

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

№ 10

1982

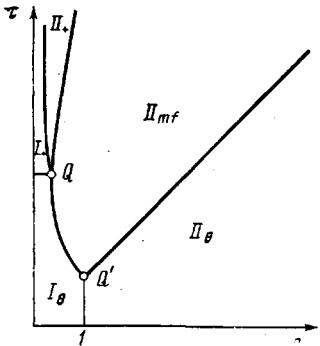
УДК 541.64:536.7:532.77

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ РАСТВОРА ПОЛУЖЕСТКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Бирштейн Т. М.

Показано, что диаграмма состояния с четырьмя областями (четырехрегиональная) оказывается некорректной для раствора полужестких макромолекул с вытянутыми сегментами. Предложена пятирегиональная диаграмма, содержащая область среднего поля с парными столкновениями сегментов. Ширина этой области растет с увеличением жесткости цепи. В областях среднего поля (с двойными и тройными столкновениями звеньев) плотность собственных звеньев внутри блоба – объема, определяемого радиусом корреляции, – оказывается меньше, чем средняя плотность звеньев в растворе. Число собственных звеньев в блобе и число контактов на блоб определяются средней концентрацией раствора и не зависят от жесткости цепи.

Температурно-концентрационная диаграмма раствора макромолекул, построенная в работе [1] для предельно гибких цепей, была распространена на полужесткие цепи в работе [2] путем учета зависимости характеристик системы во всех областях диаграммы и условий кроссовера областей от параметра жесткости $p=a/d$ (a – длина жесткого участка, персистентная длина, d – длина мономера и толщина цепи). Для предельно гибких цепей $a=d$, $p=1$, полужестким цепям отвечает $a>d$ и $p>1$.



Пятирегиональная диаграмма изотропного раствора полужестких макромолекул. Координаты точек Q и Q' соответственно: $c \sim (Np^3)^{-\frac{1}{2}}$, $\tau \sim (Np^{-3})^{-\frac{1}{2}}$; $c \sim N^{-\frac{1}{2}}$, $\tau \sim N^{-\frac{1}{2}}$

играть парные столкновения звеньев, но в условиях среднего поля, так что для осмотического давления π имеем

$$\frac{\pi}{kT} \sim \tau c^2, \quad (1)$$

по крайней мере при $\tau \approx 1$ вдали от θ -точки.

На четырехрегиональной диаграмме, однако, с областью Π_+ непосредственно граничит область Π_θ (область IV в работе [2]), в которой $\pi/kT \sim c^3$, что отвечает превалированию тройных столкновений [3, 4].

Более того, из условия стыковки областей Π_θ с Π_+ в четырехрегиональной диаграмме следует сильная зависимость осмотического давления в области Π_θ от жесткости

$$\frac{\pi}{kT} \sim p^3 c^3 \quad (2)$$

Учитывая единицу длины d , имеем

$$\frac{\pi}{kT} \sim p^3 c^3 d^{-3} \sim (p^2 c)^3 (pd)^{-3} \sim \tilde{c}^3 a^{-3}, \quad (3)$$

где $\tilde{c} \sim p^2 c$. Из уравнения (3) следует, что благодаря сильной зависимости от p значение π/kT оказывается таким же, какое было бы в растворе толстых цепей с продольными и поперечными размерами a , причем «утолщение» цепей происходит за счет дополнительного введенного вещества и сопровождается ростом концентрации $\tilde{c} \sim p^2 c$. Иными словами, согласно уравнению (2), жесткая (и тем самым тонкая) цепь эффективно ведет себя, как если бы она была толстой (при той же длине сегмента). Трудно дать физическое обоснование этого результата; он кажется скорее артефактом.

Мы столкнулись с этим, используя уравнение (2) и следующее из него выражение для свободной энергии для расчета характеристик полужестких макромолекул, пришитых одним концом к непроницаемой поверхности (в соответствующей области концентраций). Для гибких цепей с $p \sim 1$ эта задача решена в работе [5], где показано, что уменьшение среднего расстояния l между пришитыми цепями вызывает растяжение цепей перпендикулярно поверхности, так что $R_{\parallel} \sim N\alpha$ и $\alpha < 1$. При этом продольные размеры сохраняют зависимость $R_{\parallel} \sim N^0$. Лишь при плотной посадке цепей, когда $l \sim d \sim 1$ и $c \sim 1$, цепи вытягиваются полностью, $\alpha \rightarrow 1$ и их продольные размеры становятся малыми $R_{\parallel} \sim N^0$. При $p > 1$ аналогичное рассмотрение на основе уравнения (2) привело к $\alpha \rightarrow 1$ и $R_{\parallel} \sim N^0$ при $l \sim p$, т. е. при $c \sim p^{-2}$. Легко видеть, что это соответствует $\tilde{c} \sim 1$, т. е. плотной посадке «утолщенных» цепей. Для жестких тонких цепей их полное вытягивание при столь малых ($p \gg 1$) концентрациях представляется нереалистичным, тем более

Таблица 1

Границы между областями пятирегиональной диаграммы

Область	Граница с областью				
	I_+	II_+	III_{mf}	IV_{θ}	
				$a=0$	α^*
I_{θ}	$\tau \sim (Np^{-3})^{-1/2}$	—	Точка Q	$c \sim (N\tau)^{-1}$	$c \sim N^{-1/2}$
I_+	—	—	—	Точка Q	—
II_+	—	—	—	$c \sim p^{-3}\tau$	—
III_{mf}	—	—	—	$c \sim \tau$	$c \sim p^{-\alpha}\tau$

* При $\alpha = 3$ получается диаграмма по работе [2].

Таблица 2

Степенные зависимости характеристик системы

Область	π/kT	\bar{R}^2	ξ^2	n_B	n_e	n_{Be}	$\pi\xi^2/kT$
I_{θ}	cN^{-1}	Np	Np	—	c	—	—
I_+	cN^{-1}	$(N^3\tau p)^{2/3}$	$(N^3\tau p)^{2/3}$	—	$(c^5\tau^{-1}p^3)^{1/4}$	—	—
II_+	$(c^3\tau p)^{3/4}$	$N(\tau pc^{-1})^{1/4}$	$(c^3\tau p)^{-1/2}$	$(\tau^3 p^3 c^5)^{-1/4}$	$(c^5\tau^{-1}p^3)^{1/4}$	τ^{-1}	1
III_{mf}	τc^2	Np	$c^{-1}\tau^{-1}p$	$(c\tau)^{-1}$	c	τ^{-1}	$(c\tau^{-1}p^3)^{1/2}$
IV_{θ}	—	—	—	—	—	—	—
$\alpha = 0$	c^3	Np	pc^{-2}	c^{-2}	c	c^{-1}	$p^{3/2}$
α^*	$p^{\alpha}c^3$	Np	$p^{1-\alpha}c^{-2}$	$p^{-\alpha}c^{-2}$	c	$p^{-\alpha}c^{-1}$	$p^{(3-\alpha)/2}$

* При $\alpha = 3$ получается диаграмма по работе [2].

что жидкокристаллическое упорядочение в растворе реализуется при $c \sim p^{-1}$ [6–8].

Основываясь на изложенном, мы дополнили диаграмму изотропного раствора полужестких цепей областью среднего поля Π_{mf} по уравнению (1), лежащей между областью Π_+ и областью с тройными корреляциями Π_θ (рисунок, табл. 1 и 2). В представленной на рис. 1 пятирегиональной диаграмме области I отвечают разбавленным, а II – полуразбавленным растворам. Индекс θ отвечает θ -областям, где второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев близок к нулю, индекс + указывает на условия хорошего растворителя. Индекс mf характеризует область самосогласованного поля (mean field), где отсутствует набухание как отдельных цепей, так и их участков (блобов), а термодинамические параметры определяются вторым вириальным коэффициентом взаимодействия звеньев. Область Π_{mf} в старой четырехрегиональной диаграмме [2] принадлежала к Π_θ , а граница $\Pi_+ - \Pi_\theta$ шла по вертикали, опущенной из точки Q , где $c \sim N^{-1/2} p^{-3/2}$.

Положения границ между областями на рисунке и в табл. 1 получены путем кроссовера зависимостей для π/kT (см. также работу [4]). Для областей Π_{mf} и Π_θ использовались соответственно условия

$$\frac{\pi}{kT} \sim B_p c_p^2 \sim \tau c^2 \quad (4)$$

и

$$\frac{\pi}{kT} \sim C_p c_p^3 \sim c^3, \quad (5)$$

где $B_p \sim p^2 \tau$ и $C_p \sim p^3$ – второй и третий вириальные коэффициенты взаимодействия жестких сегментов длины p [6], $c_p \sim p^{-1} c$ – концентрация этих сегментов. Уравнения (2) и (5), соответствующие области Π_θ в «старой» четырехрегиональной и «новой» пятирегиональной диаграммах, можно записать в общей форме

$$\frac{\pi}{kT} \sim p^\alpha c^3$$

В последнем столбце табл. 1 приведены положения границ при произвольном α : при $\alpha=0$ результаты соответствуют предлагаемой пятирегиональной диаграмме, при $\alpha=3$ – «старой» четырехрегиональной диаграмме.

Для областей I при стыковке использовались обычные выражения $\pi/kT \sim c/N$; зависимость π/kT для области Π_+ получена в работах [2, 9].

В табл. 2 суммированы степенные зависимости для ряда характеристик системы: радиуса корреляции плотности (размера блоба) ξ , числа мономеров в блобе n_B , среднего квадрата размеров цепи \bar{R}^2 , среднего числа внешних контактов (с чужими цепями) в расчете на мономер n_e и блоб n_{Be} (ср. с работой [10]). Подчеркнем, что введение области Π_{mf} привело к изменению условий на границе области Π_θ и степенных законов в этой области сравнительно с предсказываемыми в работе [2] (см. также работу [10]) и приведенными в последней строке табл. 2 при $\alpha=3$.

Обсудим полученную пятирегиональную диаграмму. Как видно из табл. 1, область Π_{mf} лежит между прямыми $c \sim \tau p^3$ и $c \sim \tau$ ($c \sim p^{-\alpha} \tau$ при произвольном α). Поэтому она оказывается тем шире, чем более жесткая цепь, т. е. чем больше p . При $p \approx 1$ область Π_{mf} исчезает, и диаграмма становится четырехрегиональной [1, 2]. Диаграмма была бы четырехрегиональной при любой жесткости, если бы $\alpha=3$ [2].

Рассмотрим величину, приведенную в последнем столбце табл. 2. Имеем, очевидно,

$$\frac{\pi}{kT} \xi^3 \sim \frac{c}{n_B} \xi^3 \sim \frac{c}{c_i}, \quad (6)$$

где соотношение $\pi/kT \sim c/n_B$ представляет собой естественное обобщение соотношения $\pi/kT \sim c/N$ на область, где единицей является блоб, а $c_i \sim n_B/\xi^3$ – плотность собственных звеньев в блобе. Для области скей-

линга Π_+ в условиях непроницаемых блобов значения c_i и c совпадают при всех значениях p и отношение (6) равно единице. Иная ситуация имеет место для областей среднего поля Π_{mf} и Π_θ на пятирегиональной диаграмме.

Как видно из табл. 2, в области Π_{mf} , c_i , совпадая с c на границе области Π_+ , начинает отставать в росте от c , а в области Π_θ отличается от c постоянным множителем, равным $p^{-\frac{1}{2}}$. Это приводит к различной картине раствора в области Π_+ и областях Π_{mf} и Π_θ .

В области Π_+ радиус корреляции плотности определяет такой размер блоба, что разбавленный раствор можно представить совокупностью плотноупакованных неперекрывающихся блобов.

Для областей Π_{mf} и Π_θ в пятирегиональной диаграмме при $p > 1$ полуразбавленный раствор представляется системой перекрывающих друг друга блобов, т. е. радиусы корреляции превышают среднее расстояние между центрами блобов. Эти отличия связаны с величиной p и устраняются при $p \approx 1$, т. е. при переходе к четырехрегиональной диаграмме для предельно гибких цепей.

С изменением общей картины раствора в областях Π_{mf} и Π_θ пятирегиональной диаграммы связано и сильное смещение вправо границы раздела $I_\theta - \Pi_\theta$ при $p \gg 1$ сравнительно с ее положением на «старой» диаграмме [2]. Полуразбавленным θ -раствором жестких цепей становится не просто при перекрывании клубков, как в гибких цепях [1, 3] и на «старой» диаграмме, а лишь при концентрации раствора в $p^{\frac{1}{2}}$ раз больше концентрации собственных звеньев в макромолекулярном клубке.

Подчеркнем, однако, что сильное взаимопроникновение макромолекул на границе $I_\theta - \Pi_\theta$ имело место также в четырехрегиональной диаграмме, число контактов на макромолекулу составляло при этом $N_e \sim N^{\frac{1}{2}} p^{-\frac{1}{2}}$ [10]. На соответствующей границе пятирегиональной диаграммы это число принимает значение $N_e \sim N^{\frac{1}{2}}$ и перестает зависеть от жесткости. Разграничение областей при заданном числе контактов на цепь представляется нам достаточно естественным (или по крайней мере не неразумным условием), тем более, что граница областей $I_+ - \Pi_+$ также отвечает не зависящему от p числу контактов на цепь $N_e \sim \tau^{-1}$ (табл. 1, 2 и работа [10]).

При дальнейшем росте c в областях Π_+ и Π_{mf} пятирегиональной диаграммы число контактов на блоб сохраняет значение, не зависящее от жесткости цепи, т. е. в качестве блоба выступает участок цепи с заданным числом контактов (табл. 2). Число мономеров в блобе не зависит от жесткости в областях среднего поля Π_{mf} и Π_θ , а корреляционный радиус является при этом обычной функцией жесткости $\xi^2 \sim p$. Отметим, что в области Π_θ четырехрегиональной диаграммы предсказывалось резкое убывание корреляционного радиуса с уменьшением жесткости p .

Разумеется, полученные выводы требуют дополнительной (как экспериментальной, так и теоретической) проверки, базирующейся на строгом подходе. В недавно опубликованной работе [11] обсуждается факт существования области Π_{mf} для полуразбавленных растворов гибкоцепных полимеров. Как было показано в данной работе, эта область появляется при $p > 1$ и в случае хорошего растворителя занимает интервал p^3 -кратного изменения концентраций. Поэтому достаточно небольших отклонений p от единицы для реального существования области среднего поля Π_{mf} . Для обычных гибкоцепных полимеров значения p , согласно оценкам, могут несколько превышать единицу, и в этом смысле уже гибкоцепные полимеры являются полужесткими. Для жесткоцепных полимеров характерны высокие значения p , и в этом случае диаграмма изотопного раствора ограничена справа областью перехода в упорядоченное жидкокристаллическое состояние [6–8, 12].

Автор благодарит Е. Б. Жулину, А. М. Скворцова и А. Р. Хохлова за участие в дискуссиях.

Литература

1. Daoud M., Jannink G. J. Phys., 1976, v. 37, № 7–8, p. 973.
2. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2754.
3. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P. G. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 804.
4. Moore M. A. J. Phys., 1977, v. 38, № 3, p. 265.
5. Alexander S. J. Phys., 1977, v. 38, № 8, p. 983.
6. Onsager L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, № 4, p. 672.
7. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, p. 73.
8. Flory P. J. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1141.
9. Schaefer D. W., Joanny J. F., Pincus P. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1280.
10. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. Структура растворов полимеров. Скейлинг и моделирование на ЭВМ. Пущино, 1981. 25 с. (Препринт/Научный центр биологических исследований АН СССР).
11. Richards R. W., Maconnachie A., Allen G. Polymer, 1981, v. 22, № 2, p. 147.
12. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Advances Polymer Sci., 1981, v. 41, p. 53.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.VI.1981

DIAGRAM OF THE STATE OF SOLUTION OF SEMIRIGID MACROMOLECULES

Birshtein T. M.

Summary

The diagram of the state with four regions is shown to be non-correct for the solution of semirigid macromolecules with extended segments. The five-regional diagram is proposed containing the mean field region with paired collisions of segments. The width of this region is increased with increasing of the rigidity of the chain. In mean field regions (with double and triple collisions of units) the density of own units inside the blobe-volume determined by the correlation radius is lesser than the average density of units in solution. The number of own units in the blobe and the number of contacts per one blobe depend on the average concentration of the solution and do not depend on the rigidity of the chain.