

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 1

УДК 541.64 : 532.77

ИЗУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ «МАШИННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА». КОНФОРМАЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ

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

Методом Монте-Карло рассмотрены равновесные характеристики концентрированных растворов модельных решеточных гибких цепей. Учитывается собственный объем звеньев и взаимодействие любых сблизившихся звеньев. Для учета концентрационных эффектов все пространство разбивается на кубы с ребром $l=5-21$, в которых с периодическими граничными условиями строится n цепей из $N=16-121$ звеньев каждая. Интервал исследуемых концентраций $c=nN/l^3$ меняется от нуля до $c \approx 0.7$. Показано, что при наличии сил отталкивания между звеньями (хороший растворитель) средний квадрат радиуса инерции и число внутримолекулярных контактов в каждой из цепей стремятся по мере роста концентрации к соответствующим значениям для изолированной цепи в θ -растворителе. Аналогичный эффект наблюдается и при задании сил притяжения между звеньями (осадитель). Область концентраций $c \geq c_k$, в которой внутримолекулярные характеристики цепей практически перестают меняться, отвечает перекрыванию макромолекулярных клубков, величина $c_k \sim [\eta]_e^{-1}$, где $[\eta]_e$ — характеристическая вязкость разбавленного θ -раствора. При энергии межзвенного взаимодействия, отвечающей θ -точке, концентрационная зависимость геометрических и термодинамических характеристик отдельных макромолекул отсутствует.

Структура полимеров и детали их взаимодействия в умеренно и высококонцентрированных растворах изучены гораздо слабее, чем структура изолированных цепей в предельно разбавленных растворах. К настоящему времени установлены, однако, два важных факта: 1) концентрационные зависимости характеристик полимерных систем — вязкости, динамического двойного лучепреломления, диэлектрической релаксации и др. — резко меняются в области весовых концентраций полимера $c_v \sim [\eta]^{-1}$ [1, 2] ($[\eta]$ — характеристическая вязкость пропорциональная объему изолированной макромолекулы); 2) как следует из экспериментальных данных по рассеянию рентгеновых лучей на меченых иодированных макромолекулах [3], с ростом концентрации полимера в хорошем растворителе размеры цепей (средний квадрат радиуса инерции $\langle R^2 \rangle$) падают, приближаясь при концентрациях $c_v \sim [\eta]^{-1}$ к $\langle R_e^2 \rangle$ для изолированной цепи в θ -растворителе.

В настоящей работе мы рассмотрим равновесные характеристики модельных решеточных полимерных цепей при различных концентрациях и в различных по качеству растворителях, используя метод «машинного эксперимента» — метод Монте-Карло. Ранее этот метод применялся в основном при исследовании свойств изолированных цепей [4—7], в последнее время, однако, его начали использовать и для изучения концентрационных зависимостей характеристик макромолекул [8—10].

Рассматривалась модель гибкой цепи с равной вероятностью *транс*- и *гош*-изомеров на простой кубической решетке. Каждое из N звеньев цепи содержало непроницаемое ядро объемом в одну ячейку решетки и взаимодействовало с энергией e с любым другим звеном своей или чужой цепи, оказавшимся в одной из четырех соседних ячеек. Положительное $-e$ характеризовало выгодность контакта

полимер – полимер сравнительно с контактами полимер – растворитель (растворитель моделировался пустыми ячейками решетки), отрицательное $-\varepsilon$ отвечало силам отталкивания между случайно сближившимися звеньями. Величина ε имеет смысл свободной энергии контакта полимер – полимер (сравнительно с контактом полимер – растворитель) и аналогична параметру χ в теории растворов Флори.

Для учета концентрационных эффектов использовали периодические граничные условия, а именно: все пространство разбивали на кубы с ребром l , которые одинаковым образом заполняли полимерными цепями. На рис. 1 изображено одно из возможных состояний, учитываемое в данном методе. Как видно из рисунка, участок цепи I, вышедший из данного куба, продолжался в соседнем кубе до достижения заданного N и одновременно вводился в данный куб с противоположной стороны – цепь II – и считалась «чужой цепью». После построения одной цепи из N звеньев внутри данного куба (а одновременно и во всех остальных кубах) начиналось построение другой цепи и т. д., пока не достигалась определенная степень с заполнения пространства полимерными звеньями. Конформацию каждой цепи, выбор начала и ориентацию цепей осуществляли с помощью датчика случайных чисел; число различных способов заполнения составляло $(1-1,5) \cdot 10^8$.

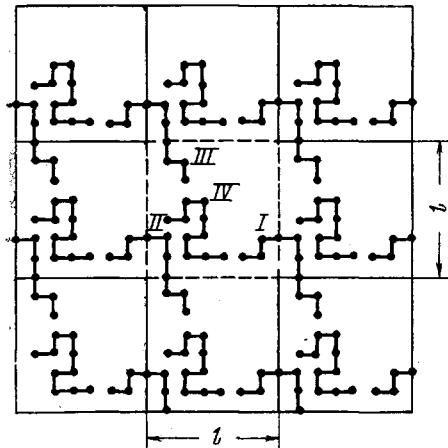


Рис. 1. Возможное расположение цепей из 10 звеньев в кубе с ребром $l=7$ с периодическими граничными условиями. I, II, III – цепи, пересекающие границы куба, IV – цепь полностью находящаяся внутри куба

цепи в конечном счете оказывались равновероятными. Таким образом, даже при наличии единственной возможности продолжения цепи звено обязательно пристраивалось, и обрыв цепи происходил лишь в случае туника. Тогда «образец», т. е. данный способ заполнения, считался неудачным, «образец» исключался из рассмотрения и построение цепей начиналось снова.

Различным образом заполненные системы представляли собой ансамбль, по которому производилось усреднение всех интересующих нас величин. При расчете характеристик отдельных цепей – размеров числа внутримолекулярных контактов и др. рассматривали, естественно, все цепи, независимо от того, заканчивались они внутри одного куба или же конец их находился в других кубах. Межмолекулярные контакты рассчитывали для всех цепей внутри одного куба.

Размеры отдельного куба l варьировались от 5 до 21, а число звеньев N от 16 до 121, что позволило исследовать систему при концентрациях $c = nN/l^3$ от нуля до $c \approx 0,7$ (n – число цепей, начинающихся в данном кубе). Обсуждаемые результаты практически не зависят от выбора l , определяясь почти исключительно длиной цепи N , качеством растворителя – ε и концентрацией c .

Подчеркнем, что все полученные результаты относятся к системам в равновесии. Кинетические факторы, способные заморозить какие-либо неравновесные состояния, в расчет не принимались.

Размеры цепей. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости средних квадратов радиусов инерции $\langle R^2 \rangle/N$, рассчитанных на звено для полимерных цепей из $N=31, 61$ и 121 звеньев в растворителях разного качества. Как показано в [4, 7], для рассматриваемой модельной изолированной цепи (в случае предельного разбавления) θ -условиям отвечает значение внутримолекулярной энергии притяжения $-\varepsilon_\theta = 0,3$. Соответственно, задание $-\varepsilon = 0$ отвечает хорошему растворителю, а $-\varepsilon = 0,5$ – растворителю хуже, чем θ -растворитель, т. е. осадителю.

Как видно из рис. 2, рост концентрации нивелирует различие размеров цепей в разных растворителях. При этом размеры полимерных цепей, находящихся в идеальных условиях (в θ -растворителе), не меняются с кон-

центрацией и остаются близкими к

$$\langle R_e^2 \rangle = 6^{-1} N b^2 (1 + \langle \cos \alpha \rangle) / (1 - \langle \cos \alpha \rangle), \quad (1)$$

где α — угол между соседними звеньями. Для рассматриваемой цепи $\langle \cos \alpha \rangle = 1/5$, а $b=1$ (постоянная решетки), так что $\langle R_e^2 \rangle = 0,25N$.

Рост концентрации макромолекул, находящихся в хорошем растворителе ($-\varepsilon=0$), приводит к монотонному уменьшению их размеров; напротив, рост концентрации макромолекул, находящихся в осадителе, вызывает разворачивание цепей. При этом независимо от качества растворителя,

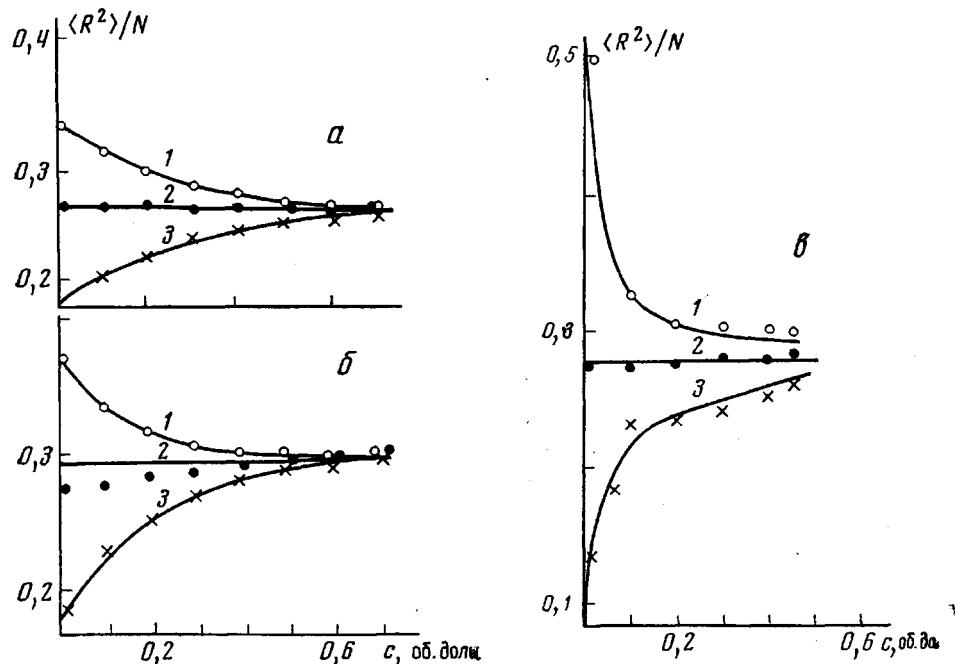


Рис. 2. Концентрационная зависимость средних квадратов радиусов инерции, рассчитанных на звено, для полимерных цепей с $N=31$ (а); 61 (б) и 121 (в):

1 — хороший растворитель, $-\varepsilon=0$; 2 — θ -растворитель, $-\varepsilon=0,3$; 3 — осадитель, $-\varepsilon=0,5$

т. е. от «начального состояния» цепей в разбавленном растворе, «конечным состоянием» цепей при больших концентрациях являются гауссовые клубки с квадратом радиуса инерции, близким к $\langle R_e^2 \rangle$ (уравнение (1)). Наиболее резкое изменение размеров цепей происходит в области малых концентраций, однако окончательное «забывание» начального состояния осуществляется лишь при $c \approx 0,7$ (по крайней мере для не очень длинных цепей).

Полученное нами падение размеров цепей с ростом их концентрации в хороших растворителях и стремление к θ -размерам качественно согласуются с экспериментальными данными по концентрационной зависимости размеров макромолекул иодированного ПС в толуоле [3] и с результатами приближенных теорий [11].

Интересно поведение макромолекул в осадителях. При малых концентрациях, когда образуются внутримолекулярные глобулярные (или, по крайней мере, поджатые) структуры, их размеры значительно меньше θ -размеров [6]. Появление при росте концентрации межмолекулярных взаимодействий вызывает разворачивание полимерных цепей (рис. 2), так что цепи, включенные в межмолекулярные ассоциаты или агрегаты, имеют размеры, близкие к θ -размерам.

Поскольку набухание изолированных макромолекул в хороших растворителях и их поджатие в осадителях тем больше, чем выше степень поли-

меризации N , изменение размеров с ростом концентрации оказывается тем более крутым, чем больше N . Это особенно явно видно на рис. 3, где представлено изменение с концентрацией относительных размеров цепей $\langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0$ ($\langle R^2 \rangle_0$ — средний квадрат радиуса инерции изолированной цепи в данном растворителе). Отношение $\langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0$ эквивалентно отношению коэффициентов набухания цепей в концентрированном и разбавленном растворах $\alpha^2(c) / \alpha^2(0)$.

Как видно из рис. 3, концентрационную зависимость размеров можно грубо разбить на две области: в первой — от $c=0$ до некоторого $c \approx c_k^*$ раз-

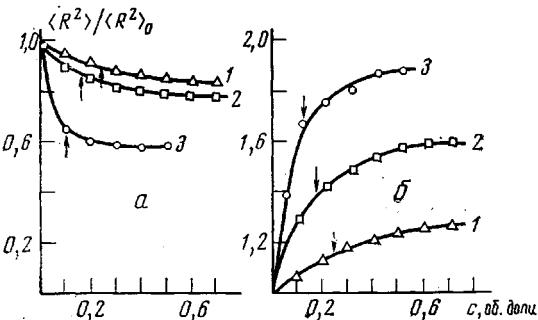


Рис. 3. Концентрационная зависимость размеров цепи, относенная к размерам изолированной цепи в хорошем растворителе (a) и в осадителе (б):

$N=31$ (1); 61 (2) и 121 (3). Стрелками указаны характеристические концентрации c_k^*

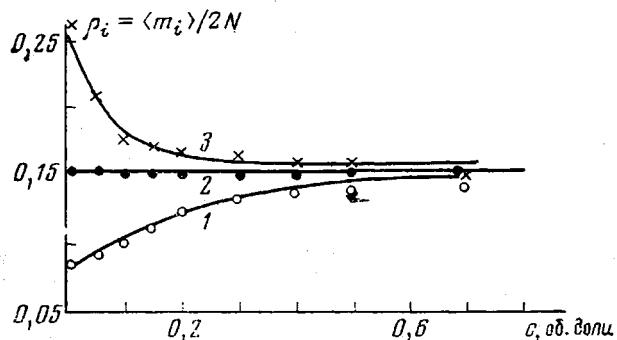


Рис. 4. Концентрационная зависимость среднего числа внутримолекулярных контактов, приходящихся на звено, в цепи из $N=61$ звеньев:

1 — в хорошем растворителе; 2 — в θ -растворителе; 3 — в осадителе

меры цепи падают примерно линейно с ростом концентрации и с наклоном тем большим, чем больше N ; во второй — от $c=c_k^*$ до $c \approx 0,7$ размеры макромолекул меняются слабо (особенно для цепей с большими N) и близки к размерам в θ -растворителях. Отметим, что уже при концентрациях $c \approx c_k^*$ размеры макромолекул становятся близки к размерам в θ -растворителе и сильно отличаются от исходных размеров в хороших или плохих растворителях при предельно малых концентрациях. При этом в области концентраций, близких к c_k^* , величины $\langle R^2 \rangle / N$ практически перестают зависеть от N .

Локальная плотность звеньев в цепи. Переходим к рассмотрению концентрационных зависимостей числа внутримолекулярных контактов $\langle m_i \rangle$. На рис. 4 приведена зависимость от c величины $\langle m_i \rangle / 2N$ ($N=61$) характеризующей степень заполнения первой координационной сферы вокруг вы-

деленного «среднего» звена цепи другими звеньями той же цепи. Эта величина, называемая также собственной локальной плотностью ρ_i [12], непосредственно связана с внутримолекулярной энергией цепи

$$\langle E_i \rangle = -2\epsilon\rho_i N \quad (2)$$

и в предельно разбавленных растворах определяет времена локальных, мелкомасштабных движений, измеряемых методами диэлектрической релаксации и поляризованной люминесценции [13].

Как видно из рисунка, в θ -растворителе ($-\epsilon=0,3$) внутримолекулярная локальная плотность ρ_i не меняется с концентрацией. В отличие от этого

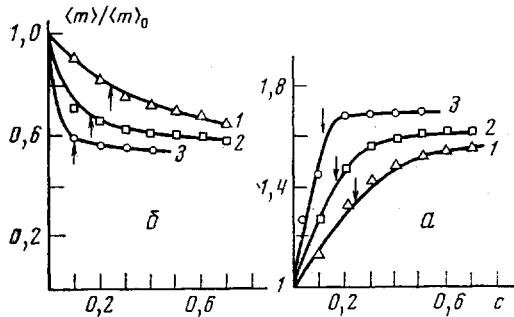


Рис. 5. Концентрационная зависимость среднего числа внутримолекулярных контактов цепи, отнесенная к числу контактов изолированной цепи в хорошем растворителе (а) и в осадителе (б). Обозначения см. подпись к рис. 3

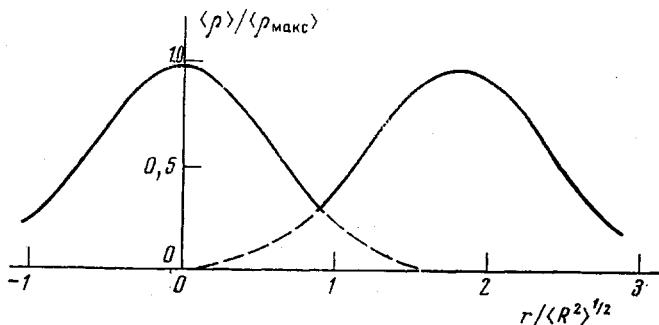


Рис. 6. Распределение плотности полимерных звеньев в двух соседних гауссовых клубках в растворе при критической концентрации

зависимость ρ_i от c в случае «хороших» ($-\epsilon=0$) и «плохих» ($-\epsilon=0,5$) растворителей можно, как и изменение размеров, разбить на две области. В области малых концентраций ($c < c_k^*$) собственная локальная плотность ρ_i сильно меняется с концентрацией, возрастаая в «хороших» растворителях и убывая в осадителях. При больших концентрациях ($c > c_k^*$) собственная локальная плотность меняется слабо и близка к локальной плотности изолированной цепи в θ -растворителе. Следовательно, в этой области концентраций гибкие полимерные цепи и по числу внутримолекулярных контактов ведут себя как хаотические клубки. Отсутствие каких-либо специфических структур при больших концентрациях или, иначе говоря, «гауссовость» полимерных цепей проявляется не только в совпадении $\langle R^2 \rangle$ и $\langle m_i \rangle$ с соответствующими значениями для изолированной цепи в θ -точке. Анализ функций, характеризующих детальное строение цепи, показал эквивалентность строения рассмотренных модельных гибких некристаллизующихся цепей в аморфных полимерах и изолированной макромолекулы в θ -растворителе.

Представленная на рис. 5 концентрационная зависимость относительного числа внутримолекулярных контактов $\langle m_i \rangle / \langle m_i \rangle_0$ ($\langle m_i \rangle_0$ — среднее число контактов в изолированной цепи) показывает, что так же, как и в случае размеров цепей (рис. 3), область характеристических концентраций $c \sim c_k^*$, где зависимость $\langle m_i \rangle / \langle m_i \rangle_0$ претерпевает излом, не зависит от качества растворителя (по крайней мере, зависит слабо) и определяется преимущественно лишь общей контурной длиной цепи.

Критическая концентрация c_k и перекрывание клубков в растворе. Полученные нами данные (рис. 2–5) показывают, что для цепей заданной молекулярной массы существует некоторая концентрация c_k^* , вблизи которой наблюдается изменение хода концентрационных зависимостей внутримолекулярных характеристик: размеров цепи как целого и локальной плотности собственных звеньев цепи (числа внутренних контактов). При этом величина c_k^* убывает с ростом длины цепи N . С другой стороны, как уже отмечалось, экспериментальные данные по концентрационным зависимостям характеристик макромолекул свидетельствуют об изменении свойств растворов при весовой концентрации c_v , удовлетворяющей соотношению

$$c_v [\eta]_0 \approx 1. \quad (3)$$

Соотношение (3) устанавливает связь между размерами макромолекул и средним расстоянием между макромолекулярными клубками в концентрированном растворе. Рассмотрим эту связь для полимерных цепей в θ -растворителе. Для непротекаемых клубков, как известно [1],

$$[\eta]_0 = 2,5V/M = 2,54\pi/3\xi^3 \langle R_e^2 \rangle^{3/2} M_0^{-1} N^{-1}, \quad (4)$$

где V — объем, M — масса клубка, $\xi \langle R_e^2 \rangle^{1/2} = R_e$ — радиус гидродинамически эквивалентной сферы (численный коэффициент $\xi \approx 0,83$), а M_0 — вес мономера. Из (3) и (4) получаем условие для характеристической концентрации звеньев

$$\begin{aligned} c_k &= c_v / M_0 = [10\pi/3\xi^3 \langle R_e^2 \rangle^{3/2} N^{-1}]^{-1} \approx \\ &\approx 6^{-1} N \langle R_e^2 \rangle^{-3/2} \approx \sqrt{3}/2a^{-3/2} N^{-1/2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где a — персистентная длина цепи, равная для рассматриваемой модельной цепи 0,75 [7]. Для нашей модели, следовательно,

$$c_k = 4/3N^{-1/2} \quad (6)$$

Значения c_k , вычисленные по формуле (6) для разных N , показаны на рис. 3 и 5 стрелками. Как видно, они близки к местам изломов c_k^* концентрационных зависимостей $\langle R^2 \rangle$ и $\langle m_i \rangle$. При этом положения изломов — концентрации c_k^* — примерно одинаковы как в хороших растворителях, так и в осадителях, хотя объемы макромолекул в разбавленных растворах в этих случаях отличаются в несколько раз. Критические концентрации, рассчитанные по уравнениям (5)–(6), также не зависят от качества растворителя (c_v определяется лишь жесткостью цепи и ее длиной), поскольку мы использовали соотношение (3), где характеристическая вязкость $[\eta]_0$ измеряется в θ -растворителе.

Концентрация полимеров в растворе определяет среднее расстояние между центрами масс полимерных клубков. Если в объеме V находится n цепей, то средний объем, приходящийся на цепь, равен V/n , а среднее расстояние между центрами масс соседних клубков $r \sim (V/n)^{1/3}$. Поскольку

$V/n=N/c$, где c — концентрация звеньев в растворе, имеем $r \sim (N/c)^{1/3}$. При критической концентрации c_k по формуле (6) $r \approx 0,9N^{1/3}$. Учитывая, что $\langle R_e^2 \rangle = 0,25N$, получаем $r \approx 1,8(R_e^2)^{1/3} \approx 2R_e$.

Таким образом, в области концентрации $c \approx c_k$ среднее расстояние между центрами инерции соседних полимерных клубков становится близким к удвоенному среднему радиусу инерции макромолекулы или удвоенному гидродинамическому радиусу, и раствор представляется как совокупность сфер объемом $V \sim R_e^3 \sim \langle R_e^2 \rangle^{3/2}$, соприкасающихся друг с другом и заполняющих все пространство.

В реальных цепях имеется гауссово распределение плотности звеньев относительно центра инерции [1]

$$\rho(x) = \rho_{\max} \exp(-x^2/2R^2), \quad (7)$$

где

$$x = r/\langle R^2 \rangle^{1/2} \quad (8)$$

$$\rho_{\max} = (3/2\pi\langle R^2 \rangle)^{1/2} \quad (9)$$

На рис. 6 изображено распределение относительной плотности звеньев ρ/ρ_{\max} в двух соседних гауссовых клубках в растворе при критической концентрации. Видно, что макромолекулы частично перекрываются и проникают друг в друга своими внешними, периферийными областями.

Таким образом, в области концентрации вблизи c_k существенным образом меняется состояние полимерного раствора. При концентрациях $c < c_k$ раствор полимера в хорошем растворителе представляет собой «макрогетерогенную систему» — области чистого растворителя перемежаются с областями пространства, занятых набухшими полимерными клубками, и концентрация звеньев в растворе отлична от средней плотности звеньев внутри каждого клубка. В этой области концентраций макромолекулы лишь изредка сталкиваются друг с другом. Каждое такое столкновение осуществляется преимущественно по периферии клубка и приводит к сжатию клубков за счет влияния исключенного объема звеньев чужой цепи. По мере роста концентрации «макрогетерогенность» раствора убывает и при концентрациях $c \sim c_k \sim [\eta]_e^{-1}$ раствор можно представить себе как пространство, целиком заполненное макромолекулярными клубками, довольно близко находящимися друг от друга, так что средняя плотность полимерных звеньев во всем растворе близка к средней плотности полимерного клубка. При этом система остается «микрогетерогенной», поскольку средняя плотность в объеме всего клубка отличается от локальной плотности в объеме звена (разумеется, это отличие существовало и при меньших концентрациях). Именно в области концентраций $c \approx c_k$, где происходит исчезновение «макрогетерогенности» раствора, фактически прекращается и концентрационное изменение размеров отдельных цепей, достигших значений, близких к θ -размерам.

Подчеркнем, что взаимодействие полимерных молекул и их взаимное проникновение друг в друга начинаются сразу, как только концентрация цепей становится отлична от нулевой. «Поджатие» разбухших макромолекул до θ -размеров есть фактически следствие этого взаимодействия.

Однако в то время как взаимопроникновение макромолекул продолжается и при дальнейшем увеличении концентрации $c > c_k$, конформации каждой отдельной цепи в среднем меняются весьма слабо: цепи остаются близкими к гауссовым клубкам. В этой области концентраций система начинает терять и «микрогетерогенность»: средняя плотность звеньев во всем объеме постепенно сравнивается с локальной плотностью вблизи отдельного звена; наконец, при $c \approx 0,7$ система полностью гомогенизируется и приобретает структуру аморфного полимерного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964; Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
2. Ю. Я. Готлиб, Сб. Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева, «Химия», 1972.
3. H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima, Macromolecules, 7, 959, 1974.
4. F. L. McCrackin, J. Mazur, C. M. Guttman, Macromolecules, 6, 859, 871, 1973.
5. Y. Accad, Z. Alexandrowic, Macromolecules, 6, 251, 1973.
6. А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Молек. биол., 5, 204, 1971.
7. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A17, 1962, 1975.
8. J. G. Gurro, J. Chem. Phys., 61, 1203, 1974.
9. E. De Vos, A. Bellemans, Macromolecules, 7, 813, 1974.
10. A. Bellemans, M. Janssens, Macromolecules, 7, 809, 1974.
11. H. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, N. Y., 1971.
12. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 1978, 1976.
13. Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A18, 1971, 1976.