

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. А. О. Малахов, Е. В. Брун

**УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ
ГЕТЕРОЦЕПЕЧНЫХ МОЛЕКУЛ, ПОСТРОЕННЫХ
ИЗ КАСЛЮЩИХСЯ ТВЕРДЫХ СФЕР,
И ДРУГИЕ СВОЙСТВА**

Получены простые аналитические уравнения состояния смеси гетероцепечных молекул, отличающихся друг от друга как длиной цепи, так и своей первичной структурой. Цепи моделировались последовательностями касающихся твердых сфер. Рассмотрение проведено в рамках двух теоретических подходов: полимерного аналога приближения Церкуса - Левинса и термодинамической теории взаимодействий для полимеризации. Полученные выражения для случая раствора бинарного сополимера показали, что в уравнение состояния и другие термодинамические функции входят средние доли монад и диад звеньев и среднечисленная степень полимеризации. Результаты работы позволяют надеяться, что система атермальных гетероцепей будет служить хорошим базисом для изучения термодинамических свойств реальных концентрированных растворов сополимеров и их смесей.

В изучении равновесных свойств полимерных цепей с исключенным объемом достигнуто достаточно ясное понимание. Основные успехи связаны здесь с теориями реформгруппы и скейлинга, которые позволили сделать ряд универсальных (не зависящих от локальной структуры цепи) предсказаний их поведения на масштабах, заметно превышающих длину сегмента Куна, в случае разбавленных и полуразбавленных растворов. Однако эти теории теряют свою полезность при переходе к концентрированным растворам и расплывам, когда на первый план выходят как раз локальные свойства цепей, проявляющиеся на масштабах порядка размера элементарного звена. При этом, хотя роль собственно полимерной специфики ослабевает из-за экранирования внутримолекулярных взаимодействий межмолекулярными, в то же время по мере уплотнения системы все более важными становятся эффекты упаковки цепей. Эти эффекты ближнего порядка управляются главным образом короткодействующими отталкивательными силами, действующими между мономерами (или, в первом приближении, непроницаемостью их остовов). Поэтому корректные статистико-механические теории концентрированных систем должны по возможности точно учитывать собственный объем звеньев, а также последовательность их расположения в цепях, если речь идет о сополимерах.

Исключая последние годы, исследование равновесных полимерных жидкостей в реальном (не решеточном) пространстве уделялось очень мало внимания, особенно сополимерным системам. В предлагаемой работе мы собираемся обсудить некоторые современные подходы в их применении к сополимерным системам, дающие возможность весьма точного описания их свойств в плотном состоянии.

Несколько концентрированная система цепных молекул имеет достаточно много общих черт с обычными жидкостями, вполне естественно будет обратиться к опыту, накопленному при изучении последних.

В физике низкомолекулярных жидкостей довольно давно пришли к заключению, что многие их равновесные свойства, прежде всего структурные, хорошо передаются уже в рамках моделей, учитывающих только отталкивательную часть потенциала взаимодействия молекул. При этом реальные молекулы заменяются твердыми выпуклыми телами, в простейшем случае твердыми сферами (*hard spheres* – *HS*) (например, работы [1, 2]). Это представление играет в теории жидкостей ту же роль, что и идеальный газ в теории газов. Оно подразумевает, что силы межмолекулярного притяжения в жидкостях, особенно при высокой температуре, не так существенны, как силы отталкивания, и могут быть учтены как возмущение идеальной «твердотельной» модели. Другими словами, учет собственного объема молекул имеет первостепенное значение для понимания свойств низкомолекулярных жидкостей.

Если распространить эту идею на полимерные жидкости, то мы естественно приходим к выбору модельных цепей как последовательностей касающихся твердых частиц, в простейшем случае *HS*. Последние при этом будут соответствовать элементарным звеньям полимера. Такой модельный цепной флюид может быть рассмотрен методами, развитыми для атомных флюидов, с одним дополнением: они должны учитывать факт связности мономеров в цепи. Оказалось, что на этом пути возможно получать достаточно точные и иногда аналитические уравнения состояния цепных молекул.

Одной из первых была работа Дикмана и Холла [3], которые изучив монодисперсную систему цепей из одинаковых касающихся *HS* в рамках непрерывного аналога среднеполевых решеточных теорий Флори и Хаггинаса. Эта работа показала, что, даже оставаясь в рамках приближения среднего поля, можно существенно улучшить уравнение состояния по сравнению с классической решеточной моделью, о чем свидетельствовало сравнение полученных результатов с данными машинных расчетов. Швейцер и Карро [4, 5] построили равновесную теорию полимерных расплавов, исходя из обобщения интегрального уравнения Ориштейна – Цернике на молекулярные флюиды (так называемая базисная модель взаимодействующих центров). Эта теория позволяет находить межмолекулярные парные функции распределения при условии, что внутримолекулярная функция распределения мономеров каким-либо образом известна. В случае расплыва гомополимера авторы использовали теорему Флори об идеальной (гауссовой) конформации цепей и преигнорировали эффектами концевых звеньев. Однако и после таких упрощающих предположений вычислительные проблемы оались значительны, чтобы надеяться распространить этот подход на сополимерные системы (для которых справедливость теоремы Флори к тому же не очевидна). Кроме того, полученную в работе [4] точность расчета уравнения состояния вряд ли можно считать достаточной.

Оригинальный подход предложил Верхейм [6, 7] для молекул, взаимодействующих между собой посредством короткодействующих сил притяжения, моделирующих химическое связывание. Каждая молекула содержит твердый остов и ряд притягивающих центров. Если этих центров два, то в системе может образоваться линейный или колычевой полимер. Конечное выражение для давления в этой теории может быть представлено в виде ряда термодинамической теории возмущений (*Thermodynamic perturbation theory* – *TPT*), причем роль невозмущенной системы играет любой отталкивательный флюид, для которого известна парная корреляционная функция. *TPT* первого порядка была обобщена Чайменом, Джексоном и Габбингом [8] на многокомпонентную смесь ассоциирующихся молекул, а также на случай гомоценных молекул фиксированной длины и на их смеси. Полученное при этом уравнение состояния цепных молекул

сравнивалось с расчетами по методу Монте-Карло для длии цепи $N=4$, 8 и 16 [9] и показало хорошее совпадение, особенно для $N=4$ и 8 .

Еще один подход использовал в своей недавней работе Чью [10]. Он исходил из решения задачи о смеси «клейких» *HS* в приближении Перкуса – Певика. Далее он ввел необходимые правила связывания так, чтобы из первоначальных ассоциатов *HS* сформировать заданное число цепей нужной длины. В результате были получены уравнения состояния гомоцепей, а также гетероцепей полидисперсных молекул, имеющих одинаковое химическое строение. Тестирование уравнения состояния для чистого гомополимера при помощи машинного эксперимента [9] дало очень обнадеживающие результаты.

Важным достоинством *TPT* и подхода Чью (который естественно назвать приближением полимер – Перкус – Певик – *PPY*) кроме их точности является то, что получающиеся в них выражения имеют простой аналитический вид и допускают обобщение на интересующий нас случай сополимеров. Этим они выгодно отличаются от способа вывода уравнения состояния цепных твердофазовых молекул непосредственно из статистической суммы (так называемое виримальное уравнение для давления) [11]. Главная трудность здесь состоит в том, что выражение для давления оказывается зависящим от тройных корреляций – положений троек звеньев, принадлежащих двум различным цепям [4, 11]. Как выяснилось [12, 13], этот трехчастичный вклад в уравнение состояния весьма значителен ($\approx 30\%$). Предпринятая авторами работы [4] попытка расценить тройные корреляции по аналогии с суперпозиционным приближением Кирквуда, как оказалось, ведет к заметной погрешности в оценке трехчастичного члена, по крайней мере для коротких цепей. Кроме того, межмолекулярные парные корреляционные функции, стоящие в виримальном уравнении состояния, являются функционалами *a priori* ненизвестных внутримолекулярных парных корреляций.

В настоящей работе мы сначала расширим *PPY*-приближение и *TPT* на общий случай раствора (или расплава) гетероцепей, различающихся как длиной, так и хиральной структурой. Далее в качестве примера рассмотрим раствор бинарного сополимера (набора гетероцепей, имеющих два типа элементарных звеньев) и получим для него уравнение состояния. В заключение мы обсудим некоторые аспекты развиваемых подходов.

Подчеркнем, что в настоящей работе не учитывается притяжение между мономерами, т. е. речь везде будет идти об идеализированных «атомальных» цепях.

Уравнения состояния. Фактор сжимаемости Z полимерной системы как в *TPT* (первого порядка), так и в *PPY*-приближении состоит из вклада несвязанных звеньев и вклада, обусловленного связностью их в цепи

$$Z = Z_{hs} + Z_{bond} \quad (1)$$

По определению $Z = \beta P/\rho$, где P – давление; $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура; $\rho = N_0/V$ – плотность частиц (V – объем системы, $N_0 = \sum_k n_k N_k$ –

полное число мономеров в M -компонентной системе, содержащей n_k молекул k -го типа степени полимеризации N_k каждая ($k=1, 2, \dots, M$)).

Поясним кратко *PPY*-теорию [10]. Предположим, что мы имеем решение задачи о N_0 -компонентной смеси *HS* с диаметрами b_i и плотностями ρ_i ($i=1, 2, \dots, N_0$), которые взаимодействуют между собой с притягивающим парным потенциалом, имеющим форму бесконечно глубокой и бесконечно узкой ямы. Это хорошо известная задача о клейких *HS* (или

HS с поверхностью адгезией), аналитически решаемая в приближении Перкусса – Певика [14, 15]. От этой системы ассоциированных *HS* необходимо перейти к M -компонентной системе, содержащей n_k цепей типа k с длинами N_k каждая, так чтобы $\sum_k n_k N_k = N_{\text{tot}}$. Этот переход осуществляется в два этапа (порядок их роли не играет). Сначала полагается $\rho_i = 1/V$ для всех i , т. е. число типов сфер полагается равным их количеству. Затем парная корреляционная функция $g_{ij}(r)$ в области $r < \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$ для любых частиц i и j , находящихся в непосредственном контакте, берется в виде

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\rho_i\sigma_{ij}^2} \delta(r - \sigma_{ij}) = \frac{V}{4\pi\sigma_{ij}^2} \delta(r - \sigma_{ij}),$$

причем

$$\left\{ \begin{array}{l} j = i + 1 \\ \text{при } i = 1, 2, \dots, N_k - 1 \text{ для 1-цепи } k\text{-го типа} \\ \text{при } i = N_k + 1, \dots, 2N_k - 1 \text{ для 2-й цепи } k\text{-го типа} \\ \vdots \\ \text{при } i = (n_k - 1)N_k + 1, \dots, n_k N_k - 1 \text{ для } n_k\text{-й цепи } k\text{-го типа} \\ (k = 1, 2, \dots, M) \end{array} \right.$$

так что

$$\frac{1}{V} \int g_{ii}(r) d\mathbf{r} = 1$$

Для всех остальных пар ij функция $g_{ij}(r) = 0$. Очевидно, что $g_{ii}(r) = g_{jj}(r)$. (На прямую корреляционную функцию для всех пар ij в области $r > \sigma_{ij}$ наложено условие равенства нулю в соответствии с приближением

Перкусса – Певика для *HS*.) В результате мы получаем всего $\sum_k n_k$ цепей, каждая из которых построена из различных сфер. Группируя затем цепи по n_k штук и идентифицируя диаметры сфер в цепях каждой группы, в итоге имеем искомую M -компонентную цепочную систему.

Уравнение состояния находится в *PPY*-теории через выражение для изотермической скимаемости. Оно имеет вид (1), где

$$Z_{\text{HS}} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1 - \xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3}{\xi_0(1 - \xi_3)^2}, \quad (2)$$

причем величины ξ_j ($j = 0, 1, 2, 3$) с учетом описанного выше перехода равны

$$\xi_j = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^{N_k} \rho_i \sigma_i^j = \frac{\pi}{6} \sum_{k=1}^M \rho_{c(k)} \sum_{s=1}^{N_k} \sigma_{sk}^j \quad (3)$$

($\rho_{c(k)} = n_k/V$ – плотность цепей k -го типа, σ_{sk} – диаметр сферы, стоящей на s -м месте в цепи типа k). Выражение для цепочного вклада Z_{bond} в рамках *PPY*-теории есть

$$Z_{\text{bond}}^{\text{PPY}} = - \sum_{k=1}^M \sum_{s=1}^{N_k-1} \frac{\rho_{c(k)}}{\rho} \left[\frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_2}{2(1 - \xi_3)^2} \sigma_{sk}^{-1} \right], \quad (4)$$

Здесь мы обозначили

$$\begin{aligned}\sigma_{ss} &= \sigma_{ss}\sigma_{ss+1,k}/\sigma_{ss+ss+1,k} \\ \sigma_{ss+ss+1,k} &= (\sigma_{ss} + \sigma_{ss+1,k})/2\end{aligned}\quad (5)$$

Заметим, что выражение в скобках в равенстве (4) есть не что иное, как контактное значение радиальной функции распределения HS с диаметрами σ_{ss} и $\sigma_{ss+1,k}$ в приближении Перкусса – Певика [16]

$$g_{HS}(\sigma_{ss+ss+1,k}) = \frac{1}{1-\xi_3} + \frac{3\xi_3}{2(1-\xi_3)^2}\sigma_{ss}^2. \quad (6)$$

С учетом этого

$$Z_{bond}^{TPT} = - \sum_{k=1}^M \sum_{s=1}^{N_k-1} \frac{\rho_{ek}}{\rho} g_{HS}(\sigma_{ss+ss+1,k}^2). \quad (7)$$

Обобщение приведенных результатов по сравнению с выражением (19) работы [10] состоит в том, что они охватывают ситуацию, когда полимерные компоненты отличаются друг от друга не только длиной цепи, но и своей первичной структурой.

Рассмотрим теперь выводы, к которым приводит TPT для молекул, способных к полимеризации [6–8]. Как уже говорилось, каждая молекула (мономер) в этой теории имеет твердый остов с внедренными в него связывающими местами – в данном случае двумя (A и B), которые могут соединяться со связывающими местами других молекул. В выражения, даваемые TPT для разности термодинамических функций ассоциированной и неассоциированной (с чисто отталкивательным потенциалом) системы, для каждой молекулы типа s входит доля принадлежащих ей связывающих мест $X_A^{(s)}$ и $X_B^{(s)}$, – не связанных с другими молекулами. Чтобы сформировать набор цепей фиксированных длин, нужно перейти к пределу полного связывания, когда $X_A^{(s)}$, $X_B^{(s)}$ для всех s равны нулю. В работе [8] получили в этом пределе следующее выражение для вклада Z_{bond} в фактор сжимаемости M -компонентной смеси гомополимеров:

$$Z_{bond}^{TPT} = - \sum_{k=1}^M \frac{\rho_{ek}}{\rho} (N_k - 1) \left[1 + \rho \frac{\partial \ln \Delta^{(kk)}}{\partial \rho} \right], \quad (8)$$

где

$$\Delta^{(kk)} = \int g_R^{(kk)}(\mathbf{r}) f_{AB}^{(kk)}(\mathbf{r}_{AB}) d\mathbf{r} \quad (9)$$

Здесь $g_R^{(kk)}(\mathbf{r})$ – парная корреляционная функция мономерного (базисного) флюида, $f_{AB}^{(kk)}(\mathbf{r}_{AB}) = \exp(-\beta q^{(kk)}(\mathbf{r}_{AB})) - 1$ – функция Майера, $q^{(kk)}(\mathbf{r}_{AB})$ – парный потенциал взаимодействия связывающих мест A и B соседних по цепи мономеров. Интегрирование в правой части равенства (9) проводится по всем значениям вектора \mathbf{r} , соединяющего центры мономеров.

Заметим, что выражение (8) не ограничено ни сферичностью формы мономеров, ни условием их касания. Для смеси гомоцепей, построенных из касающихся HS с диаметрами σ_k ($k=1, \dots, M$), в связи с тем, что в этом случае функция $\Delta^{(kk)}$ становится пропорциональной контактной радиальной функции распределения $g_{HS}(\sigma_k^2)$, это выражение перейдет в

следующее [8]:

$$Z_{bond}^{TPT} = - \sum_{k=1}^M \frac{\rho_{c(k)}}{\rho} (N_k - 1) \left[1 + \rho \frac{\partial \ln g_{hs}(\sigma_k^+)}{\partial \rho} \right] \quad (10)$$

Распространение подхода, развитого в работе [8], на общий случай смеси гетероцепных молекул привело нас в итоге к обобщению выражения (10) для этого случая

$$Z_{bond}^{TPT} = - \sum_{k=1}^M \sum_{s=1}^{N_{k+1}} \frac{\rho_{c(k)}}{\rho} \left[1 + \rho \frac{\partial \ln g_{hs}(\sigma_{s,k,(s+1),k}^+)}{\partial \rho} \right] \quad (11)$$

(Заметим, что производная по ρ в приведенных выше формулах берется при постоянных значениях β и n_k , $k=1, \dots, M$.)

Что касается вклада разорванных мономеров Z_{hs} и функции g_{hs} , то в рамках TPT выражения для них не обязательно брать в приближении Перкусса – Йевика (как в PPY -теории), а можно применить какой-либо более точный метод. Можно, в частности, использовать выражения, предложенные Мансури, Карнаханом, Старлингом и Леландом ($MCSL$) [17]

$$Z_{hs}^{MCSL} = Z_{hs} - \frac{\xi_3 \xi_2^3}{\xi_0 (1-\xi_3)^3} \quad (12)$$

$$g_{hs}^{MCSL}(\sigma_{s,k,(s+1),k}^+) = g_{hs}(\sigma_{s,k,(s+1),k}^+) + \frac{\xi_2}{2(1-\xi_3)^3} \sigma_{sk}^{**}, \quad (13)$$

где Z_{hs} и g_{hs} находятся по формулам (2) и (6) соответственно. Тогда цепной член в рамках TPT с учетом последнего выражения будет иметь вид

$$Z_{bond}^{PPY} = - \sum_{k=1}^M \sum_{s=1}^{N_{k+1}} \frac{\rho_{c(k)}}{\rho} \left[\frac{1}{1-\xi_3} + \frac{3\xi_2}{2(1-\xi_3)^2} \sigma_{sk}^* \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{1-\xi_3} + \frac{2\xi_2 \sigma_{sk}^*}{3(1-\xi_3)^2} \right) (g_{hs}^{MCSL}(\sigma_{s,k,(s+1),k}^+))^{-1} \right] \quad (14)$$

Из полученных выражений мы видим, что цепной вклад в уравнение состояния в рамках обеих рассматриваемых теорий зависит, при заданных плотностях компонентов, только от контактной радиальной функции распределения для мономерной системы. Примечательно, что в уравнения состояния не входят ни межмолекулярные, ни внутримолекулярные мономер-мономерные функции распределения. В этом их сильное отличие от виртуального уравнения состояния [11], явно зависящего от межмолекулярных парных функций распределения. Далее мы видим, что в выражениях для Z_{bond} присутствуют парные величины σ_{sk}^* . Следствием этого будет то, что первичная структура гетероцепей войдет в уравнения состояния (и другие термодинамические функции) только через количества имеющихся диад звеньев. Последовательность же чередования диад в цепи данного типа для термодинамики роли не играет.

Среди других общих выводов, вытекающих из приведенных выражений, отметим следующие. Сравнение формул (4) и (14) показывает, что всегда $|Z_{bond}^{PPY}| > |Z_{bond}^{TPT}|$, а полный фактор сжимаемости в PPY -приближении всегда меньше по величине фактора сжимаемости в рамках TPT (хотя $Z_{hs}^{PPY} > Z_{hs}^{TPT(MCSL)}$). Так же из выражений (4) и (12) – (14) видно,

что различия между предсказаниями *TPT* и *PPY*-приближением будут уменьшаться с понижением плотности компонентов. Отметим, наконец, что, как и следовало ожидать, связность мономеров в цепь приводит к снижению давления относительно давления в системе разорванных звеньев.

Фрид [18] развел другой вариант теории возмущений в непрерывном пространстве. Ее результаты оказываются сходными с данными *TPT*. Он выполнил групповое разложение статистической суммы гомополимера по модифицированным функциям Майера, моделирующим химические связи между звеньями. В роли базисной системы выступали несвязанные мономеры, потенциал связности задавался в виде δ -функции Дирака. При условии, что в разложении сохраняются только парные корреляции между мономерами, для конфигурационной статистической суммы в работе [18] была получена формула (5.10), которая имеет вид

$$Q = 2^{-n} Q_R \left(\frac{4\pi g_R(r)}{V} \right)^{n(N-1)}. \quad (15)$$

где Q_R — статистическая сумма, а $g_R(r)$ — радиальная функция распределения для базисного флюида, r — длина связи между мономерами в цепи. Если из этой формулы найти давление

$$\beta P = \frac{\partial \ln Q}{\partial V}$$

и использовать в качестве базисного флюида ансамбль твердых сфер, то мы получим для фактора сжимаемости

$$Z = Z_{ns} + \frac{N-1}{N} \left[1 + \rho \frac{\partial \ln g_{ns}(\sigma^*)}{\partial \rho} \right] \quad (16)$$

Сравнение связывающего вклада в этом выражении с равенством (10) (или (11)) для чистого гомополимера показывает полную идентичность нулевого приближения теории Фрида и *TPT* первого порядка. Такое совпадение не является удивительным: в рамках обоих приближений для цепного члена учитывают вклад только односвязевых диаграмм в разложениях и пренебрегают корреляциями трех и более частиц.

Термодинамические функции. Все конфигурационные (за вычетом идеально-газового вклада) термодинамические функции, подобно уравнению состояния (1), могут быть представлены в виде суммы вкладов несвязанных и связанных мономеров. При этом результаты для первого вклада (в расчете на мономер) воспроизводят известные выражения для смеси *HS*.

Свободную энергию Гельмгольца F находим, интегрируя термодинамическое соотношение

$$Z = -\frac{\beta}{\rho} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\rho, (n_k)}$$

Используя выражения (1), (2) и (4), для *PPY*-приближения получаем

$$F^c \equiv F - F_{ul} = F_{HS} + F_{bond},$$

где

$$\frac{\beta F_{HS}}{N_0} = -\ln(1-\xi_3) + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1-\xi_3)} + \frac{3\xi_2^3}{2\xi_0(1-\xi_3)^2} \quad (17)$$

$$\beta F_{bond}^{PPY} = - \sum_{k=1}^M \sum_{s=1}^{N_k-1} n_k \left[-\ln(1-\xi_s) + \frac{3\xi_s}{2(1-\xi_s)} \right] \quad (18)$$

Ценной член в рамках *TPT* с учетом выражения (11) есть

$$\beta F_{bond}^{TPT} = - \sum_{k=1}^M \sum_{s=s_k}^{N_k-1} n_k \ln g_{hs}(\sigma_{m,(s+1),k}^+) \quad (19)$$

(Напомним, что в рамках *TPT* вид функций g_{hs} и Z_{hs} не ограничен какой-либо определенной аппроксимацией типа приближения Неркуса – Йевика.)

Поскольку для рассматриваемой системы внутренняя энергия совпадает с идеально-газовой внутренней энергией, конфигурационная энтропия S^c равна просто $-F^c/T$. Потенциал Гиббса можно определить из термодинамического тождества

$$\frac{\partial}{N_a} (G - G_{id}) = \frac{\beta}{N_a} G^c = Z - Z_{id} + \frac{\beta F^c}{N_a}, \quad (20)$$

где идеально-газовый фактор сжимаемости (на мономер) Z_{id} есть

$$Z_{id} = \sum_{k=1}^M \frac{\Phi_{e(k)}}{\rho} = \sum_{k=1}^M \frac{\Phi_k}{N_k} = \frac{1}{\langle N \rangle} \quad (21)$$

Здесь $\langle N \rangle$ – среднечисленная степень полимеризации, а Φ_k – мономерная доля цепей типа k ($\Phi_k = n_k N_k / N_a$).

Приведем еще выражения для химического потенциала и парциального молекулярного объема компонента в рамках *PPY*-теории.

Для химического потенциала i -го компонента получаем

$$\mu_i^c = \mu_i, \mu_{hs}^c + \mu_{i,bond},$$

где

$$\begin{aligned} \beta \mu_{i,hs} &= -N_i \ln(1-\xi_i) + \frac{N_i}{\Phi_i} \left[\xi_i^{(1)} Z_{hs} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3\xi_i \xi_2^{(1)} + \xi_1^{(1)} \xi_2}{\xi_i(1-\xi_i)} + \frac{9}{2} \frac{\xi_2^{(2)} \xi_i^{(1)}}{\xi_i(1-\xi_i)^2} \right] \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \beta \mu_{i,bond} &= (N_i - 1) \ln(1-\xi_i) + \frac{N_i}{\Phi_i} \left[\xi_i^{(1)} Z_{bond}^{PPY} - \frac{3\xi_2^{(1)}}{2(1-\xi_i)} \sum_{k=1}^M \sum_{s=1}^{N_k-1} \frac{\Phi_k}{N_k} \sigma_{ks}^+ - \right. \\ &\quad \left. - \frac{3\xi_2}{2(1-\xi_i)} \frac{\Phi_i}{N_i} \sum_{s=1}^{N_i-1} \sigma_{is}^+ \right] \end{aligned} \quad (23)$$

Мы ввели «парциальные» величины

$$\xi_j^{(k)} = \frac{\pi}{6} \rho_{e(k)} \sum_{s=s_k}^{N_k-1} \sigma_{sk}, \quad (24)$$

причем $\sum_{k=1}^M \xi_j^{(k)} = \xi_j$.

Чарцинальный молекулярный объем компонента по определению есть

$$v_s = \left(\frac{\partial V}{\partial n_s} \right)_{p, T, (n_i)_{i \neq s}}$$

Выражение для него в рамках *PPV*-приближения получается следующим:

$$\begin{aligned} v_{s,ppv} &= \xi_s^{-1} + \frac{p}{\beta} K_s \left[3 - \frac{3\xi_2 \xi_3^{N_s-1} + \xi_2^{N_s-1} \xi_3}{\xi_3 (1-\xi_3)^2} + \right. \\ &+ 9 \frac{\xi_2^2 \xi_3^{N_s-1}}{\xi_3 (1-\xi_3)^3} - \frac{\Phi_s}{N_s} \frac{1}{1-\xi_3} - \frac{3\xi_2^{N_s-1}}{2(1-\xi_3)^2} \sum_{k=1}^{M-N_s-1} \sum_{i=1}^{N_k} \frac{\Phi_k}{N_k} \sigma_{sk} \\ &\left. - \frac{3\xi_2}{2(1-\xi_3)^2} \frac{\Phi_s}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s-1} \sigma_{si} \right], \end{aligned} \quad (25)$$

где

$$K_s = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{p, T, (n_i)}$$

коэффициент изотермической сжимаемости, выражаемый как

$$\begin{aligned} \frac{p}{\beta} K_s^{-1} &= \frac{1}{1-\xi_3} \left[Z + \frac{3\xi_2 \xi_3}{\xi_3 (1-\xi_3)^2} + \frac{6\xi_2^2}{\xi_3 (1-\xi_3)^3} - \right. \\ &- \left. \frac{3\xi_2}{2(1-\xi_3)^2} \sum_{k=1}^{M-N_s-1} \sum_{i=1}^{N_k} \frac{\Phi_k}{N_k} \sigma_{sk} \right] \end{aligned} \quad (26)$$

Заметим, что

$$\sum_{i=1}^M p_{c(i)} v_i = 1.$$

Бинарный сополимер в растворителе. Мы сейчас переходим к рассмотрению важного приложения полученных общих выражений – полимерной системе, цепи в которой содержат два сорта звеньев-сфер. Мы также введем в эту систему одноатомный ($N_1=1$) растворитель (будем отличать его индексом «1»). Итак, пусть каждая цепная молекула состоит из двух сортов звеньев *A* и *B* с диаметрами σ_A и σ_B соответственно. (Для простоты мы не различаем специальную концевые звенья.) Зададим первичную структуру гетероцепи *k*-го типа при помощи случайной переменной t_{sk} ($s=1, 2, \dots, N_s$) – такой, что

$$t_{sk} = \begin{cases} 1, & \text{если на } s\text{-м месте цепи типа } k \text{ стоит звено } A \\ 0, & \text{если на } s\text{-м месте цепи типа } k \text{ стоит звено } B \end{cases}$$

Тогда диаметр (*sk*)-й сферы есть

$$\sigma_{sk} = \sigma_A t_{sk} + \sigma_B (1-t_{sk})$$

Нетрудно видеть, что

$$\sigma_{sk}^j = \sigma_A^j t_{sk} + \sigma_B^j (1-t_{sk})$$

или

$$\sigma_{sk}^j = \sigma^j [1+t_{sk}(\gamma^j-1)], \quad j=0, 1, 2, 3 \quad (27)$$

Мы введем здесь отношение диаметров звеньев

$$\gamma = \sigma_A / \sigma_B = \sigma_A / \sigma$$

и опустим для удобства индекс у величины σ_B .

Обозначим также через

$$\omega = \sigma_A / \sigma$$

отношение диаметров сфер «атома» растворителя и звена B . Тогда для величины ξ_i (см. формулу (3)) находим

$$\xi_i = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3 [\Phi (1 + P(A) (\gamma - 1)) + \Phi_{10} \omega^2], \quad (28a)$$

где $\Phi = \sum_{k=2}^M \Phi_k$ — полная (мономерная) доля полимера, $\Phi_1 = 1$; Φ — доля атомов растворителя;

$$P(A) = \sum_{k=2}^M \frac{\Phi_k N_A^{(k)}}{\Phi N_k} = \sum_{k=2}^M \frac{\Phi_k}{\Phi} P_k(A) =$$

средняя доля звеньев A в системе, $N_A^{(k)}$ и $P_k(A)$ — число звеньев A и их доля в цепи типа k соответственно.

Удобно перейти к безразмерной плотности — доле занятого объема $\eta = \sum_{k=1}^M \rho_{ek} U_k$, где U_k — собственный объем молекулы компонента k .

Тогда вместо соотношения (28a) будем иметь

$$\xi_i = \eta \sigma^{3-k} \frac{\Phi (1 + P(A) (\gamma - 1)) + \Phi_{10} \omega^2}{\Phi (1 + P(A) (\gamma^2 - 1)) + \Phi_{10} \omega^2} \quad (28b)$$

Или короче

$$\xi_i = \eta \sigma^{3-k} \alpha_i \quad (28b)$$

где α_i — дробь в формуле (28b).

Подобно этому мы можем также представить парциальные величины $\xi_i^{(k)}$, введенные ранее (см. формулу (24)), в виде

$$\xi_i^{(k)} = \eta \sigma^{3-k} \alpha_i^{(k)} \quad \alpha_i^{(k)} = \frac{\Phi_k (1 + P_k(A) (\gamma - 1))}{\Phi (1 + P(A) (\gamma^2 - 1)) + \Phi_{10} \omega^2}, \quad k \geq 2 \quad (29)$$

$$\alpha_i^{(1)} = \alpha_i - \sum_{k=2}^M \alpha_i^{(k)}$$

Раскроем теперь величину σ_{ik} , определенную равенством (5), для данного случая. Используя выражение (27), после несложных преобразований получаем

$$\sigma_{ik} = \sigma \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} (t_{ik} + t_{ek+1,ik}) - \frac{(\gamma - 1)^2}{4} \frac{(t_{ik} - t_{ek+1,ik})^2}{1 + \frac{\gamma - 1}{2} (t_{ik} + t_{ek+1,ik})} \right]$$

Далее находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_k} \sum_{n=1}^{N_k-1} \sigma_{k,n} &= \frac{\sigma}{N_k} \left[N_k - 1 + \frac{\gamma-1}{2} (2N_{AA}^{(k)} + N_{AB}^{(k)} + N_{BA}^{(k)}) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \frac{(\gamma-1)^2}{\gamma+1} (N_{AB}^{(k)} + N_{BA}^{(k)}) \right] = \\ &= \sigma \left[1 - \frac{1}{N_k} + (\gamma-1) \left(P_k\{AA\} + \frac{P_k\{AB\} + P_k\{BA\}}{\gamma+1} \right) \right] \end{aligned} \quad (30)$$

Здесь $N_{AA}^{(k)}$, $N_{AB}^{(k)}$ и $N_{BA}^{(k)}$ — количества диад AA , AB и BA в цепи k -го типа соответственно, а $P_k\{AA\}$ и т. д. — доли этих диад.

Теперь мы можем написать выражения для составляющих уравнения состояния раствора бинарного сополимера. Ограничимся PPY приближением. Учитывая равенства (28в) и (30), а также (2) и (4), получаем

$$Z_{us} = \frac{1}{1-\eta} + \frac{3\eta}{(1-\eta)^2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_0} + \frac{3\eta^2}{(1-\eta)^2} \frac{\alpha_2^2}{\alpha_0} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} Z_{bond}^{PPY} &= -\frac{\Phi}{1-\eta} \left[1 - \frac{1}{\langle N \rangle} + \frac{3\eta}{2(1-\eta)} \alpha_2 \left(1 - \frac{1}{\langle N \rangle} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (\gamma-1) \left(P\{AA\} + \frac{P\{AB\} + P\{BA\}}{\gamma+1} \right) \right) \right], \end{aligned} \quad (32a)$$

где $\langle N \rangle$ — среднечисленная степень полимеризации гетероцепных молекул, а $P\{AA\} = \sum_{k=2}^M \Phi_k P_k\{AA\}/\Phi$ и т. д. — средние доли диад в сополимере.

Для раствора длинных гетероцепей ($N_k \gg 1$ для всех $k \geq 2$) можно пренебречь влиянием концевых звеньев в них и доли диад $P_k\{XY\}$ интерпретировать как вероятности обнаружить соответствующую пару звеньев XY в цепи данного типа. В этом случае $P_k\{AB\} = P_k\{BA\}$ и $P_k\{AA\} = P_k\{A\} - P_k\{AB\}$, и выражение (32а) упрощается

$$Z_{bond}^{PPY} \cong -\frac{\Phi}{1-\eta} \left[1 + \frac{3\eta}{2(1-\eta)} \alpha_2 \left(1 + (\gamma-1) \left(\overline{P\{A\}} - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \overline{P\{AB\}} \right) \right) \right] \quad (32b)$$

Из полученных выражений можно сделать некоторые выводы.

1. Уравнение состояния бинарного сополимера в растворителе не требует в качестве параметров абсолютных значений диаметров HS , а зависит при заданной величине η только от их отношений.

2. Строение цепи сополимера входит в уравнение состояния только через средние доли монад и диад звеньев. Однако понятно, что первичная структура реальной цепи определяется также долями триад, тетрад и других звеньев. Это требует конкретизации термина «компонент» в рассматриваемой нами модели. Под последним следует понимать совокупность цепных молекул, имеющих одно и то же количество различных диад.

3. Уравнения состояния (31), (32) отличаются от уравнения состояния раствора монодисперсного бинарного сополимера фиксированного состава только заменой N на $\langle N \rangle$ и долей монад и диад на их средние по системе значения. Как следствие, уравнение состояния раствора полидисперсного сополимера будет давать те же результаты, что и соответ-

ствующее уравнение для эквивалентного монодисперсного сополимера фиксированного состава, для которого $N=\langle N \rangle$ и $P\{XY\}=\overline{P\{X\Y\}}$ ($X\Y=AA, AB, BA$). Это свойство для гомополимерных систем известно как принцип контргуартиности [19].

Эти выводы справедливы как для *PPY*-приближения, так и для *TPT*. Они также остаются в силе и для термодинамических потенциалов. Необходимые выражения для них при желании нетрудно выписать.

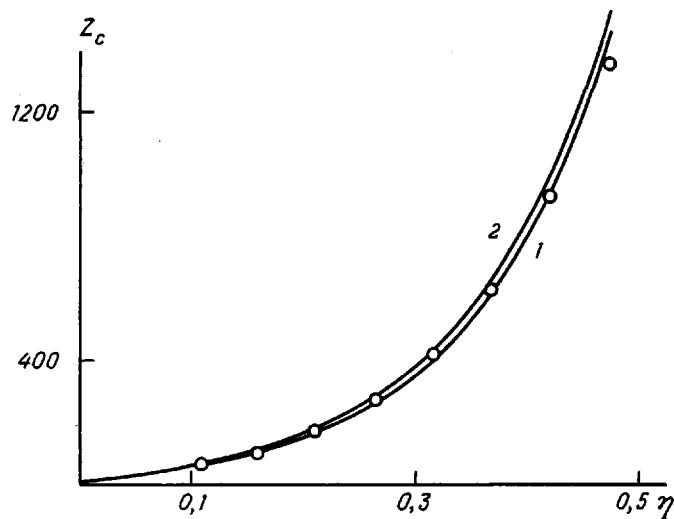
Обсуждение. Мы рассмотрели два возможных подхода к термодинамике гомо- и гетерополимерных молекул, моделируемых последовательностями одинаковых и различающихся *HS*-звеньев соответственно. Оба этих подхода описывают термодинамические свойства цепных молекул с точки зрения атомных флюидов. Действительно, в обоих случаях мы опираемся на систему «атомов» – твердых сфер, свойства которой считаются известными, и затем усложняем ее, вводя связность атомов в цепи. При этом важно, чтобы переход от атомного к цепному флюиду не сопровождался ухудшением точности учета собственного объема мономерных единиц. В этом отношении обсуждаемые теории не эквивалентны.

В самом деле, в *PPY*-теории, как следует из ее вывода, взаимопроницаемость звеньев (как своей цепи, так и разных цепей) учитывается точно. Для *TPT* (первого порядка) ситуация другая. Этот подход является наиболее корректным для линейных (или близких к ним) конформаций цепей, так как он не запрещает валентно не связанным звеньям одной цепи попадать в одну и ту же точку пространства. Очевидно, что этот недостаток *TPT* будет более заметен при описании гибких и длинных цепей.

Необходимо отметить, что область применимости рассмотренных подходов, строго говоря, ограничена достаточно концентрированными системами, где флуктуации плотности мономеров являются малыми. Происхождение этого ограничения понятно. Для *TPT* первого порядка, как и для теории возмущений Фрида [18] нулевого порядка, это есть следствие учета только парных корреляций между мономерами. При этом каждая связанный пара звеньев находится в среднем в одинаковом окружении всех остальных дигид. В случае *PPY*-теории это «среднеполовое» ограничение возникает формально из-за того, что мы для формирования, вообще говоря, сильнофлуктуирующей цепной системы используем решение однородного уравнения Оринстейна – Цернике, зависящего от равновесных мономерных плотностей.

Количественную оценку рассматриваемых теорий для гетероцепей можно было бы провести при наличии соответствующих данных компьютерного моделирования. Пока эти данные доступны только для монодисперсных гомополимеров небольших длин ($N \leq 201$) [9, 12]. Пример сравнения теоретических и машинных расчетов уравнения состояния цепей, составленных из одинаковых касающихся *HS*, показан на приведенном рисунке. Обратим внимание на то, что подстановка в уравнение состояния *PPY*-теории известных выражений Карнахана – Старлинга для функций Z_{ns} и g_{ns} приведет к ухудшению ее предсказаний. Это свидетельствует, по-видимому, об удачной компенсации ошибок в величинах Z_{ns} и Z_{max} в таком подходе.

Цепь из касающихся *HS* как модель макромолекулы является, конечно, идеализацией (хотя и очень полезной). Более реалистичной моделью была бы цепь не из касающихся, а из виресованных друг в друга *HS*, что отразило бы эффект образования химических связей. Как возможный, достаточно простой способ такого усовершенствования исходной модели отметим работы [20, 21], где авторы связывают уравнение состояния *TPT* с результатами теории масштабной частицы.



Зависимость фактора сжимаемости $Z_c = N(Z_{HS} + Z_{road})$ гомополимера с длиной цепи $N=201$ от доли занятого им объема η согласно теориям PPG (1), TPT (2) и данным молекулярной динамики (точки) [12]. Для TPT функции Z_{HS} и g_{HS} вычислены по формулам Карнахана – Старлинга (частные случаи выражений (12) и (13)), для PPG -теории – по формулам Перкусса – Певика (2) и (6).

Итак, в настоящей работе на основе двух статистико-механических подходов, ранее предложенных Чю [10] и Верхеймом [6, 7], получены уравнения состояния и другие термодинамические функции для многокомпонентной смеси гетероцептных молекул, построенных из касающихся твердых сфер. Они рассматривают макромолекулярную систему в непрерывном (перешечном) пространстве и учитывают с хорошей точностью эффект собственного объема элементарных звеньев. Химическая структура гетероцепи в рамках полученных выражений описывается на уровне относительных долей двадцати звеньев.

Можно надеяться, что рассмотренные подходы будут хорошим базисом для изучения термодинамики реальных концентрированных систем, включающих сополимеры. Учет притягивающего потенциала – следующий этап в решении этой задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крокегон К. Физика жидкого состояния. М., 1978. 400 с.
2. Юхновский И. Р., Головко М. Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, 1980. 372 с.
3. Dickman R., Hall C. K. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 7. P. 4108.
4. Schweizer K. S., Curro J. G. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 5. P. 3342.
5. Curro J. G., Schweizer K. S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 5. P. 1402.
6. Wertheim M. S. // J. Stat. Phys. 1986. V. 42. № 3/4. P. 459.
7. Wertheim M. S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 12. P. 7323.
8. Chapman W. G., Jackson G., Gubbins K. E. // Molec. Phys. 1988. V. 65. № 5. P. 1057.
9. Dickman R., Hall C. K. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 5. P. 3168.
10. Chiew Y. E. // Molec. Phys. 1990. V. 70. № 1. P. 129.
11. Honnelli K. G., Hall C. K., Dickman R. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 1. P. 664.
12. Guo J., Weiner J. H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 5. P. 3168; 1990. V. 92. № 12. P. 7722.
13. Vethraj A., Hall C. K., Honnelli K. G. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 6. P. 4453.
14. Baxter R. J. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 6. P. 2770.
15. Barboy B. // Chem. Phys. 1975. V. 11. № 3. P. 357.
16. Lebowitz J. L., Rowlinson J. S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 1. P. 133.

17. Mansoor G. A., Carnahan N. F., Starling K. E., Leland T. W. // J. Chem. Phys. (1971). V. 54, № 4, P. 1523.
 18. Freed K. F. // J. Chem. Phys. (1989), V. 90, № 6, P. 3261.
 19. Crickshank A. I. B., Hicks C. P. // Disc. Faraday Soc. (1970), № 49, P. 106.
 20. Boublík T., Vega C., Diaz-Peña M. // J. Chem. Phys. (1990), V. 93, № 4, P. 730.
 21. Walsh J. H., Gubbins K. E. // J. Phys. Chem. (1990), V. 94, № 42, P. 5145.

Московский научно-исследовательский
институт «Синтез».

Поступила в редакцию
03.10.94

A. O. Malakhov, Ye. B. Brun

**EQUATIONS OF THE STATE FOR THE MULTICOMPONENT
MIXTURE OF HETEROCHAIN MOLECULES BUILD
FROM CONTACTING SOLID SPHERES
AND OTHER PROPERTIES**

Summary

Simple analytical equations of the state have been derived for a mixture of heterochain molecules of different chain length and different primary structure. Chains were simulated by the sequences of solid contacting spheres. Two theoretical approaches were applied: the polymer analog of the Percus - Yevik approximation and thermodynamic theory of distortions for polymerization. The obtained expressions for the binary copolymer solution show, that the equation of the state and other thermodynamic functions contain average fractions of units monades and diades and the number average degree of polymerization. Obtained results permit to consider the system of athermal heterochains as a good base to study thermodynamic properties of particular concentrated solutions of copolymers and their mixtures.