

УДК 541.64:539.199

ОБЪЕДИНЕННАЯ ТЕОРИЯ ЭЙЗНЕРА И БИРШТЕЙН-ПРЯМИЦЫНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПЕРЕХОДА КЛУБОК-ГЛОБУЛА

© 2002 г. С. Л. Шмаков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410026 Саратов, Астраханская ул., 83

Поступила в редакцию 24.01.2002 г.
Принята в печать 22.07.2002 г.

Две теории среднего поля для перехода клубок–глобула (Эйзнера и Бирштейн–Прямицына) объединены в одну с привлечением второго приближения теории Флори–Хаггинса. Расчетные значения коэффициента набухания хорошо согласуются с литературными экспериментальными данными для полистирола в циклогексане.

ВВЕДЕНИЕ

Переход клубок–глобула представляет большой интерес с точки зрения полимерной теории. Ему посвящено немало работ [1]. Теория этого перехода развивается по двум направлениям.

С одной стороны, это серия работ Лифшица, Гросберга и Хохлова [1, 2], использующая формализм Лифшица [3] и аппарат дифференциальных уравнений. С другой стороны, достаточно эффективны и такие методы теории среднего поля, как оригинальный метод Флори [4] и ряд его модификаций, однако среди них только теория Бирштейн–Прямицына [5, 6] задействует корректную функцию распределения радиуса инерции цепи и показывает хорошее согласие с экспериментальными данными, в том числе для области достаточно сильной глобулизации макромолекул.

Вместе с тем и теория Бирштейн–Прямицына не свободна от недостатков, вследствие чего ее нельзя признать завершающей ряд моделей среднего поля. Один из них – пренебрежение собственным объемом сегментов, поэтому коэффициент набухания α может как угодно близко подойти к нулю (что отмечают и сами авторы: при крайне малых значениях параметра тройных взаимодействий C появляется узкая область скачка $\alpha \sim 0.6 \rightarrow 0$). Другой недостаток – использование вириального раз-

ложения с ограничением ряда двумя членами (по мнению Эйзнера [7], сходимость вириального разложения ограничена областью весьма малых взаимодействий и концентраций). Эти особенности отсутствуют в теории Эйзнера [7], которая, однако же, базируется на некорректной, по мнению Бирштейн и Прямицына [5], функции распределения радиуса инерции и тем самым недооценивает энтропийный вклад. Кроме того, при вычислении свободной энергии смешения автор [7] пользовался параметром взаимодействия Флори–Хаггинса χ_1 в первом приближении одноименной теории, в то время как Koningsveld с сотрудниками [8] установили, что введение зависимости параметра взаимодействия от концентрации полимера позволяет лучше описывать фазовые равновесия в смесях полимера с низкомолекулярной жидкостью. Можно ожидать, что такой прием будет полезен и для описания поведения изолированного клубка. Представляется целесообразным объединить названные теории в части их сильных сторон, расширив тем самым область применимости.

Сначала следует проверить правомерность описания распределения радиуса инерции невозбужденной бестелесной макромолекулы $P_0(S)$ функцией Фиксмана [9] более детально, чем это было сделано в работе [5], поскольку Fujita и Norisuye [10] было получено более точное (хотя и

E-mail: ShmakovSL@info.sgu.ru (Шмаков Сергей Львович).

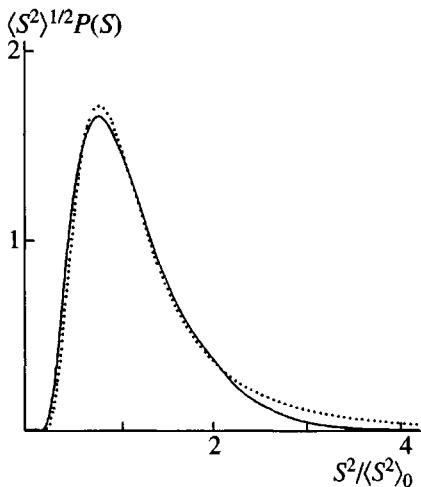


Рис. 1. Точное распределение радиуса инерции гибкой бестелесной цепи [10] (сплошная кривая) и подогнанное под него распределение Фиксмана [9] $38.7 \exp(-3.28/t)/t^{4.35}$ (точечная).

более сложное, исключающее применение схемы Флори [4]) выражение для этой функции

$$P_0(t) = \begin{cases} 18\left(\frac{6}{\pi \langle S^2 \rangle}\right)^{1/2} t^{-5/2} \exp\left(-\frac{9}{4t}\right)\left(1 - \frac{19}{36}t + \frac{105}{1296}t^2\right) & t < 2.07 \\ \frac{2^{1/2}\pi^{5/2}}{\langle S^2 \rangle^{1/2}} t \exp\left(-\frac{\pi^2 t}{4}\right)\left(1 + \frac{9}{4\pi^2}t + \frac{8\pi^2 + 15}{32\pi^4}t^2\right) & t > 2.07, \end{cases} \quad (1)$$

где $t \equiv S^2 / \langle S^2 \rangle_0$; угловые скобки здесь и далее обозначают усреднение, нулевой индекс – невозмущенное состояние. Простое графическое сопоставление этой функции с функцией Фиксмана [9]

$$P_0(S) = 18\left(\frac{6}{\pi \langle S^2 \rangle}\right)^{1/2} t^{-5/2} \exp\left(-\frac{9}{4t}\right) \quad (2)$$

обнаруживает значительные расхождения. Вместе с тем при обработке экспериментальных данных, как правило, используется подгонка параметров, что может исправить ситуацию. В частности, если максимум функции $P_0(S)$ приходится не на значение аргумента, равное $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (а в случае функций (1) и (2) дело обстоит именно так), то для обеспечения нулевого значения упругой силы в

данной точке (т.е. при $\alpha = 1$) искусственно подготавливают показатель степени при t вне экспоненты, как это сделано в работе [5]. Таким образом, фактически используется не вся формула Фиксмана, а только факт вхождения t (т.е. S^2) в экспоненту в степени минус единица.

Исходя из этого, мы произвели подгонку функции Фиксмана (2) к более точной функции (1) с варьированием всех параметров, кроме степени t в показателе экспоненты, на основе критерия минимальной площади между обеими кривыми. Результаты (рис. 1) показывают, что функция Фиксмана с незаданными параметрами пригодна для использования в качестве базовой, по крайней мере вплоть до значения $t \sim 2.07$ (т.е. $S / \langle S^2 \rangle_0^{1/2} \sim 1.44$), при котором “сшиваются” две функции уравнения (1). Кроме того, эти результаты объясняют успех теории Бирштейн–Прямицына в описании экспериментальных данных.

В частности, как видно из рис. 1, кривая $P_0(t)$, выходя из нуля, некоторое расстояние идет практически по оси абсцисс. По-видимому, данное обстоятельство в некоторой степени смягчает последствия неучета собственного объема сегментов в теории Бирштейн–Прямицына, тем более, что после подгонки параметров в ходе обработки экспериментальных данных указанное расстояние может увеличиться.

Следуя Эйзнеру [7], введем эффективный коэффициент набухания $\tilde{\alpha}$ для учета собственного объема сегментов

$$\tilde{\alpha}^3 = \frac{\alpha^3 - \beta^3}{1 - \beta^3},$$

где β – минимальное значение α , обусловленное конечным объемом полимерных сегментов

$$\beta^3 = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{18}{5}\right)^{3/2} \frac{V_K}{a^3} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Здесь V_K – парциальный мольный объем сегмента Куна (а не мономерного звена, как полагалось в работе [7], ибо гауссова статистика применима именно к свободному блужданию, т.е. к цепи, состоящей из сегментов Куна), a и N – длина и число сегментов в цепи. Используем модель равномер-

но заполненной сегментами сферы [7] с постоянной концентрацией полимера

$$\phi = \beta^3/\alpha^3,$$

а свободную энергию смешения запишем во втором приближении теории Флори–Хаггинса как

$$\frac{\Delta F_{\text{см}}}{kT} = N \frac{V_K}{V_S} \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right) [\ln(1 - \phi) + g(\phi)\phi],$$

где V_S – парциальный мольный объем растворителя, T – абсолютная температура. Для системы полистирол–циклогексан примем концентрационную зависимость параметра взаимодействия g из работы [8]

$$g(\phi) = -0.1597 + \frac{0.4987 + 111.74/T}{1 - 0.2365\phi} \quad (3)$$

(мы опустили обозначения Конингсвельда для констант, так как буквы α и γ у нас служат другим целям). Статистическая упругая энергия макромолекулы заимствуется из теории Бирштейн–Прямицына с заменой α на $\tilde{\alpha}$

$$\frac{\Delta F_{\text{упр}}}{kT} \sim \left(\frac{1}{\tilde{\alpha}^2} + \ln \tilde{\alpha}^2 \right)$$

Отсюда получаем свободную энергию цепи с точностью до постоянного множителя

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{1}{\tilde{\alpha}^2} + \ln \tilde{\alpha}^2 + \gamma \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right) [\ln(1 - \phi) + g(\phi)\phi]$$

Все линейные множители сведены в один общий параметр γ . Равновесное значение α получается, как обычно, из условия минимума свободной энергии.

Заметим, что с технической точки зрения проще перейти к зависимости $\Delta F/kT$ от ϕ , используя монотонную связь между α и ϕ , и дифференцировать именно по ϕ с последующим поиском нуля производной методом половинного деления (см. например, работу [11]) на интервале $[0, 1]$.

По описанному алгоритму были обработаны экспериментальные данные работы [12]. Обработка проведена методом нелинейной регрессии функции $\alpha(T)$ по параметрам β и γ ; варьировались также все четыре числовых параметра уравнения (3) (как видно из дальнейшего, их по-

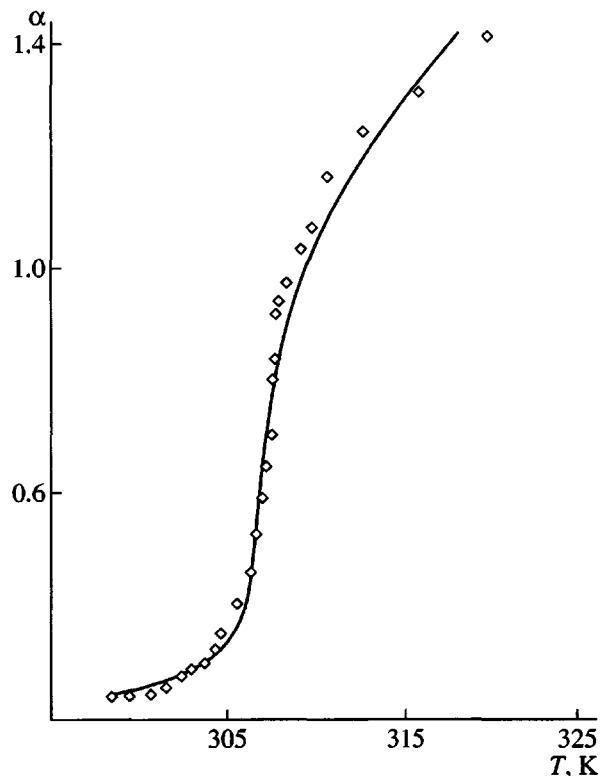


Рис. 2. Экспериментальная зависимость коэффициента набухания макромолекулы α от температуры для полистирола в циклогексане [12] (точки) и соответствующая теоретическая кривая (сплошная линия).

правки невелики). В итоге были получены следующие результаты:

$$\beta = 0.13, \quad \gamma = 54 \times 10^3$$

$$g(\phi) = -0.1634 + \frac{0.4986 + 111.76/T}{1 - 0.2285\phi}$$

Кривая $\alpha(T)$, рассчитанная с этими значениями параметров, показана на рис. 2 на фоне экспериментальных точек. Совпадение следует признать удовлетворительным с учетом ошибок.

С приведенными числовыми значениями был вычислен вклад различных вириальных коэффициентов в свободную энергию смешения. Как и следовало ожидать, вклад вириальных коэффициентов высоких (выше третьего) порядков расчет с понижением температуры и увеличением степени глобулизации, но даже при наименьшей экспериментальной температуре (298.4 K для рис. 2) этот вклад имеет порядок $\sim 0.08\%$, т.е. пренебрежимо мал (как и предполагалось в работах [5, 6]). Это также объясняет успех теории Бирштейн–Пря-

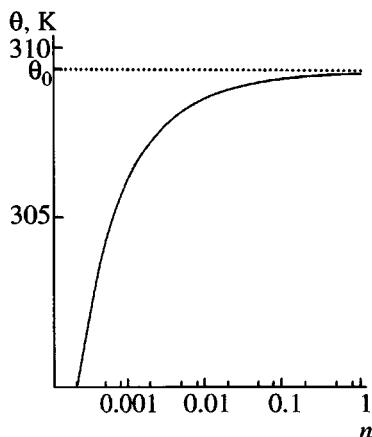


Рис. 3. Зависимость θ -температуры, вычисленной из условия $\alpha = 1$, от относительной длины цепи n (за единицу принята длина из работы [12], соответствующая $M_w = 2.6 \times 10^7$). Точками показана θ -температура, определенная из условия $\chi_1 = 1/2$.

мицына для приведенных данных. Конечно, в каждом конкретном случае требуется проверка указанного обстоятельства.

Также можно пренебречь различиями между θ -температурами, рассчитанными из условия $\chi_1 = 1/2$ и из условия $\alpha = 1$ (309.37 и 309.29 К соответственно, что лежит в пределах погрешностей как эксперимента, так и расчета). Однако это незначительное различие наталкивает на мысль смоделировать уменьшение N , учитывая, что $\gamma \sim N$, $\beta \sim N^{-1/6}$ [7]. Как оказалось, при этом росла средняя объемная доля полимерного вещества в невозмущенном клубке и увеличиваются различия между θ -температурами, вычисленными по двум названным способам (рис. 3).

Вероятно, с данным эффектом связаны различия в литературных значениях θ -температуры: например, в работах [12–14] (система полистирол–циклогексан, различные ММ полимера) приводятся значения 35.4, 38 и 33°C соответственно. Авторы [15], работавшие с системой полистирол–диоктилфталат, вынуждены были использовать значение θ -температуры, на полтора градуса отличающееся от принятого в литературе. В работе [6] также отмечается зависимость наблюдаемой θ -температуры от ММ полимера, в связи с чем понадобилась ренормализация одного из параметров.

Наше наблюдение согласуется и с выводами работы [16], выполненной на базе теории Лифшица: для полимеров небольшой ММ область пе-

рехода расширяется, и глобула образуется при более низких температурах. Отсюда логично предположить, что и клубок принимает свои невозмущенные размеры при более низкой, чем θ , температуре.

В монографии [17] указывается, что компенсация сил притяжения и отталкивания при внутримолекулярных взаимодействиях, обусловливающих коэффициент набухания α , и компенсация межмолекулярных взаимодействий, определяющих второй вироальный коэффициент, происходят одновременно. Этот вывод был сделан на основе выкладок, в которых объемная доля полимера полагалась настолько малой, что авторы ограничивались рассмотрением только второго вироального коэффициента. Как видим, это условие нарушается при уменьшении степени полимеризации. В силу того, что идеальное поведение системы традиционно ассоциируется с бесконечной разбавленностью, условию $\chi_1 = 1/2$ следует отдать предпочтение при определении θ -температуры, в то время как условие $\alpha = 1$ представляется, во-первых, производным, во-вторых, выполняющимся только для достаточно длинных цепей.

Таким образом, объединенная теория Эйзнера–Бирштейн–Прямыцьина не противоречит экспериментальным данным, ее преимущества должны проявляться при большой степени глобулизации, не приводящей, однако, к структурированию и появлению ЖК-структур [6].

Автор выражает искреннюю благодарность В.И. Кленину за обсуждение рукописи и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
2. Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
3. Лифшиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6 (12). С. 2408.
4. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 303.
5. Бирштейн Т.М., Прямыцьин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.

6. *Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A. // Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 1554.
7. Эйзнер Ю.Е. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 364.
8. *Koningsveld R., Kleintjens L.A. // Macromolecules.* 1971. V. 4. P. 637.
9. *Fixman M. // J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. № 2. P. 306.
10. *Fujita H., Norisuye T. // J. Chem. Phys.* 1970. V. 52. P. 1115.
11. Джонсон К. Численные методы в химии. М.: Мир, 1983.
12. *Sun S.-T., Nishio I., Swislow G., Tanaka T. // J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. № 12. P. 5971.
13. *Nierlich M., Cotton J.P., Farnoux B. // J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. № 4. P. 1375.
14. *Koningsveld R., Kleintjens L.A., Shultz A.R. // J. Polym. Sci. A-2.* 1970. V. 8. № 8. P. 1261.
15. *Štepanek P., Konak C., Sedlaček B. // Macromolecules.* 1982. V. 15. № 4. P. 1214.
16. Гросберг А.Ю., Кузнецов Д.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 706.
17. Несторов А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.

Unified Eizner and Birshtein–Pryamitsyn Theory for Description of the Coil–Globule Transition

S. L. Shmakov

*Saratov State University,
Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410026 Russia*

Abstract—Two mean-field theories describing the coil–globule transition (the Eizner and Birshtein–Pryamitsyn theories) were united into a single theory by applying the second approximation of the Flory–Huggins theory. The calculated values of the swelling ratio agree well with published experimental data for polystyrene in cyclohexane.