

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1976

УДК 541.64:536.7:532.77

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

*A. M. Скворцов, T. M. Бирштейн, A. A. Сарiban*

Для модели самонепересекающейся цепи на простой кубической решетке методом Монте-Карло рассчитаны свободная энергия  $F$  и энтропия  $S$  гибких ( $a_1=0,75$ ) и более жестких ( $a_2=3,5$ ) цепей ( $a$  — персистентная длина). Показано, что в гибких цепях рассчитанная на звено свободная энергия перестает зависеть от длины цепи при задании внутримолекулярной энергии контакта —  $\epsilon_0 \approx 0,3$ , отвечающей геометрической  $\theta$ -точке. Свободная энергия звена жестких цепей слабо зависит от длины цепи и качества растворителя в области —  $\epsilon \lesssim 0,1$ . Энтропия цепей слабо убывает в области «хороших» растворителей и резко падает в осадителях, в особенности для жестких цепей. Сравнение полученных зависимостей  $F$  и  $S$  от  $\epsilon$  с аналитической теорией Мазура показывает, что в «хороших» растворителях внутримолекулярные контакты реализуются путем образования петель минимальных размеров, в то время как в осадителях существенны взаимодействия далеких по цепи звеньев.

Моделирование полимерных цепей на ЭВМ, т. е. проведение так называемых «машинных экспериментов» позволяет изучить влияние термодинамической жесткости цепи на различные равновесные характеристики цепей в «хороших» и «плохих» растворителях [1], исследовать характер перехода клубок — глобула [2], объяснить зависимость релаксационных мелкомасштабных свойств макромолекул от молекулярной массы и качества растворителя [3, 4], получить важные сведения об укладке и поведении отдельных цепей в концентрированных растворах и в блочном состоянии полимера [5] и т. д.

В данной работе мы использовали метод Монте-Карло для изучения термодинамических характеристик изолированных цепей в растворе (см. также [6, 7]). Мы рассмотрели, в частности, зависимость свободной энергии, энтропии и числа внутримолекулярных контактов цепи от молекулярной массы, гибкости цепи и качества растворителя. Макромолекула моделировалась самонепересекающейся цепью из  $N$  звеньев на простой кубической решетке. Собственный объем каждого звена — кубика, а следовательно, и толщина цепи  $d$  полагались постоянными и равными единице (постоянной решетки).

Каждое звено имело пять возможных направлений: одно — вперед (транс-изомер) и четыре — в стороны (гош-изомеры). Рассчитывались случаи.

а. Гибкая цепь. Транс-изомер и каждый из гош-изомеров равновероятны — статистический вес гош-изомера  $g=1$  ( $g=\exp\{-\Delta E_r/kT\}$ , где  $\Delta E_r$  — разность энергий гош- и транс-изомеров).

б. Жесткая цепь. Транс-состояние предпочтительнее,  $g=1/12$ .

В отсутствие объемных взаимодействий персистентная длина цепи

$$a=0,5+(4g)^{-1}, \quad (1)$$

а энергия  $E_0$ , энтропия  $S_0/k$  и свободная энергия  $F_0$  (в расчете на звено) равны

$$E_0 = -4g \ln g / (1+4g) \quad (2)$$

$$S_0/k = \ln(1+4g) - 4g \ln g / (1+4g) \quad (3)$$

$$F_0 = -\ln(1+4g) \quad (4)$$

(здесь и далее энергетические характеристики выражены в единицах  $kT$ ). Для гибкой цепи ( $g=1$ )  $a_1=0,75$ ;  $F_0=-\ln 5 \approx -1,61$ , а для жесткой ( $g=1/12$ )  $a_2=3,5$ ;  $F_0=-\ln 4/3 \approx -0,29$ . Величины  $E_0$  и  $S_0/k$  связаны с линейной структурой цепи и определяются исключительно «ближним порядком» в макромолекуле. Энергия  $E_0$  отражает среднее число *гош*-изомеров, а энтропия  $S_0/k$  характеризует набор состояний, отвечающих этому числу *гош*-изомеров (фактически, эта энтропия «смешения» *транс*- и *гош*-изомеров).

Задавая тот или иной «ближний порядок» в полимерной цепи, мы учитывали также и объемные взаимодействия в макромолекуле. Во-первых, учитывался собственный объем звеньев цепи — запрещалось попадание двух и более звеньев в один узел решетки (цепь не пересекала себя); во-вторых, учитывалась разница энергий для звеньев, контактирующих с растворителем (пустыми ячейками решетки) и контактирующих с другими звеньями цепи.

Контактом мы считали попадание в соседние ячейки решетки любой пары звеньев; при соприкосновении такой пары контакт полимер — растворитель заменялся контактом полимер — полимер. Каждому контакту мы приписывали параметр  $-\varepsilon$ , который аналогичен параметру Флори  $\chi$  и служил мерой качества растворителя в нашей модели.

Оказалось, что линейная структура цепи — число *транс*- и *гош*-изомеров — слабо зависела от параметра объемных взаимодействий  $-\varepsilon$ , и величины  $E_0$  и  $S_0$  практически не менялись с изменением качества растворителя. Поэтому мы считали их постоянными и рассматривали лишь те изменения в энергии и энтропии, которые связаны с появлением внутримолекулярных контактов.

Статистические средние характеристики цепей рассчитывали путем построения ансамбля случайных конформаций цепей не менее 4000–5000, по которому производили усреднение для каждого значения  $N$  и  $\varepsilon$ . Процедура построения аналогична [2, 6], свободную энергию цепи  $F(N)$  и любые средние равновесные характеристики  $\langle B \rangle$  рассчитывали по формулам [7]

$$F(N) = -\ln \left[ k^{-1} \cdot \sum_{j=1}^k P_j \right] + N F_0 \quad (5)$$

$$\langle B \rangle = \sum_{j=1}^k B_j P_j / \sum_{j=1}^k P_j \quad (6)$$

$$P_j = w_j \cdot \exp(-\varepsilon m_j), \quad (7)$$

где  $k$  — число построенных конформаций цепи,  $P_j$  — статистический вес  $j$ -й конформации, учитывающий энергию объемных взаимодействий  $-\varepsilon m_j$  ( $m_j$  — число контактов в  $j$ -й конформации) и вероятность  $w_j$  построения самонепересекающейся  $j$ -й конформации.

**Внутримолекулярные контакты.** Рассмотрим среднюю долю контактирующих звеньев  $\langle f \rangle$  в полимерной цепи в зависимости от качества растворителя. Очевидно, полную долю контактирующих звеньев можно предста-

вить как сумму долей звеньев  $\langle f_i \rangle$  контактирующим с одним ( $i=1$ ), двумя ( $i=2$ ) и т. д. звеньями

$$\langle f \rangle = \sum_{i=1}^N \langle f_i \rangle \quad (8)$$

Так, например, слагаемое с  $i=4$  означает, что в среднем  $N\langle f_4 \rangle$  звеньев окружены со всех четырех сторон другими звеньями цепи, и все пространство первой координационной сферы вокруг этих звеньев полностью занято (соответственно энергия таких звеньев равна  $-4\varepsilon/2$ ).

На рис. 1 представлена зависимость  $\langle f_i \rangle$  от  $-\varepsilon$  в гибкой ( $a_1=0,75$ ) и более жесткой ( $a_2=3,5$ ) цепях из 64 звеньев. Как и следовало ожидать,

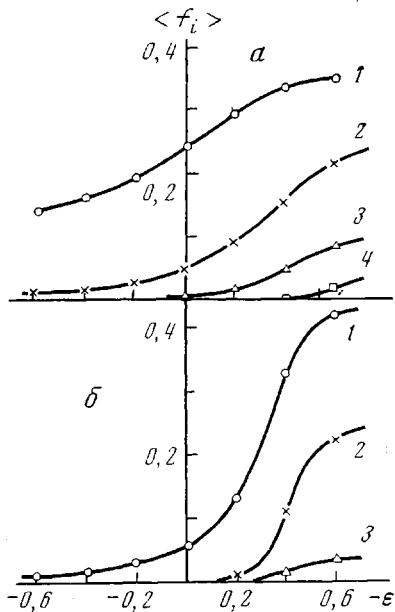


Рис. 1

Рис. 1. Средняя доля звеньев, контактирующих с  $i$  звеньями в гибкой (а) и жесткой цепях (б) из 64 звеньев. Цифры у кривых отвечают значениям  $i$

Рис. 2. Средняя доля свободных неконтактирующих звеньев в гибкой (1) и более жесткой цепях (2) из 64 звеньев

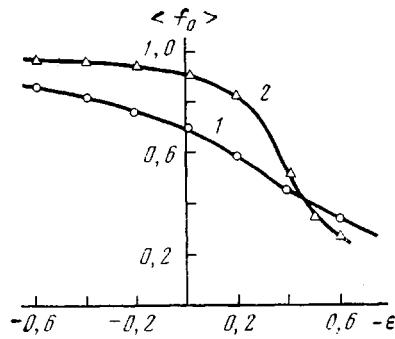


Рис. 2

в области «хороших» растворителей ( $-\varepsilon \leq 0$ ) подавляющее число контактов оказывается парным ( $i=1$ ), причем, как показано в [4], эти контакты в основном формируются из звеньев, расположенных максимально близко по цепи друг к другу. В этой области  $-\varepsilon$  — число контактов, приходящихся на звено, т. е. степень заполнения  $\rho_1$  первой координационной сферы, слабо зависит от степени полимеризации цепи и определяется лишь ее термодинамической жесткостью. Тем самым полное число внутрицепных контактов

$$\langle m \rangle = \frac{N}{2} \sum_{i=1}^4 i \langle f_i \rangle \approx \frac{N}{2} \langle f_1 \rangle \quad (9)$$

оказывается пропорциональным степени полимеризации цепи. Пропорциональность  $\langle m \rangle$  контурной длине цепи сохраняется фактически во всех «хороших» растворителях, вплоть до  $\theta$ -точки [4].

Независимость от молекулярной массы доли контактирующих звеньев  $\langle f \rangle$ , т. е. степени заполнения первой координационной сферы вокруг каждого-либо звена другими звеньями цепи  $\rho_1 = \langle m \rangle / 2N$ , объясняет поведение мелкомасштабных времен релаксации в полимерах в «хороших» растворителях [3, 4]. Эта же величина  $\rho_1$ , представляющая собой «локальную плотность» звеньев, по-видимому, влияет и на такую термодинамическую характеристику макромолекулы, как ее парциальный удельный объем  $\bar{v}$ .

В связи с этим отметим, что молекулярно-массовая зависимость  $\bar{v}$ , обнаруженная в работе [8], не может быть объяснена зависимостью средней плотности звеньев в полимерном клубке от молекулярной массы, поскольку величина  $\bar{v}$  зависит не от средней, а от локальной плотности  $\rho_{\text{л}}$ .

Сравнение рис. 1, *a* и *б* показывает, что доля контактирующих звеньев в жестких цепях в хороших растворителях гораздо меньше, чем в гибких. Именно этим и объясняется сравнительно слабое изменение их свойств при вариации растворителей (см. также [1, 4]).

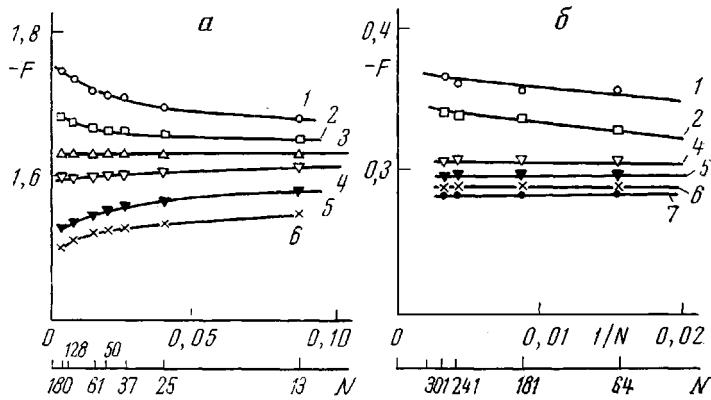


Рис. 3. Зависимость свободной энергии, приходящейся на звено цепи, в случае гибких (*a*) и жестких цепей (*б*) от обратной степени полимеризации.  $-\epsilon = 0.5$  (1), 0.4 (2), 0.3 (3), 0.2 (4), 0 (5),  $-0.2$  (6) и  $-0.4$  (7)

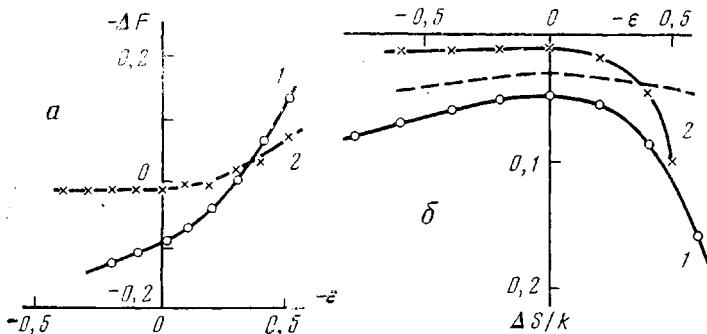


Рис. 4. Зависимость от качества растворителя свободной энергии (*a*) и энтропии (*б*) звена цепи в гибких (1) и более жестких цепях (2). Отсчет ведется от значений свободных энергий и энтропий гауссовых цепей

На рис. 2 приведена зависимость от качества растворителя доли звеньев, не участвующих во внутрицепенных контактах

$$\langle f_0 \rangle = 1 - \sum_{i=1}^4 \langle f_i \rangle \quad (10)$$

для гибких и жестких цепей. Как видно, с «улучшением» качества растворителя эта доля возрастает, причем в жестких цепях она почти равна единице и меняется с  $-\epsilon$  гораздо слабее, чем в гибких цепях. Напротив, в области осадителей доля несвязанных звеньев цепи падает с ростом тем более резко, чем жестче цепь.

**Термодинамическая  $\theta$ -точка.** В невзаимодействующих системах свободная энергия аддитивно складывается из свободных энергий отдельных элементов. Так, для гауссовой цепи  $F(N) = NF_0$ . В случае взаимодействующей системы, например макромолекулы с объемными взаимодействиями при

конечных размерах системы, свободная энергия цепи, вообще говоря, может более сложным образом зависеть от числа  $N$  и величина  $F=F(N)/N$ , экстраполированная к  $N \rightarrow \infty$ , будет отличаться при этом от свободной энергии звена гауссовой цепи  $F_0$ . Можно, однако, подобрать такую энергию объемных взаимодействий  $-\varepsilon_0$ , при которой  $F(N) \sim N$  и  $F$  равно или весьма близко к  $F_0$  и не зависит от длины цепи. Это значение энергии  $-\varepsilon = -\varepsilon_0$  мы будем определять как термодинамическую  $\theta$ -точку.

На рис. 3 представлена рассчитанная на звено свободная энергия цепи  $F=F(N)/N$  в зависимости от числа звеньев при различных  $-\varepsilon$ . Для гибких цепей (рис. 3, а) величина свободной энергии звена монотонно меняется по мере увеличения  $N$  во всей области  $-\varepsilon$  за исключением  $-\varepsilon \approx 0,3$ , где зависимость  $F$  от размеров системы исчезает и величина  $F$  близка к  $F_0 \approx -1,61$ . Следовательно, гибкие цепи термодинамически можно рассматривать как невзаимодействующие при  $-\varepsilon = -\varepsilon_0 \approx 0,3$ . Интересно, что этой же области  $-\varepsilon$  отвечает и геометрическая  $\theta$ -точка [6, 9], т. е. выполняется пропорциональность среднего квадрата размеров  $\langle h^2 \rangle$  и радиуса инерции  $\langle R^2 \rangle$  числу звеньев  $N$ . Таким образом, геометрические и термодинамические критерии  $\theta$ -точки практически совпадают.

Для более жестких цепей с  $a_2=3,5$  геометрической  $\theta$ -точке отвечает  $-\varepsilon_0 \approx 0,1$  (зависимость  $\varepsilon_0$  от жесткости цепи изучена в [9]). Как видно из рис. 3, б, рассчитанная на звено свободная энергия жесткой цепи в области сил отталкивания  $-\varepsilon \leq 0,1$  (в «хороших» растворителях) фактически перестает зависеть от длины цепи. При этом различие между свободными энергиями жестких цепей, находящихся в «хороших», но разных по качеству растворителях (разные  $-\varepsilon$ ) сравнительно мало. Следовательно, в широкой области растворителей ( $-\varepsilon < -\varepsilon_0 \approx 0,1$ ) полужесткие цепи в термодинамическом отношении ведут себя, как если бы они были в условиях, близких к идеальным. Наличие асимптотики по  $N$  у величины  $F=F(N)/N$  (в хороших растворителях  $F$  довольно слабо зависит от  $N$ , особенно в жестких цепях (рис. 3)) фактически следует из независимости (точнее слабой зависимости)  $\rho_\pi$  от молекулярной массы. Действительно, в первую координационную сферу вокруг какого-либо звена цепи попадают в основном соседние по цепи звенья [4]. Вследствие этого энергия и энтропия звена в основном определяются сравнительно небольшим количеством близлежащих по цепи звеньев. В отличие от этого геометрические характеристики цепи  $\langle h^2 \rangle/N$  и  $\langle R^2 \rangle/N$  в «хороших» растворителях не стремятся к конечной величине — они растут примерно, как  $N^{0,2}$  [6, 7].

**Зависимость свободной энергии и энтропии цепи от качества растворителя.** Рассмотрим зависимость от качества растворителя (величины  $-\varepsilon$ ), свободной энергии цепи  $F$  и энтропии  $S/k$ , отсчитанных от значения  $F_0$  и  $S_0$  для цепей без объемных взаимодействий. На рис. 4, а представлено изменение свободной энергии  $\Delta F = F - F_0$  от  $-\varepsilon$  для длинных гибких ( $a_1=0,75$ ;  $N=128$ ) и жестких ( $a_2=3,5$ ;  $N=301$ ) цепей. Видно, что свободная энергия гибкой цепи меняется во всей области  $-\varepsilon$ ; при этом в области осадителей ( $-\varepsilon > -\varepsilon_0 \approx 0,3$ ) изменение  $\Delta F$  с  $-\varepsilon$  становится более резким. Для жестких цепей изменение  $\Delta F$  практически происходит лишь при  $-\varepsilon > -\varepsilon_0 \approx 0,1$  и пределы этого изменения в рассчитанной области  $-\varepsilon$  меньше, чем в гибких цепях.

Аналогичным образом полученная зависимость  $\Delta S/k = (S - S_0)/k$  от качества растворителя ( $-\varepsilon$ ) изображена на рис. 4, б для цепей с  $a_1=0,75$  и  $a_2=3,5$ . Небольшое уменьшение  $\Delta S/k$  в области сил отталкивания ( $-\varepsilon < 0$ ) обусловлено уменьшением числа разрешенных конформаций цепи из-за выгодности контактов — эффективного утолщения звеньев. Видно, однако, что даже задание большого отталкивания между сблизившимися звеньями, т. е. увеличение толщины цепи фактически вдвое, сравнительно мало меняет энтропию цепи.

Гораздо более резкое падение энтропии наблюдается в области «плохих» и  $\theta$ -растворителей (при  $-\varepsilon > -\varepsilon_0$ ), т. е. при задании сил внутримоле-

кулярного притяжения. Большой выигрыш энергии в сжатых, коллапсированных состояниях цепи позволяет компенсировать это значительное уменьшение энтропии. Интересно, что если в области «хороших» растворителей энтропия более жестких цепей менялась с  $-\varepsilon$  слабее, чем в гибких, то в области осадителей ситуация обратная. Для жестких цепей характерна и более резкая зависимость от  $-\varepsilon$  числа внутримолекулярных контактов. В работах [1, 2] показано, что при наличии сил притяжения жесткие цепи складываются на себя более резко, и в случае задания достаточной жесткости переход таких цепей в компактное, высокоэнергетическое состояние осуществляется скачком, т. е. путем фазового перехода «все или ничего» [2].

На рис. 5 представлена зависимость  $\Delta F$  гибкой цепи ( $a_1=0,75$ ;  $N=128$ ) от статистического веса внутримолекулярных контактов  $q=\exp(-\varepsilon)$ ; пунктир на рис. 5 — теоретическая зависимость, полученная в работе [10] в приближении «коротких петель» (изменение энтропии гибкой цепи при вариации  $-\varepsilon$  согласно [10] показано также пунктиром на рис. 4, б). В [10] учитывались лишь те объемные взаимодействия, которые происходят от столкновения ближайших по цепи звеньев, способных образовать контакт, т. е. только парные контакты между звеньями  $j$  и  $j+3$ .

В отличие от теоретических предсказаний [10], согласно которым свободная энергия цепи с ближайшими по цепи взаимодействиями должна быть линейной функцией  $q$  во всем интервале  $-\varepsilon$ , результаты машинного расчета свидетельствуют о существовании двух областей зависимости  $\Delta F$  от  $q$ . Слева от  $\theta$ -точки при  $-\varepsilon < -\varepsilon_0 \approx 0,3$  — зависимость  $\Delta F$  от  $q$  линейна и близка к теоретической. Справа — при  $-\varepsilon > -\varepsilon_0$ , т. е. при наличии значительных внутримолекулярных сил притяжения, отклонения от теории становятся весьма существенны, хотя и в этой области данные ложатся на прямую с большим наклоном. Сравнение теории с результатами «машинного эксперимента» позволяет сделать вывод, что в «хороших» растворителях внутримолекулярные контакты в гибких цепях осуществляются преимущественно путем образования петель с минимально возможной длиной. В этой области основной вклад вносят парные контакты между близкими по цепи звеньями. Напротив, в «плохих» растворителях за  $\theta$ -точкой существенными становятся взаимодействия между более далекими звеньями, и вклад начинают вносить тройные и четверные внутримолекулярные контакты.

Авторы благодарят Т. М. Некрасову за обсуждение вопросов, связанных с парциальным удельным объемом полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A17, 1700, 1975.
2. А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Мол. биол., 5, 204, 1971.
3. Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A18, 1995, 1976.
4. А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 2002, 1976.
5. А. А. Сарiban, Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, Докл. АН СССР, 229, 1404, 1976.
6. J. Mazur, F. I. McGrackin, J. Chem. Phys., 49, 648, 1968.
7. F. L. McCrackin, J. Mazur, C. M. Gutman, Macromolecules, 6, 859, 1973.
8. J. Francois, F. Candan, H. Benoist, Polymer, 15, 619, 1974.
9. Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A17, 1962, 1975.
10. J. Mazur, J. Chem. Phys., 40, 1001, 1963.

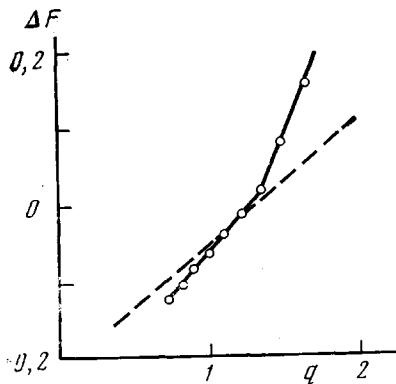


Рис. 5. Зависимость свободной энергии звена гибкой цепи от статистического веса внутримолекулярного контакта; пунктир — теория в приближении коротких петель [10]