

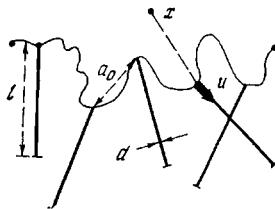
УДК 541.64:539.2:536.7

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ С ЖЕСТКИМИ БОКОВЫМИ ПРИВЕСКАМИ**

*Гросберг А. Ю.*

Образование трехмерной глобулярной структуры в короткой тонкой цепи с жесткими боковыми привесками сводится к параллельному укладыванию последних. При этом в зависимости от отношения длин привеска и участка цепи между привесками может возникнуть либо параллельная структура, когда свободные концы привесок направлены все в одну сторону, либо антипараллельная. В работе исследованы переходы между двумя указанными структурами, а также переходы обеих структур в клубок. Все переходы имеют характер фазовых переходов первого рода.

В обзоре [1] приведено большое число результатов, полученных при экспериментальном изучении различных типов полимерных макромолекул с мезогенными боковыми привесками. В связи с этим представляет интерес вопрос о возможности теоретического подхода к подобным системам. Данная работа содержит теоретический анализ термодинамических свойств одной изолированной макромолекулы для простейшей модели цепи.

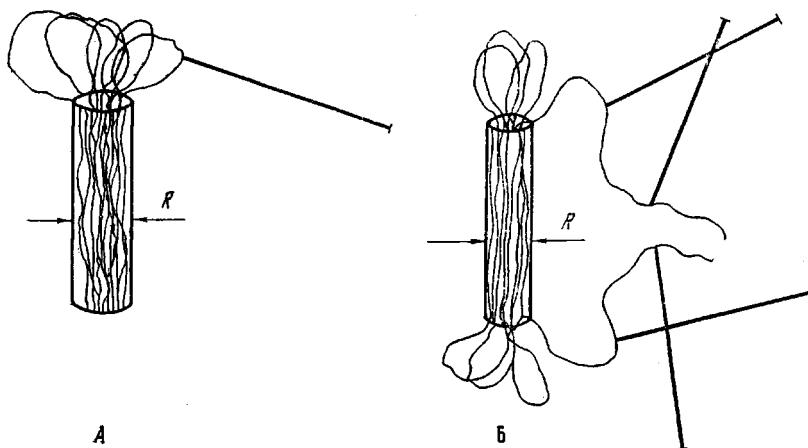


Хотя эта модель недостаточна для детального сопоставления с экспериментом, но уже для нее мы найдем заслуживающее внимание разнообразие поведения.

Из работы [2] известно, что в состоянии клубка цепь лишена объемной структуры и приобретает ее лишь в глобуле. Поэтому мы сосредоточим внимание именно на глобулярном состоянии.

Каждое звено в нашей модели цепи наглядно представляется стержнем длины  $l$  и диаметра  $d$ . Параметр асимметрии считается большим ( $p=l/d \gg 1$ ). Характерное расстояние между началами соседних стержней мы обозначим  $a_0$ ; оно определяется продольными связями основной цепи, которую мы будем считать абсолютно гибкой.

Качественно наиболее специфическим оказывается случай так называемой малой глобулы, в которой большинство стержней образуют единый сноп радиуса  $R_0 \ll a_0$  с существенным ориентационным упорядочением внутри снопа. С самого начала ясно, что возможны две структуры подобного типа.



В структуре А все стержни направлены в одну и ту же сторону вдоль спона, а продольная нить вся находится около одного конца спона. В структуре Б стержни направлены вдоль спона в обе стороны с равной вероятностью. Очевидно, структура Б энтропийно выгоднее, но для ее образования необходимо в глобуле иметь дефект из нескольких стержней, погруженных в растворитель. Поэтому возникает вопрос о термодинамическом соотношении структур А и Б.

Достаточный для анализа этого вопроса аппарат был развит по методике И. М. Лифшица [2] в работе [3]. В настоящей работе необходимые уравнения будут сформулированы без вывода.

Состояние каждого стержня задается радиус-вектором начала  $\mathbf{x}$  и единичным вектором направления  $\mathbf{u}$ . Общую структуру системы мы описываем обобщенной плотностью  $n(\mathbf{x}, \mathbf{u})$  и функцией распределения концевого звена  $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ .

Уравнения для определения пространственной структуры записываются с помощью оператора  $\hat{g}$ , описывающего линейную память и имеющего в данном случае вид

$$\hat{g}\psi = \int g_0(|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|) \psi(\mathbf{x}', \mathbf{u}') d^3x' \frac{dO_{\mathbf{u}'} }{4\pi}, \quad (1)$$

где  $dO_{\mathbf{u}}$  — элемент телесного угла направлений вектора  $\mathbf{u}$ , а  $g_0(y)$  — характеристика продольных связей основной цепи, нормированная условиями

$$\int g_0(|y|) d^3y = 1; \quad \int y^2 g_0(|y|) d^3y = a_0^2 \quad (2)$$

Ввиду маленького радиуса ядра глобулы  $R_0 \ll a_0$  стержни внутри него не ограничены в движении продольными связями цепи. Поэтому плотность внутри спона  $n_-$  и плотность рядом с ним снаружи в том же направлении  $n_+$  не зависят от способа связывания стержней в цепь. Следовательно, определяющие их уравнения можно прямо заимствовать из работы [3], где они были получены для макромолекулы с жесткими участками основной цепи.

Очевидно, что взаимодействиями тех стержней, которые в результате флуктуаций образовали вне спона дефекты структуры, можно пренебречь. При этом через  $n_-$  и  $n_+$  автоматически выражаются аналогичные значения  $\psi$ -функции  $\psi_-$  и  $\psi_+$ , а именно  $n_- = \psi_- \psi_+$ ,  $n_+ = \psi_+^2$  [3]. Далее мы можем написать уравнения для плотности и  $\psi$ -функции вне глобуллярного

ядра  $out$ . Для обеих структур  $\Lambda$  и  $B$

$$n_{out}(x, u) = \psi_{out}^2(x, u)$$

Вместе с тем уравнения для  $\psi_{out}$  оказываются разными.

Для структуры  $A$

$$\hat{g}\psi_{out} + V_0\omega_0(\psi_- - \psi_+)g_0(x) = \Lambda\psi_{out} \quad (3)$$

Для структуры  $B$

$$\hat{g}\psi_{out} + V_0\omega_0(\psi_- - \psi_+) \left[ g_0\left(x - \frac{l}{2}u_0\right) + g_0\left(x + \frac{l}{2}u_0\right) \right] = \Lambda\psi_{out} \quad (4)$$

Здесь  $V_0$  — объем, занимаемый серединами всех стержней в ядре,  $\omega_0$  — телесный угол их направлений,  $u_0$  — направление спона, т. е. директор имеющейся внутри глобулярного ядра мезофазы. В первом случае начало координат выбрано в конце спона, во втором — в середине. Параметр  $\Lambda$  подлежит определению из условия нормировки плотности на общее число звеньев. Решения линейных интегральных уравнений (3) и (4) можно написать в явном виде.

Для структуры  $A$

$$\psi_{out} = \frac{V_0\omega_0(\psi_- - \psi_+)}{(2\pi)^3} \int \exp(-ikx) \frac{g_{0k}}{\Lambda - g_{0k}} d^3k \quad (5)$$

Для структуры  $B$

$$\psi_{out} = \frac{V_0\omega_0(\psi_- - \psi_+)}{(2\pi)^3} \int \exp(-ikx) \frac{g_{0k}}{\Lambda - g_{0k}} 2 \cos\left(ku_0 \frac{l}{2}\right) d^3k \quad (6)$$

Отметим, что в обоих случаях распределение вне ядра оказывается изотропным.

Полученные формулы дают достаточное представление о пространственной конфигурации обеих структур. Они также позволяют вычислить и сравнить их свободные энергии.

Анализ показывает, что обе свободные энергии при повышении температуры линейно обращаются в нуль, т. е. обе глобулярные структуры превращаются в клубок путем фазового перехода первого рода. Подчеркнем, что изотропного глобулярного состояния в данной системе нет, также как в короткой макромолекуле с жесткими участками основной цепи [3].

Соотношение свободных энергий обеих структур оказывается зависящим как от температуры, так и от характерного безразмерного параметра системы  $l/a_0$ . Последняя зависимость проявляется уже при температурах намного ниже точки превращения глобулы в клубок, т. е. формально при  $\Lambda \gg 1$  [3, 4] \*. В этой области можно получить простой результат

$$\Delta F = F_A - F_B \cong TN \ln \frac{2 \int_0^\infty g_{0k} k^2 \frac{\sin \frac{kl}{2}}{\frac{kl}{2}} dk}{\int_0^\infty g_{0k} k^2 dk} \quad (7)$$

Поскольку, согласно уравнению (2), функция  $g_{0k}$  имеет характерный масштаб  $1/a_0$ , то ясно, что  $\Delta F$  зависит только от отношения  $l/a_0$ , и это

\* Из формул (5) и (6) видно, что с ростом  $\Lambda$  уменьшается  $\psi_{out}$ , т. е. уменьшается доля звеньев в опушке и растет ядро глобулы; следовательно, рост  $\Lambda$  связан с понижением температуры и удалением ее от точки перехода глобулы в клубок.

поясняет график на рис. 1. В частности, например, для случая Гауссовой функции  $g_0(x)$ , т. е.  $g_{0k} = \exp(-k^2 a_0^2 / 6)$ , легко найти

$$\frac{\Delta F}{NT} \cong \ln 2 - \frac{3}{8} \left( \frac{l}{a_0} \right)^2 \quad (8)$$

Как и следовало ожидать, параллельная ориентация (структуре А) выгодна для длинных или часто привешенных стержней, антипараллельная (структуре Б) — для цепи с редко привешенными или короткими стержнями.

Температурная зависимость  $\Delta F$  описывается более громоздкими формулами, которые мы для краткости не приводим. Результат их анализа иллюстрируется рис. 2 и состоит в том физически очевидном утверждении,

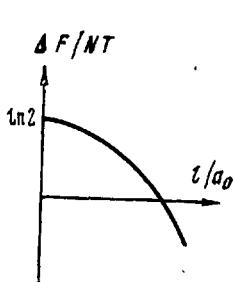


Рис. 1

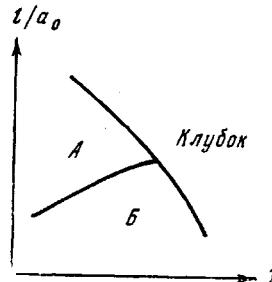


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость разности свободных энергий двух глобулярных структур от относительной длины боковых привесок

Рис. 2. Диаграмма состояний системы

что с ростом температуры структура Б становится все выгоднее и переход А → Б является фазовым переходом первого рода. Отметим, что этот переход происходит примерно при той температуре, при которой характеристическое число звеньев  $m$  в одном петлевом дефекте (структуре Б) становится порядка  $m \sim l/a_0$ .

Разумеется, взаимный переход структур А и Б может происходить и под влиянием других внешних факторов, таких, например, как состав и состояние растворителя. В нашей феноменологической теории эти факторы предполагались эффективно включенными в уравнения для величин  $n_-$  и  $n_+$ . Поэтому анализ соответствующих влияний может производиться в каждом конкретном случае независимо.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 X 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A19, 923, 1977.
2. И. М. Либшиц, Ж. эксперим. и теорет. физики, 55, 2408, 1968.
3. А. Ю. Гросберг, Высокомолек. соед., A22, 90, 1980.
4. И. М. Либшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Ходлов, Rev. Mod. Phys., 50, 683, 1978.

#### INTRAMOLECULAR PHASE TRANSITIONS WITHIN POLYMERIC CHAIN WITH RIGID SIDE BRANCHES *Grosberg A. Yu.*

#### Summary

The formation of three-dimensional globular structure in the short thin chain with rigid side branches is reduced to the parallel packing of the latter. Moreover, in dependence on the relation between the branch length and the part length between branches, it can arise either parallel structure where all free branch ends are directed to the same side, or antiparallel one. The transitions between the two structures and also the transitions of the both structures into the coil are investigated. All the transitions are the phase transitions of the first kind.