Том (А) X ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1968 № 1

УДК 678.01:53

К ТЕОРИИ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

В. И. Алхимов

1. Статистический метод исследования объемных эффектов в линейных полимерных молекулах использовался в ряде работ [1—7]. Этот метод позволил получить для коэффициента набухания макромолекулы в растворе $\alpha = (\overline{R^2}/\overline{R_0^2})^{1/2}$ (где $\overline{R^2}$ — средний квадрат расстояния между концами макромолекулы, $\overline{R_0^2}$ — значение $\overline{R^2}$ в отсутствие объемных эффектов) формулу

$$\alpha^2 = 1 + \frac{4}{3}z + \ldots, \tag{1}$$

где $z = (3/2\pi)^{3/2}\sqrt{N}V_0/l^3$; N — число сегментов макромолекулы; V_0 — эффективный исключенный объем сегмента; l — эффективная длина сегмента. Как видно из формулы (1), z — параметр разложения α^2 в ряд теории возмущений. Этот ряд, как известно, сходится плохо, и подобное разложение справедливо лишь в малой окрестности «точки Флори». Формула (1) недостаточно точно описывает зависимость коэффициента набухания макромолекулы от ее молекулярного веса. Поэтому важно вычислить следующие члены разложения. Попытка вычисления следующего члена в разложении α^2 по z была предпринята Фиксманом [1], получившим следующий результат:

$$\alpha^2 = 1 + \frac{4}{3}z - \left(\frac{16}{3} - \frac{28}{27}\pi\right)z^2 + \ldots \tag{2}$$

Однако, как будет показано, член, пропорциональный z^2, в выражении (2) вычислен неверно. В данной работе предложен статистический метод расчета коэффициента набухания макромолекулы в случае малых объемных эффектов, позволяющий в принципе получить любую степень приближения.

2. Рассмотрим свободно-сочлененную полимерную цепь из $N+1$ сегментов (пронумерованных от 0 до N), соединенных N бестелесными звеньями с длиной звена l. Запишем для цепи каноническое распределение Гиббса:

$$D_{N+1}(\vec{q}_0, \vec{q}_1, \ldots, \vec{q}_N) = Q_{N+1}^{-1}\exp\left\{-\frac{1}{T}U_{N+1}\right\}, \tag{3}$$

где D_{N+1} — функция распределения вероятности положений сегментов полимерной цепи. Потенциальную энергию системы U_{N+1} полагаем аддитивной по всем парам сегментов:

$$U_{N+1} = \sum_{i+1<j} U(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|). \tag{4}$$

Введем вектор $\vec{l}_{i+1}$ (с модулем $|\vec{l}_{i+1}| = l$), соединяющий i-й и $i+1$-й сегменты. Тогда расстояние между i-м и j-м сегментами запишется так:

$$|\vec{q}_i - \vec{q}_j| = |\vec{l}_{i+1} + \ldots + \vec{l}_j|.$$

Нормируя D_{N+1} на единицу, получим, что конфигурационный интеграл Q_{N+1} после учета цепочечной структуры системы примет вид:

$$Q_{N+1} + \int \ldots \int \exp\left\{-\frac{1}{T} U_{N+1}\right\} d\vec{q}_0\, d\Omega_1 \ldots d\Omega_N, \tag{5}$$

где $d\Omega_i = \frac{1}{4\pi} \sin\theta_i\, d\theta_i\, d\varphi_i$; θ_i, φ_i — сферические координаты вектора $\vec{l}_i$.

Запишем теперь функцию распределения вероятности расстояния между концами полимерной цепи в виде интеграла Фурье. Для этого помножим D_{N+1} на $\delta\left(\vec{R} - \sum\limits_{1 \leqslant i \leqslant N} \vec{l}_i\right)$ — функцию, представленную в виде интеграла Фурье:

$$\delta\left(\vec{R} - \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} \vec{l}_i\right) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{\rho}\left(\vec{R} - \sum\limits_{1 \leqslant i \leqslant N} \vec{l}_i\right)} d\vec{\rho}$$

и затем проинтегрируем по всем переменным. Тогда функция распределения вероятности расстояний между концами полимерной цепи примет вид:

$$W_N(\vec{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{\rho}\vec{R}} A_N(\vec{\rho})\, d\vec{\rho}, \tag{6}$$

а Фурье — образ $A_N(\vec{\rho})$ соответственно:

$$A_N(\vec{\rho}) = Q_{N+1}^{-1} \int \ldots \int e^{-i\vec{\rho} \sum\limits_{1 \leqslant i \leqslant N} \vec{l}_i} \exp\left\{-\frac{1}{T} U_{N+1}\right\} d\vec{q}_0\, d\Omega_1 \ldots d\Omega_N. \tag{7}$$

Для вычисления $A_N(\vec{\rho})$ и $W_N(\vec{R})$ представим $\exp\left\{-\frac{1}{T} U_{N+1}\right\}$ в виде:

$$\exp\left\{-\frac{1}{T} U_{N+1}\right\} = \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{m<n} f_{ij} f_{mn} + \ldots, \tag{8}$$

где $f_{ij} = \exp\left\{-\frac{1}{T} U(|\vec{l}_i + \ldots + \vec{l}_j|)\right\} - 1$.

Подставляя уравнение (8) в (7) и проведя интегрирование по $d\vec{q}_0$, получим для $A_N(\vec{\rho})$ и $W_N(\vec{R})$ следующие разложения:

$$A_N(\vec{\rho}) = Q^{-1}\{A_N^0(\vec{\rho}) + A_N^{(1)}(\vec{\rho}) + A_N^{(2)}(\vec{\rho}) + \ldots\}, \tag{9}$$

$$W_N(\vec{R}) = Q^{-1}\{W_N^0(\vec{R}) + W_N^{(1)}(\vec{R}) + W_N^{(2)}(\vec{R}) + \ldots\}, \tag{10}$$

где $Q = Q_{N+1} / V$, V — объем системы, определяемый из условия нормировки на единицу функции $W_N(\vec{R})$. Общий член ряда в уравнении (9)

$$A_N^{(K)}(\vec{\rho}) = \sum_{i_1<j_1} \ldots \sum_{i_K<j_K} \int \ldots \int e^{-i\vec{\rho} \sum\limits_{1 \leqslant i \leqslant N} \vec{l}_i} f_{i_1 j_1} \ldots f_{i_K j_K}\, d\Omega_1 \ldots d\Omega_N$$

и соответствующий ему член ряда $W_N^{(K)}(\vec{R})$ в уравнении (10) соответствует K — кратным одновременным столкновениям сегментов полимерной цепи. Нулевой член разложения в уравнении (9) равен

$$A_N^0(\vec{\rho}) = \int \ldots \int e^{-i\vec{\rho}\sum\limits_{1\leqslant i\leqslant N}\vec{l}_i} d\Omega_1 \ldots d\Omega_N = \left\{\int e^{-i\vec{\rho}\vec{l}} d\Omega\right\}^N = \left\{\frac{\sin l\rho}{l\rho}\right\}^N$$

и соответственно в уравнении (10):

$$W_N^0(\vec{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\vec{\rho}\vec{R}}\left\{\frac{\sin l\rho}{l\rho}\right\}^N d\vec{\rho}$$

Как известно, при $N \gg 1$ асимптотическое выражение для $W_N^0(\vec{R})$:

$$W_N^0(\vec{R}) = (3/2\pi N l^2)^{3/2}\exp\{-3R^2/2Nl^2\}. \qquad (11)$$

Вычислим теперь следующий член ряда в уравнении (9):

$$A_N^{(1)}(\vec{\rho}) = \sum_{i<j}\int \ldots \int \exp\left\{-i\vec{\rho}\sum_{1\leqslant i\leqslant N}\vec{l}_i\right\} f(|\vec{l}_i + \ldots + \vec{l}_j|)\, d\Omega_1 \ldots d\Omega_N,$$

в котором N — кратный интеграл зависит лишь от числа векторов под знаком функции $f(|\vec{l}_i + \ldots + \vec{l}_j|)$. Поэтому

$$A_N^{(1)}(\vec{\rho}) = \sum_{2\leqslant S\leqslant N}(N - S + 1)\int \ldots \int \exp\left\{-i\vec{\rho}\sum_{1\leqslant i\leqslant N}\vec{l}_i\right\} \times$$
$$\times f\left(\left|\sum_{i=1}^{S}\vec{l}_i\right|\right) d\Omega_1 \ldots d\Omega_N.$$

В последнем интеграле произведем интегрирование по $d\Omega_{S+1} \ldots d\Omega_N$:

$$A_N^{(1)}(\vec{\rho}) = \sum_{2\leqslant S\leqslant N}(N - S + 1)\left(\frac{\sin l\rho}{l\rho}\right)^{N-S} \times \ldots$$
$$\ldots \times \int \exp\left\{i\vec{\rho}\sum_{1\leqslant i\leqslant S}\vec{l}_i\right\} f\left(\left|\sum_{i=1}^{S}\vec{l}_i\right|\right) d\Omega_1 \ldots d\Omega_S,$$

Далее, обозначим через

$$F\left(\sum_{i=1}^{S}\vec{l}_i\right) = \exp\left\{-i\vec{\rho}\sum_{i=1}^{S}\vec{l}_i\right\} f\left(\left|\sum_{1\leqslant i\leqslant S}\vec{l}_i\right|\right),$$

и представим $F\left(\sum\limits_{i=1}^{S}\vec{l}_i\right)$ в виде: $F\left(\sum\limits_{1\leqslant i\leqslant S}\vec{l}_i\right) = \int F(\vec{r})\,\delta\left(\vec{r} - \sum\limits_{1\leqslant i\leqslant S}\vec{l}_i\right) d\vec{r}$.

Тогда

$$\int \ldots \int F\left(\sum_{i=1}^{S}\vec{l}_i\right) d\Omega_1 \ldots d\Omega_S = \int\int \ldots \int F(\vec{r})\,\delta\left(\vec{r} - \sum_{i=1}^{S}\vec{l}_i\right) d\vec{r}\, d\Omega \ldots d\Omega_S =$$
$$= \int d\vec{r}\, F(\vec{r}) \int \ldots \int \delta\left(\vec{r} - \sum_{i=1}^{S}\vec{l}_i\right) d\Omega_1 \ldots d\Omega_S.$$

Наконец, воспользуясь фурье-представлением $\delta\left(\vec{r} - \sum\limits_{i=1}^{S}\vec{l}_i\right)$ — функции, получаем

$$\int \ldots \int \delta\left(\vec{r} - \sum_{i=1}^{S}\vec{l}_i\right) d\Omega_1 \ldots d\Omega_S = W_S^0(\vec{r}).$$

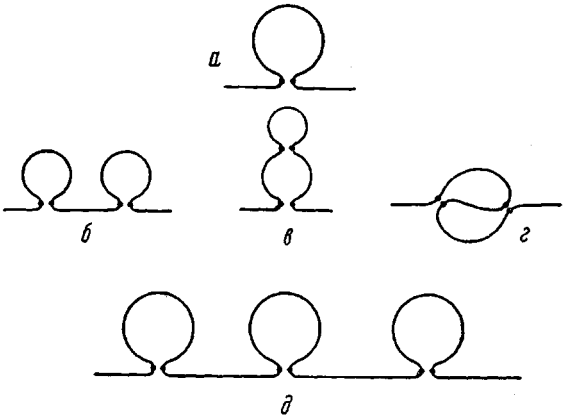
Окончательно

$$A_N^{(1)}(\vec{\rho}) = \sum_{2\leqslant S\leqslant N} (N-S+1)\left(\frac{\sin l\rho}{l\rho}\right)^{N-S} \int e^{-i\vec{\rho}\vec{r}} f(|\vec{r}|)\, W_S^0(\vec{r})\, d\vec{r}.$$

Соответственно

$$W_N^{(1)}(\vec{R}) = \sum_{2\leqslant S\leqslant N} (N-S+1)\int f(\vec{r})\, W_S^0(\vec{r})\, W_{N-S}^0(\vec{R}-\vec{r})\, d\vec{r}. \qquad (12)$$

Если в интеграле уравнения (12) существенная область интегрирования расположена в малой окрестности $\vec{r}=0$, то в первом приближении зависимостью от $\vec{r}$ в $W_{N-S}^0(\vec{R}-\vec{r})$ можно пренебречь. Тогда $W_{N-S}^0(\vec{R})$ выносится за знак интеграла и полученный результат в точности совпадает с результатом Птицына [7].



Диаграммы столкновений в полимерной цепи: *а* — однократное; *б* — *г* — двукратные; *д* — трехкратное

Разложение уравнения (10) удобно представить графически. Для этого каждому слагаемому в уравнении (10) сопоставим диаграммы, строящиеся по следующему принципу. Изобразим точками на полимерной цепи «точки» ее самопересечения. Очевидно, что числу самопересечений цепи соответствует такое же число пар «точек» самопересечения (в случае неоднократных самопересечений цепи соответствующие им «точки» совпадают). Каждой такой паре «точек» поставим в соответствие функцию $f(|\vec{r}|)$, где $|\vec{r}|$ — расстояние между этой парой «точек». Каждому отрезку цепи, соединяющему любые две соседние «точки», поставим в соответствие функцию $W_{it}^0(\vec{r}_i)$, где $|r_i|$ — расстояние между этими «точками», а lt_i — длина этого отрезка.

Произведение всех указанных функций множится на функцию $W_{N-\Sigma t_i}^0(\vec{R}-\Sigma\vec{r}_i)$ и интегрируется по всем $\vec{r}_i$. Диаграмма слагаемых в уравнении (12) изображена на рисунке, *а*. Для вычисления второго члена $W_N^{(2)}(R)$ в разложении уравнения (10) составим всевозможные диаграммы с двумя самопересечениями цепи (рисунок, *б*—*г*). Суммирование диаграмм, представленных на рис. 2, дает следующий результат:

$$\begin{aligned} W_N^{(2)}(R) = \sum_{S=4}^{N} \frac{(N-S+1)^2}{2!} \iint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, f(\vec{r}_1 f(\vec{r}_2)\, W_{N-S}^0(\vec{R}-\vec{r}_1-\vec{r}_2) \times \\ \times \sum_{t_1+t_2=S} W_{t_1}^0(\vec{r}_1)\, W_{t_2}^0(\vec{r}_2) + \sum_{S=3}^{N} (N-S+1) \iiint d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3 \times \\ \times \{f(\vec{r}_1+\vec{r}_2+\vec{r}_3)\, f(\vec{r}_2) + f(\vec{r}_1+\vec{r}_2)\, f(\vec{r}_2+\vec{r}_3)\} \times \\ \times W_{N-S}^0(\vec{R}-\vec{r}_1-\vec{r}_2-\vec{r}_3) \sum_{t_1+t_2+t_3=S} W_{t_1}^0(\vec{r}_1)\, W_{t_2}^0(\vec{r}_2)\, W_{t_3}^0(\vec{r}_3). \end{aligned} \qquad (13)$$

3. До сих пор не было сделано никаких предположений о форме потенциала взаимодействия между сегментами цепи. Рассмотрим простейший случай — модель «твердых шаров»:

$$f(r)=\begin{cases}1, & \text{когда } 0<r<r_0\\ 0, & \text{когда } r>r_0\end{cases}$$

и будем считать, что радиус r_0 «исключенного объема» много меньше длины звена l. Приступим теперь к отысканию явного вида членов разложения (10). В сумме (12) для всех $S\geqslant 3$ будем пользоваться асимптотическим представлением функции $W_S^0(\vec{r})$. Для $S=2$ воспользуемся точным выражением функции $W_2^0(\vec{r})$

$$W_2^0(r)=\begin{cases}\dfrac{1}{8\pi l^2 r}, & \text{когда } 0<r<2l\\ 0, & \text{когда } r>2l\end{cases}$$

Подынтегральные функции $W_S^0(\vec{r})$ и $W_{N-S}^0(\vec{R}-\vec{r})$ в уравнении (12) разложим в ряд по степеням $\vec{r}$. Интегрирование тогда приводит к следующему результату:

$$W_N^{(1)}(\vec{R})=-\left(\frac{r_0}{2l}\right)^2(N-1)W_{N-2}^0(\vec{R})-$$
$$-\sqrt{\frac{6}{\pi}}\left(\frac{r_0}{l}\right)^3\sum_{S=3}^{N}\frac{N-S+1}{S^{3/2}}W_{N-S}^0(\vec{R}). \qquad (14)$$

Совершенно аналогично производится интегрирование в уравнении (13). Суммирование диаграмм на рисунке, *б* — *г* дает

$$W_N^{(2)}(\vec{R})=\frac{1}{2}\left(\frac{r_0}{2l}\right)^4(N-3)(N+5)W_{N-4}^0(R)+$$
$$+\frac{1}{4}\sqrt{\frac{6}{\pi}}\left(\frac{r_0}{l}\right)^5\sum_{3\leqslant S\leqslant N-2}\frac{(N-S-1)}{S^{3/2}}(N+2)W_{N-S-2}^0(\vec{R})+$$
$$+\frac{6}{\pi}\left(\frac{r_0}{l}\right)^6\sum_{S=6}^{N}W_{N-S}^0(\vec{R})\left\{\frac{(N-S+1)^2}{2}\sum_{3\leqslant t\leqslant S-3}[t(S-t)]^{-\frac{3}{2}}+\right.$$
$$\left.+(N-S+1)\sum_{3\leqslant t\leqslant S-3}\frac{S-t+1}{[t(S-t)]^{3/2}}\right\}+$$
$$+\frac{6}{\pi}\left(\frac{r_0}{l}\right)^6\sum_{S=4}^{N}(N-S+1)\sum_{t_1+t_2+t_3=S}[t_1t_2+t_2t_3+t_3t_1]^{-\frac{3}{2}}W_{N-S+C}^0(\vec{R}), \qquad (15)$$

где $C=\dfrac{t_1t_2t_3}{t_1t_2+t_2t_3+t_3t_r}$.

Отсюда видно, что присутствие $W_2^0(\vec{r})$ в интеграле приводит к появлению множителя $(r_0/l)^2$ после интегрирования, а присутствие $W_S^0(\vec{r})$ для всех $S\geqslant 3$ — к появлению множителя $(r_0/l)^3$. Поэтому, если разложение уравнения (10) проводить до $(r_0/l)^6$ включительно, необходимо учесть некоторые тройные самопересечения цепи. Очевидно, нужно учитывать такие тройные самопересечения цепи, которым соответствуют диаграммы на рисунке, *д*, ибо изо всех возможных случаев они вносят наибольший вклад. Суммирование диаграмм рисунка, *д* дает

$$\frac{(N-5)^3}{3!}\iiint d\vec{r}_1\,d\vec{r}_2\,d\vec{r}_3\,f(\vec{r}_1)f(\vec{r}_2)f(\vec{r}_3)\times$$
$$\times W_{N-6}^0(\vec{R}-\vec{r}_1-\vec{r}_2-\vec{r}_3)W_2^0(\vec{r}_1)W_2^0(\vec{r}_2)W_2^0(\vec{r}_3). \qquad (16)$$

Таким образом, с точностью до членов, пропорциональных $(r_0/l)^6$ включительно, получено разложение $W_N(\vec{R})$ в ряд по гауссовым функциям $W_S^0(\vec{R})$. Для получения коэффициента набухания разложение уравнения (10) помножим на R^2 и проинтегрируем по $d\vec{R}$, заменяя всюду суммирование интегрированием. При замене суммирования интегрированием отбрасываемые члены в $\sqrt{N}$ раз меньше результата интегрирования. Окончательно

$$\alpha^2 = 1 + \frac{1}{2}\left(\frac{r_0}{l}\right)^2 + \frac{4}{3}\sqrt{\frac{6}{\pi}}\left(\frac{r_0}{l}\right)^3\sqrt{N} + \left(\frac{7}{4}\pi - \frac{4}{3}\right)\frac{6}{\pi}\left(\frac{r_0}{l}\right)^6 N. \quad (17)$$

Отсюда следует, что коэффициент набухания с ростом молекулярного веса макромолекулы растет быстрее, нежели это следует из работы [1]. Полученное разложение функции $W_N(\vec{R})$ в ряд по гауссовым функциям весьма наглядно и очень удобно для исследований геометрических размеров полимерных цепей.

4. В работе рассматривалась модель свободно-сочлененной цепи, в которой взаимодействие между сегментами моделировалось взаимодействием между твердыми шарами объемом V_0. Для применения полученных результатов в реальном случае следует теперь вместо l рассматривать эффективную длину звена $l_{эфф}$, которая зависит от внутренних параметров цепи (валентный угол, заторможенное вращение); вместо V_0 — эффективный объем сегмента $V_{эфф}$, зависящий от температуры и свойств среды, потенциала взаимодействия между сегментами цепи.

В заключение автор благодарит А. А. Веденова и В. П. Смилгу за интерес к работе и обсуждение результатов.

Выводы

1. Предложен диаграммный метод для нахождения функции распределения расстояний между концами полимерной цепи.

2. Получен коэффициент набухания полимерной цепи с точностью $(V_0/l^3)^2$ включительно в случае малых объемных эффектов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт источников тока

Поступила в редакцию 6 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
2. B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys., 21, 1716, 1953.
3. M. Kurata, H. Yamakawa, E. Teramoto, J. Chem. Phys., 28, 785, 1958.
4. M. Kurata, W. Stockmayer, A. Roig, J. Chem. Phys., 33, 151, 1960.
5. A. Peterlin, Bull. Sci. Conseil Acad. RPFY, 2, 97, 1956.
6. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 390, 1960.
7. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 1, 715, 1959.

TO THE THEORY OF VOLUME EFFECTS IN POLYMER CHAINS

V. I. Alkhimov

Summary

Method of diagramms for finding of distribution function of distances between the ends of polymer chains is proposed. It helps to expand the function is series on gaussian functions. The obtained coefficient of swelling of polymer chain is case of small volume effects grows faster than it follows from the work [1].