

УДК 541.64:539.2

## ТЕОРИЯ ПОВЕДЕНИЯ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОГРАНИЧЕННЫХ ОБЪЕМАХ

Горбунов А. А., Скворцов А. М.

Построена теория, описывающая равновесные свойства гибких гауссовых цепей в щелевидных порах при любых соотношениях размеров цепи  $R$ , ширины поры  $D$  и произвольных энергиях адсорбции звеньев на стенах поры. Показано, что существует пять характерных режимов поведения, покрывающих всю область значений  $R$ ,  $D$  и энергий адсорбции. Для каждого режима получены аналитические выражения для свободной энергии цепи, профиля плотности звеньев внутри поры и доли звеньев, находящихся на стенах поры.

Теория, описывающая поведение макромолекул в ограниченном объеме, важна для целого ряда разделов физикохимии полимеров. Сюда относится, например, хроматография полимеров на пористых адсорбентах, основанная по существу на измерении статистической суммы макромолекулы внутри пор [1–3]. Стабилизация и флокуляция коллоидов в значительной степени определяется изменением конформационной свободной энергии молекул при их сжатии частицами вещества [4]. Наконец, конформационная структура цепей в наполненных полимерах и аморфных прослойках также может быть описана моделью гауссовой цепи в ограниченном пространстве [5].

Теоретическое изучение этих вопросов обычно основывалось на рассмотрении бесконечно длинной модельной гауссовой цепи, находящейся вблизи плоской поверхности [6, 7] или внутри пространства, ограниченного двумя параллельными плоскостями [8]. В случае неадсорбирующих стенок в работах [1, 2] были получены аналитические выражения для изменения свободной энергии конечных гауссовых цепей, попадающих из неограниченного пространства внутрь пор разной конфигурации. Свойства конечных гауссовых цепей в щелевидных порах при произвольной энергии адсорбции рассчитывали численно для решеточной модели в работе [9].

В настоящей работе мы представим общую теорию, описывающую равновесное поведение гибких гауссовых цепей с радиусом инерции  $R = (Nb^2/6)^{1/2}$  ( $b$  – размер звена,  $N$  – число звеньев) в щелевидных порах ширины  $D=2d$  при произвольных энергиях взаимодействия звеньев цепи с ограничивающей поверхностью. Мы покажем, что существует пять характерных режимов поведения, зависящих от соотношения двух безразмерных параметров  $g=R/d$  и  $\lambda=-d/H$ , где  $H$  – определяется величиной потенциала адсорбционного взаимодействия. Будут получены аналитические выражения для изменения свободной энергии цепи  $\Delta F$  при попадании в пору из неограниченного пространства, распределения плотности звеньев  $\mu(z)$  между стенками поры и доли звеньев  $\theta$ , находящихся на стенах поры, при различных соотношениях  $g$  и  $\lambda$ .

**Общее решение.** Пусть  $P_N(r, r')$  – вероятность для гауссовой цепи прийти из точки с координатами  $r$  в точку  $r'$  за  $N$  шагов. Как известно,  $P_N$  удовлетворяет диффузионному уравнению

$$\nabla^2 P_N - \frac{6}{b^2} \cdot \frac{\partial P_N}{\partial N} = 0 \quad (1)$$

Решением этого уравнения в неограниченном пространстве является гауссова функция

$$P_N(r, r') = (2\sqrt{\pi}R)^{-3} \exp \left[ -\left( \frac{r-r'}{2R} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Для цепи, ограниченной непроницаемыми и неадсорбирующими стенками, к уравнению (1) добавляют «поглощающие» граничные условия

$$P_N|_{\text{на стенах}} = 0 \quad (3)$$

Решение уравнений (1) и (3) известно из теории теплопроводности [10] и проанализировано в работах [1, 2]. Показано, что в этом случае имеется два режима поведения макромолекул. В узких порах с  $d \ll R$  изменение свободной энергии цепи при переходе из свободного пространства внутрь поры

$$\Delta F \approx \left( \frac{\pi R}{2d} \right)^2 + \ln \frac{8}{\pi^2},$$

а в широких порах с  $d \gg R$   $\Delta F \approx 2\pi^{-1/2}R/d$ .

Известно [8, 9], что для гибких гауссовых цепей в порах существует определенная «критическая» энергия —  $e_c$  притяжения звеньев к поверхности, при которой  $\Delta F_c = 0$  независимо от значения  $R$  и  $D$ . В работе [11] показано, что задание критической энергии взаимодействия эквивалентно наложению «отражающих» граничных условий

$$\left. \frac{\partial P_N}{\partial z} \right|_{\text{на стенах}} = 0 \quad (4)$$

и совместное решение уравнений (1), (4) также приводит к  $\Delta F_c = 0$ .

Рассмотрим теперь поведение гибкой гауссовой цепи при произвольном короткодействующем адсорбционном взаимодействии звено — поверхность. Как показал де Жен [11], наличие такого потенциала взаимодействия эквивалентно наложению граничных условий

$$\left( \frac{\partial P_N}{\partial z} - H^{-1} P_N \right)_{\text{на стенах}} = 0 \quad (5)$$

Для неадсорбирующих стенок  $H=0$  и условие (5) переходит в (3). В критических условиях  $H^{-1} \rightarrow 0$  и условие (5) переходит в (4). В области температур (и соответственно энергий взаимодействия  $-e$ ) не слишком удаленных от критических условий, параметр  $H$  характеризует отклонение системы от критической точки и равен [11]

$$H \sim b(T_c - T)^{-1} \sim b[-(-e) - (-e_c)]^{-1}, \quad (6)$$

где  $T_c$  — критическая температура.

При небольших энергиях  $-e < -e_c$  величина  $H < 0$ , а при значительной адсорбции, превышающей критический уровень,  $H > 0$ .

Решение уравнений (1) и (5) известно из теории теплопроводности [10]. Распределение  $P_N$  по координатам  $x$  и  $y$ , направленным параллельно стенкам поры, по-прежнему дается гауссовой функцией (2), поскольку блуждания в этих направлениях не ограничены, а распределение по  $z$  (после интегрирования по  $z'$ ) имеет вид

$$P_N(\xi) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\lambda \cos(\xi \alpha_k) \sec \alpha_k}{\lambda(\lambda+1) + \alpha_k^2} \exp[-(g\alpha_k)^2], \quad (7)$$

где собственные числа  $\alpha_k$  являются корнями характеристического уравнения

$$\alpha \operatorname{tg} \alpha = \lambda \quad (8)$$

Здесь  $\xi = (z-d)/d$  — относительное расстояние конца цепи, отсчитанное от середины поры;  $g=R/d$  — отношение размера цепи и поры;  $\lambda = -d/H$  — отношение размера поры и характерного параметра адсорбционных взаимодействий.

Интегрируя уравнение (7), получаем коэффициент распределения

$$K(\lambda, g) = (2d)^{-1} \int_0^{2\alpha} P_N(z) dz = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\lambda^2 \exp[-(g\alpha_k)^2]}{\alpha_k^2 [\lambda(\lambda+1) + \alpha_k^2]} \quad (9)$$

и изменение свободной энергии цепи  $\Delta F = -\ln K$ , а также профиль плотности

$$\begin{aligned} \mu(\xi) &= (NK)^{-1} \int_0^{\infty} P_n(\xi) P_{N-n}(\xi) dn = \\ &= K^{-1} \left( \frac{2\lambda}{g} \right)^2 \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{t=1}^{\infty} \frac{\cos(\xi\alpha_p) \cos(\xi\alpha_t) \sec\alpha_p \sec(\alpha_t)}{[\lambda(\lambda+1) + \alpha_p^2][\lambda(\lambda+1) + \alpha_t^2](\alpha_p^2 - \alpha_t^2)} \times \\ &\quad \times \{\exp[-(g\alpha_p)^2] - \exp[-(g\alpha_t)^2]\} \end{aligned} \quad (10)$$

Зная  $\mu(z)$ , нетрудно получить долю звеньев в малом приповерхностном слое  $\delta$

$$\theta = d^{-1} \int_0^{\delta} \mu(z) dz \quad (11)$$

Формулы (9)–(11) справедливы при любых соотношениях размеров цепи и поры и при произвольных энергиях взаимодействия звеньев цепи со стенками поры. В них имеется зависимость только от двух безразмерных параметров  $g$  и  $\lambda$ .

Из формул (9)–(11) можно получить приближенные выражения для свободных энергий, профиля плотности и доли звеньев на стенках в случае широких и узких пор (см. приложение, табл. 1 и 2).

При  $H=0$  соотношения табл. 1 и 2 для докритической области переходят в известные формулы для ГПХ полимеров [1, 2]. С другой стороны, при  $H_c \rightarrow 0$  формулы для околокритической области переходят в известные соотношения для критической точки:  $\Delta F_c = 0$  и

$$\theta_c = \frac{\delta}{d} \quad [8, 9].$$

Различный характер поведения термодинамических характеристик макромолекулы в разных областях табл. 2 позволяет представить всю область ММ (размеров цепи  $R$ ), типов адсорбентов (широкопористых ( $d > R$ ) и узкопористых ( $d < R$ )) и энергий взаимодействия (параметр  $H$ ) в виде диаграммы с пятью характерными режимами (рис. 1). На диаграмме отмечены область адсорбции А, околокритическая область для широкопористых ОШ и узкопористых ОУ адсорбентов и докритическая область для узких ДУ и широких ДШ пор.

Рис. 1. Диаграмма режимов поведения гибкой гауссовой цепи в щелевидной поре. Пояснения в тексте

На рис. 2 представлены нормированные профили плотности звеньев внутри поры в различных областях диаграммы рис. 1 при трех фиксированных значениях параметра  $\lambda = -d/H$  и нескольких значениях  $g = -R/d$ , отвечающих смещению по диаграмме сверху вниз. С другой стороны, на рис. 3 можно увидеть изменение профиля плотности при движении по диаграмме слева направо. Видно, что для области адсорбции характерно наличие двух резко выраженных пристеночных слоев с высокой плотностью в них. В околокритических областях ОУ и ОШ профиль плотности имеет вид слабовогнутых или слабовыпуклых кривых, мало меняю-

На рис. 2 представлены нормированные профили плотности звеньев внутри поры в различных областях диаграммы рис. 1 при трех фиксированных значениях параметра  $\lambda = -d/H$  и нескольких значениях  $g = -R/d$ , отвечающих смещению по диаграмме сверху вниз. С другой стороны, на рис. 3 можно увидеть изменение профиля плотности при движении по диаграмме слева направо. Видно, что для области адсорбции характерно наличие двух резко выраженных пристеночных слоев с высокой плотностью в них. В околокритических областях ОУ и ОШ профиль плотности имеет вид слабовогнутых или слабовыпуклых кривых, мало меняю-

Таблица 1

Изменение свободной энергии  $\Delta F$  гибкой гауссовой цепи при попадании в щелевидную пору, доля звеньев  $\theta$  на стенках поры (в слое  $\delta$ ), плотность звеньев  $\mu_{\text{ц}}$  в центре поры и плотность  $\mu_{\text{ст}}$  вблизи ее стенок

Параметр	Значения параметра				адсорбционная область	
	докритическая область		околокритическая область			
	широкие поры	узкие поры	широкие поры	узкие поры		
$\Delta F$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{R}{d} - \frac{ H }{d}$	$\left[ \frac{\pi}{2} \cdot \frac{R}{(d+ H )} \right]^2 - \ln \frac{8}{\pi^2}$	$-\frac{R^2}{dH} \left( 1 + \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{R}{H} \right)$	$-\frac{R^2}{dH} \left( 1 + \frac{R}{3H} \right) + \frac{1}{45} \left( \frac{d}{H} \right)^2$	$-\left[ \left( \frac{R}{H} \right)^2 + \ln \left( 2 \frac{H}{d} \right) \right]$	
$\mu_{\text{ст}}$	$\mu_{\text{ц}} \left[ 2 \left( \frac{z}{2R} + \frac{ H }{R} \right)^2 - \left( \frac{H}{R} \right)^2 \right]$	$\frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{d(z+ H )^2}{(d+ H )^3}$	$\mu_{\text{ц}} \left[ 1 + \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{R}{H} - 2 \frac{z}{H} \right]$	$1 + \frac{2}{3} \cdot \frac{d}{H} - 2 \frac{z}{H}$	$2 \frac{d}{H} \exp \left( -2 \frac{z}{H} \right)$	
$\mu_{\text{ц}}$	$\left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{R}{d} + \frac{ H }{d} \right)^{-1}$	$2 \left( 1 + \frac{ H }{d} \right)^{-1}$	$\left( 1 + \frac{R^2}{dH} \right)^{-1}$	$1 - \frac{d}{3H}$	$8 \frac{d}{H} \exp \left( -2 \frac{d}{H} \right)$	
$\theta$	$\frac{\delta}{\left( d - \frac{2}{\sqrt{\pi}} R \right)} \left( \frac{H}{R} \right)^2$ при $\delta \ll  H $ $\frac{1}{6} \cdot \frac{\delta^3}{\left( d - \frac{2}{\sqrt{\pi}} R \right) R^2}$ при $\delta \gg  H $	$\frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{[(\delta+ H )^3 -  H ^3]}{(d+ H )}$	$\mu_{\text{ц}} \frac{\delta}{d} \left( 1 + \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \frac{R}{H} \right)$	$\frac{\delta}{d} \left( 1 + \frac{2}{3} \frac{d}{H} \right)$	$1 - \exp \left( -2 \frac{\delta}{H} \right)$	

Таблица 2

Профиль плотности звеньев  $\mu(z)$  внутри щелевидной поры для гибкой гауссовой цепи в различных режимах  
(Для докритического и околокритического режимов  $\mu(z)$  записано от одной стенки до середины поры)

Область	$\mu(z)$	
	узкие поры	широкие поры
Докритиче- ская	$\frac{2d}{d+ H } \cdot \cos^2 \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{z-d}{d+ H } \right) \right]$	$\left( 1 - \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} R -  H }{d} \right)^{-1} \cdot \left\{ 1 + \frac{8}{\sqrt{\pi}} \left( \eta + \frac{ H }{R} \right) \times \right.$ $\times [\exp(-\eta^2) - \exp(-4\eta^2)] -$ $- 2 \left[ 1 + 2\eta^2 + 2\eta \frac{ H }{R} + \left( \frac{ H }{R} \right)^2 \right] \times$ $\times \operatorname{erfc}(\eta) + \left[ 1 + 8\eta^2 + 8\eta \frac{ H }{R} + \right.$ $\left. + 3 \left( \frac{ H }{R} \right)^2 \right] \operatorname{erfc}(2\eta) \}$
Околокри- тическая	$\frac{\left( H - \frac{d}{3} \right)}{H} \cdot \cos^2 \left[ \left( \frac{d}{ H } \right)^{1/2} \times \right.$ $\times \left( 1 + \frac{d}{2H} \right) \cdot \left( \frac{z-d}{d} \right) \]$ при $H < 0$ $\frac{\left( H - \frac{d}{3} \right)}{H} \operatorname{ch}^2 \left[ \left( \frac{d}{H} \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{d}{2H} \right) \times \right.$ $\times \left( \frac{z-d}{d} \right) \]$ при $H > 0$	$\left( 1 + \frac{R^2}{dH} \right)^{-1} \cdot \left\{ 1 + \frac{4}{3} \frac{R}{H} \left[ (3 + 2\eta^2) \times \right. \right.$ $\times \eta \operatorname{erfc}(\eta) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} (1 + \eta^2) \exp(-\eta^2) \left. \right] \}$
Адсорбци- онная		$8 \frac{d}{H} \exp \left( -2 \frac{d}{H} \right) \operatorname{ch}^2 \left( \frac{z-d}{d} \right)$

щихся на всем сечении поры. Наконец, в докритической области ДУ профиль имеет куполообразную форму, в то время как в области ДШ плотность имеет широкое плато в центральной части поры, заметно меняясь вблизи ее стенок.

Полученные в настоящей работе закономерности можно использовать, в частности, для описания хроматографии полимеров в условиях слабой адсорбции звеньев молекулы на стенах пор.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В случае узких пор ( $g \gg 1$ ) основной вклад в уравнения (9)–(11) вносят первые члены с минимальным  $\alpha$ . Поэтому

$$K \approx \frac{2 \exp[-(g\alpha_1)^2]}{[\lambda(\lambda+1) + \alpha_1^2]} \cdot \left( \frac{\lambda}{\alpha_1} \right)^2$$

$$\mu(\xi) \approx \frac{2(\lambda^2 + \alpha_1^2)}{[\lambda(\lambda+1) + \alpha_1^2]} \cdot \cos^2(\xi\alpha_1)$$

$$\theta \approx \frac{\delta}{d} \cdot \frac{(\lambda^2 + \alpha_1^2)}{[\lambda(\lambda+1) + \alpha_1^2]} \left\{ 1 + \frac{\sin 2\alpha_1 - \sin \left[ 2\alpha_1 \left( 1 - \frac{\delta}{d} \right) \right]}{2\alpha_1 \frac{\delta}{d}} \right\}$$

Эти формулы еще более упрощаются, если рассмотреть случаи, когда адсорбционные силы значительны и заметно превышают критический уровень ( $\lambda \rightarrow -\infty$ );

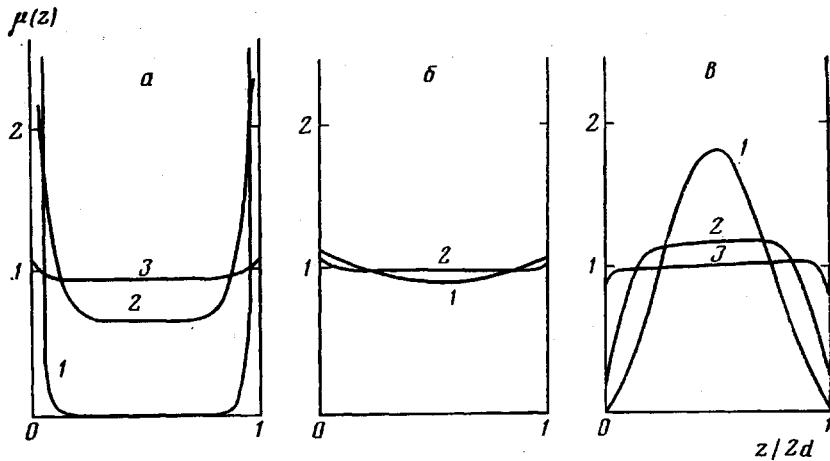


Рис. 2. Профиль плотности звеньев гибкой гауссовой цепи в щелевидной поре при вертикальном сечении диаграммы при переходе из области адсорбции А в околокритическую область для широких пор ОШ (а), при переходе из околокритической области для узких пор ОУ в область ОШ (б) и при переходе из докритической области для узких пор ДУ в докритическую область для широких пор ДШ, а затем в область ОШ (в). а:  $d/H=5$ ;  $d/R=1$  (1), 5 (2), 20 (3); б:  $d/H=0,2$ ;  $d/R=0,1$  (1) и 5 (2); в:  $d/H=-10$ ;  $d/R=0,1$  (1); 5 (2) и 30 (3)

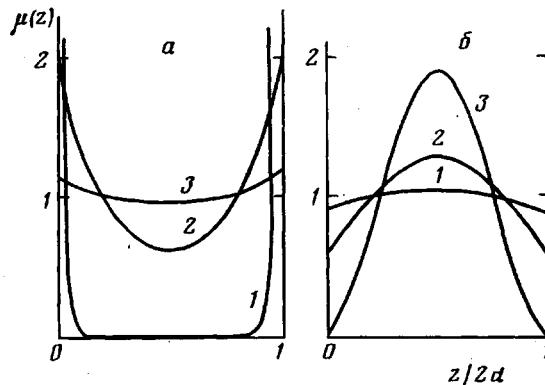


Рис. 3. Профили плотности звеньев гибкой гауссовой цепи в щелевидной поре при горизонтальном сечении диаграммы режимов при переходе из области А в область ОУ (а) и из области ОУ в область ДУ (б).  $d/R=-0,1$ . а:  $d/H=5$  (1), 1 (2) и 0,2 (3); б:  $-d/H=0,2$  (1); 1 (2) и 15 (3)

взаимодействие звено – поверхность близко к критическому ( $\lambda \approx 0$ ); силы адсорбции отсутствуют или невелики ( $\lambda \rightarrow +\infty$ ). Тогда можно использовать асимптотические выражения для главного собственного значения  $\alpha_1$

$$\alpha_1^2 \approx \begin{cases} \left[ \frac{\pi}{2} \left( 1 - \frac{1}{\lambda} \right) \right]^2 & \text{при } \lambda \gg 1 \\ \lambda \left( 1 - \frac{\lambda}{3} + \frac{4}{45} \lambda^2 \right) & \text{при } \lambda \ll 1 \\ -\lambda^2 [1 + 4 \exp(4\lambda)] & \text{при } \lambda \ll -1 \end{cases}$$

(при  $\lambda > 0$  уравнение (8) имеет бесконечное число положительных и отрицательных вещественных корней; при  $\lambda < 0$  первые два корня чисто мнимые  $\alpha = \pm i\beta$ , и  $\beta$  удовлетворяет уравнению  $\beta \tanh \beta = -\lambda$ ).

В результате получаются формулы, приведенные в табл. 1 и 2.

В широких порах, существенно превышающих размеры цепи ( $g \ll 1$ ), ряды (9) и (10) сходятся медленно. В этом случае удобнее рассматривать цепь вблизи одной плоской поверхности. Согласно работе [7], вероятность найти один конец гауссовой цепи на расстоянии  $\eta = z/2R$  от плоскости

$$P_N(\eta) = 1 + \exp(-\eta^2) [Y(\Gamma + \eta) - Y(\eta)],$$

где  $\Gamma = -R/H$ , а  $Y(y) = \exp(y^2) \operatorname{erfc}(y)$ ,  $\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} \exp(-t)^2 dt$ .

Коэффициент распределения в широких порах становится равен

$$K = d^{-1} \int_0^d P_N(z) dz = \frac{2R}{d} \int_0^{d/2R} P_N(\eta) d\eta \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} g + \frac{g}{\Gamma} [1 - Y(\Gamma)]$$

Плотность звеньев около плоскости дается формулой (2.13) в работе [6]. Чтобы получить профиль плотности в широкой поре, ее надо нормировать, разделив на величину  $K$ . Доля звеньев на стенках поры рассчитывается по формуле (11).

Для функции  $Y(y)$  имеются приближенные соотношения

$$Y(y) \approx \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{y} - \frac{1}{2y^3} + \dots \right) & \text{при } y \gg 1 \\ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} y + y^2 + \dots & \text{при } y \ll 1 \\ 2 \exp(y^2) & \text{при } y \ll -1, \end{cases}$$

используя которые, нетрудно получить выражения для  $\Delta F$ ,  $\mu(z)$  и  $\theta$  табл. 1 и 2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Casassa E. F., Tagami Y. Macromolecules, 1969, v. 2, № 1, p. 14.
2. Casassa E. F. Macromolecules, 1976, v. 6, № 1, p. 182.
3. Недебов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979.
4. The Effect of Polymers on Dispersion Stability/Ed. by Tadros Th. F. L.: Acad. Press, 1982.
5. Yoon D. Y., Flory P. J. Polymer, 1977, № 18, № 2, p. 509.
6. Eisenriegler E. J. Chem. Phys., 1983, v. 79, № 2, p. 1052.
7. Eisenriegler E., Kremer K., Binder K. J. Chem. Phys., 1982, v. 77, № 12, p. 6296.
8. Di Marzio E. A., Rubin R. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 9, p. 4318.
9. Скворцов А. М., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1137.
10. Carslow H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. Oxford: Clarendon Pres, 1959.
11. De Gennes P. G. Rept. Progr. Phys., 1969, v. 32, № 1, p. 187.

Ленинградский химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
6.III.1985

#### THEORY OF BEHAVIOUR OF FLEXIBLE POLYMERS IN LIMITED VOLUMES

Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.

#### S u m m a r y

The theory has been derived describing the equilibrium properties of flexible Gaussian chains in slot-like pores for any ratios of chain dimensions  $R$ , slot width  $D$  and arbitrary energies of adsorption of units on pore walls. The existence of five characteristic regimes of behaviour for all the region of  $R$ ,  $D$  and adsorption energies values was shown. For each regime the analytical expressions for free energy of a chain, profile of units density inside a pore and fraction of units disposed on pore walls were obtained.