

УДК 541.64:532.77:539.199

**О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА
НАБУХАНИЯ СЛАБО НЕГАУССОВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ**

И. Я. Ерухимович, В. И. Иржак, В. Г. Ростиашвили

На основании диаграммной техники для рассмотрения равновесных полимерных систем методами статистической механики исследуется вопрос о концентрационной зависимости коэффициента набухания макромолекул. Взаимодействие многих цепей является существенным, однако при этом коэффициент набухания предполагается мало отличным от единицы. Вычисляется разложение коэффициента набухания по первым степеням двух вводимых параметров взаимодействия. Появление второго параметра в разложении, сохраняющегося даже при наличии одной цепи в системе, существенно отличает приводимый расчет от прежних однопараметрических теорий. Это приводит также к гораздо более сильным, чем это было принято прежде, ограничениям на длину и жесткость цепей. Расчет проводится во всей области концентраций, включая область плотной упаковки сегментов макромолекул.

Одной из интересных задач теории растворов цепных макромолекул является исследование размеров макромолекулярных клубков в хороших растворителях в зависимости от концентраций полимера.

Впервые этот вопрос рассматривался Кригбаумом [1] на основе модельных представлений Флори – Хаггинса. Несомненно, что говорить о справедливости результатов [1] можно только при больших концентрациях полимера, как и отмечалось Эйзнером [2], где был проведен расчет в рамках модели «сглаженной плотности», подкрепленный строгой статистической теорией в области малых концентраций. Сходные расчеты в области малых концентраций предпринял Ямакава [3] в рамках статистической теории растворов Мак-Миллана – Майера. Этими авторами учитывалась лишь первая поправка по межцепному взаимодействию, что справедливо только тогда, когда вклад взаимодействия многих цепей мал, т. е. при малых концентрациях полимера.

Первым из авторов была развита диаграммная техника, позволяющая рассмотреть полимерные системы, в которых вклад взаимодействия многих цепей является существенным, но еще оставляет коэффициент набухания α мало отличным от единицы. С помощью этой техники в настоящей работе вычисляется разложение α по первым степеням двух вводимых ниже параметров взаимодействия. Расчет проводится во всей области концентраций, включая область плотной упаковки сегментов макромолекул.

Для дальнейших вычислений удобно сразу ввести Фурье-образ $G_{k,N}$ функции $G_N(R)$ распределения расстояния между концами макромолекулы, имеющей N статистических сегментов в виде [4]

$$G_{k,N} = \int \exp(i k R) G_N(R) dR \quad (1)$$

Тогда выражение для среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы, состоящей из N сегментов, можно записать в виде

$$\langle R_N^2 \rangle = -\frac{(\nabla_k^2 G_{k,N})_{k=0}}{G_{0,N}} = \frac{(\nabla_k^2 G_{k,N}^{-1})_{k=0}}{G_{0,N}^{-1}}, \quad (2)$$

где ∇_k — оператор дифференцирования по k , а последнее равенство получено с учетом того, что $(\nabla_k G_{k,N})_{k=0}=0$.

Для вычисления $G_{k,N}$ удобно ввести производящую функцию

$$G_{k,\xi} = \sum_{N=1}^{\infty} G_{k,N} \xi^N \quad (3)$$

Вычисление $G_{k,\xi}$ приведено в Приложении. Из выражения (3) для $G_{k,N}$ следует [5]

$$G_{k,N} = \frac{1}{2\pi i} \oint G_{k,\xi} \frac{d\xi}{\xi^{N+1}} \quad (4)$$

Тогда выражение (2) перепишется в виде

$$\langle R_N^2 \rangle = \frac{\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\xi}{\xi^{N+1}} (\nabla_k^2 G_{k,\xi})_{k=0}}{\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d\xi}{\xi^{N+1}} G_{0,\xi}} = \frac{\oint \frac{d\xi}{\xi^{N+1}} (\nabla_k^2 G_{k,\xi}^{-1}) G_{0,\xi}^{-1}}{\oint \frac{d\xi}{\xi^{N+1}} G_{0,\xi}} \quad (5)$$

Если бы рассматриваемая система представляла собой одну полимерную цепь в низкомолекулярном растворителе, то наша задача сводилась бы к хорошо известной задаче влияния исключенного объема на коэффициент набухания цепи. В этой задаче взаимодействия сегментов описываются функцией Майера $f(\rho) = \exp\left(-\frac{U(\rho)}{kT}\right) - 1$ где $U(\rho)$ — потенциал

взаимодействия пар сегментов, зависящий не только от природы самой цепи, но и от растворителя [6, 7]. При наличии в системе конечной плотности полимерных цепей, взаимодействие между сегментами выделенной цепи осуществляется, кроме того, и через посредство других цепей системы. Такого рода взаимодействия бывают двух типов. Во-первых, это взаимодействия в газе звеньев той же плотности, что и рассматриваемая система, которые описываются парной корреляционной функцией плотности $v(r)$ [8]. Ее преобразование Фурье запишем в виде

$$\rho v_q = \rho \int \exp(iqr) v(r) dr = \int \exp(iqr) [\overline{\rho(0)\rho(r)} - \bar{\rho}^2] dr, \quad (6)$$

где ρ — среднечисленная плотность газа звеньев в системе. Во-вторых, в системе цепей существует и специфически полимерный тип взаимодействия, обусловленный фактором связанныности мономеров в цепь («линейной памятью» в терминологии Лифшица [9]) и вытекающими из него дальними корреляциями плотности в отдельной цепи. Полное эффективное взаимодействие звеньев некоторой выделенной цепи с учетом наличия других цепей в системе можно описать эффективной функцией Майера \tilde{f}_q , которая слагается из $v(r)/\rho$ и функции Φ_q , отражающей связанныность мономеров в цепь. v_q/ρ отвечает «короткодействующей» части функции \tilde{f}_q с масштабом порядка радиуса исключенного объема. Φ_q же отвечает «дальнодействующей» (полимерной) части \tilde{f}_q с масштабом порядка длины цепи при малых концентрациях и порядка длины сегмента в области предельно больших концентраций. Именно за счет Φ_q происходят те характерные изменения набухания клубков с концентрацией, о которых будет сказано.

далее. Функция \tilde{f}_q вычислена в предположении, что система является однородной, а поведение цепей лишь слабо отличается от гауссова, т. е. при выполнении

$$\frac{|v_0|}{\rho l^3} P_n \ll 1, \quad (7)$$

где l — длина эффективного сегмента, а P_n — среднечисленная длина цепи в системе. v_0 и, следовательно, \tilde{f}_q зависят в общем случае от ММР и наиболее просто вычисляются для равновесных полимерных систем (РПС), ММР которых описывается распределением Флори. В этом случае

$$\varphi_q = \frac{2 \frac{v_q}{\rho}}{\frac{P_n}{P_n - 1} g_q^{-1} - (1 + 2v_q)} \quad (8)$$

Здесь g_q — Фурье-образ функции корреляций пар соседних элементов цепи $g(r)$, где r — расстояние между этими сегментами. Все дальнейшие результаты мы получаем, используя выражение (8) *. Накладывая ограничения на длину и жесткость рассматриваемой цепи (см. Приложение), можно, упростив выражение (5), провести в нем асимптотические разложения интегралов числителя и знаменателя при $N \gg 1$ и получить выражение для коэффициента набухания

$$\alpha^2 = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{\langle R_N^2 \rangle_0} = 1 + \frac{2}{3\sqrt{\pi}} (A\beta) N^{1/2} - \frac{8-\pi}{2\pi} (A\beta)^3 N - \frac{2}{15\sqrt{\pi}} A^2 \beta N^{1/2}, \quad (9)$$

где

$$A\beta = \frac{\tilde{f}_0}{(2\pi)^3 \sqrt{1-\xi}} \int_1^\xi \int \frac{d\mathbf{q} dx}{(g_q^{-1}-x)^2}; \quad A = \int \frac{\tilde{f}_q}{g_q^{-1}-1} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \quad (10)$$

Мы видим, что в третьем члене разложения (9) помимо параметра $z = A\beta N^{1/2}$ появляется второй параметр $y = AN$, поэтому для справедливости выражения (9) необходимо, чтобы

$$z = A\beta N^{1/2} \quad (11)$$

$$y = AN \quad (11a)$$

Прежде чем обсудить физический смысл параметров z и y , рассмотрим те характерные области концентраций, среднечисленных длин цепей и их жесткостей, в которых можно вычислить значения параметров A и $A\beta$.

1. Пусть концентрация полимера настолько мала и цепи столь коротки, что взаимодействие с другими цепями вносит лишь малую поправку в поведение выделенной цепи по сравнению с ее самодействием. Можно показать, что это соответствует выполнению условия

$$|v_0| P_n \ll 1 \quad (12)$$

Для \tilde{f}_q , учитывая выражение (8), имеем

$$\tilde{f}_q = \frac{v_0/\rho}{1 - 2v_0 P_n} \simeq v_0/\rho (1 + 2v_0 P_n) \quad (13)$$

Мы считаем $v(r)$ «короткодействующей», поэтому при вычислении интегралов в выражении (10) достаточно ограничиться нулевой Фурье-компонентой $v_0 = \int v(r) dr$. Поскольку $v_0 = kT(\partial\rho/\partial P)_T - 1$ [8], то, учитывая

* Качественно картина та же для всех ММР с тем же P_n .

вириальное разложение для давления P , при малых ρ получим $v_0 = -2v_0\rho(1-\theta/T)$, где θ – температура обращения в нуль второго вириального коэффициента, v_0 – исключенный объем сегмента. В силу того, что существует лишь масштаб модельной функции g_k , а не точный ее профиль, примем для упрощения вычисления (10) $g_k = ch^{-1}kl$ (в работе [7] было $g_k = \sin kl/kl$), и учитывая приведенное выше выражение для v_0 , получим из выражений (13) и (10) разложение параметров по степеням

$$A\beta = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left(\frac{v_0}{l^3} \right) \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) - \frac{8\sqrt{2}}{\pi} \frac{v_0}{l^3} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) P_n \rho$$

$$A = -\frac{16}{3} \pi^3 \frac{v_0}{l^3} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) + 32 \sqrt{2} \pi^2 \frac{v_0^2}{l^3} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) P_n \rho \quad (14)$$

Подставляя выражение (14) в (9), получим с точностью до первой степени ρ

$$\alpha^2 = 1 + \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^{3/2}} \frac{v_0}{l^3} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) N^{1/2} - \frac{8-\pi}{\pi^3} \left(\frac{v_0}{l^3} \right)^2 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right)^2 N +$$

$$+ \frac{32}{45} \pi^{3/2} \left(\frac{v_0}{l^3} \right)^2 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right)^2 N^{3/2} - \left\{ \frac{8\sqrt{2}}{3\pi^{3/2}} \frac{v_0^2}{l^3} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right)^2 P_n N^{1/2} - \right.$$

$$- 8 \frac{8-\pi}{\pi^3} \frac{v_0^3}{l^6} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right)^3 P_n N + \frac{128\sqrt{2}}{45} \pi^{3/2} \frac{v_0^3}{l^6} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right)^3 P_n N^{3/2} -$$

$$\left. - \frac{128}{15\pi^{3/2}} \frac{v_0^3}{l^6} \left(1 - \frac{\theta}{T} \right)^3 P_n N^{1/2} \right\} \rho. \quad (15)$$

При $T-\theta \ll \theta$ следует заменить $2v_0(1-\theta/T)$ на $2v_0(1-\theta/T)+3v_0^2\rho$. Из выражения (15) видно, что присутствие второго параметра $y=AN$ сохраняется и для одной цепи в растворе, т. е. при $\rho=0$. В этом случае физический смысл параметров $z=v_0N^{1/2}/l^3$ и $y=v_0N/l^3$ (числовые множители опущены) становится особенно ясным. Действительно вероятность столкновения произвольной пары звеньев где-либо в объеме макромолекулы $l^3 N^{1/2}$ есть $\frac{l^3 N^{1/2}}{v_0} \left(\frac{v_0 N}{l^3 N^{1/2}} \right)^2 = \frac{v_0}{l^3} N^{1/2}$, что и является параметром z . Параметр же y есть

не что иное, как вероятность столкновения любой пары соседних по цепи звеньев, т. е. учитывается связанность звеньев в цепь. Естественно предположить, что такие столкновения влияют в основном только на среднюю длину сегмента $l = \int r g(r) dr / \int g(r) dr$. Тот факт, что в разложении при $z \ll 1$,

$y \ll 1$ главным членом оказывается z , свидетельствует о том, что набухание клубка определяется именно далекими по цепи «газовыми» столкновениями, что интуитивно ясно. Однако наличие члена $zy \gg z^2$ указывает на необходимость более тщательного учета связанности цепи. Заметим, что при нашем расчете член с z^2 имеет отрицательный знак, как и у Фиксмана, и не подтверждает расчеты Алхимова [7].

2. В другом предельном случае вклад многоцентного взаимодействия является определяющим. В этой области выполняется условие

$$|v_0| P_n \gg 1 \quad (16)$$

Условие (16) показывает ограничение на нижний предел концентраций, т. е. область (16) является областью умеренных и предельно больших концентраций сегментов. Следует заметить, что, требуя одновременного выпол-

нения условий (7) и (16), мы накладываем довольно сильные ограничения на длину и жесткость цепей

$$\rho l^3 \gg |v_0| P_n \gg 1 \quad (17)$$

В этом случае главный член разложения \tilde{f}_0 по степеням $1/v_0 P_n$ есть

$$\tilde{f}_0 \approx -\frac{1}{2\rho P_n} \quad (18)$$

Тогда во всей области концентраций (18) для $A\beta$ имеем

$$A\beta = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi^{3/2}\rho P_n} \quad (19)$$

Отсюда для коэффициента набухания α в области (18) получаем

$$\alpha^2 = 1 + \frac{1}{3\sqrt{2}\pi^{3/2}\rho P_n} N^{1/2} - \frac{8-\pi}{16\pi^2 l^6 \rho^2 P_n^2} N - \frac{\sqrt{2}}{30\pi^{3/2} l^3 \rho P_n} A N^{1/2}, \quad (20)$$

где A для $|v_0| \ll 1$ есть

$$A = \left(\frac{8}{3} \pi^3 v_0 + 8\pi^2 v_0^{3/2} - \frac{16}{3} \pi v_0^2 \right) \frac{1}{\rho l^3} \quad (21)$$

и для умеренных плотностей $v_0/l^3 \ll v_0 \rho \ll 1$ (первое неравенство следует из условия (17)) принимает вид

$$A = -\frac{8}{3} \pi^3 \left(\frac{v_0}{l^3} \right) \frac{\theta}{T} \left(1 - \frac{T}{T_F} \right), \quad (22)$$

где T_F — температура Флори, при которой обращается в нуль эффективное взаимодействие в нашем приближении (T_F совпадает с θ лишь с точностью $v_0 \rho$).

Для области предельно большой концентрации сегментов $v_0 \approx -1$ [8] и для A имеем

$$A = -\frac{4}{3} \pi^3 \frac{1}{\rho l^3} \quad (23)$$

Результаты приведенных выше расчетов приведены на рис. 1. Кривые a и b представляют поведение коэффициента набухания α в области $T > \theta$ (хороший растворитель) при $1/3(1-\theta/T) > P_n^{-1}$ и при $1/3(1-\theta/T) = P_n^{-1}$ соответственно, подтверждая уменьшение набухания клубка с ростом концентрации полимера вплоть до предельных концентраций. Зависимость $\alpha(\rho)$ выражения (20) подтверждает расчет Фиксмана [10]. Кривые c и d отвечают области $T < \theta$ (плохой растворитель) соответственно при $1/3|1-\theta/T| > P_n^{-1}$ и при $1/3|1-\theta/T| < P_n^{-1}$.

Кривая e имеет два экстремума при $(v_0 \rho)_{1,2} = \pm 1/3|1-\theta/T| \pm 1/2 P_n^{-1}$, а кривая d имеет один максимум при $v_0 \rho = -1/3|1-\theta/T| + 1/2 P_n^{-1}$, причем состояние невозмущенных клубков ($\alpha=1$) достигается в $v_0 \rho = \pm 1/3|1-\theta/T|$. При $T=\theta$ поведение α демонстрируется кривой c с максимумом в $v_0 \rho = 1/2 P_n^{-1}$. Важно подчеркнуть, что характер поведения α в области предельных концентраций не зависит от качества исходного растворителя (см. выражение (20) и рис. 1).

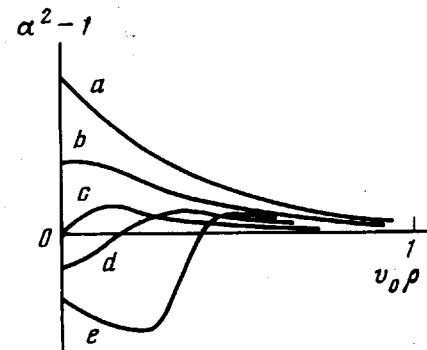


Рис. 1. Зависимость коэффициента набухания от концентрации сегментов в растворе при разных температурах: $a - 1/3(1-\theta/T) > P_n^{-1}$, $b - 1/3(1-\theta/T) = P_n^{-1}$, $c - T=\theta$, $d - 1/3|1-\theta/T| < P_n^{-1}$, $e - 1/3|1-\theta/T| > P_n^{-1}$

В заключение отметим, что наличие параметров z и y в теории набухания цепей намечает путь к уточнению существующих однопараметрических теорий, восходящих к работе Флори [11].

ПРИЛОЖЕНИЕ

Выражение для $G_{k,\xi}$ можно получить, суммируя геометрическую прогрессию, наглядное диаграммное представление для которой изображено на рис. 2

$$G_{k,\xi} = \frac{\xi + \xi^2 \Sigma_{k,\xi}}{1 - g_k(\xi + \xi^2 \Sigma_{k,\xi})} \quad (1')$$

Штрихованный блок на рис. 2 условно обозначает сумму всех неприводимых диаграмм $\Sigma_{k,\xi}$, т. е. таких диаграмм, которые нельзя разбить на две несвязные части, разрывая сплошную линию — линию цепей лишь в одном месте. Для $\Sigma_{k,\xi}$

$$\begin{aligned} G_{k,\xi} &= g_k^{-1} \left\{ \left[\text{---o---} + \text{---o---} \overset{\Sigma_{k,\xi}}{\circ} \right] + \left[\text{---o---} + \text{---o---} \overset{\Sigma_{k,\xi}}{\circ} \right] \left[\text{---o---} + \text{---o---} \overset{\Sigma_{k,\xi}}{\circ} \right] + \dots \right\} \\ &= g_k^{-1} \frac{\text{---o---} + \text{---o---} \overset{\Sigma_{k,\xi}}{\circ}}{1 - \left[\text{---o---} + \text{---o---} \overset{\Sigma_{k,\xi}}{\circ} \right]} = \frac{\xi + \xi^2 \Sigma_{k,\xi}}{1 - g_k(\xi + \xi^2 \Sigma_{k,\xi})} \end{aligned}$$

Рис. 2. Диаграммное представление геометрической прогрессии для $G_{k,\xi}$

$$\Sigma_{k,\xi} = \text{---o---} + \text{---o---} \overset{\circ}{\circ} + \text{---o---} \overset{\circ}{\circ} + \dots = \Sigma_{k,\xi}^{(1)} + \Sigma_{k,\xi}^{(2)} + \Sigma_{k,\xi}^{(3)} + \dots$$

Рис. 3. Несколько первых неприводимых диаграмм, дающих вклад в $\Sigma_{k,\xi}$

имеет место диаграммное разложение, изображенное на рис. 3. Вклад диаграмм вычисляется по следующим правилам:

- 1) каждой сплошной линии сопоставить «импульс» k , а каждой штрихпунктирной линии «импульс» q ;
- 2) каждому отрезку сплошной линии между двумя узлами (точки пересечения штрихпунктира и сплошной линии) приписать выражение $G_{k,\xi}^{(0)} = g_k(1 - \xi g_k)^{-1}$;

3) каждой штрихпунктирной линии приписать Фурье-образ эффективной функции Майера $f_q = \int f(\rho) \exp(iqr) d\rho$;

4) Дополнительно приписать ξ всем узлам;

5) провести интегрирование полученного выражения по q с учетом закона сохранения «импульса» в каждом узле (т. е. сумма входящих в узел «импульсов» равна сумме выходящих).

С помощью приведенных выше правил вычисления диаграмм можно показать, что при выполнении условия

$$\frac{|v_0|}{\rho l^3} N^{1/2} \ll 1, \quad (2')$$

где N длина рассматриваемой цепи, в выражении на рис. 3 можно оставить только $\Sigma_{0,\xi}^{(1)}$. Тогда выражение (5) принимает вид

$$\langle R_N^2 \rangle = \frac{\oint G_{0,\xi}^2 \frac{d\xi}{\xi^{N+1}}}{\oint G_{0,\xi} \frac{d\xi}{\xi^{N+1}}} \quad (3')$$

Вычисление дает

$$\Sigma_{0,\xi}^{(1)} = \int G_{0,\xi}^{(0)} \tilde{f}_q \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} = A(1 + \beta \sqrt{1-\xi}), \quad (4')$$

где выражения для A и $A\beta$ даются в выражении (10). Асимптотическое разложение интегралов числителя и знаменателя (3') при $N \gg 1$ приводит нас к выражению (9).

Научно-исследовательский институт

по биологическим испытаниям

химических соединений

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

15 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 26, 243, 1957.
2. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
3. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 34, 1360, 1961; 43, 1334, 1965.
4. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
5. М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат, Методы теории функций комплексного переменного, «Наука», 1973.
6. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
7. В. И. Алхимов, Высокомолек. соед., 410, 133, 1968.
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Либшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964.
9. И. М. Либшиц, Ж. эксп. и теорет. физики, 55, 2408, 1968.
10. M. Fixman, J. M. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3524, 1964.
11. P. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303, 1949.