

УДК 539.107:542.61

ВЛИЯНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ПЛОХИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ПЕРЕХОД КЛУБОК — ГЛОБУЛА

Ю. Е. Эйзнер

В последнее время внимание исследователей привлекает переход клубок — глобула, происходящий в гибких макромолекулах при ухудшении растворителя. Теоретическое рассмотрение этого явления относилось до сих пор к изолированной макромолекуле [1—6]. Экспериментальные же исследования по необходимости ограничиваются растворами конечной концентрации [7, 8]. Предлагаемая работа имеет целью выяснить, в какую сторону и насколько смещается температурный интервал перехода под влиянием взаимодействия макромолекул друг с другом.

Пусть в объеме V раствора находятся N одинаковых макромолекул, причем a_i — мгновенное значение коэффициента набухания i -ой макромолекулы, а \mathbf{r}_i — положение ее центра тяжести, и пусть $F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; a_1, \dots, a_N)$ — свободная энергия конформации, характеризуемой набором \mathbf{r}_i и a_i . Интегрирование по координатам молекул растворителя и по всем значениям внутренних координат каждой макромолекулы, совместимым с данным a_i , подразумевается выполненным.

Статистическую сумму этой системы можно представить в виде

$$\Xi = \int_0^\infty \Xi_1(a_1) da_1, \quad (1)$$

где

$$\Xi_1(a_1) = \int \dots \int \exp[-F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; a_1, \dots, a_N)/kT] (da_1)^{-1} \prod_{i=2}^N d\mathbf{r}_i da_i \quad (2)$$

— статистическая сумма такой же системы, в которой, однако, значение a одной из макромолекул (первой) фиксировано. Воспользуемся тождеством

$$\begin{aligned} \Xi_1(a_1) &= V^N \exp[-F_1(a_1)/kT] \int \dots \int \exp \left[\sum_{i=2}^N F_1(a_i)/kT \right] \cdot \\ &\cdot \prod_{i=2}^N da_i \cdot \left\{ V^{-N} \int \dots \int \left(\exp \left[-F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; a_1, \dots, a_N)/kT + \right. \right. \right. \\ &\left. \left. \left. + \sum_{i=1}^N F_1(a_i)/kT \right] - 1 \right) \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i + 1 \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

в котором $F_1(a_i)$ — свободная энергия изолированной макромолекулы, имеющей $a = a_i$, и, полагая соударения макромолекул редкими, т. е.

$c \ll 1$, оставим в интеграле по координатам центров тяжести лишь вклады от парных соударений [9]. Тогда, учитывая, что нумерация макромолекул, участвующих в контакте, очевидно, несущественна, и усреднив по всем взаимным ориентациям контактирующих макромолекул, имеем

$$\begin{aligned} \Xi_1(a_1) = V^N \exp[-F_1(a_1)/kT] \cdot & \left(\prod_{i=2}^N \int_0^\infty \exp[-F_1(a_i)/kT] da_i \right) \cdot \\ & \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \exp[-(F_1(a_2) + F_1(a_3))/kT] \cdot \left\{ 1 + [(N-1)(N-2)/2V] \cdot \right. \\ & \cdot \int_0^\infty 4\pi a^2 (\exp[-\Delta F(a, a_2, a_3)/kT] - 1) da + \\ & \left. + [(N-1)/V] \cdot \int_0^\infty 4\pi a^2 (\exp[-\Delta F(a, a_1, a_2)/kT] - 1) da \right\} da_2 da_3, \quad (4) \end{aligned}$$

где $\Delta F(a, a_1, a_2) = F_2(a, a_1, a_2) - F_1(a_1) - F_1(a_2)$, а $F_2(a, a_1, a_2)$ — свободная энергия двух макромолекул с коэффициентами набухания a_1 и a_2 , отстоящих друг от друга на расстояние a (между их центрами тяжести) и удаленных от всех других макромолекул. Отсюда свободная энергия раствора, в котором фиксирован коэффициент набухания одной из макромолекул (назовем его просто $a \equiv a_1$), равна при $c = (NM/N_A V) \ll 1$ (M — молекулярный вес полимера, N_A — число Авогадро)

$$\begin{aligned} F(a) = -kT \ln \Xi_1(a) = NkT \left[-\ln V + \frac{(N-1)(N-2)}{N^2} A_2 M c \right] + \\ + (N-1) \bar{F}_1 + F_1(a) + \frac{N-1}{N} \cdot \frac{N_A k T}{M} v(a) c + o(c^2), \quad (5) \end{aligned}$$

где

$$\bar{F}_1 = -kT \ln \int_0^\infty \exp[-F_1(a)/kT] da, \quad (6)$$

$$A_2 = \frac{N_A}{2M^2} \frac{\int_0^\infty v(a) \exp[-F_1(a)/kT] da}{\int_0^\infty \exp[-F_1(a)/kT] da}, \quad (7)$$

$$v(a) = \frac{\int_0^\infty v(a, a_2) \exp[-F_1(a_2)/kT] da_2}{\int_0^\infty \exp[-F_1(a_2)/kT] da_2}, \quad (8)$$

$$v(a, a_2) = \int_0^\infty 4\pi a^2 \{1 - \exp[-\Delta F(a, a, a_2)]\} da \quad (9)$$

Концентрационное смещение перехода клубок — глобула можно исследовать, например, следующими способами. Во-первых, очевидно, что при $c \ll 1$ функция $F(a)$ близка к $F_1(a)$. А это значит, что может существовать температурный интервал $T_1 > T > T_2^*$, внутри которого кривая $F(a)$ имеет два минимума [5, 12]. Коэффициенты \tilde{Q}_j в уравнениях

$$T_j = T_j^{(0)}(1 + \tilde{Q}_j c + \dots), \quad j = 1, 2 \quad (10)$$

определяют концентрационный сдвиг границ этого интервала. Поскольку абсциссы экстремумов кривой $F(a)$ суть корни уравнения

$$\frac{\partial F(a)}{\partial a} = \frac{\partial F_1(a)}{\partial a} + \frac{\partial v(a)}{\partial a} \cdot \frac{N_A k T}{M} \cdot c = 0, \quad (11)$$

имеющего при $T = T_j$ кратный корень, то из тождества

$$\frac{\partial^2 F(a)}{\partial a \partial T} dT + \frac{\partial^2 F(a)}{\partial a \partial c} dc = 0, \quad (12)$$

следующего из этого уравнения, получаем

$$\tilde{Q}_j = -\frac{N_A}{M T_j^{(0)}} \left\{ \frac{\partial v(a)}{\partial a} \middle| \frac{\partial^2 [F_1(a)/kT]}{\partial a \partial T} \right\}_{\begin{array}{l} T=T_j^{(0)} \\ a=a^{(j, s)} \end{array}}, \quad (13)$$

где $a^{(j, s)}$ — кратный корень уравнения (11) при $c = 0$ и $T = T_j^{(0)}$.

Другой способ исследования заключается в непосредственном вычислении величин $(\overline{a^q})^{1/q}$,

$$\text{где } \overline{a^q} = \int_0^\infty a^q \exp[-F(a)/kT] da / \int_0^\infty \exp[-F(a)/kT] da, \quad (14)$$

и сравнении их температурных зависимостей при $c = 0$ и $c \neq 0$. Если первый способ приводит к более четким и легко обозримым результатам, то второй обладает преимуществом близости к большей части экспериментальных данных.

Чтобы легче сравнивать между собой результаты, относящиеся к различным системам полимер — растворитель и к полимерам различного молекулярного веса, воспользуемся выражениями для критических концентраций c_c и температуры смещения T_{cm} полимера с растворителем, к которым приводят решеточная теория растворов полимеров [11, 13], и введем безразмерные температуру τ и концентрацию ζ по формулам

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\theta} \left(1 - \frac{\tau \sqrt{V_s/V_m}}{\Psi_1 \sqrt{n}} \right) \quad (15)$$

$$c = c_c \zeta = \frac{(M/N_A)}{V_m n} \cdot \frac{\sqrt{V_s/V_m}}{\sqrt{n}} \zeta \quad (16)$$

Здесь V_m и V_s — объем соответственно мономерного звена и молекулы растворителя, n — степень полимеризации, а Ψ_1 и θ — термодинамические параметры, характеризующие энтропию и теплоту смещения полимера с растворителем. Отметим, что, согласно решеточной теории $\tau > 0$ в хорошем растворителе, $\tau < 0$ в плохом и $\tau = -1$ при $T = T_{cm}$. Интервал перехода определяется теперь неравенствами $0 > \tau_1 > \tau > \tau_2$, справедливыми уже в любых системах, а уравнение (10) заменяется на

$$\tau_j = \tau_j^{(0)}(1 + Q_j \zeta + \dots), \quad j = 1, 2 \quad (17)$$

* В редких случаях растворов полимеров с нижней критической точкой смешения [10, 11] оба эти неравенства, очевидно, заменяются на обратные.

где при $n \gg 1$

$$Q_j = \frac{(M/N_A) \Psi_1}{V_s n \tau_j^{(0)}} \tilde{Q}_j = - \left\{ \frac{(b^2 n)^{-3/2} \partial \nu(a)/\partial \alpha}{w \tau \partial^2 [F_1(a)/kT]/\partial a \partial \tau} \right\}_{\substack{\tau=\tau_j^{(0)} \\ a=a(j,s)}} \quad (18)$$

$$w = \sqrt{\frac{V_s}{V_s}} \frac{V_s}{b^3} \quad (19)$$

Для конкретных расчетов воспользуемся моделью ([13], см. также [14, 15]) сферически симметричного облака сегментов, численная плотность которого ρ убывает с расстоянием от центра r по закону

$$\rho(r) = n (3/2\pi R_0^2 a^2)^{3/2} \exp[-3r^2/2R_0^2 a^2], \quad (20)$$

где $R_0^2 = b^2 n / 6$ — средний квадрат радиуса инерции макромолекулы в отсутствие взаимодействий дальнего порядка, а b — эффективная длина мономерного звена. Выражение для свободной энергии этой модели [5]

$$\begin{aligned} \frac{F_1(a)}{kT} = & \frac{3}{2}(a^2 - 1) - \ln a^3 + n \frac{V_s}{V_s} \left[(\chi_1 - 1) + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \frac{\kappa}{2^{3/2}} + \right. \\ & \left. + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\kappa^{k+1}}{(k+1)(k+2)^{3/2}} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

$$\kappa = \kappa_0 a^{-3}, \quad \kappa_0 = (9/\pi)^{3/2} (V_s / b^3 \sqrt{n}), \quad (22)$$

$$\frac{1}{2} - \chi_1 = \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) = \frac{\sqrt{V_s/V_s}}{\sqrt{n}} \tau \quad (23)$$

(здесь приведена более компактная запись $F_1(a) / kT$, чем в [5]) переходит при $n \gg 1$, с точностью до аддитивной постоянной, в выражение

$$\frac{F_1(a)}{kT} = \frac{3}{2} a^2 - \ln a^3 + \left(\frac{9}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{w\tau}{a^3} + \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^3 \frac{w^2}{a^6} \quad (24)$$

Тонкие (или жесткие) цепи ($w < 0,12$) переходят из клубообразного в глобулярное состояние, проходя через температурный интервал $\tau_1 > \tau > \tau_2$, в котором оба эти состояния сосуществуют. В толстых (гибких) цепях такого сосуществования нет. Выражение (24) близко [5] к выражению для $F_1(a) / kT$ другой модели — сферы с постоянной по ее объему плотностью сегментов.

Для вычисления $F_2^{(cm)}(a, a_1, a_2)$ — свободной энергии смешения молекул растворителя с мономерными звеньями двух клубков, подставим выражение (18) в общее уравнение

$$\frac{F_2^{(cm)}(a, a_1, a_2)}{kT} = \frac{2\pi}{V_s} \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^2 dr \{ 1 - V_s [\rho(r) + \rho_2(r-a)] \} \cdot$$

$$\cdot \{ \ln(1 - V_s [\rho(r) + \rho_2(r-a)]) + \chi_1 V_s [\rho(r) + \rho_2(r-a)] \}, \quad (25)$$

в котором a — вектор, соединяющий центры клубков, $\sin \theta = (r, a) / \sqrt{(r, r) \cdot (a, a)}$, а индекс при ρ совпадает с индексом при a . Выполнив интегрирование, получим

$$\frac{F_2^{(cm)}(a, a_1, a_2)}{kT} = (\chi_1 - 1) I_1 + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) I_2 + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(l+1)(l+2)} I_{l+2}, \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned}
 I_l = & \frac{2\pi x_0^l}{V_s} \int_{-1}^{+1} dx \int_0^\infty r^2 dr \left[a^{-3} \cdot \exp \left(-\frac{9}{b^2 n} \frac{r^2}{a^2} \right) + \right. \\
 & \left. + a_2^{-3} \exp \left(-\frac{9}{b^2 n} \frac{r^2 + a^2 - 2rax}{a_2^2} \right) \right]^t = n \frac{V_s}{V_s} x_0^{l-1} \sum_{k=0}^l \frac{l!}{k!(l-k)!} \cdot \\
 & \cdot a^{-3k} a_2^{-3(l-k)} \cdot \left[\frac{a^2 a_2^2}{(l-k)a + k a_2} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{(l-k)k}{(l-k)a^2 + k a_2^2} \cdot \frac{9a^2}{b^2 n} \right]
 \end{aligned} \tag{27}$$

При $a \rightarrow \infty$ в правой части (27) остаются лишь слагаемые $k=0$ и $k=l$ и $F_2^{(\text{см})}(a, a, a_2) \rightarrow F_1^{(\text{см})}(a) + F_1^{(\text{см})}(a_2)$, где $F_1^{(\text{см})}(a) = F_1(a) - (3/2)(a^2 - 1) + \ln a^3$, а $F_1(a)$ определяется выражением (21). Величина $F_2(a, a, a_2)$ получается добавлением к $F_2^{(\text{см})}(a, a, a_2)$ упругой энергии обоих клубков, удерживающей звенья каждого из них в объеме клубка. Но так как эта же упругая энергия входит и в величины $F_1(a)$ и $F_1(a_2)$ и от a не зависит, то

$$\Delta F(a, a, a_2) = F_2^{(\text{см})}(a, a, a_2) - F_1^{(\text{см})}(a) - F_1^{(\text{см})}(a_2),$$

т. е.

$$\frac{\Delta F(a, a, a_2)}{kT} = \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) I_2 + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{I_{l+2}}{(l+1)(l+2)}, \tag{28}$$

где I_l отличается от \tilde{I}_l лишь тем, что в I_l суммирование выполняется от $k=1$ до $k=l-1$. Первый член в выражении (28), если положить в нем $a_2 = a$, переходит в потенциал Флори — Кригбаума [16]. Все слагаемые бесконечной суммы всегда положительны и убывают с ростом a быстрее, чем I_2 . Поскольку $I_l \sim (V_s/V_s) (V_s/b^3) n^{l-1(3-l)/2}$, то при $n \gg 1$ сумму можно заменить ее первым членом, т. е. (см. (19), (23))

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta F(a, a, a_2)}{kT} &= \sqrt{\frac{V_s}{V_s}} \frac{I_2}{Vn} \tau + \frac{1}{6} I_3 = \\
 &\quad | n \gg 1 \\
 &= 2 \left(\frac{9}{\pi} \right)^{3/2} w \tau [a^2 + a_2^2]^{-3/2} \cdot \exp \left[-\frac{1}{a^2 + a_2^2} \frac{9a^2}{b^2 n} \right] + \\
 &+ \sqrt{2} \left(\frac{9}{2\pi} \right)^3 w^2 \left\{ a^{-3} [a_2^2 + (a^2/2)]^{-3/2} \cdot \exp \left[-\frac{1}{a_2^2 + (a^2/2)} \cdot \frac{9a^2}{b^2 n} \right] + \right. \\
 &\quad \left. + a_2^{-3} [a^2 + (a_2^2/2)]^{-3/2} \cdot \exp \left[-\frac{1}{a^2 + (a_2^2/2)} \frac{9a^2}{b^2 n} \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{29}$$

Это выражение для межмолекулярного потенциала и следует использовать, совместно с выражением (24), для количественных расчетов по формулам (14), (18), (5), (24), (8). Для качественного же исследования пренебрежем различием между $a^2 + a_2^2$, $a_2^2 + (a^2/2)$ и $a^2 + (a_2^2/2)$. Тогда

$$v(a) = (b^2 n / 9)^{3/2} (a^2 + \langle a \rangle^2)^{3/2} f(R) \tag{30}$$

$$f(R) = \int_0^\infty 4\pi \xi^2 \{1 - \exp[-R \exp(-\xi^2)]\} d\xi \tag{31}$$

$$R = \frac{w}{(\alpha^2 + \langle \alpha \rangle^2)^{3/2}} \left\{ 2 \left(\frac{9}{\pi} \right)^{3/2} \tau + \sqrt{2} \left(\frac{9}{2\pi} \right)^3 w \left[\frac{1}{\alpha^3} + \frac{1}{\langle \alpha \rangle^3} \right] \right\}, \quad (32)$$

где $\langle \alpha \rangle$ — некое среднее значение коэффициента набухания макромолекулы толщины w при температуре τ и при бесконечном разбавлении. Таким же методом, каким при $R \geq 0$ в работе [17] получена аппроксимация

$$f(R) \simeq 4\pi \ln \left(1 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} R \right), \quad (33)$$

при $R \leq 0$ получаем

$$f(R) \simeq \left(\frac{\pi}{1 - R} \right)^{3/2} (1 - e^{-R}) \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{R}{[4\sqrt{2}/(1+4\sqrt{2})] - (5/24)R - (\sqrt{2}/71)R^3} \right\} \quad (34)$$

Из формулы (32) прежде всего следует, что в хороших растворителях, где оба слагаемых в R одного знака и α велики, учет собственного объема полимера не должен сказываться на предсказаниях теории объемных эффектов заметным образом. Действительно, положив вслед за Флори [13, 16] в (30), (32) величины α и $\langle \alpha \rangle$ равными абсциссе минимума кривой $F_1(\alpha)$ и учитывая, что α — это (по определению) отношение размеров макромолекулы к ее размерам в растворителе, где $A_2 = 0$, получим для функции $\Psi(\alpha)$ в уравнении [13—15]

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \frac{(\overline{R_0^2})^{3/2} \alpha^3}{M^2} \Psi(\alpha) \quad (35)$$

следующее выражение:

$$\Psi(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{3}\pi} \ln \left\{ 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[(\alpha^2 - 1) - \left(\frac{3}{\pi} \right)^3 \frac{16\sqrt{3} - 27}{16} w^2 \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha^6} \right) \right] \right\} \quad (36)$$

Поскольку здесь $\alpha > 1$, $w < 1$ [5], это выражение практически не отличается от соответствующего выражения Флори — Кригбаума — Орофино. В том же приближении и воспользовавшись формулой [18]

$$\kappa = \left\{ \frac{c_c M [\partial A_2 / \partial \alpha]_{T,P}}{\alpha [\partial^2 (F_1(\alpha) / kT) / \partial \alpha^2]_{T,P}} \right\}_{\zeta=0} \quad (37)$$

для коэффициента κ в уравнении

$$\alpha = \alpha^{(0)} (1 - \kappa \zeta - \dots), \quad (38)$$

получаем для κ выражение весьма громоздкое (поэтому его не приводим). Но, так же как и (36), мало отличающееся от своего предела при $w \rightarrow 0$. Заметное отличие заключается лишь в том, что при $A_2 = 0$ это выражение переходит в

$$\kappa|_{A_2=0} = - \frac{(1/2)(9/2\pi)^{3/2} w}{2 + (3/\pi)^3 [5\sqrt{3} - (27/8)] w^2}, \quad (39)$$

т. е. развивающая здесь трехпараметрическая теория предсказывает концентрационный рост размеров цепей в идеальном растворителе, весьма впрочем слабый, тогда как двухпараметрические теории [18—20] приводят при $A_2 = 0$ к $\kappa = 0$. Формулы (36) и (39) демонстрируют незначительность влияния учета собственного объема полимера на предсказания теории взаимодействий дальнего порядка и могут служить теоретическим подтверждением дискутируемой сейчас [21, 22] применимости двухпараметрического описания объемных эффектов в хороших растворителях.

Формулы (30) — (34) демонстрируют характерные черты зависимости $v(a)$ от a . Во-первых, при $a \ll \langle a \rangle$ $v(a)$ всегда убывает с ростом a . Формально это следует из того, что множители $(a^2 + \langle a \rangle^2)^{1/2}$ в (30) и (32) перестают зависеть от a при $a \rightarrow 0$, а выражение в фигурных скобках в (32), напротив, начинает зависеть сильно, причем с ростом a оно убывает, функция же $f(R)$ монотонна. Физически же это парадоксальное, на первый взгляд, явление объясняется тем, что объем пространства, в котором происходит взаимодействие двух молекул, резко различающихся по размерам, практически не зависит от размеров меньшей из них; а энергия этого взаимодействия (при любом фиксированном расстоянии между центрами молекул) тем выше, чем плотнее эта меньшая молекула, т. е. чем труднее проникнуть внутрь ее сегментам другой цепочки. Другое следствие обсуждаемых формул — рост $v(a)$ с ростом a при $a \gg \langle a \rangle$ как в очень хороших, так и в очень плохих растворителях. Математически это объясняется тем, что при $R \gg 1$ зависимость $f(R)$ от R слаба и множитель $(a^2 + \langle a \rangle^2)^{1/2}$ в (30) приводит к росту $v(a)$. А при $-R \gg 1$ зависимость $f(R)$ от R , наоборот, очень сильна и является определяющей; при этом $R < 0$, а $|R|$ с ростом a убывает, следовательно, R и $f(R)$ растут. Этот рост $v(a)$ в отличие от убывания при $a \ll \langle a \rangle$ происходит лишь при $|R| \gg 1$. При условиях же, близких к идеальным, $f(R) \simeq \pi^{3/2} R$, т. е. $\partial v(a) / \partial a < 0$ при всех a , что и объясняет формулу (39). Подчеркнем, что и это явление (рост $v(a)$ при $a \gg \langle a \rangle$) также имеет, на наш взгляд, физическое объяснение, не связанное с конкретной моделью, использованной в настоящей работе. Оно заключается в том, что если объем, занимаемый макромолекулой, практически запрещен для пребывания в нем другой цепочки (что бывает в очень хороших растворителях), то дальнейшее повышение потенциала ΔF уже ничего не изменит: полностью запрещенное пространство более запрещенным уже не станет, поэтому функция $f(R)$ и слаба и $v(a) \sim a^3$. С ростом же притяжения (в очень плохих растворителях) абсолютная величина эффективного исключенного объема растет неограниченно (экспоненциально); а уменьшение $|\Delta F|$ с ростом a есть просто следствие растущей рыхлости макромолекулы. В результате всего изложенного зависимость $v(a)$ от a вдали от идеальных условий должна иметь характер кривой с минимумом. При этом чем хуже растворитель и чем тоньше цепочка, тем при меньших a становится ощутимым отталкивание сегментов, тем, следовательно, меньшим a соответствует минимум $v(a)$ и тем этот минимум острее. При $-\tau \gg 1$ он реализуется при $a \simeq 1,4(w/\tau)^{1/3}$, в то время как минимум $F_1(a)$ — при $a \simeq 0,96(w/\tau)^{1/3}$ — межмолекулярное взаимодействие в весьма плохих растворителях увеличивает наиболее вероятные размеры цепей.

На рис. 1 представлены примеры зависимости от a величины $v(a) / [w(b^2 n)^{1/2}]$, фигурирующей (см. (5), (16), (19)) в уравнении

$$\frac{F(a)}{kT} = \frac{F_1(a)}{kT} + \frac{v(a)}{w(b^2 n)^{1/2}} \zeta + \dots \quad (40)$$

и вычисленной по формулам (8), (9), (24) и (29) путем численного интегрирования на ЭВМ. Можно видеть, что эти графики подтверждают изложенные выше качественные соображения.

Видно также, что при значениях w порядка десятых, соответствующих [5] реальным полимерам, межмолекулярное взаимодействие должно увеличивать средние размеры макромолекул в том интервале температур, в котором происходит переход клубок — глобула. При меньших w минимум на кривой $v(a)$ смещается, как указывалось, влево, однако концентрационное уменьшение размеров, и, как следствие, сдвиг перехода в сторону хороших растворителей осуществляются при нереально малых w . Вследствие этих противоположных эффектов следует в общем случае ожидать слабой концентрационной зависимости размеров цепей, что и подтверждается рис. 2.

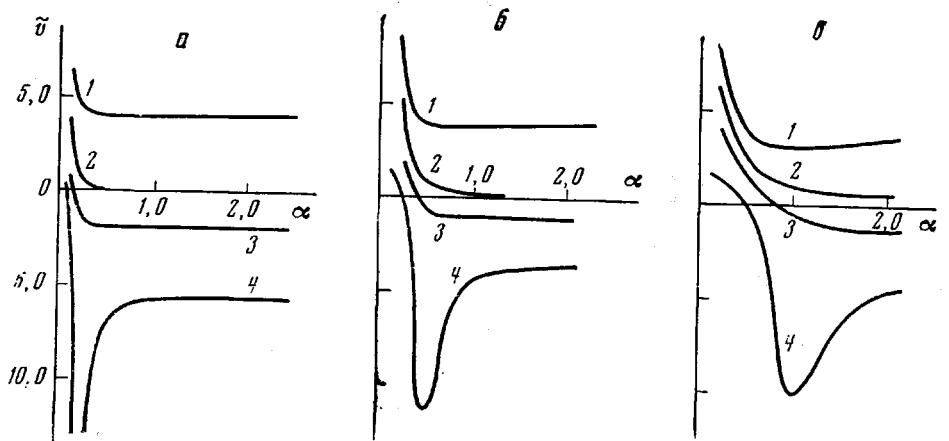


Рис. 1. Зависимость эффективного исключенного объема макромолекулы $v(\alpha)$ от коэффициента набухания α и от качества растворителя τ при $\tau = 2$ (1); 0 (2); -1 (3); -3 (4) и при $w = 0,01$ (a); $0,1$ (b) и $1,0$ (c); $\tilde{v} = v(\alpha) / [w(b^2 n)^{3/2}]$

на котором представлена зависимость от τ величины $\sqrt{\bar{a}^2 / \bar{a}^2(\tau = 0)}$, вычисленной по формулам (14) и (40) при $\zeta = 0$ и $\zeta = 1$ (данные, относящиеся к $\zeta = 1$, носят лишь иллюстративный характер, так как предлагаемая теория применима, строго говоря, только при $\zeta \ll 1$). Из рис. 2 видно также, что у толстых макромолекул преобладает эффект расталкивания сегментов за счет их собственного объема V_s , смещающий переход клубок — глобула в сторону плохих растворителей; у тонких же цепей этот эффект компенсируется, а при дальнейшем уменьшении w и перекрывается термодинамическим притяжением сегментов друг к другу в плохих растворителях, смещающим переход в сторону хороших растворителей и обостряющим его.

Оценка концентрационного смещения границ перехода при помощи формул (17), (18) имеет смысл лишь тогда, когда этот переход носит фазовый характер, т. е. при $w < 0,12$ [5]. Такая оценка интересна при исследовании слуя $w \rightarrow 0$, т. е. перехода к двухпараметрической теории. Для модели (20) из формул (18) и (24) имеем

$$Q_j = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi}{9} \right)^{3/2} \left\{ \frac{\alpha^4}{w^2 \tau (b^2 n)^{3/2}} \frac{\partial v(\alpha)}{\partial \alpha} \right\}_{\tau=\tau_j^{(0)}}_{\alpha=\alpha^{(j, s)}} \quad (41)$$

$$j = 1, 2$$

где $\alpha^{(j, s)}$ — абсцисса плечевой точки на кривой $F_1(\alpha)$ при $\tau = \tau_j^{(0)}$. Поскольку при $w \rightarrow 0$ $\alpha^{(1, s)}$ неограниченно убывает, а при малых α $\partial v(\alpha) / \partial \alpha < 0$, то $Q_1 > 0$, т. е. межмолекулярное взаимодействие препятствует появлению глобул при ухудшении растворителя. А так как $\alpha^{(2, s)}$, коэффициент набухания клубков, исчезающих при $\tau = \tau_2^{(0)}$, стремится к $\sqrt{3}/5 \approx 0,775$ при $w \rightarrow 0$ [5] и так как при малых w $\partial v(\alpha) / \partial \alpha > 0$ в этой области, то $Q_2 < 0$: притяжение друг к другу рых-

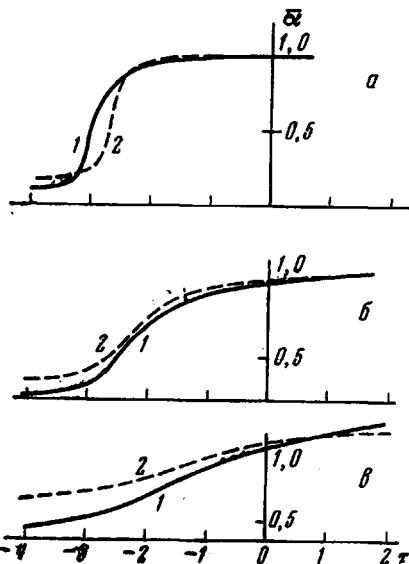


Рис. 2. Зависимость среднего коэффициента набухания макромолекулы $\bar{a} = \sqrt{\bar{a}^2 / \bar{a}^2(\tau = 0)}$ от τ при $\zeta = 0$ (1), 1 (2) и при $w = 0,01$ (a), $0,1$ (b) и $1,0$ (c)

лых макромолекул в плохих растворителях способствует исчезновению клубкообразных структур при охлаждении. Таким образом, при $w \ll 1$ межмолекулярное взаимодействие сужает температурный интервал перехода клубок — глобула.

Чтобы выполнить количественный расчет, заметим, что при $\tau = \tau_j^{(0)}$ кривая $F_1(a)$ имеет лишь один минимум, абсцисса которого при $w \ll 1$ далеко отстоит от абсциссы плечевой точки. Поэтому можно воспользоваться обычным в модельных теориях A_2 и χ предположением и считать все макромолекулы, взаимодействующие с выделенной, имеющими наиболее вероятные размеры $a^{(j_{\min})}$, сильно отличающиеся от размеров $a^{(j, s)}$ выделенной макромолекулы. Иными словами,

$$\left\{ \frac{\partial v(a)}{\partial a} \right\}_{\substack{\tau=\tau_j^{(0)} \\ a=a^{(j, s)}}} \simeq \left\{ \frac{\partial}{\partial a} v(a, a^{(j_{\min})}) \right\}_{\substack{\tau=\tau_j^{(0)} \\ a=a^{(j, s)}}} \quad (42)$$

а $\Delta F(a, a, a^{(j_{\min})}) / kT$ можно представить в виде, аналогичном (32). Тогда

$$Q_j = \frac{(2\pi/9)^{3/2}}{27} \cdot \frac{x^5 \sqrt{x^2 + y^2}}{w^2 \tau} [\Phi_1(P_j) - P_2 \Phi_2(P_j)], \quad (43)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_1(P) &= \int_0^\infty 4\pi \xi^2 \{1 - \exp[-P \cdot \exp(-\xi^2)]\} d\xi, \\ \Phi_2(P) &= \int_0^\infty 4\pi \xi^2 \cdot \exp[-\xi^2 - P \cdot \exp(-\xi^2)] d\xi. \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} P_1 &= w(x^2 + y^2)^{-3/2} [2(9/\pi)^{3/2}\tau + \sqrt{2}(9/2\pi)^3 w(x^{-3} + y^{-3})], \\ P_2 &= w(x^2 + y^2)^{-3/2} [2(9/\pi)^{3/2}\tau + \sqrt{2}(9/2\pi)^3 w(2x^{-3} + y^{-3} + y^2 x^{-5})], \end{aligned}$$

а $x = a^{(j, s)}$, $y = a^{(j_{\min})}$ и $\tau = \tau_j^{(0)}$ определяются из системы уравнений $\partial F_1(a) / \partial a = 0$, $\partial^2 F_1(a) / \partial a^2 = 0$. При $w \ll 1$ как решение этой системы, так и вычисления по формулам (43), (44) выполняются аналитически и приводят к асимптотическим формулам

$$\begin{aligned} \tau_1^{(0)} &= -1,435; & \tau_2^{(0)} &= -\frac{0,11}{w}, \\ Q_1 &= 0,345; & Q_2 &= -\frac{0,09}{w}, \end{aligned} \quad (45)$$

из которых видно, что при $w \rightarrow 0$ температурный интервал перехода клубок — глобула неограниченно расширяется в сторону плохого растворителя, и одновременно неограниченно растет концентрационная зависимость нижней границы этого интервала, смещающая ее обратно в сторону хорошего растворителя.

В заключение отметим, что предлагаемая теория применима, строго говоря, лишь при $\zeta \ll 1$, однако нет оснований думать, что с ростом концентрации может измениться знак исследованного эффекта. Поскольку же существующие теории рассматриваемого перехода (относящиеся к изолированной макромолекуле) не указывают на возможность его наблюдения выше критической температуры и поскольку развитая здесь теория предсказывает концентрационный сдвиг перехода (для не слишком малых w) еще дальше в сторону плохих растворителей, то приходится констатировать, что существующие теории не в состоянии пока объяснить наблюдение этого перехода [7, 8] в интервале $-1 < \tau < 0$ при $\zeta = 1,0$.

Выводы

1. Получены выражения для концентрационной зависимости свободной энергии макромолекулы и для второго вириального коэффициента A_2 , применимые к случаю произвольной функции распределения макромолекул по их коэффициентам набухания a .

2. Применительно к модели облака сегментов получены и проанализированы аналитические выражения для межмолекулярного потенциала, эффективного исключенного объема макромолекулы и для концентрационной зависимости средних размеров цепей. Показано, в частности, что в неидеальных растворителях зависимость эффективного исключенного объема макромолекулы от ее коэффициента набухания проходит через минимум.

3. Показано, что в хороших растворителях учет конечного объема мономерных звеньев не изменяет заметным образом ни соотношения между A_2 и a , ни концентрационной зависимости размеров цепей.

4. При рассмотрении взаимодействия макромолекул, находящихся в плохих растворителях, учет термодинамического притяжения сегментов взаимодействующих макромолекул, с одной стороны, и учет их собственного объема — с другой, сказываются на концентрационной зависимости размеров цепей противоположным образом. Поэтому эта зависимость слаба. С ростом концентрации раствора границы температурного интервала перехода клубок — глобула незначительно смещаются в сторону плохого растворителя в случае гибких макромолекул и сильно смещаются в сторону хорошего растворителя — в случае жестких.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Биофизика, **10**, 3, 1965.
2. S. F. Edwards, Natl. Bur. Stds (USA), Misc. Publ., **273**, 225, 1966.
3. И. М. Лифшиц, Ж. экспер. и теорет. физики, **55**, 2408, 1968.
4. J. Mazur, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., **49**, 648, 1968.
5. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **A11**, 364, 1969.
6. А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Молек. биол., **5**, 204, 1971.
7. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Докл. АН СССР, **165**, 623, 1965; В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, J. Polymer Sci., **C16**, 1619, 1967.
8. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., **A11**, 372, 1969.
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, изд-во «Наука», 1964, стр. 262.
10. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967.
11. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 87.
12. Ю. Е. Эйзнер, Сб. Синтез, структуры и свойства полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 127.
13. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1950.
14. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965.
15. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
16. P. J. Flory, W. R. Krigbaum, J. Chem. Phys., **18**, 1086, 1950.
17. T. A. Orofino, P. J. Flory, J. Chem. Phys., **26**, 1067, 1957.
18. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **3**, 748, 1961.
19. M. Fixman, J. Polymer Sci., **47**, 91, 1960.
20. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., **34**, 1360, 1961.
21. Y. Chikahisa, J. Chem. Phys., **52**, 206, 1970.
22. G. Tanaka, S. Imai, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., **52**, 2639, 1970.

EFFECT OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN POOR SOLVENTS
ON THE COIL—GLOBULE TRANSITION

Yu. E. Eizner

S u m m a r y

An equation has been deduced for the concentration dependence of the free energy of highly-diluted polymer solutions for the case of an arbitrary distribution of macromolecules according to the swelling coefficients. In the case of the Gaussian cloud model of segments an expression has been obtained for the intermolecular potential applicable both to good (coil) and poor (globule) solvents. The effective excluded chain volume has proved to be increasing not only in the case of a strong fluctuation swelling but also with a strong compression of a macromolecule. In good solvents the results of the developed three-parameter theory of volume effects differ little from those of the corresponding two-parameter theory. In poor solvents the intermolecular interaction shifts slightly the coil — globule transition towards poor solvents.
