

УДК 541.64:536.7:523.77

ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ РАСТВОРА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Борисов О. В., Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.

Методом скейлинга развита теория конформаций гребнеобразных полимеров в растворах. Исследована локальная конформационная структура и размеры таких макромолекул в широком интервале изменения качества растворителя и концентрации раствора. Характерной особенностью поведения раствора гребнеобразных, как и других разветвленных макромолекул, является наличие квазиглобулярного режима поведения полуразбавленного раствора. В этом режиме отдельные макромолекулы перекрываются, но их внутренние, примыкающие к оси гребней области сегрегированы.

В предыдущей работе [1] была развита скейлинговая теория конформаций гребнеобразных макромолекул в разбавленном растворе. Задача данной работы — обобщение результатов на случай полуразбавленного раствора и построение температурно-концентрационной диаграммы раствора гребнеобразных макромолекул на основе известных соотношений теории полуразбавленных растворов и расплавов линейных макромолекул [2]. При этом выявляются характерные особенности структуры полуразбавленных растворов разветвленных полимеров, которые ранее были исследованы на примере звездообразных макромолекул [3–5].

Модель. Рассмотрим, как и в работе [1], гребнеобразную макромолекулу в растворе (рис. 1), полагая ее для определенности гомополимером с гибкоцепными линейными участками. Пусть K — число звеньев основной цепи, n — число звеньев в боковой ветви, а m — число звеньев остова между соседними привесками. Тогда полная степень полимеризации $N = K + (K/m)n$. Положим $m, n, (K/m) \gg 1$, ограничиваясь изучением асимптотических зависимостей и опуская численные коэффициенты. Будем рассматривать густую гребенку: $K \gg n \gg m$ (при $n \gg K$ гребнеобразная макромолекула переходит в звезду [3–5]).

Разбавленный раствор. Локальная структура гребнеобразной макромолекулы. Локальная конформационная структура изолированной гребнеобразной цепи (как и звездообразной макромолекулы [3–5]), определяется отталкивательным взаимодействием близко расположенных боковых ветвей: парными взаимодействиями звеньев в условиях хорошего растворителя и тройными — в θ -растворителе. В результате лучи звезд и аналогично им боковые ветви гребней оказываются радиально вытянутыми: их длина оказывается больше размера n^{ν} линейной цепи. Степень вытяжки определяется конкуренцией концентрационной свободной энергии и свободной энергии растяжения лучей (ветвей). Для гребнеобразной макромолекулы имеется дополнительная возможность понижения средней концентрации звеньев ветвей около остова — растяжение остова. Поэтому равновесная локальная структура гребня определяется условием минимума суммарной свободной энергии (на ветвь)

$$\Delta F = \Delta F_{\text{конц}} + \Delta F_{\text{упр } n} + \Delta F_{\text{упр } m}, \quad (1)$$

где $\Delta F_{\text{конц}}$ — концентрационный вклад; $\Delta F_{\text{упр } n}$, $\Delta F_{\text{упр } m}$ — свободные энергии растяжения ветвей и остова соответственно. В результате минимизации свободной энергии в работе [1] были найдены равновесные значения па-

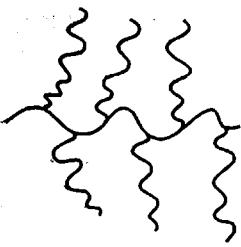


Рис. 1 Молекула гребнеобразного полимера

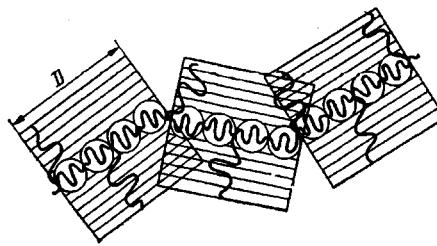


Рис. 2. Локальная конформационная структура изолированной гребнеобразной макромолекулы

параметров локальной структуры гребня: толщины D слоя, образованного боковыми ветвями, и среднего расстояния h между соседними привесками (таблица). Анализ показывает, что при $n \gg m$ объемные взаимодействия ветвей увеличивают жесткость остива и макромолекула приобретает локальную цилиндрическую симметрию на масштабах $l \sim D \gg h$.

На рис. 2 представлена «блобная» картина локальной структуры цепи: боковые ветви образуют систему коаксиальных цилиндрических монослоев блобов, растущих в радиальном направлении; участки остива между привесками представляют собой полностью вытянутые вдоль оси цепочки блобов (называемых в дальнейшем осевыми). В зависимости от строения гребня (параметры n, m) и качества растворителя τ существуют три режима локального строения гребня I_x (рис. 3), характеризующихся различными режимами для остива цепи и боковых ветвей: режимы $I_{\theta/\theta}$ и $I_{\theta/\theta}$, в которых как остив, так и привески находятся в одинаковых условиях хорошего или θ -растворителя соответственно, и промежуточный режим $I_{\theta/\theta}$, в котором поведение остива отвечает θ -условиям, а боковых ветвей — условиям хорошего растворителя. Этот режим оказывается возможным при $n \gg m$, несмотря на одинаковую химическую структуру остива и боковых ветвей. Границы между режимами (таблица) определяются набуханием боковых блобов ($I_{\theta/\theta} - I_{\theta/\theta}$) и блобов остива ($I_{\theta/\theta} - I_{\theta/\theta}$). Характерной особенностью симметричных режимов $I_{\theta/\theta}$ и $I_{\theta/\theta}$ является одинаковая степень растяжения боковых ветвей и остива.

Разбавленный раствор. Размеры цепи. На больших масштабах гребнеобразную цепь можно рассматривать как однородную упругую нить (персистентную цепь) эффективной контурной длины L' , толщины D с кунновским сегментом длины $l \sim D$ (рис. 4), т. е. как цепь из «суперблобов» размера D со средней плотностью звеньев в суперблобе $c_x = c_x^* \approx n/D_x^2 h_x$.

Отметим, что $L' = \frac{K}{m} h \simeq \frac{N}{n} h$ не совпадает с контурной длиной остива

Степенные зависимости для параметров локальной структуры D и h и границы между режимами

Режим	D	h	Границы между режимами
$I, II_{\theta/\theta}$	$n^{5/8} m^{-1/8}$	$m^{3/8} n^{1/8}$	$\tau \sim m^{-1/2} (n/m)^{-3/8} (\theta/\theta - \theta/\theta)$
$I, II_{\theta/\theta}$	$n^{6/7} m^{-2/21} \tau^{5/21}$	$n^{1/7} m^{4/21} \tau^{1/21}$	$\tau \sim m^{-1/2} (n/m)^{3/20} (\theta/\theta - \theta/\theta)$
$III_{\theta/\theta}$	$n^{12/23} m^{-3/23} \tau^{1/3}$	$m^{12/23} n^{3/23} \tau^{1/3}$	$c \sim \tau (\theta/\theta - \theta/\theta)$
$III_{\theta/\theta}$	$n^{1/2} m^{-1/4} c^{-1/3}$	$m^{1/3} c^{-1/3}$	
$III_{\theta/\theta}$	$n^{1/2} m^{-1/4} \tau^{1/24} c^{-3/8}$	$m^{1/2} \tau^{-1/12} c^{-3/4}$	
$III_{\theta/\theta}$	$n^{1/2} m^{-3/14} \tau^{-1/28} c^{-11/28}$	$m^{3/7} \tau^{1/14} c^{-3/14}$	$c \sim m^{-8/28} \tau^{-13/14} (\theta/\theta - \theta/\theta)$
IV_{θ}	$n^{1/2} \tau^{1/8} c^{-1/8}$	$m^{1/2} \tau^{1/8} c^{-1/8}$	$c \sim \tau (\theta/\theta - \theta/\theta)$
IV_{θ}	$n^{1/2}$	$m^{1/2}$	

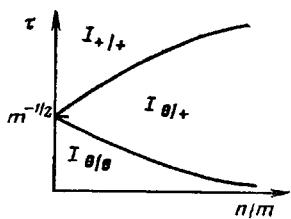


Рис. 3

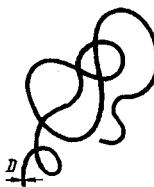


Рис. 4

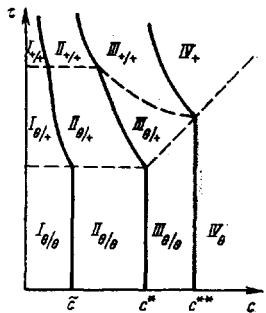


Рис. 5

Рис. 3. Диаграмма локального состояния изолированного гребня в координатах $\tau - n/m$

Рис. 4. Конформация гребнеобразной макромолекулы в разбавленном растворе на больших масштабах

Рис. 5. Температурно-концентрационная диаграмма состояния раствора гребнеобразного полимера. Сплошные линии – границы областей качественно различного поведения раствора на больших масштабах, штриховые – границы подобластей, отвечающих различным термодинамическим режимам для локальной структуры гребня

цепи $L \sim K$ из-за неполной вытяжки остава между местами пришивки (рис. 2). За счет вытяжки ветвей суперблобы практически взаимонепроницаемы во всех режимах (обсуждение в работе [5] для звездообразных молекул). Поэтому размер цепи в разбавленном растворе может быть записан в виде

$$R_{I_x} \simeq L_x^{3/5} D_x^{2/5} \simeq \left(\frac{N}{nf_x} \right)^{3/5} D_x = \left(\frac{N}{n} \right)^{3/5} h_x^{3/5} D_x^{2/5}, \quad (2)$$

где $f=D/h$ – число ветвей в суперблобе, а $N/(nf)$ – число суперблобов в цепи. Степенные зависимости для параметров D и h приведены в таблице. Параметры локальной структуры D и h не зависят от N , так что в разбавленном растворе размер гребнеобразной цепи $\sim N^{3/5}$ в широком интервале качества растворителя (при условии $N/(nf) \gg 1$).

Полуразбавленный раствор (режим II). При концентрациях $c > \bar{c}_x \simeq N/R_{I_x}^3$ гребни начинают перекрываться, образуя полуразбавленный раствор. Концентрацию перекрывания \bar{c}_x можно получить, используя R_{I_x} из уравнения (2) и данные таблицы

$$\bar{c}_x \simeq \frac{N}{R_{I_x}^3} \simeq c_x^* \left(\frac{nf}{N} \right)^{4/5} \simeq \begin{cases} N^{-4/5} n^{3/10} (m/n)^{-21/40} & x = \theta/\theta \\ N^{-4/5} \tau^{-3/5} (m^{1/2}/n^{3/5} \tau^{1/5})^{-8/7} & x = \theta/+ \\ N^{-4/5} \tau^{-3/5} (m/n)^{-18/25} & x = +/+ \end{cases} \quad (3)$$

При этом структура раствора на больших масштабах совпадает со структурой полуразбавленного раствора персистентных цепей. Радиус корреляции плотности в растворе

$$\xi_x \simeq D_x \left(\frac{c}{c_x^*} \right)^{-3/4} \quad (4)$$

и $\xi_x > D_x$ при $c < c_x^*$. Поэтому локальная структура гребней, т. е. значения параметров L' , D , l , а также границы между режимами Π_x остаются такими же, как и в случае режимов I_x .

Размеры цепи в области Π_x могут быть записаны в скейлинговой форме аналогично тому, как это делается для полуразбавленных растворов линейных цепей в хорошем растворителе

$$R_{\Pi_x}(c) \simeq R_{I_x} \left(\frac{c}{c_x^*} \right)^{-1/8} \simeq \left(\frac{Nh}{nD} \right)^{1/2} D \left(\frac{c}{c_x^*} \right)^{-1/8} \quad (5)$$

Величины h и D не зависят от N , так что в областях Π_x фазовой диаграм-

мы гребней $R \sim N^{\frac{1}{2}}$, т. е. за порогом перекрывания цепей как целого ($\bar{c} < c < 1$) гребни приобретают гауссову зависимость размеров от ММ.

Полуразбавленный раствор (режим III). Локальная структура. При концентрации раствора c_x^* , равной средней концентрации звеньев в суперблоках

$$c_x^* \simeq \begin{cases} n^{-\frac{3}{2}} m^{-\frac{1}{2}} & x = \theta/\theta \\ n^{-\frac{1}{2}} m^{-\frac{1}{2}} \tau^{-\frac{11}{2}} & x = \theta/+ \\ n^{-\frac{1}{2}} m^{-\frac{3}{2}} \tau^{-\frac{3}{2}} & x = +/+, \end{cases} \quad (6)$$

возмущающее действие других цепей начинает влиять на локальную структуру гребня. Концентрация $c = c_x^*$ отвечает плотной упаковке червебразных цепей длины L' и толщины D , т. е. цепей из суперблоков. При этом раствор можно рассматривать как расплав таких цепей. Отметим, что концентрация (объемная доля) мономеров остается при этом меньше единицы.

В изолированном гребне (и в режимах Π_x) концентрация звеньев боковых ветвей спадает от оси к периферии по степенному закону $c_{x0}(r)$ [1]. Будем полагать, следуя работам [3–5], что при $c > c_x^*$ возмущающее воздействие затрагивает лишь внешнюю часть слоя боковых ветвей, а внутренние более плотные области сохраняют невозмущенную структуру в радиусе ρ_x , где $c_{x0}(\rho_x) = c$. Тогда

$$c_x(r) = \begin{cases} c_{x0}(r) & r < \rho_x \\ c & \rho_x < r < D_{III_x}(c) \end{cases} \quad (7)$$

Анализ показывает, что при $c \gg c_x^*$ свойства гребня определяются в основном его возмущенной областью.

По мере роста концентрации за порогом перекрывания c_x^* должна уменьшаться вытяжка ветвей и остава гребня и их размеры должны приближаться к размерам линейных цепей длины n или m соответственно в полуразбавленном растворе в соответствующем термодинамическом режиме. Тогда можно оценить пороговую концентрацию c_x^{**} для перехода в режим полуразбавленного раствора линейных цепей

$$c_x^{**} \geq \frac{n}{D_x^2(c_x^{**}) h_x(c_x^{**})} \geq \begin{cases} m^{-\frac{1}{2}} & x = \theta/\theta \\ m^{-\frac{2}{3}} \tau^{-\frac{1}{3}} & x = \theta/+ \\ m^{-\frac{1}{3}} \tau^{-\frac{3}{2}} & x = +/+, \end{cases} \quad (8)$$

где

$$D_x(c) \simeq \begin{cases} n^{1/2} & x = \theta/\theta \\ n^{1/2} \tau^{1/6} c^{-1/8} & x = \theta/+, +/+ \end{cases}, \quad (9)$$

$$h_x(c) \simeq \begin{cases} m^{1/2} & x = \theta/\theta, \theta/+ \\ m^{1/2} \tau^{1/8} c^{-1/8} & x = +/+ \end{cases} \quad (10)$$

Сопоставление уравнений (6) и (8) показывает, что существует область концентраций $c_x^* < c < c_x^{**}$, где, несмотря на то что возмущение распространилось на локальные характеристики гребней, их боковые ветви и остав сохраняют остаточную вытяжку. Вытяжка минимальна, когда раствор представляется системой плотно упакованных гребней (цепей из суперблоков с концентрацией $\bar{c} = c$), имеющих форму изогнутого цилиндра и полностью взаимонепроницаемых (сегрегированных). Альтернативная возможность состоит в наличии частичного взаимопроникновения суперблоков, так что $\bar{c} < c$.

В работе [5] (также в работе [6]) исследовали аналогичный режим для полуразбавленного раствора звездообразных полимеров, и был сделан вывод о том, что звезды в этом режиме взаимно непроницаемы. Рост концентрации раствора сопровождается уменьшением радиальной вытяжки лучей, так что внутримолекулярная концентрация остается равной концентрации раствора (сегрегированные звезды). Только по достижении лучами гауссовых размеров звезды начинают проникать лучами друг в друга.

Подобное допущение о взаимной непроницаемости кажется разумным: применять и к гребням в режиме III_x ($c_x^* < c < c_x^{**}$), в котором оставы и боковые ветви сохраняют остаточную вытяжку. Тогда c_x^{**} определяется знаком равенства в формуле (8).

Для определения толщины цепи D и расстояния между привесками h (а тем самым и L'), зависящих в области III от c , можно воспользоваться скейлинговой процедурой, записав их в виде

$$D_{\text{III}_x}(c) \simeq D_{\text{II}_x}(c/c_x^*)^{\alpha_x} \quad (11)$$

$$h_{\text{III}_x}(c) \simeq h_{\text{II}_x}(c/c_x^*)^{\beta_x}, \quad (12)$$

где показатели α_x и β_x можно определить, воспользовавшись условиями (9), (10) и зависимостями для c_x^* из уравнения (6) и c_x^{**} из формулы (8). Результат приведен в таблице. Альтернативный способ определения $D_{\text{III}_x}(c)$ и $h_{\text{III}_x}(c)$, состоящий в минимизации по D и h свободной энергии (1) при фиксированной концентрации звеньев в суперблобе $\bar{c}=c$, показывает, что эти результаты справедливы с точностью до более слабой логарифмической зависимости. Действительно, из-за неравномерности растяжения боковых ветвей при фиксированном \bar{c} [7] для упругой свободной энергии привесков получаем дополнительный логарифмический множитель (превышающий единицу)

$$\Delta F_{\text{упр } n}(D) \simeq \begin{cases} (D^2/n) \ln(D/\rho_x), & x = \theta/\theta \\ (D^2/n\tau^{1/4}c^{-1/4}) \ln(D/\rho_x), & x = \theta/+ , +/+ \end{cases} \quad (13)$$

Для остава, как обычно,

$$\Delta F_{\text{упр } m}(h) \simeq \begin{cases} h^2/m & x = \theta/\theta, \theta/+ \\ (h/m^{3/5}\tau^{1/5})^{5/2} & x = +/+ \end{cases} \quad (14)$$

Полученные минимизацией свободной энергии выражения $D_{\text{III}_x}(c)$ и $h_{\text{III}_x}(c)$ отличаются от приведенных в таблице логарифмическими множителями, несколько уменьшающими D_{III_x} и увеличивающими h_{III_x} .

Из таблицы видно, что во всех режимах III_x рост c сопровождается постепенным поджатием как остава, так и привесков, причем зависимости D и h от c оказываются одинаковыми в режиме $\text{III}_{\theta/\theta}$ и различными в режимах $\text{III}_{\theta/+}$ и $\text{III}_{+/+}$. Интересна зависимость D и h от τ в режиме $\text{III}_{\theta/+}$: $D \sim \tau^{1/4}$, $h \sim \tau^{-1/12}$; улучшение качества растворителя при фиксированной концентрации приводит к добавочному набуханию только боковых ветвей, осевое расстояние между привесками h должно при этом уменьшаться в силу условия $D^2h = nc^{-1} = \text{const}(\tau)$. Напротив, в режиме $\text{III}_{+/+}$ с ростом τ оказывается термодинамически выгоднее увеличить растяжение остава и, следовательно, уменьшить толщину цепи D , чем наоборот: $D \sim \tau^{-1/2}$, $h \sim \tau^{1/4}$. Отметим также, что с ростом концентрации гребнеобразная макромолекула переходит из режима $\text{III}_{\theta/+}$ в режим $\text{III}_{+/+}$, так как уменьшение вытяжки остава приводит к набуханию осевых блобов прежде, чем полностью исчезнет вытяжка ветвей и остава.

Полуразбавленный раствор (режимы III, IV). Размеры цепей. Для определения размеров цепи в режиме III_x воспользуемся представлением раствора как расплава линейных цепей из суперблобов, взяв значения длины цепи $L'_x(c)$ и длины жесткого сегмента $l_x(c) \sim D_x(c)$ из таблицы. Поскольку цепи в расплаве гауссовые, то

$$R_{\text{III}_x}(c) \simeq (L'_x(c) l_x(c))^{1/2} \simeq \left(\frac{N}{n} h D \right)^{1/2}_{\text{III}_x} \simeq$$

$$\simeq N^{1/2} \begin{cases} n^{-1/4} m^{1/12} c^{-1/3} & x = \theta/\theta \\ n^{-1/4} m^{1/12} \tau^{-1/48} c^{-1/16} & x = \theta/+ \\ n^{-1/4} m^{3/28} \tau^{1/56} c^{-7/66} & x = +/+ \end{cases} \quad (15)$$

Обратим внимание на очень слабую зависимость $R_{\text{III}_x}(x=\theta/+, +/+)$ от τ и особенно на уменьшение размеров цепи с ростом τ в режиме $\text{III}_{\theta/+}$.

В режиме $\text{IV}_x(x=\theta, +)$ наличие боковых привесков не влияет на кон-

Формацию остова гребня, который ведет себя как линейная макромолекула длины $K \simeq \frac{N}{n} m$ в полуразбавленном растворе. Соответственно

$$R_{IV_x} \simeq N^{1/2} \begin{cases} n^{-1/2} m^{1/2} \tau^{1/2} c^{-1/2} & x = + \\ n^{-1/2} m^{1/2} & x = 0 \end{cases} \quad (16)$$

Отметим, что отсутствие кроссовера размеров на границе c_x^* связано с предположением о скачкообразном изменении жесткости гребня на этой границе. Более детальный анализ перехода от цепи суперблобов (режим III_x) к свободно изгибающемуся остову (режим IV_x) выходит за рамки использованного метода.

Диаграмма состояния. При анализе структуры раствора гребнеобразных макромолекул оказалось возможным установить в системе иерархию структур или выделить два характерных пространственных масштаба. Если рассматривать раствор на масштабах больших D , то в качестве элементарного звена выступает суперблоб, раствор гребней представляется как раствор (или расплав) линейных цепей из суперблобов. С другой стороны, сам суперблоб обладает сложной структурой, которая выявляется при рассмотрении на масштабе, меньшем D ; каждый суперблоб состоит из плотно упакованных блобов боковых ветвей и остова. Соответственно можно построить фазовую диаграмму системы (рис. 5), области которой (I, II, III) отвечают различным режимам поведения раствора линейных цепей из суперблобов и делятся на подобласти (индекс $x = \theta/\theta, \theta/+/-, +/-$), соответствующие разным термодинамическим условиям внутри суперблобов (разной локальной структуре).

Области I_x отвечают разбавленному раствору набухших цепей из взаимонпроницаемых суперблобов, термодинамической единицей раствора является отдельная гребнеобразная макромолекула $\xi \sim R \gg D$.

Области II_x — перекрывание гребней как целого без нарушения локальной структуры, структура раствора на больших масштабах совпадает со структурой полуразбавленного раствора линейных цепей из суперблобов $D < \xi < R$. В областях I_x, II_x локальная структура определяется внутримолекулярным взаимодействием ветвей в пределах суперблоба, а крупномасштабная — внутри- и межмолекулярными взаимодействиями суперблобов.

Области III_x отвечают плотной упаковке гребней с неперекрывающимися суперблобами. На больших масштабах раствор можно рассматривать как расплав цепей из суперблобов длины $L'(c)$ и толщины $D(c)$. В этой области локальная структура (параметры $h(c), D(c)$) определяется балансом внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Области IV_x ($x = \theta, +$) — полуразбавленный раствор, в котором боковые ветви и остов ведут себя как независимые линейные цепочки. Раствор представляется плотно упакованной системой блобов — гауссовых в режиме IV_θ и набухших в режиме IV_+ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бирштейн Т. М., Борисов О. В., Жуллина Е. Б., Хохлов А. Р., Юрасова Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С.
2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
3. Daoud M., Cotton J. P. // J. Phys. 1982. V. 43. № 3. P. 531.
4. Birshtein T. M., Zhulina E. B. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
5. Birshtein T. M., Zhulina E. B., Borisov O. V. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1078.
6. De Gennes P. G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 7. P. 1069.
7. Семенов А. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 1. С. 1242.

**TEMPERATURE-CONCENTRATION DIAGRAM OF THE STATE
FOR SOLUTIONS OF COMB-LIKE MACROMOLECULES**

Borisov O. V., Birshtein T. M., Zhulina Ye. B.

S u m m a r y

The theory of conformations of comb-like polymers in solution is developed using the scaling method. The local conformational structure and dimensions of such macromolecules have been studied in the wide range of change of the solvent quality and solution concentration. The behaviour of comb-like and other branched macromolecules solutions is characterized by existence of the quasi-globular regime for semidilute solutions. In this regime the particular macromolecules overlap, but their internal regions close to the combs axes are segregated.