющей сшивки (вершины диаграммы)  $\alpha$  и  $\beta$ , множитель  $g(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)$ . Тогда вес  $\tilde{W}(C_n)$  определяется интегралом

$$\tilde{W}(C_n) = \int \prod g(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta) \prod d\mathbf{R}_i, \quad (3)$$

где первое произведение берется по всем ребрам рассматриваемой диаграммы, а второе – по всем ее вершинам. Легко видеть, что выражение (2) для полного статистического веса, получаемое в результате такой процедуры, не является безразмерной величиной. Это связано с тем, что в выражении не выписан явно вклад, связанный с наличием распределения в импульсном пространстве макромолекул, интегрирование по которому дает дополнительные множители; их включение делает полный статистический вес безразмерным [16], как и должно быть. Мы, однако, воспользуемся другим способом обезразмеривания искомых статистических весов.

Так как концы телехеликов образуют только двойные и тройные сшивки, а макромолекулы состоят из древовидных и кольцевых блоков, справедливы соотношения

$$2n = 2n_2 + 3n_3 \quad (4)$$

$$2n_l = n_3 + 2 \quad (5)$$

( $n_l$  – полное число кольцевых блоков в макромолекуле). Далее, статистический вес любого древовидного блока равен единице, поскольку вероятность  $g(r)$  нормирована на единицу, а статистический вес  $\tilde{W}(m)$  кольцевого блока, состоящего из  $m$  телехеликов, равен

$$\tilde{W}(m) = \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} \frac{1}{m^{3/2}} \quad (6)$$

Используя соотношения (4)–(6), можно представить полный статистический вес  $W(C_n)$  в следующем виде:

$$W(C_n) = \frac{V}{a^3} W_2^n w(C_n), \quad (7)$$

где  $w(C_n)$  – приведенный статистический вес макромолекулы  $C_n$

$$w(C_n) = w^{n_3} \prod_{m=1}^{m=\infty} [\tilde{w}(m)]^{l_m}$$

Здесь  $w$  – относительный вес тройной сшивки

$$w = \left( \frac{v}{a^3} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{3}{2} E_2 - E_3 \right), \quad (8)$$

$\tilde{w}(m)$  – приведенный статистический вес кольцевого блока, состоящего из  $m$  телехеликов,

$$\tilde{w}(m) = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{m^{3/2}},$$

а  $l_m$  – число соответствующих кольцевых блоков в макромолекуле  $C_n$ .

С помощью формулы (7) выражение (1) для свободной энергии можно записать в виде

$$F = T \sum_n \sum_{\{C_n\}} N(C_n) \ln \left( \frac{N(C_n)}{e} \frac{s(C_n)}{w(C_n)} \right) - N \ln (W_2)$$

( $N$  – полное число цепей телехеликов в рассматриваемом объеме  $V$ ). Хотя последний член и не совсем определен (под знаком логарифма стоит размерная величина), он не зависит от молекулярно-структурного распределения системы. Поэтому он не влияет на термодинамическое поведение системы и в дальнейшем может быть опущен. Окончательно получаем

$$F = T \frac{V}{a^3} \sum_n \sum_{\{C_n\}} \rho(C_n) \ln \left( \frac{\rho(C_n)}{e} \frac{s(C_n)}{w(C_n)} \right),$$

где введены приведенные концентрации макромолекул структуры  $C_n$ :

$$\rho(C_n) = \frac{N(C_n) a^3}{V}$$

Минимизируя  $F$  относительно приведенных концентраций  $\rho(C_n)$  при заданном значении полной концентрации всех телехеликов

$$\rho = \sum_n n \sum_{\{C_n\}} \rho(C_n),$$

получаем выражение для равновесного молекулярно-структурного распределения

$$\rho(C_n) = \frac{w(C_n)}{s(C_n)} \exp \left( \frac{\mu n}{T} \right), \quad (9)$$

где  $\mu$  – химический потенциал телехеликов. Кроме того, получаем формулу для равновесных (при заданных  $w$  и  $\rho$ ) значений свободной энергии Гельмгольца

$$F = \frac{V}{a^3} \left( \mu \rho - T \sum_n \sum_{\{C_n\}} \rho(C_n) \right)$$

и выражение для термодинамического потенциала  $\Omega$  большого канонического ансамбля, наиболее удобного при рассмотрении химически равновесных систем

$$\Omega = -PV = F - \frac{V}{a_3} \mu \rho$$

Здесь  $P$  – давление рассматриваемой системы, которое может быть представлено в виде

$$\frac{P}{T} = \frac{\chi(z)}{a^3} = v, \quad (10)$$

где  $z = \exp(\mu/T)$  – активность телехеликов,  $v$  – суммарная концентрация всех макромолекул, так называемая производящая функция всех связных диаграмм [16]

$$\chi(z) = \sum_n z^n \sum_{\{C_n\}} \frac{w(C_n)}{s(C_n)} \quad (11)$$

Второе из равенств (10) получается непосредственной подстановкой формулы (9) в выражение (11). Оно отражает тот простой факт, что в рассматриваемом приближении наша система является идеальной, и, следовательно, ее давление пропорционально концентрации всех независимо движущихся частиц системы, т.е. макромолекул. Нетрудно убедиться, что полная концентрация всех телехеликов  $\rho$  определяется равенством

$$\rho = \sum_n n z^n \sum_{\{C_n\}} \frac{w(C_n)}{s(C_n)} = z \frac{\partial \chi}{\partial z} \quad (12)$$

Если функция  $\chi(z)$  известна, то уравнения (10) и (12) параметрически определяют уравнение состояния рассматриваемой системы  $P = f(T, \rho)$ .

Таким образом, функция  $\chi(z)$  является фундаментальной величиной, определяющей термодинамические свойства рассматриваемой системы. Для вычисления этой функции и других полезных сумм аналогичного вида полезно провести модификацию диаграммной техники [1, 6, 16], которая рассматривается далее.

## ДИАГРАММНАЯ ТЕХНИКА

Рассмотрим диаграммы, в которых одно ребро выделено (например, прилегающие к ребру вершины) покрашены в другой цвет. Такое выделение изменяет индекс симметрии рассматриваемой

диаграммы. Сформулируем в связи с этим следующее утверждение. Пусть  $\{C_n^*\}_{C_n}$  есть множество всех помеченных диаграмм  $C_n^*$ , соответствующих свободной диаграмме  $C_n$ , тогда

$$\frac{n}{s(C_n)} = \sum_{\{C_n^*\}_{C_n}} \frac{1}{s(C_n^*)}, \quad (13)$$

где  $s(C_n)$  и  $s(C_n^*)$  суть индексы симметрии свободной и помеченных диаграмм соответственно. Используя формулу (13), можно переписать выражение (12) для полной концентрации телехеликов в виде

$$\rho(z) = \sum_n z^n \sum_{\{C_n^*\}} \frac{w(C_n)}{s(C_n^*)}, \quad (14)$$

где внутренняя сумма берется по всем помеченным диаграммам, состоящим из  $n$  ребер. Таким образом, полная концентрация телехеликов в системе есть производящая функция всех диаграмм с одним помеченным ребром. Справедливо и более общее утверждение: *полная концентрация любых фрагментов макромолекул равна производящей функции всех диаграмм, на которых часть, соответствующая рассматриваемому фрагменту, помечена* [6].

Для удобства разобьем  $\rho(z)$  на две части

$$\rho(z) = \rho_t(z) + \rho_i(z) \quad (15)$$

Здесь  $\rho_t(z)$  и  $\rho_i(z)$  – концентрации телехеликов, принадлежащих древовидным и кольцевым блокам соответственно. На основании сказанного выше мы можем заключить, что  $\rho_t(z)$  является производящей функцией диаграмм, в которых помеченное ребро принадлежит древовидным фрагментам. Аналогично  $\rho_i(z)$  является производящей функцией диаграмм, в которых помеченное ребро принадлежит кольцевым фрагментам.

Чтобы найти  $\rho_t(z)$  и  $\rho_i(z)$ , введем следующие вспомогательные производящие функции. Пусть  $t$  является производящей функцией диаграмм, имеющих ровно одну вершину первого порядка, а  $Y$  – производящей функцией диаграмм, в которых помеченная вершина второго порядка принадлежит кольцевому фрагменту (рис. 2).

Используя введенные функции  $t$  и  $Y$ , легко найти производящие функции  $t_2$  и  $t_1$  диаграмм, которые можно “навесить” на вершины первого и второго порядков соответственно (рис. 3)

$$t_2 = t + \frac{1}{2} w t^2 + w Y$$

$$t_1 = 1 + w t$$

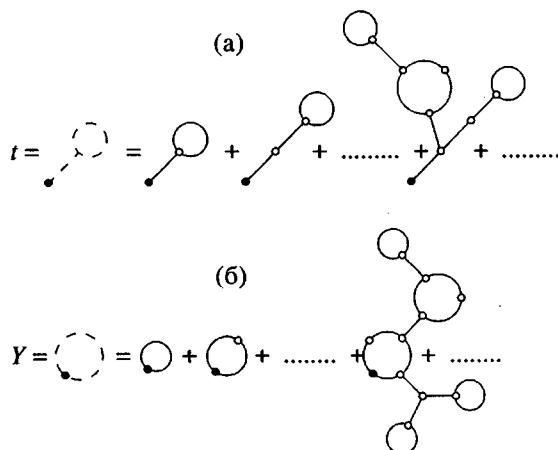


Рис. 2. Производящая функция диаграмм, имеющих ровно одну вершину первого порядка (а), и производящая функция диаграмм, в которых помеченная вершина второго порядка принадлежит кольцевому фрагменту (б).

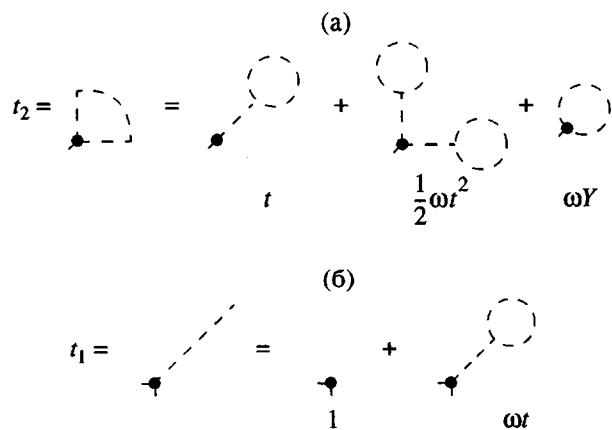


Рис. 3. Производящая функция диаграмм, которые можно “навесить” на вершину первого порядка (а), и производящая функция диаграмм, которые можно “навесить” на вершину второго порядка (б).

$$t = zt_2 \quad Y = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n t_1^{n-1}}{n^{3/2}}$$

Рис. 4. Система уравнений, определяющих зависимости  $t(z)$  и  $Y(z)$ .

Аналогичным образом найдем связь между  $t$  и  $Y$  (рис. 4)

$$t = zt + \frac{z}{2} wt^2 + zwY \quad (16)$$

$$Y = \frac{\Phi(3/2, z(1+wt))}{(1+wt)}, \quad (17)$$

где функция  $\Phi(p, x)$  определена как

$$\Phi(p, x) = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n^p} \quad (18)$$

Теперь мы готовы написать выражения для  $\rho_t$  и  $\rho_l$  (рис. 5)

$$\rho_t = \frac{z}{2} \left( t + \frac{wt^2}{2} + wY \right)^2 \quad (19)$$

$$\rho_l = \Phi(3/2, z(1+wt)) \quad (20)$$

$$\rho_t = \frac{1}{2} z t_2^2 \quad \rho_l = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(zt_1)^n}{n^{3/2}}$$

Рис. 5. Производящая функция диаграмм, в которых помеченное ребро принадлежит древовидным фрагментам (а), и производящая функция диаграмм, в которых помеченное ребро принадлежит кольцевым фрагментам (б).

Подставляя формулы (19) и (20) в выражение (15), получим зависимость полной концентрации телехеликов от их активности

$$\rho(z) = \frac{z}{2} \left( t + \frac{wt^2}{2} + wY \right)^2 + \Phi(3/2, z(1+wt)), \quad (21)$$

где  $t$  и  $Y$  как функции  $z$  определяются из соотношений (16), (17).

Далее, используя формулу (12), легко найти полную концентрацию макромолекул в системе как функцию  $z$

$$\chi(z) = \int_0^z \frac{\partial \chi}{\partial z'} dz' = \int_0^z \frac{\rho(z')}{z'} dz' \quad (22)$$

Среднее число телехеликов, входящих в состав макромолекулы (средний размер макромолекулы),

может быть найдено очевидным образом

$$\bar{n} = \frac{\rho(z)}{\chi(z)}, \quad (23)$$

где  $\rho(z)$  определяется выражением (21), а  $\chi(z)$  – интегралом (22).

Интересно также найти средний размер древовидных и кольцевых блоков. Для этого в первую очередь мы должны найти концентрации  $\chi_t(z)$  и  $\chi_l(z)$  соответствующих блоков в системе. Это легко сделать, если рассмотреть производящие функции диаграмм, в которых помечен целый блок. Аналогично предыдущему, можно показать, что концентрация древовидных блоков определяется интегралом

$$\chi_t(z) = \int_0^z \frac{\tilde{\rho}_t(z')}{z'} dz' \quad (24)$$

Здесь

$$\tilde{\rho}_t(z') = \frac{z'}{2} \left( \tilde{t} + \frac{w\tilde{t}^2}{2} + wY \right)^2, \quad (25)$$

где функция  $\tilde{t}(z')$  определяется уравнением

$$\tilde{t} = z'\tilde{t} + \frac{z'}{2}w\tilde{t}^2 + z'wY \quad (26)$$

Функции  $\tilde{\rho}_t(z')$  и  $\tilde{t}(z')$  отличаются от функций  $\rho_t(z)$  и  $t(z)$ , определяемых формулами (19) и (16) соответственно тем, что в выражениях (25) и (26) параметр  $Y$  не является функцией  $z'$ , а зависит только от значения верхнего предела интеграла (24) и определяется уравнениями (16), (17). Далее

$$\chi_t(z) = \Phi(5/2, z(1+wt)), \quad (27)$$

где  $\Phi(p, x)$  определено выражением (18) и  $t(z)$  находится из уравнений (16), (17). Таким образом, для средних размеров древовидных и кольцевых блоков имеем

$$\bar{n}_t = \frac{\rho_t(z)}{\chi_t(z)} \quad (28)$$

$$\bar{n}_l = \frac{\rho_l(z)}{\chi_l(z)} \quad (29)$$

Здесь  $\rho_t(z)$  и  $\rho_l(z)$  определены выражениями (19) и (20) соответственно,  $\chi_t(z)$  – интегралом (24), а  $\chi_l(z)$  – выражением (27).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из законов классической статистической физики, условие [17]

$$\frac{\partial z}{\partial \rho} = 0 \quad (30)$$

определяет границу термодинамической нестабильности системы. Концентрацию, при которой это условие выполняется, мы будем называть критической и обозначать  $\rho_{cr}$  (как показано ниже, эта концентрация соответствует золь–гель–переходу). Значение критической концентрации для системы, в которой присутствие древовидных фрагментов строго запрещено (тройные сшивки запрещены,  $w = 0$ ), а имеются только кольца (рис. 1в) хорошо известно [7, 18]

$$\rho_{cr}|_{w=0} = \xi(3/2) \approx 0.43, \quad (31)$$

где

$$\xi(p) = \Phi(p, 1) \quad (32)$$

При превышении критической концентрации  $\rho_{cr}$  в системе имеет место конденсация Джекобсона–Штокмайера, т.е. избыток телехеликов образует бесконечную кольцевую цепь, которая с конечной плотностью заполняет весь объем системы. Как мы сейчас покажем, в случае сколь угодно малого, но конечного значения относительного статистического веса тройной сшивки  $w$ , определенного выражением (8), аналогичное явление также имеет место. Однако значение критической концентрации будет заметно отличаться от определяемого соотношением (31) из-за того, что в непосредственной окрестности критической точки вклад древовидных фрагментов оказывается сравнимым со вкладом колец. Значение критической концентрации в этом предельном случае может быть получено аналитически. Для этого перепишем уравнение (16), предварительно сделав замену

$$x = z(1+wt) \quad (33)$$

и подставив в него выражение (17) для  $Y$

$$2w^2 \frac{\Phi(3/2, x)}{x} z^3 - (1-z)^2 + (1-x)^2 = 0 \quad (34)$$

Далее, учитывая близость  $x$  и  $z$  к единице при малых  $w$ , а также тот факт [19], что разложение для функции  $\Phi(3/2, x)$  имеет вид

$$\Phi(3/2, x) = \xi(3/2) - \frac{1}{\pi} \left( \frac{3}{2} \right)^{3/2} (1-x)^{1/2},$$

где  $\xi(p)$  определено выражением (32), перепишем формулу (34) в виде

$$2w^2 \xi(3/2) - \frac{2w^2}{\pi} \left( \frac{3}{2} \right)^{3/2} (1-x)^{1/2} - (1-z)^2 + (1-x)^2 = 0$$

Теперь заметим, что условие (30), определяющее критическую точку системы, может быть заменено на

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 0,$$

и найдем критические значения  $x_{cr}$  и  $z_{cr}$

$$x_{cr}|_{w \rightarrow 0} = 1 - \frac{3}{2} \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{2/3} w^{4/3} \quad (35)$$

$$z_{cr}|_{w \rightarrow 0} = 1 - (2\xi(3/2))^{1/2} w \quad (36)$$

Далее используем формулы (33), (19), (20) с учетом выражений (35), (36) и получаем критические значения концентраций древовидных и кольцевых фрагментов соответственно

$$\rho_{t_{cr}}|_{w \rightarrow 0} = \xi(3/2) \quad (37)$$

$$\rho_{l_{cr}}|_{w \rightarrow 0} = \xi(3/2) \quad (38)$$

Таким образом, вклад древовидных фрагментов вблизи критической точки при малых  $w$  равен вкладу от кольцевых фрагментов.

Чтобы понять физический смысл полученного результата, рассмотрим сначала воображаемую ситуацию, при которой разрешенными структурами являются только кольца (рис. 1в) и кольца, соединенные линейными цепочками телехеликов (рис. 1г). В такой системе для как угодно малого, но конечного значения  $w$ , вместо описанной выше конденсации Джекобсона–Штокмайера происходит накопление телехеликов не в бесконечной кольцевой цепи, а во фрагментах, подобных показанному на рис. 1г. При этом средняя степень полимеризации линейных цепочек телехеликов растет вместе с  $\rho$ . Таким образом, уже этот воображаемый случай наглядно демонстрирует принципиальное различие случаев с очень малым и строго нулевым значениями параметра  $w$ . Совершенно аналогично и в рассмотренном нами случае происходит накопление телехеликов сначала в линейных цепочках, а затем и в древовидных фрагментах, подобных показанному на рис. 1д. Совокупность древовидных фрагментов в отличие от линейных (и аналогично циклическим) характеризуется некоторым критическим значением концентрации, по достижении которого имеет место золь–гель–переход, и избыток телехеликов образует бесконечное дерево, заполняющее (как и бесконечная цепь Джекобсона–Штокмайера) весь объем системы с конечной плотностью [12–14].

Замечательно, что, согласно выражениям (37) и (38), в пределе малых  $w$  критические значения концентраций телехеликов, сосредоточенных в кольцевых и древовидных фрагментах соответственно, совпадают. При этом средняя степень полимеризации линейных цепочек телехеликов,

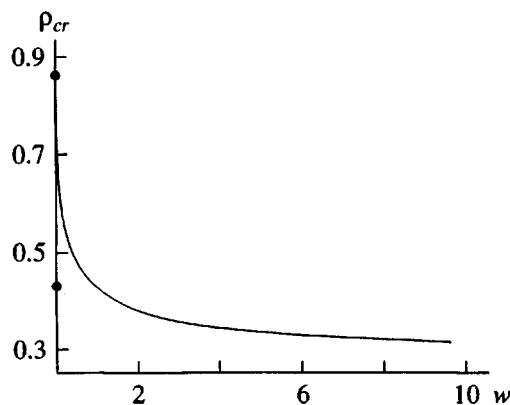


Рис. 6. Критическая концентрация  $\rho_{cr}$  как функция относительного статистического веса тройной сшивки  $w$ .

расположенных между тройными сшивками, в момент перехода есть

$$L = (1 - z_{cr})^{-1} \sim \frac{1}{w} \quad (39)$$

При увеличении параметра  $w$  значение критической концентрации уменьшается и уже для  $w \sim 1$  становится меньше значения 0.43 (рис. 6). Это свидетельствует о том, что доминирующим эффектом с повышением  $w$  является подавление образования циклических фрагментов, аналогичных показанному на рис. 1в, и появление фрагментов, подобных изображеному на рис. 1д, содержащих “эффективные сшивки” с высокой функциональностью, что и приводит к уменьшению критической концентрации.

Численные зависимости  $\rho_t(z)$  и  $\rho_l(z)$  могут быть найдены параметрически. В качестве параметра выбирается переменная  $x$ , определенная выражением (33), и находится численная зависимость  $z(x)$  при помощи решения уравнения (34). После этого легко находятся зависимости  $t(x)$  и  $Y(x)$  при помощи выражений (33) и (17). Далее, подставляя  $t(x)$  и  $Y(x)$  в выражение (19), находим зависимость  $\rho_t(x)$ , а используя формулы (33) и (20), получаем зависимость  $\rho_l(x)$ . Все дальнейшие результаты более удобно представить не как функции от  $x$  или  $z$ , а как функции от полной плотности телехеликов в системе  $\rho$ , которая, согласно выражению (15), есть просто сумма  $\rho_t$  и  $\rho_l$ .

На рис. 7 приведены зависимости  $\rho_t(\rho)$  для различных значений относительного статистического веса тройной сшивки  $w$ . Видно, что даже при малых значениях  $w$  вклад телехеликов, принадлежащих древовидным блокам, около критической точки, как и было показано аналитически, является существенным.

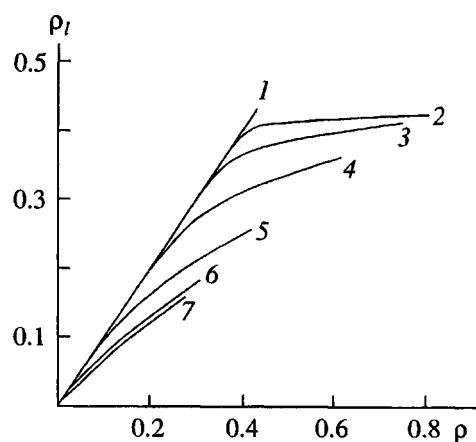


Рис. 7. Концентрация телехеликов  $\rho_l$ , принадлежащих кольцевым блокам, как функция полной концентрации телехеликов  $\rho$  в системе, для  $w = 0$  (1), 0.001 (2), 0.01 (3), 0.1 (4), 1 (5), 10 (6) и 100 (7).

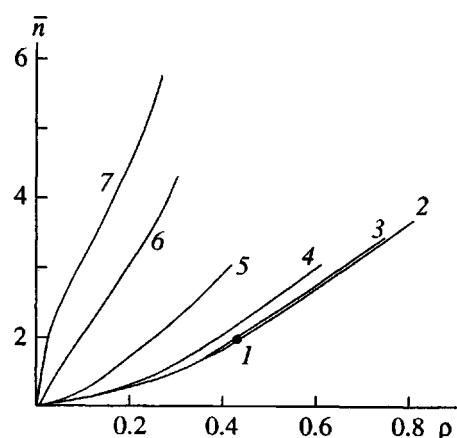


Рис. 8. Средний размер макромолекул  $\bar{y}$  как функция полной концентрации телехеликов для  $w = 0$  (1), 0.001 (2), 0.01 (3), 0.1 (4), 1 (5), 10 (6) и 100 (7).

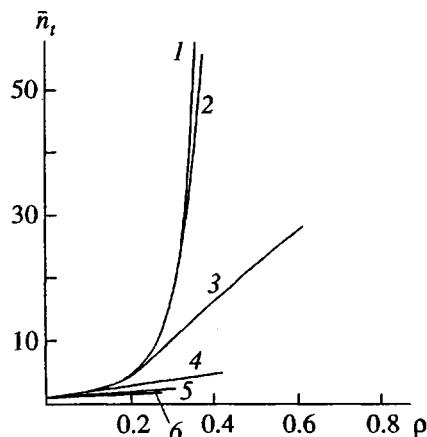


Рис. 9. Средний размер древовидных блоков  $\bar{y}_t$  как функция полной концентрации телехеликов для  $w = 0.001$  (1), 0.01 (2), 0.1 (3), 1 (4), 10 (5) и 100 (6).

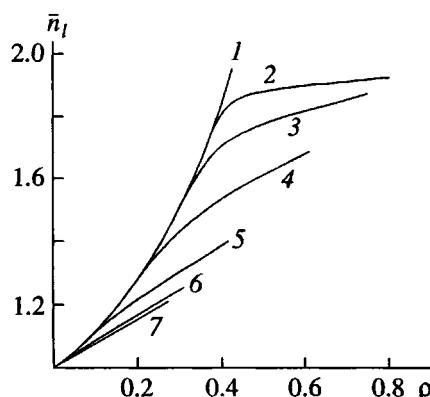


Рис. 10. Средний размер кольцевых блоков  $\bar{y}_l$  как функция полной концентрации телехеликов для  $w = 0$  (1), 0.001 (2), 0.01 (3), 0.1 (4), 1 (5), 10 (6) и 100 (7).

Аналогично, как для  $\rho_s(x)$  и  $\rho_l(x)$ , можно получить зависимости от  $x$  концентраций  $\chi_s(x)$ ,  $\chi_l(x)$  и  $\chi_t(x)$  макромолекул, древовидных и кольцевых блоков в системе. Далее, используя соотношения (23), (28), (29), можно найти средние размеры  $\bar{n}(x)$ ,  $\bar{n}_s(x)$ ,  $\bar{n}_l(x)$  соответствующих блоков в системе. На рис. 8–10 представлены зависимости средних размеров  $\bar{n}$ ,  $\bar{n}_s$ ,  $\bar{n}_l$  от концентрации  $\rho$  для различных  $w$ . Как видно, вблизи критической точки средний размер макромолекул и кольцевых блоков остается порядка единицы. В отличие от этого средний размер древовидных блоков неограниченно растет с уменьшением  $w$ , что и отра-

жает описанное выше увеличение линейных цепочек телехеликов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерухимович И.Я. // Матер. II Всесоюз. совещ. "Математические методы для исследования полимеров". Пущино, 1982. С. 52.
2. Королев С.В., Кучанов С.И., Слинько М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2160, 2170.
3. Tanaka F. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 16. P. 3784, 3790.
4. Drye T.J., Cates M.E. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 2. P. 1367.
5. Tanaka F., Stockmayer W.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 3943.

6. Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 108. № 3(9). С. 1004.
7. Semenov A.N., Nyrkova I.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7879.
8. Williams C.E., Russel T.P., Jerome R., Horrion J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 11. P. 2877.
9. Vanhoorne P., Van den Bossche G., Fontaine F., Sobry R., Jerome R., Stamm M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 3. P. 838.
10. Vanhoorne P., Jerome R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 16. P. 5664.
11. Благодатских И.В., Щеголихина О.И., Ларина Т.А., Жданов А.А., Васильев В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1876.
12. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 11. P. 3083, 3091.
13. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 2. P. 45.
14. Кучанов С.И., Королев С.В., Панюков С.В. // Применение теории графов в химии / Под ред. Зефирова Н.С., Кучанова С.И. Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1988. С. 144.
15. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
16. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.
17. Ландау Л.Д., Либшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1.
18. Jackobson H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 12. P. 1600.
19. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. М.: Наука, 1965.

## Statistical Theory of Associating Telechelics: Equilibrium Molecular-Structural Distribution near the Gelation Point

**A. V. Ermoshkin and I. Ya. Erukhimovich**

*Department of Physics, Moscow State University,  
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—Solutions of associating telechelics are considered using the diagram technique. Equations for the critical concentration of gelation  $\rho_{cr}$  and other characteristics of the system are obtained under the assumption that the end groups of telechelics associate into twofold and threefold junctions and the macromolecules formed consist of blocks of only loop or treelike structure. It is shown that, if the constant of formation of threefold junctions  $w$  is arbitrarily small but finite, then the value of  $\rho_{cr}$  increases by a factor of 2 as compared to the classical Jackobson–Stockmayer result for loops. With increasing  $w$ , the size number-average of telechelics in macromolecules formed increases, while the dimensions of treelike and loop fragments in macromolecules and the value of  $\rho_{cr}$  decrease.