ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1997, том 39, № 8, с. 1360–1364

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ КОНЕЧНОЙ РАСТЯЖИМОСТИ ЦЕПЕЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ В ПОЛИМЕРНЫХ КЛУБКАХ[1]

© 1997 г. В. Л. Боднева, Т. Н. Хазанович

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 15.08.96 г.
Принята в печать 04.03.97 г.

На основании модели бусин, соединенных свободносочлененными жесткими связями, вычислено распределение плотности бусин относительно их центра масс. Для достаточно длинных полимерных цепей это распределение пропорционально распределению плотности мономерных единиц в θ-растворителях. Найдены также функции распределения расстояний от центра масс клубка до различных бусин. По мере увеличения числа сегментов распределение плотности приближается к распределению для гауссовой модели. Однако даже для цепей, состоящих из небольшого числа сегментов, различие заметно только на расстояниях, превышающих радиус инерции клубка более, чем в 2 раза. Увеличение жесткости цепей (длин сегментов) приводит к более быстрому падению плотности на этой далекой периферии.

ВВЕДЕНИЕ

Распределение плотности мономеров в полимерных клубках является одной из характеристик конформаций гибкоцепных полимеров. В теории полимерных растворов известно несколько подходов, в которых непосредственно используется это распределение. К ним относятся работы, основанные на модели "разорванных звеньев", в которой макромолекула заменяется облаком несвязанных сегментов (квазимономеров) [1, 2].

Среди работ по равновесной статистике полимерных жидкостей распределение плотности сегментов использовалось в теории Flory [3] (см. также работы [2, 4, 5]) и во многих других исследованиях, в которых применялись методы самосогласованного поля или функционала плотности (например, работы [1, 2, 4–6] и цитированная в них литература).

В теории гидродинамических свойств макромолекул также известны модели, включающие модель "разорванных звеньев". К ним относится модель пористой жесткой сферы [7–9]. Течение растворителя через такую сферу тормозится силой, пропорциональной локальной плотности звеньев. Основной недостаток такой модели заключается в том, что в ней не учитывается перераспределение плотности в клубке, вызванное взаимодействием с полем течения. Недавно была предложена другая модель, свободная от этого недостатка [10, 11]. В новой модели было принято, что макромолекула – это сгусток раствора сегментов, удерживаемый силой, которая стремится установить равновесную локальную плотность сегментов. Движения такой двухжидкостной модели описываются известными уравнениями гидродинамики жидких смесей во внешнем поле [12].

Знание локальной плотности звеньев нужно и для изучения кинетики реакций низкомолекулярных веществ с отдельными группами, равномерно или случайно распределенными по цепи [13].

В зависимости от решаемой задачи на распределения плотности накладываются дополнительные условия. Так, при изучении макромолекул в разбавленных растворах используется условие, что центр масс макромолекулы фиксирован в начале координат. При анализе поверхностных явлений плотность отсчитывается от границы раздела [6]. Для описания формы макромолекул распределение плотности задается в системе главных осей тензора инерции [14] (см. также ссылки в этой статье).

Распределение плотности в полимерном клубке относительно его центра масс было рассчитано Debye и Bueche [15] (см. также работу [4]) для стандартной гауссовой модели, т.е. для $N \gg 1$ бусин, расстояния между которыми распределены по Гауссу. Debye и Bueche пришли к выводу, что найденное ими распределение с хорошей

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09262а).

точностью может быть аппроксимировано распределением

$$n(\mathbf{r}) = N\left(\frac{3}{2\pi\langle S^2\rangle}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3r^2}{2\langle S^2\rangle}\right), \quad (1)$$

где $n(\mathbf{r})$ – числовая плотность (концентрация) бусин в окрестности точки с радиусом-вектором $\mathbf{r}$ при условии, что начало координат находится в центре клубка, и $\langle S^2\rangle$ – средний квадрат радиуса инерции.

Для цепей с сильными объемными взаимодействиями Fixman [16] нашел распределение плотности в виде чаши с максимумом при $r = (2\langle S^2\rangle)^{1/2}$. Однако такой вид распределения не подтверждается результатами численного моделирования [17, 18], согласно которым распределение плотности может быть аппроксимировано гауссовой функцией (1) вне зависимости от качества растворителя. Отметим также, что распределение (1) было получено Orland [19] для кольцевых цепей с объемными взаимодействиями в приближении, в котором воспроизводились результаты Flory [2–5].

Распределение плотности сегментов представляет собой одночастичную функцию распределения. Упомянутые выше приближенные теории значительно проще более точных теорий, основанных на парных функциях распределения; с их помощью могут быть решены задачи, недоступные для более точных подходов, а также более наглядно выявлены механизмы явлений. Остается актуальной задача выяснения того, какие факторы и как влияют на распределение плотности в полимерных клубках.

Можно ожидать, что на расстояниях r от центра клубка, больших его радиуса инерции $\langle S^2\rangle^{1/2}$, будут проявляться негауссовы эффекты, обусловленные конечной растяжимостью реальных полимерных цепей. Хотя на периферию клубка попадает малая часть его массы, она во многом определяет его гидродинамические свойства [20]. В связи с этим представляет интерес оценка распределения плотности с учетом конечной растяжимости. Наиболее простая модель полимерной цепи, обладающая конечной растяжимостью, – модель свободносочлененных сегментов [4, 21, 22].

В настоящей работе будет рассчитана локальная концентрация $n(\mathbf{r})$ бусин, соединенных N свободносочлененными жесткими связями. Длина связи l характеризует жесткость цепи и равна длине куновского сегмента, которая определяется из условий

$$L = Nl, \quad \langle R^2\rangle = Nl^2, \quad (2)$$

где L – контурная длина цепи, $\langle R^2\rangle$ – средний квадрат расстояния между ее концами. Для достаточно длинных цепей локальная концентрация мономеров получается из $n(\mathbf{r})$ умножением на число мономерных единиц, образующих куновский сегмент, соответственно распределение массовой плотности – умножением на молекулярную массу сегмента.

Принятая модель не осложнена объемными взаимодействиями бусин и относится только к θ-растворителям. Эффекты конечной растяжимости будут проявляться в наиболее чистом виде. С другой стороны, основываясь на упомянутой выше слабой чувствительности вида функции $n(\mathbf{r})$ к качеству растворителя, можно надеяться, что влияние объемных эффектов можно грубо описать изменением длины сегмента. При этом из условий (2) следует, что отношение длины сегментов при данной и θ-температурах равно квадрату параметра разбухания клубка α [2, 4, 5].

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ БУСИНОЙ И ЦЕНТРОМ МАСС КЛУБКА

Искомое распределение числовой плотности бусин относительно центра масс цепи может быть следующим:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^{N} P_j(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $P_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ – вероятность найти j-ю бусину в элементе объема $d\mathbf{r}$ при условии, что центр масс находится в начале координат. Вектор $\mathbf{r}_j$, соединяющий j-ю бусину с центром масс, может быть представлен в виде [4]

$$\mathbf{r}_j = \sum_{k=0}^{N} \psi_{jk}\mathbf{l}_k, \quad (4)$$

где

$$\psi_{jk} = \begin{cases} k/(N+1), & k \geq j \\ k/(N+1) - 1, & k < j \end{cases} \quad (5)$$

и вектор $\mathbf{l}_k$ соединяет бусины с номерами $k-1$ и k. Для свободносочлененной цепи

$$P_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{(4\pi)^N}\underbrace{\int\ldots\int}_{N}\delta\left(\mathbf{r} - \sum_{k=1}^{N}\psi_{jk}\mathbf{l}_k\right)\times \prod_{k=1}^{N}\sin\theta_k d\theta_k d\varphi_k \quad (6)$$

Здесь $\delta(\mathbf{x})$ – трехмерная δ-функция, θ_k и φ_k – полярные углы вектора $\mathbf{l}_k$.

Обычно в теории свободносочлененных цепей используется фурье-образ δ-функции [4, 22]. После этого интегрирование по углам в выражении (6) дает

$$P_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi^2 r}\int_0^\infty dpp\sin(pr)\prod_{k=1}^{N}\frac{\sin(|\psi_{jk}|l_p)}{|\psi_{jk}|l_p} \quad (7)$$

Для стандартной гауссовой модели соответствующее распределение имеет вид [4]

$$P_j^{(g)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi\langle S_j^2\rangle}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3r^2}{2\langle S_j^2\rangle}\right), \quad (8)$$

где средний квадрат расстояния между j-й бусиной и центром масс

$$\langle S_j^2\rangle = 2\langle S^2\rangle\left[1-\frac{3j(N-j)}{N^2}\right] \quad (9)$$

Распределения $P_j(\mathbf{r})$ сферически симметричны. Для их сравнения удобно ввести безразмерные распределения $Q_j(x)$

$$P_j(\mathbf{r}) = Q_j(r/\langle S^2\rangle^{1/2})/4\pi\langle S^2\rangle^{3/2} \quad (10)$$

Эти распределения удовлетворяют условиям нормировки

$$\int_0^\infty dxx^2Q_j(x) = 1 \quad (11)$$

и согласованности

$$\int_0^\infty dxx^4Q_j(x) = \langle S_j^2\rangle/\langle S^2\rangle, \quad (12)$$

которое следует из определения

$$\langle S_j^2\rangle = \int d^3\mathbf{r}r^2P_j(\mathbf{r})$$

Из формулы (9) следует, что ширина распределений (8) для разных бусин заметно различается. Например, $\langle S_0^2\rangle = 4\langle S_{N/2}^2\rangle$. Соответствующего различия следует ожидать и для свободносочлененных цепей.

На рис. 1 показаны распределения $Q_j(x)$, рассчитанные по формулам (5), (7) и (10) для концевой ($j = 0$ или N) и центральной ($j = N/2$) бусин, в сравнении с распределениями для гауссовых цепей. Координаты выбраны так, чтобы наиболее отчетливо показать отличия кривых, изображающих распределения для свободносочлененных цепей, от прямых, соответствующих гауссовым распределениям. Мы видим, что распределения для свободносочлененных цепей быстро сходятся к гауссовым распределениям по мере увеличения числа сегментов и что отличия между распределениями становятся заметными только на достаточно больших расстояниях от центра клубка.

СРАВНЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПЛОТНОСТИ

Как и выше, сравнение будет осуществлено для безразмерных распределений, определенных соотношением, аналогичным (10)

$$n(\mathbf{r}) = \frac{N+1}{4\pi\langle S^2\rangle^{3/2}}Q\left(\frac{r}{\langle S^2\rangle^{1/2}}\right) \quad (13)$$

Сопоставление формул (3), (10) и (13) приводит к выражению

$$Q(x) = \frac{1}{N+1}\sum_{j=0}^{N}Q_j(x) \quad (14)$$

На рис. 2 показаны логарифмы безразмерных распределений плотности, рассчитанные по формулам (7), (10) и (14) для свободносочлененных цепей различной длины и по формулам (8)–(10) и (14) для гауссовых цепей при $N \longrightarrow \infty$ (распределение Debye–Bueche [15]).

Мы предлагаем следующую аппроксимационную формулу для безразмерного распределения Debye–Bueche:

$$Q_{DB}(x) = 5.2235\exp(-1.9825x^2 + 0.1616x^4 - 0.00756x^6) \quad (15)$$

Зависимость $\lg Q_{DB}(x)$ от x^2, рассчитанная по формуле (15), практически неотличима от соответствующей кривой, изображенной на рис. 2. Распределение (15) дает

$$\int_0^\infty dxx^2Q_{DB}(x) = \mu_0 = 1.0000$$

$$\int_0^\infty dxx^4Q_{DB}(x) = \mu_2 = 1.0053$$

$$\int_0^\infty dxx^6Q_{DB}(x) = \mu_4 = 1.9523,$$

что мало отличается от соответствующих точных значений моментов $\mu_0 = 1$, $\mu_2 = 1$, $\mu_4 = 2$ [4].

Для сравнения на рис. 2 изображено также безразмерное гауссово распределение плотности, следующее из выражений (1) и (13).

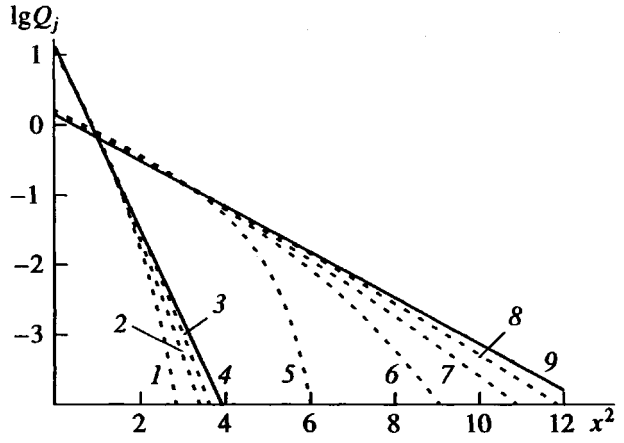

Рис. 1. Графики логарифмов безразмерных распределений расстояний центральной (*1–4*) и концевой (*5–9*) бусин от центра масс клубка, рассчитанные согласно модели свободносочлененных сегментов с $N = 10$ (*1*, *6*), 20 (*2*, *7*), 40 (*3*, *8*) и 5 (*5*), в сравнении с прямыми (*4*, *9*), соответствующими гауссовым распределениям (*7*).

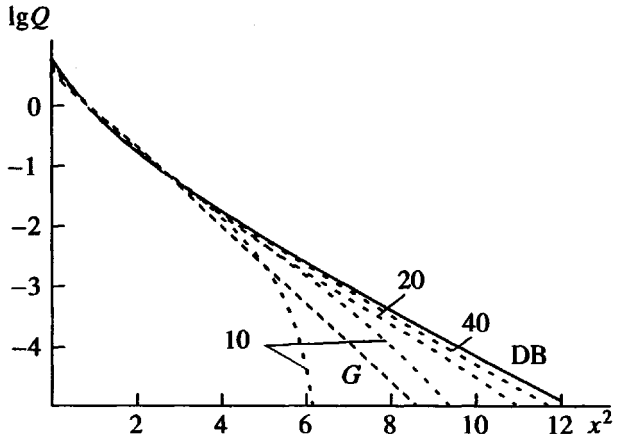

Рис. 2. Графики логарифмов безразмерных распределений плотности, рассчитанные на основании модели свободносочлененных сегментов (штриховые линии, цифры у которых показывают число сегментов), и для распределения Debye–Bueche (сплошная кривая *DB*). Прямая *G* соответствует гауссовому распределению плотности.

Мы снова видим соответствие распределений для свободносочлененных цепей к распределению Debye–Bueche по мере увеличения длины свободносочлененной цепи или уменьшения ее жесткости. Как и следовало ожидать, плотность на больших расстояниях от центра в клубках (в одинаковое число раз превышающих радиус инерции), образованных свободносочлененными цепями, тем меньше, чем меньше число сегментов в цепи. Однако неожиданным оказалось то, что расхождение всех распределений происходит почти в одной точке, в которой отношение $r/\langle S^2\rangle^{1/2} \approx 2$. Таким образом, влияние конечной растяжимости (жесткости) цепей сказывается только на такой далекой периферии, где плотность не превышает долей процента от плотности в центральной части клубка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лифшиц И.М., Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. В. 3. С. 353.
2. *Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
3. *Flory P.J.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 303.
4. *Yamakawa H.* Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971.
5. *Де Женн П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
6. *McMullen W.E., Freed K.F.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 2. P. 1413.
7. *Debye P., Bueche A.M.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 6. P. 573.
8. *Wiegel F.W.* Fluid Flow through Porous Macromolecular Systems (Lectures Notes in Physics). Berlin: Springer, 1980.
9. *Frankel I., Mancini F., Brenner H.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 11. P. 8636.
10. *Боднева В.Л., Бородин И.П., Милютин А.А., Хазанович Т.Н.* // Докл. РАН. 1995. Т. 341. № 5. С. 632.
11. *Боднева В.Л., Бородин И.П., Хазанович Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1200.
12. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Гидродинамика. М.: Наука, 1988. Т. VI.
13. *Kim Y.S., Sung C.S.P., Kim Y.-H.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6198.
14. *Janszen H.W.H.M., Tervoort T.A., Cifra P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 17. P. 5678.
15. *Debye P., Bueche F.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 7. P. 1337.
16. *Fixman M.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 12. P. 3123.
17. *Okamoto H.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 4. P. 1690.
18. *Sariban A., Brickmann J., van Ruiten J., Meier R.J.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 5950.
19. *Orland H.* // J. phys. I. France. 1994. V. 4. № 1. P. 101.
20. *Freed K.F., Wang S.-Q., Roovers J., Douglas J.F.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2219.
21. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1959.
22. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.

Effect of the Finite Extensibility of Chains on the Density Distribution in Polymer Coils

V. L. Bodneva and T. N. Khazanovich

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia.

The density distribution of beads with respect to their center of mass was calculated on the basis of the model of beads connected by free-jointed rigid bonds. This distribution is proportional to the density distribution of monomers in a θ-solvent provided the chains are sufficiently long. The distribution functions for the distances between the center of mass and different beads were also calculated. As the number of segments grows, the density distribution approaches that for the Gauss model. However, even for the chains comparising a small number of segments the difference is noticeable only for distances, that are more than twice greater than the radius of gyration of the coil. An increase in the chain rigidity (the length of the segment) leads to a more rapid drop in the density at this distant periphery.