

УДК 541.64:539.199

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДА КЛУБОК-ГЛОБУЛА В АССОЦИИРУЮЩЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© 2002 г. М. В. Тамм, И. Я. Ерухимович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 27.02.2001 г.
Принята в печать 29.05.2001 г.

Исследовано влияние ассоциирующих свойств растворителя на условия перехода клубок–глобула. В предположении об аррениусовой зависимости равновесной константы ассоциации от температуры проведена полная классификация возможных видов зависимости плотности полимерной глобулы от температуры в зависимости от безразмерных высокотемпературного предела константы ассоциации k_0 и ее энергии \tilde{E} . Предсказана возможность перехода второго рода глобула–глобула при образовании в растворителе бесконечной сетки лабильных связей.

ВВЕДЕНИЕ

Ассоциирующие растворители (т.е. растворители, молекулы которых обладают способностью к образованию термообратимых, например водородных, связей между собой) – интересный и важный объект изучения как с теоретической, так и с практической точки зрения. Растворитель, наиболее распространенный на поверхности Земли, в биологии и технике (вода) относится именно к классу ассоциирующих растворителей.

С теоретической точки зрения интерес к таким объектам обусловлен двумя причинами. С одной стороны, ассоциирующие растворители представляют собой пример слабых гелей, вопрос об адекватном термодинамическом описании которых в постгелевой области, т.е. при наличии в них бесконечного кластера термообратимых связей, остается открытым. С другой стороны, мало изучена собственно термодинамика растворения в ассоциирующей жидкости. В частности, особенности водных растворов описываются с помощью представлений о “гидрофильном” или “гидрофобном” взаимодействии растворенных молекул или частиц [1], причем наличие лабильной сетки водородных связей считается одним из главных факторов, участвующих в формировании этих специфических взаимодействий. Поскольку эти представления не formalизованы математически, часто полагают, что “гидрофобность” и “гидрофильность” можно достаточно хорошо описать в терминах теории полимерных растворов Флори–Хаггинса с

должным образом выбранным параметром взаимодействия χ (например, термины “гидрофобный полимер” и “полимер в плохом растворителе” считаются синонимами в работе [2]). Но в общем случае, как показывает строгий количественный анализ, такое допущение является неверным. В частности, в работах [3, 4] показано, что топология фазовых диаграмм ассоциирующих систем совпадает с топологией систем, описываемых теорией Флори–Хаггинса, лишь при весьма специальных ограничениях на температурную зависимость константы химического равновесия относительно реакций образования и разрыва термообратимых химических связей (подробнее см. ниже.)

В связи с этим количественный анализ того, какие особенности отличают растворение в ассоциирующем растворителе от растворения в неассоциирующем, представляет значительный интерес. Цель настоящей работы – проведение (насколько нам известно, впервые) такого анализа на примере простого модельного явления, а именно перехода клубок–глобула.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРИИ ПЕРЕХОДА КЛУБОК-ГЛОБУЛА С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ [5, 6]

Величиной, определяющей поведение глобулярной полимерной цепи со степенью полимеризации $N \gg 1$ в растворителе, является эффективная свободная энергия $F^*(\rho_1, \rho_2)$, которая вводится следующим образом:

E-mail: tamm@polly.phys.msu.su (Тамм Михаил Владимирович).

$$F^*(\rho_1, \rho_2) = F_{bls}(\rho_1, \rho_2) - F_{id}(\rho_2) \quad (1)$$

В этом выражении ρ_1, ρ_2 – концентрации (числовые плотности) молекул растворителя и мономерных звеньев полимера соответственно (здесь и далее индексом “1” всюду помечены величины, относящиеся к растворителю, индексом “2” – к полимеру), $F_{bls}(\rho_1, \rho_2)$ – свободная энергия так называемой системы разорванных звеньев, т.е. низкомолекулярной системы, взаимодействие между частицами которой эквивалентно взаимодействию звеньев полимера друг с другом и с заданным растворителем, а $F_{id}(\rho_2)$ – обычная свободная энергия идеального газа

$$F_{id}(\rho_2) = VT\rho_2 \ln \rho_2/e, \quad (2)$$

где V – объем глобулы; температура здесь и далее измеряется в энергетических единицах, в которых постоянная Больцмана $k_B = 1$.

Зная явное выражение для эффективной свободной энергии, можно вычислить давление и химические потенциалы растворителя и полимера

$$\begin{aligned} \mu_i^* &= \partial F^*/\partial \rho_i, \\ p^* &= \rho_1 \mu_1^* + \rho_2 \mu_2^* - F^*(\rho_1, \rho_2) \end{aligned} \quad (3)$$

внутри глобулы с заданной плотностью звеньев полимера ρ_2 .

Условие существования глобулы с плотностями растворителя ρ_1 и полимера ρ_2 (хотя бы как метастабильной) – равенство химических потенциалов и давлений в клубковой и глобулярной фазах:

$$\begin{cases} p^*(\rho_1, \rho_2) = p^*(\rho_1^\infty, 0) \\ \mu_1^*(\rho_1, \rho_2) = \mu_1^*(\rho_1^\infty, 0) \end{cases} \quad (4)$$

(ρ_1^∞ – значение плотности чистого растворителя).

Условием термодинамической стабильности глобулы (по сравнению с клубковым состоянием) является требование

$$\mu_2^*(\rho_1, \rho_2) < \mu_2^*(\rho_1^\infty, 0) \quad (5)$$

Переход клубок–глобула происходит, таким образом, при выполнении равенства

$$\mu_2^*(\rho_1, \rho_2) = \mu_2^*(\rho_1^\infty, 0) \quad (5a)$$

Особенно простой вид условия (4), (5a) принимают в пределе несжимаемости

$$\phi_1 + \phi_2 \equiv 1, \quad (6)$$

где введены объемные доли полимера и растворителя $\phi_i = v\rho_i$, $v = (\rho_1^\infty)^{-1}$ – удельный объем, ко-

торый для простоты полагается одинаковым для полимера и растворителя.

Ясно, что в пределе несжимаемости формулы (3) для давления и химического потенциала расходятся, следовательно, уравнения (4) не могут быть применены непосредственно. Однако легко видеть, что даже в пределе несжимаемости из величин p^* и μ^* можно составить конечную комбинацию

$$\tilde{p}(\phi_1, \phi_2) = (vp^* - \mu_1^*)/T \quad (7)$$

Таким образом, в пределе несжимаемости условие существования глобулы с объемной долей $\phi_2 = v\rho_2$ (хотя бы как метастабильной) принимает вид

$$\tilde{p}(\phi_1, \phi_2) = \tilde{p}(1, 0) \quad (8)$$

или

$$\pi(\phi_2) = \tilde{p}(1 - \phi_2, \phi_2) - \tilde{p}(1, 0) = 0 \quad (9)$$

Здесь введено безразмерное осмотическое давление π полимера с бесконечной степенью полимеризации. Если уравнение (9) имеет физический (лежащий в интервале (0, 1)) корень, то значение последнего определяет термодинамически равновесную объемную долю полимера в глобуле. Поскольку значение первой производной от осмотического давления π по ϕ_2 тождественно равно нулю (см., например, работу [7]), достаточным условием существования такого корня является отрицательность второго вириального коэффициента

$$a_2 = \partial^2 \pi / \partial \phi_2^2 \Big|_{\phi_2=0} < 0 \quad (10)$$

Отметим, что изложенный в настоящем разделе формализм является общим, т.е. он нечувствителен ни к характеру ассоциации в системе, ни к используемой модели объемных взаимодействий.

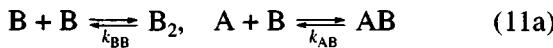
СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ РАЗОРВАННЫХ ЗВЕНЬЕВ В АССОЦИИРУЮЩЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Как видно из изложенного в предыдущем разделе, ключевым для описания перехода клубок–глобула в ассоциирующем растворителе является явное определение свободной энергии $F_{bls}(\rho_1, \rho_2)$ системы разорванных звеньев в таком растворителе, т.е. жидкости, молекулы которой могут образовывать между собой термообратимые связи.

В достаточно общем случае каждая из молекул растворителя несет на себе f идентичных функциональных групп A , способных к формированию связей в ходе термообратимых реакций



а мономерные звенья цепи также могут нести на себе функциональные группы В, которые способны образовывать связи как друг с другом, так и с группами А, в ходе термообратимых реакций



Здесь $k_{AA}(T)$, $k_{AB}(T)$ и $k_{BB}(T)$ – константы образования соответствующих связей, зависимость которых от температуры T во многом определяет поведение полимерной цепи.

В этой работе мы ограничимся рассмотрением наиболее простого случая, когда мономерные звенья полимера не несут никаких связей В. Тогда, с точки зрения ассоциации, звенья полимера играют роль мест, с которыми растворитель не может образовывать связи (эффективных дырок). Возможность образования ассоциативных связей ведет, очевидно, к увеличению числа контактов молекул растворителя друг с другом и к уменьшению числа их контактов с такими дырками. Другими словами, ассоциация молекул растворителя должна приводить к его эффективному ухудшению для сторонних частиц (звеньев полимера), с ними не ассоциирующих.

В соответствии с подходом Лифшица [8], свободную энергию $F_{bfs}(\rho_1, \rho_2)$ можно представить в виде суммы структурного (связанного с образованием термообратимых связей) вклада и вклада, обусловленного наличием объемных взаимодействий

$$F_{bfs}(\rho_1, \rho_2) = F_{str}(\rho_1, \rho_2) + F_{vol}(\rho_1, \rho_2) \quad (12)$$

Для описания последнего воспользуемся простым выражением, соответствующим решеточной модели жидкости, которая лежит в основе и классической теории полимерных растворов Флори–Хаггинса [9]

$$F_{vol}(\rho_1, \rho_2)/T = (V/v)[(1 - \phi_1 - \phi_2)\ln(1 - \phi_1 - \phi_2) - k_{ij}\phi_i\phi_j/2], \quad (13)$$

где первый член обусловлен взаимной непроницаемостью молекул растворителя и разорванных звеньев полимера (это просто энтропия распределения дырок на решетке, объем ячейки которой равен исключенному объему этих частиц), а второй – это энергия их ван-дер-ваальсового притяжения, $k_{ij} = k_{ji}$ – соответствующие параметры Флори–Хаггинса. В пределе несжимаемости (6) вклад объемных взаимодействий принимает привычный для теории Флори–Хаггинса вид

$$F_{vol}(\rho_1, \rho_2) = -VT\chi\phi_1^2/(2v), \quad (13a)$$

где обычный параметр Флори–Хаггинса $\chi = (k_{11} + k_{22} - 2k_{12})/2$. (Во избежание недоразумений заметим, что при переходе от выражения (13) к формуле (13а) был опущен несущественный член, линейный по ϕ_2 .)

Рассмотрим теперь структурный вклад $F_{str}(\rho_1, \rho_2)$ в свободную энергию системы разорванных звеньев. В простейшем случае, когда в системе отсутствуют термообратимые связи, он имеет идеально-газовый вид

$$F_{str}(\rho_1, \rho_2) = F_{id}(\rho_1) + F_{id}(\rho_2) \quad (14)$$

Здесь

$$F_{id}(\rho_i) = VT\rho_i \ln \rho_i/e \quad (15)$$

При наличии ассоциации простое уравнение (14) должно быть модифицировано. В рассматриваемой системе, где термообратимые связи возможны только между молекулами растворителя, модифицировать следует только первый член выражения (14), отвечающий структурной свободной энергии растворителя. Таким образом, это выражение следует переписать в виде

$$F_{str}(\rho_1, \rho_2) = F_{str}(\rho_1) + F_{id}(\rho_2) \quad (14a)$$

Заметим, что в более сложных системах, где возможна ассоциация полимер–полимер и полимер–растворитель, задаваемая уравнениями (11а), структурный вклад в свободную энергию требует дальнейшей корректировки. Так, для учета связей полимер–полимер [10] необходимо корректировать второй член уравнения (14), а в случае учета связей полимер–растворитель структурный вклад вообще не может быть представлен в виде суммы функций, каждая из которых зависит только от одной концентрации. Этот случай будет подробно рассмотрен в другой работе.

Таким образом, основной задачей оказывается определение структурного вклада растворителя в свободную энергию. Для ее решения воспользуемся теорией ассоциирующих жидкостей (или, как их также называют, слабых гелей).

На сегодняшний момент существует по меньшей мере три подхода к описанию слабых гелей. При сравнительно малой степени ассоциации, когда сетка связей, формируемых между молекулами растворителя, распадается на конечные кластеры, имеющие как правило древовидную структуру, все эти подходы эквивалентны. Однако для достаточно большой степени ассоциации, когда на фоне множества конечных кластеров связанных молекул (золь-фракции) образуется один бесконечный кластер связей, эти подходы приводят к существенно различным результатам.

Один из них, основанный на идее Stockmayer [11] и развивавшийся Tanaka с сотрудниками [12–14], в последнее время подвергся серьезной критике [15, 16].

В частности, как показано авторами [16], характерное для этого подхода полное исключение циклообразования приводит к заведомо завышенному (по сравнению с остальными подходами) значению свободной энергии образования бесконечного кластера лабильных связей. Таким образом, этот подход представляется полностью неудовлетворительным и в дальнейшем обсуждаться не будет.

Второй подход, наиболее распространенный на сегодняшний день, восходит к Flory [9, 17]. При этом подходе образование термообратимых связей учитывается в рамках приближения самосогласованного поля, что оказывается эквивалентным неявному учету циклов макроскопического масштаба (т.е. последовательностей связей, замыкающихся после отражения от границ системы)¹. Однако приближение Flory не учитывает наличия в геле циклов мезоскопического масштаба, т.е. последовательностей связей, замыкающихся на масштабе, остающемуся конечным и при неограниченном увеличении размеров системы, существование которых было впервые доказано одним из авторов [18].

Для учета эффектов, связанных с наличием мезоскопически циклизованной структуры гель-фракции, в последние годы была развита теория “мезоскопической циклизации” (МЦ) [3, 4, 16, 18, 19]. При этом в работе [16] была поставлена задача поиска и анализа экспериментально наблюдаемых эффектов, которые бы позволили проверить, какое из двух упомянутых приближений (Flory или МЦ) является более правильным. В работах [3, 4] была предложена классификация всех типов фазовых диаграмм, предсказываемых для рассматриваемой модели ассоциирующего растворителя в рамках обоих подходов, и проанализированы различия между ними.

В связи с этим одной из целей данной работы, которую можно рассматривать как продолжение серии работ [3, 4, 16, 18, 19], также является выяснение и сравнение особенностей перехода клубок-глобула в ассоциирующем растворителе для конкурирующих подходов.

¹ Хотя сам Flory и не развивал термодинамику разветвленных систем с термообратимыми связями, этот подход ассоциируется с его именем потому, что именно он приводит к структурным соотношениям между свойствами золь- и гель-фракций, которые были получены Flory [15].

Термодинамические аспекты приближения Flory наиболее полно изложены в работах [15, 16, 18]. В соответствии с ним структурный вклад в свободную энергию слабого геля есть

$$F_{str} = VT[\rho \ln z/e + f\rho\Gamma/2] \quad (16)$$

Здесь ρ – числовая плотность молекул растворителя, Γ – его конверсия (доля проассоциировавших групп), z – активность. Фигурирующая в уравнении (16) конверсия является непрерывной функцией от плотности, которая определяется законом действующих масс

$$fk\rho = \Gamma/(1 - \Gamma)^2, \quad (17)$$

где k – константа химического равновесия относительно реакций (11), а активность задается соотношением

$$z = f!(1 - \Gamma)^f \rho \quad (18)$$

Легко видеть, что структурная свободная энергия неассоциирующего растворителя, которая, как говорилось выше, имеет идеально-газовый вид (выражение (15)), следует из уравнений (16)–(18) в пределе $\Gamma \rightarrow 0$.

Заметим также, что, как видно из формул (16)–(18), структурная свободная энергия и все ее производные – непрерывные функции от ρ . Это значит, что образование бесконечного кластера термообратимых связей (так называемый золь-гель-переход) при

$$\Gamma_c = 1/(f - 1), \quad fk\rho_c = (f - 1)/(f - 2)^2 \quad (19)$$

не связано, в приближении Flory, с какими-либо сингулярностями в свободной энергии и является, следовательно, чисто геометрическим феноменом.

Напротив, в рамках приближения МЦ, хотя структурный вклад в свободную энергию и записывается в прежнем виде (уравнение (16)), но связь между плотностью, конверсией и активностью существенно отличается в областях до и после золь-гель-перехода. Если в дрогелевой области $\rho < \rho_c$ сохраняются соотношения (17), (18), то, как показано в работе [16], в постгелевой области закон действующих масс (равенство (17)) принимает вид следующей параметрической зависимости:

$$fk\rho = B(\delta)C(\delta)/(B(\delta) - A(\delta))^2 \quad (17a)$$

$$\Gamma = (A^2(\delta) + \delta^2 B^2(\delta))/B(\delta)C(\delta), \quad (17b)$$

где

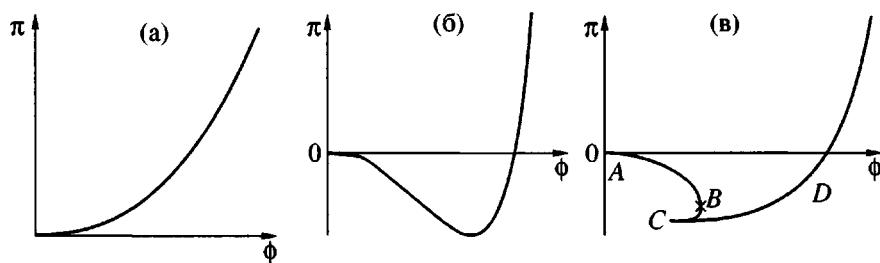


Рис. 1. Возможные характерные виды зависимости $\pi(\phi)$ при различных значениях параметров (χ, \tilde{k}) . а, б – в соответствии с теорией Flory, а–в – в соответствии с теорией МЦ. а – равновесное клубковое состояние, б, в – равновесное глобулярное состояние. Точка B , ограничивающая область BC абсолютно нестабильных состояний растворителя, отмечена звездочкой на рис. 1в.

$$\begin{aligned} A(\delta) &= (1 + \delta)^{f-1} - (f - 1)\delta \\ B(\delta) &= ((1 + \delta)^{f-1} - 1)/\delta \\ C(\delta) &= (1 + \delta)^f - f\delta, \end{aligned} \quad (17\text{в})$$

а выражение для активности преобразуется в

$$z = f!(1 - A(\delta)/B(\delta))^f \rho/C(\delta) \quad (18\text{а})$$

Как показано в работах [16, 19], важным следствием такого изменения зависимости между Γ , ρ и z в постгелевой области в теории МЦ является то, что переход золь–гель становится переходом первого рода и происходит при плотности несколько меньшей, чем плотность в классической гель-точке $\rho_{trans} < \rho_c$.

Найдем теперь явный вид условия перехода клубок–глобула в пределе несжимаемости (формула (6)) для обоих конкурирующих приближений. Подставляя равенства (1), (3), (12)–(18) в определение \tilde{p} (7), получаем явное выражение для последнего

$$\tilde{p}(\phi_1, \phi_2) = \phi_1 - f\phi_1\Gamma/2 - \ln z - \chi\phi_2^2, \quad (20)$$

что позволяет переписать условие равновесия глобулы (9) в виде

$$\begin{aligned} \pi &= f\Gamma_0/2 + \ln z_0 - \phi_2 - f(1 - \phi_2)\Gamma/2 - \\ &- \ln z - \chi\phi_2^2 = 0, \end{aligned} \quad (21)$$

где индексом 0 обозначены величины, относящиеся к чистому растворителю.

В пределе слабой ассоциации ($\Gamma \rightarrow 0$) первый и четвертый члены уравнения (21) стремятся к нулю, и оно принимает привычный для классической теории глобулы с флори–хаггинсовским взаимодействием [7] вид

$$\pi = -\phi_2 - \ln(1 - \phi_2) - \chi\phi_2^2 = 0 \quad (21\text{а})$$

Само по себе уравнение (21) описывает равновесие полимерной глобулы в рассматриваемом

ассоциирующем растворителе независимо от выбранной теории. Однако явный вид зависимостей конверсии Γ и активности z растворителя от объемной доли полимера, рассчитанных в рамках приближений Flory и МЦ, совпадает лишь в случае, когда существующая в растворителе сетка связей не является бесконечной. В постгелевой области, когда связанные частицы растворителя образуют бесконечный кластер, эти зависимости различны.

ПЕРЕХОД КЛУБОК–ГЛОБУЛА В ПРИБЛИЖЕНИИ Flory

На рис. 1а и 1б приведены типичные графики зависимости осмотического давления от объемной доли полимера в приближении Flory. Видно, что в случае, соответствующем рис. 1а, уравнение (21) не имеет решений, и конформация клубка оказывается единственной возможной. В случае, соответствующем рис. 1б, уравнение (21) имеет некоторое положительное решение ϕ_2 , значение которого определяет плотность полимера в глобуле. Заметим, что, поскольку в этом случае второй вириальный коэффициент $a_2 = \partial^2\pi/\partial\phi_2^2|_{\phi_2=0}$, очевидно, отрицателен, клубковое состояние является неустойчивым, а глобула с плотностью ϕ_2 , следовательно, абсолютно устойчивой. Таким образом, характер поведения зависимости осмотического давления от объемной доли полимера в этом приближении полностью определяется знаком второго вириального коэффициента.

Прямой расчет в приближении Flory приводит к следующему выражению для a_2 :

$$a_2 = \partial^2\tilde{p}^*/\partial\rho^2 = 1 - 2\chi - f\Gamma_0/(1 + \Gamma_0), \quad (22)$$

где зависимость Γ_0 от $k\rho_0 = k/v = \tilde{k}$ задается законом действующих масс (17).

На рис. 2 изображен график зависимости $\chi(\tilde{k})$, определяемый условием $a_2 = 0$. Для значений (χ, \tilde{k}) лежащих ниже кривой, $a_2 > 0$, что соответствует рис. 1а и клубковому состоянию полимера. Для значений (χ, \tilde{k}) , находящихся выше кривой, $a_2 < 0$, что отвечает рис. 1б и глобулярному состоянию.

Заметим, что в атермическом случае ($\chi = 0$) второй вириальный коэффициент обращается в нуль при $\Gamma_0 = \Gamma_c = 1/(f - 1)$, т.е. в точке золь-гель-перехода в чистом растворителе.

Необходимо сказать несколько слов о физическом смысле области отрицательных χ на рис. 2. Представление об отрицательных χ вводится как правило для описания эффективного притяжения полимер-растворитель, вызванного образованием связей или наличием в системе кулоновских взаимодействий. Проверка корректности такого подхода требует построения последовательной теории растворения ассоциирующих полимеров и полиэлектролитов в ассоциирующем растворителе, что выходит за рамки данной работы. Таким образом, в дальнейшем в настоящей работе всюду будем считать $\chi > 0$.

Чтобы перейти теперь к анализу явной зависимости плотности глобулы от температуры, следует принять во внимание то, что от температуры зависят оба параметра – χ и \tilde{k} . Примем, что эти зависимости имеют простейший возможный вид

$$\begin{aligned} \chi &= \theta/2T \\ \tilde{k} &= k_0 \exp(-E/T) \end{aligned} \quad (23)$$

Таким образом, зависимость $\ln \tilde{k}$ от χ является в этом приближении линейной функцией со свободным членом $b = \ln k_0$ и угловым коэффициентом $\tilde{E} = -2E/\theta$, убывающей при положительных значениях энергии связи E и возрастающей – при отрицательных. Пример такой прямой приведен на рис. 3. Вид зависимостей плотности глобулы от температуры целиком определяется, следовательно, двумя безразмерными параметрами – $\ln k_0$ и \tilde{E} . Чтобы полностью проклассифицировать эти зависимости, необходимо отметить на плоскости $(\ln k_0, \tilde{E})$ области, которым соответствуют зависимости $\phi(T)$ различного типа, т.е. построить так называемый фазовый портрет системы.

Тип зависимости определяется двумя обстоятельствами: во-первых, тем, клубковая или глобулярная конформация равновесна в пределе $T \rightarrow \infty$ (т.е. тем, больше или меньше k_0 , чем k_c); во-вторых, наличием и числом пересечений соответствующей ей прямой на плоскости $(\ln k, \chi)$ с кривой фазового перехода, т.е. наличием и чис-

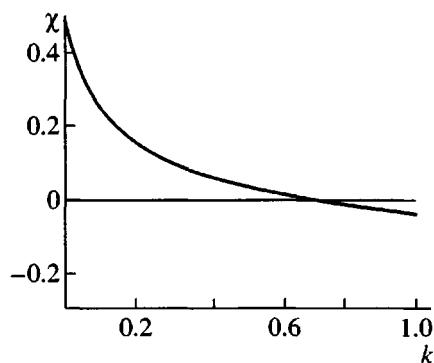


Рис. 2. Зависимость $\chi(\tilde{k})$, определяемая условием $a_2 = 0$ в приближении Flory. Функциональность растворителя $f = 3$.

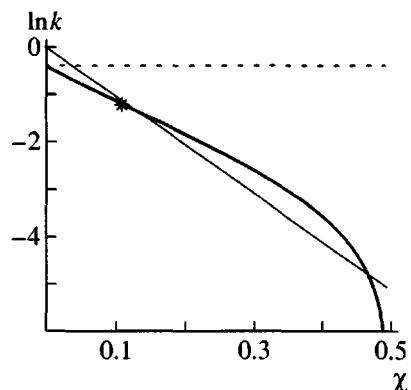


Рис. 3. Фазовый портрет в координатах $(\ln \tilde{k}, \chi)$ в приближении Flory для $f = 3$. Сплошная толстая линия – кривая, определяемая условием $a_2 = 0$ и соответствующая переходу клубок-глобул; перегиб кривой помечен звездочкой. Штриховая линия – золь-гель-переход в чистом растворителе, который в этом приближении является чисто геометрическим феноменом; тонкая линия представляет собой сечение фазовой диаграммы, соответствующее значениям параметров $k_0 = 1$, $\tilde{E} = 10$; сечение отвечает наличию в системе двух переходов клубок-глобул.

лом переходов клубок-глобула при конечных температурах. Так, например, сплошная прямая на рис. 3 пересекает кривую фазового перехода в двух точках, соответствующее ей значение $k_0 < k_c$; следовательно, данному набору $(\ln k_0, \tilde{E})$ отвечают два перехода клубок-глобула, причем как при достаточно низких, так и при достаточно высоких температурах равновесным является глобулярное состояние.

Чтобы разграничить области параметров, которым соответствует разное число пересечений

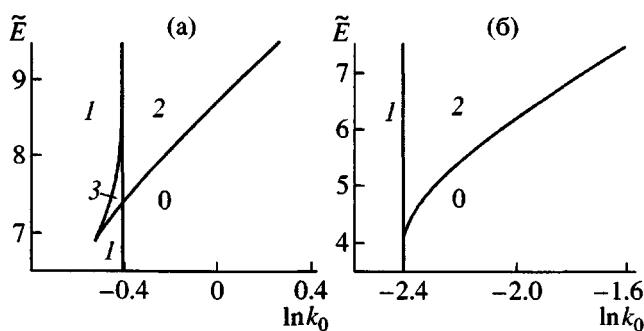


Рис. 4. Фазовый портрет в координатах $(\tilde{E}, \ln k_0)$ в приближении Flory. $f = 3$ (а) и $f = 5$ (б). Цифры 0–3 определяют количество переходов клубок–глобула для значений параметров, лежащих в соответствующей области.

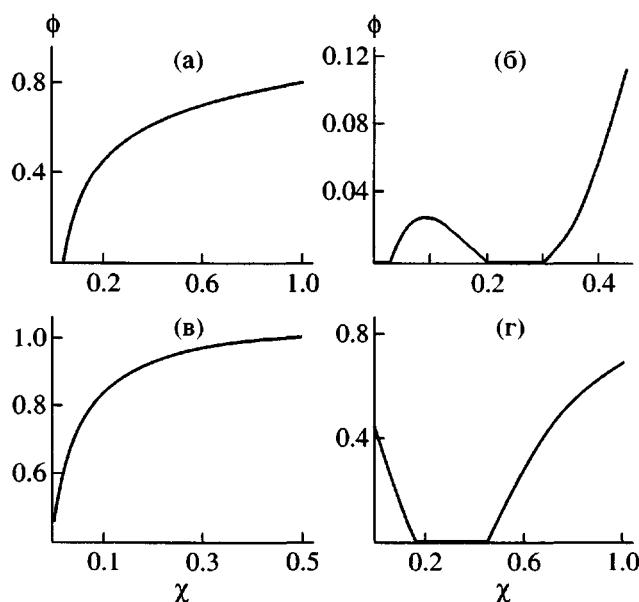


Рис. 5. Возможные виды зависимости плотности глобулы от температуры ($\chi \sim 1/T$) в приближении Flory для функциональности растворителя $f = 3$ и различных значений параметров. а: $k_0 = 0.5$, $\tilde{E} = 2$; б: $k_0 = 0.64$, $\tilde{E} = 7.3$; в: $k_0 = 1$, $\tilde{E} = -4$; г: $k_0 = 1$, $\tilde{E} = 10$ (сечение фазовой диаграммы в координатах $(\ln k, \chi)$, соответствующее этим параметрам, приведено на рис. 3).

прямой с кривой фазового перехода, необходимо, очевидно, найти значения параметров, которые определяют касательные к этой кривой. Используя выражения (17), (22), легко получить

$$\tilde{E} = -\partial \ln k / \partial \chi|_{a_2=0} = 2(1 + \Gamma)^3 / f\Gamma(1 - \Gamma) \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \ln k_0 &= \ln k - \chi \partial \ln k / \partial \chi = \\ &= \ln \Gamma / f(1 - \Gamma)^2 + (1 - (f - 1)\Gamma)(1 + \Gamma)^2 / f\Gamma(1 - \Gamma), \end{aligned} \quad (25)$$

где параметр Γ , который, как и прежде, имеет значение конверсии чистого растворителя, пробегает значения от нуля до $\Gamma_c = 1/(f - 1)$.

Заметим, что зависимость $\tilde{E}(\Gamma)$ имеет максимум, а параметрическая зависимость (24)–(25) – возвратную точку при

$$\Gamma = 2 - \sqrt{3} \sim 0.268, \quad (26)$$

которая, однако, относится к рассматриваемой области положительных χ только при $f = 3$ и 4 (см. отмеченный звездочкой перегиб кривой $q_2 = 0$ на рис. 3).

Итак, фазовый портрет системы определяется двумя кривыми – прямой $\ln k_0 = \ln k_c$ и кривой, параметрически заданной уравнениями (24), (25), которая соответствует семейству касательных кривой $a_2 = 0$. Этот фазовый портрет приведен на рис. 4 для $f = 3$ (рис. 4а) и $f = 5$ (рис. 4б). Видно, что при $f = 3$ существует возвратная точка, которая при $f = 5$ исчезает.

Проанализируем теперь, каким конкретным видам зависимости плотности глобулы от температуры соответствует каждая область на фазовом портрете. При $k_0 < k_c$ большим температурам отвечает клубковая, а малым – глобулярная конформация. В области 1 переход клубок–глобула происходит при некоторой промежуточной температуре T_L (НКТР), при $T \rightarrow 0$ плотность глобулы стремится к единице (рис. 5а). Этот режим по своим характеристикам близок к переходу клубок–глобула в неассоциирующем растворителе. В появляющейся при $f = 3$ и 4 области 3 переход клубок–глобула расщепляется на три (рис. 5б).

При $k_0 > k_c$ цепь находится в глобулярном состоянии и при достаточно больших, и при достаточно малых температурах. В зависимости от значения \tilde{E} возможны два характерных поведения. В первом случае (область 0 на рис. 4) глобулярное состояние устойчиво при любых температурах (рис. 5в). Во втором случае (область 2 на рис. 4) существует “коридор” клубкового состояния при промежуточных температурах (рис. 5г), т.е. полимер растворим в интервале температур $T_U > T > T_L$ от НКТР до ВКТР.

ПЕРЕХОД КЛУБОК–ГЛОБУЛА В ПРИБЛИЖЕНИИ МЦ

Перейдем теперь к рассмотрению особенностей перехода клубок–глобула в рамках приближения МЦ.

На рис. 1в приведен специфический для приближения МЦ график зависимости правой части уравнения (21) от плотности глобулы, соответствующий наличию бесконечного кластера лабиль-

ных связей в чистом растворителе. Его специфическая черта состоит в появлении характерного "клюва" BCD , связанного с золь-гель-переходом растворителя внутри глобулы, причем область BC соответствует абсолютно нестабильным состояниям растворителя, точка C – классическая гель-точка (плотность растворителя в этой точке $\rho = \rho_c$).

Как и для рассмотренного выше приближения Flory, в приближении МЦ существование решения уравнения (21) зависит от знака второго виримального коэффициента. Вычисление a_2 в приближении МЦ проводится непосредственно, хотя и довольно громоздко, и приводит к результату

$$a_2 = 1 - 2\chi - f[\delta B^2(B - A) - C(B'A - A'B)]/[f\delta B^2(B - A) + C(2A'B - B'(A + B))], \quad (22a)$$

где штрихами обозначены производные функций $A(\delta)$ и $B(\delta)$ введенных формулами (17в), а связь δ и \tilde{k} задается уравнением (17а).

На рис. 6 изображен график зависимости $\chi(\tilde{k})$, определяемый условием $a_2 = 0$ в случае $f = 3$. Скачок χ при $\tilde{k} = \tilde{k}_{trans}$ соответствует золь-гель-переходу в чистом растворителе.

Переходу от типа зависимости $\pi(\phi)$, изображенного на рис. 1б, к типу, изображенному на рис. 1в, отвечает в плоскости (χ, \tilde{k}) пересечение прямой $\tilde{k} = \tilde{k}_{trans}$, т.е. золь-гель-переход в чистом растворителе. Поскольку из определения \tilde{p} (7) непосредственно следует, что

$$\tilde{p}(1, 0) = -F^*(\rho_0, 0)/T, \quad (27)$$

данный переход не приводит к скачку осмотического давления растворителя, но ведет к скачку его производной по температуре [16]. Этому скачку, очевидно, соответствует излом на температурной зависимости плотности глобулы, т.е. внутриглобулярный переход второго рода.

Таким образом, кривые перехода клубок-глобула и описанного внутриглобулярного перехода делят плоскость $\ln \tilde{k}(\chi)$ на три области (рис. 7). Области 1 отвечают клубковое (рис. 1а), а областям 2 и 3 (рис. 1б и 1в) – глобулярное состояние полимера. Чтобы построить теперь фазовый портрет данной системы на плоскости параметров $(\ln k_0, \tilde{E})$, необходимо учитывать количество переходов клубок-глобула в системе и то, клубковая или глобулярная конформация равновесна в пределе $T \rightarrow \infty$. Но теперь следует также принимать во внимание возможность перехода гло-

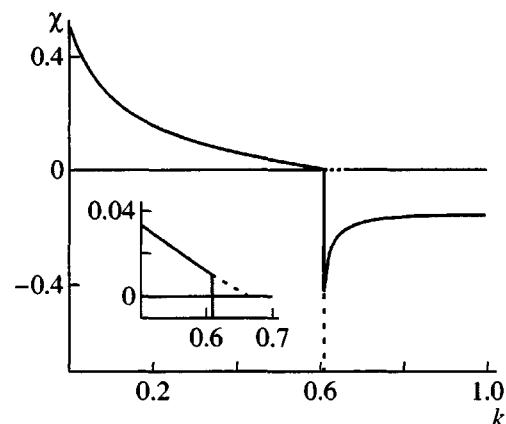


Рис. 6. Зависимость $\chi(\tilde{k})$, определяемая условием $a_2 = 0$ в приближении МЦ. Функциональность растворителя $f = 3$. Штриховые линии – ветви зависимости, соответствующие метастабильным состояниям растворителя. На врезке в более крупном масштабе приведена область вблизи точки $\chi = 0; \tilde{k} = \tilde{k}_c$.

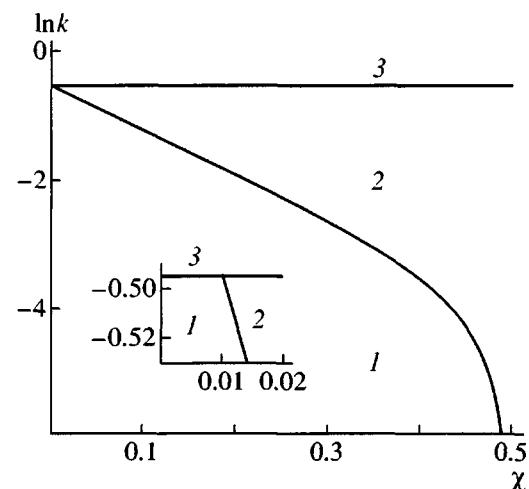


Рис. 7. Фазовый портрет в координатах $(\ln \tilde{k}, \chi)$ в приближении МЦ для $f = 3$. Кривая, ограничивающая область 1, определяется условием $a_2 = 0$ и соответствует переходу клубок-глобула (излом этой кривой в тройной точке соответствует излому на рис. 6). Прямая, разделяющая области 2 и 3 отвечает золь-гель-переходу в чистом растворителе, который в этом приближении приводит к переходу второго рода глобула-глобула. На врезке в более крупном масштабе приведена область вблизи точки $\chi = 0; \ln \tilde{k} = \ln \tilde{k}_c$.

була-глобула, т.е. пересечения прямой $\ln \tilde{k} = \ln k_0 - \tilde{E}\chi$ и луча $\ln \tilde{k} = \ln \tilde{k}_{trans}, \chi > \chi_{trans}$. Очевидно, области, в которых такое пересечение существует,

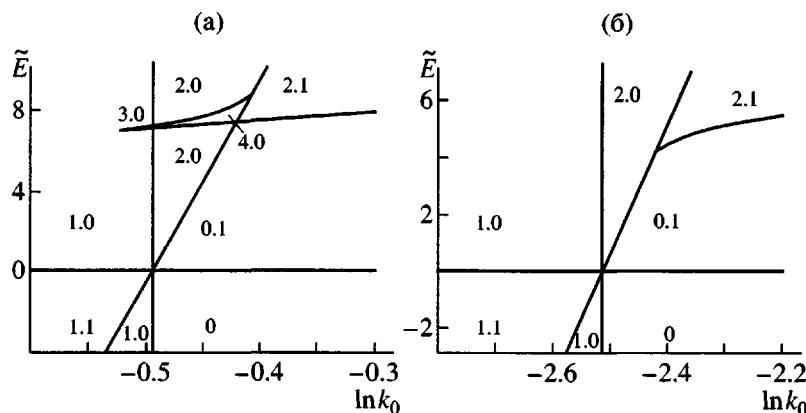


Рис. 8. Фазовый портрет в координатах $(\tilde{E}, \ln k_0)$ в приближении МЦ. $f = 3$ (а) и 5 (б). Каждая область помечена парой чисел, первое из которых – число переходов клубок–глобула, второе – число переходов глобула–глобула для значений параметров, лежащих в соответствующей области.

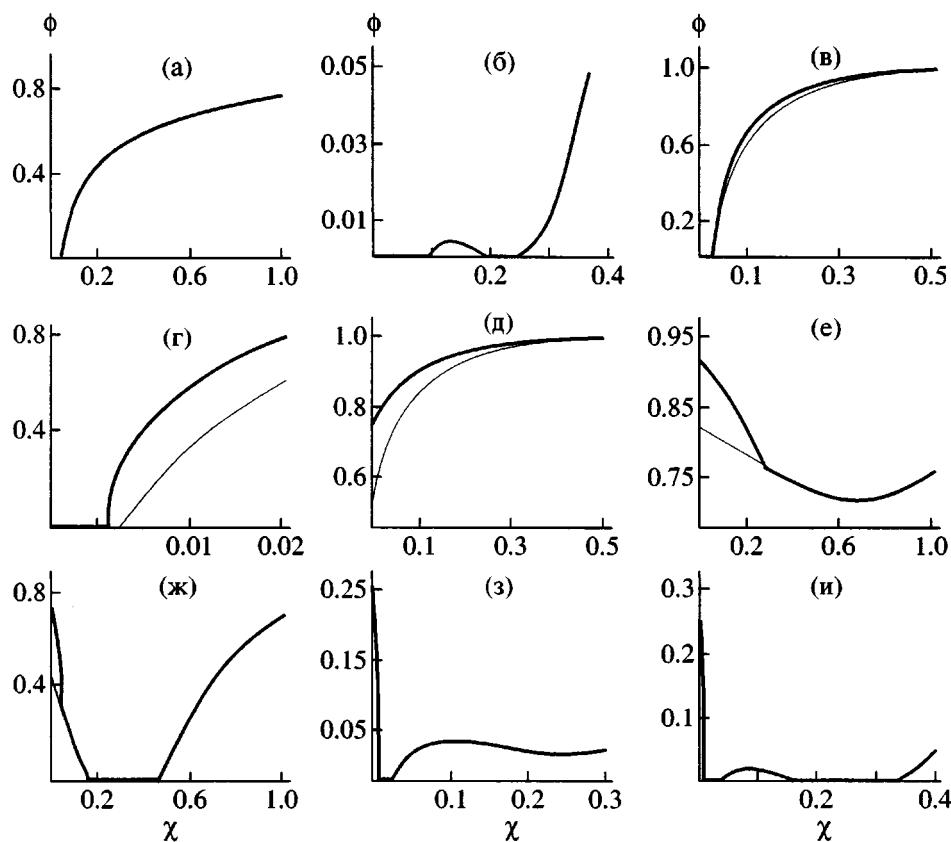


Рис. 9. Возможные виды зависимостей плотности глобулы от температуры ($\chi \sim 1/T$) в приближении МЦ для функциональности растворителя $f = 3$ и различных значений параметров. а: $k_0 = 0.5$, $\tilde{E} = 2$; б: $k_0 = 0.6065$, $\tilde{E} = 7.05$; в: $k_0 = 0.5$, $\tilde{E} = -4$; г: $k_0 = 0.5$, $\tilde{E} = -40$; д: $k_0 = 1$, $\tilde{E} = -4$; е: $k_0 = 2$, $\tilde{E} = 4$; ж: $k_0 = 1$, $\tilde{E} = 10$; з: $k_0 = 0.64$, $\tilde{E} = 7$; и: $k_0 = 0.64$, $\tilde{E} = 7.4$.

ограничены прямой $\tilde{E} = 0$ и кривой $f(\ln k_0, \tilde{E}) = 0$,

для всех точек которой прямая $\ln \tilde{k} = \ln k_0 - \tilde{E} \chi$ проходит через тройную точку на фазовом портрете

$$\ln k_0 - \tilde{E} \chi_{trans} = \ln \tilde{k}_{trans} \rightarrow \quad (28)$$

$$\rightarrow \tilde{E} = (\ln k_0 - \ln \tilde{k}_{trans}) / \chi_{trans}$$

Таким образом, фазовый портрет (рис. 8) включает кривую, задаваемую параметрически уравнениями

нениями (24), (25) (где Γ теперь изменяется в пределах от нуля до Γ_{trans}), прямые $\ln k_0 = \ln \tilde{k}_{trans}$ и $\tilde{E} = 0$ и прямую, определяемую формулой (28).

На рис. 9 приведены все девять видов зависимости плотности глобулы от температуры, возможные при различных значениях параметров. Тонкой линией обозначены графики, соответствующие теории Flory. При $k_0 < \tilde{k}_{trans}$, $\tilde{E} > 0$ (области, отмеченные цифрами (1.0) и (3.0) на рис. 8) графики (рис. 9а, 9б) полностью аналогичны соответствующим в теории Flory (рис. 5в, 5г). Значениям параметров $k_0 < \tilde{k}_{trans}$, $\tilde{E} < 0$ соответствуют два типа зависимостей $\phi(\chi)$. Области (1.1) на рис. 8 отвечает тип зависимости, приведенный на рис. 9в. Здесь при низких температурах появляется внутриглобулярный переход. Области (1.0) на рис. 8 соответствует тип зависимости, приведенный на рис. 9г. Заметим, что, хотя в этом случае, как и на рис. 9а, существует только НКТР, и значение температуры перехода, и зависимость плотности глобулы от температуры, предсказываемые теорией МЦ, отличаются от даваемых теорией Flory. При $k_0 > \tilde{k}_{trans}$, $\tilde{E} < 0$ (рис. 9д) растворитель находится в гель-фазе при всех температурах, соответственно внутриглобулярного перехода нет, но при всех температурах предсказания теории МЦ отличаются от предсказаний теории Flory. При положительных \tilde{E} и достаточно больших k_0 (области (0.1) и (2.1) на рис. 8) картина теории Flory дополняется внутриглобулярным переходом при высоких температурах (рис. 9е, 9ж). Наконец, в области, лежащей между прямой, задаваемой формулой (28), и прямой $\ln k_0 = \ln \tilde{k}_{trans}$ (области (2.0) и (4.0) на рис. 8), теория МЦ предсказывает (рис. 9з, 9и) возникновение зависимостей с двумя и четырьмя переходами клубок-глобула, характерной особенностью которых является чрезвычайно резкий рост плотности глобулы в высокотемпературной области. Отметим, что зависимости, изображенные на рис. 9б и 9и, характерны только для функциональностей растворителя $f = 3$ и 4.

ВЫВОДЫ

В данной работе проанализировано влияние ассоциирующих свойств растворителя на переход клубок-глобула в системе с некоторыми свойствами гидрофобных взаимодействий в рамках двух приближений – Flory и МЦ. Наличие у растворителя ассоциирующих свойств служит причиной его эффективного ухудшения для сторонних частиц (звеньев полимера), с ними не ассоциирующих. Показано также, что наличие в растворите-

ле бесконечной сетки лабильных связей во многом определяет качество растворителя. Так, в наиболее распространенном случае $\chi > 0$ растворитель, в котором имеется такая сетка, всегда оказывается плохим. Более того, в рамках приближения МЦ образование бесконечного кластера ведет к скачку второго вириального коэффициента; таким образом, растворитель в постгелевой области остается плохим вплоть до конечных отрицательных значений χ .

К различиям в предсказаниях двух теорий следует также отнести разные условия перехода клубок-глобула вблизи точки $\chi = 0$; $\tilde{k} = \tilde{k}_c$, которые приводят к тому, что при $\tilde{k}_{trans} < k_0 < \tilde{k}_c$ приближение МЦ, в противоположность приближению Flory, прогнозирует устойчивость глобулярного состояния в пределе высоких температур.

Особенно важным представляется предсказываемый теорией МЦ переход второго рода внутри глобулы, синхронный с золь-гель-переходом в чистом растворителе. Этот переход является также причиной того, что во всех случаях, когда результаты двух приближений различны, плотность глобулы в соответствии с теорией МЦ выше.

Представляется, что более адекватную количественную теорию гидрофобных и гидрофильных взаимодействий можно получить, приняв во внимание возможность образования насыщающихся связей между молекулами растворителя и мономерными звеньями растворенного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Israelachvili J. Intermolecular and Surface Forces. London; New York: Acad. Press, 1985.
2. Dobrynin A., Rubinstein M. // Macromolecules. 1999. V.32. № 3. P. 915.
3. Ермошкин А.В., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 102.
4. Ерухимович И.Я., Ермошкин А.В. // J. Chem. Phys. (in press).
5. Лишиц И.М., Гросберг А.Ю. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 2. С. 468.
6. Лишиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
8. Лишиц И. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
9. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.

10. *Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976. Т. 71. № 4. С. 1634.
11. *Stockmayer W.H.* // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 2. P. 45.
12. *Tanaka F.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1988.
13. *Tanaka F.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 16. P. 3784, 3790.
14. *Ishida M., Tanaka F.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 13. P. 3900.
15. *Semenov A.N., Rubinstein M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1373.
16. *Erukhimovich I.Ya., Thamm M.V., Ermoshkin A.V.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 16. P. 5653.
17. *Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 11. P. 3083, 3091, 3096.
18. *Ерухимович И.Я.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 108. № 3. С. 1004.
19. *Ерухимович И.Я., Ермошкин А.В.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1999. Т. 115. № 3. С. 979.

The Statistical Theory of the Coil–Globule Transition in an Associating Solvent

M. V. Tamm and I. Ya. Erukhimovich

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—The effect of the associating properties of a solvent on the conditions of the coil–globule transition was studied. Under the assumption on the Arrhenius character of the temperature dependence of the equilibrium association constant, all possible types of the temperature dependence of the polymer globule density were classified according to the dimensionless high-temperature limit of the association constant k_0 and the bond energy \tilde{E} . The possibility of the globule–globule second-order transition in the formation of an infinite network of labile bonds in the solvent was predicted.