

УДК 541.60+532.771

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ГАМБАРОВ, Э. Ф. ВАЙНШТЕЙН, С. Г. ЭНТЕЛИС

МОДЕЛЬ ОЛИГОМЕРНОЙ МОЛЕКУЛЫ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 II 1974)

Модель червеобразной цепи (¹⁻⁵) и аналогичную ей модель упругой нити (⁶) обычно используют для описания поведения жестких и коротких цепей. Однако в этом случае молекула рассматривается как изолированная система, без учета ее взаимодействия с окружающей средой. Очевидно, что в растворе это взаимодействие будет иметь существенное влияние на форму молекулы. В излагаемой работе рассмотрено влияние окружающей среды на средний квадрат расстояния между концами цепи. Поместим упругую однородную флуктуирующую нерастяжимую нить в непрерывную сплошную среду (растворитель). Из-за отсутствия аксиальной симметрии у большинства макромолекул такая нить обладает двумя различными гибкостями в каждой точке (a_1 и a_2).

К полимерной молекуле в каждой ее точке приложены силы, обусловленные взаимодействием нить — среда. Область действия этих «осмотических сил» должна отвечать двум требованиям: во-первых, она должна быть настолько большой, чтобы учитывать все силы, действующие со стороны среды на данный участок нити; во-вторых, находящийся в этой области участок нити должен быть настолько мал, что его с достаточной точностью можно было бы приблизить частью окружности (см. рис. 1).

Понятно, что сила, действующая со стороны среды на данный участок нити, функция вектора кривизны $\bar{\rho}$, который направлен вдоль главной нормали к кривой и по величине равен обратному радиусу кривизны (см. рис. 1а).

Поскольку у цепи не может быть очень сильных изгибов, силу локального взаимодействия $\bar{\varphi}(\bar{\rho})$ можно разложить по малому параметру $\bar{\rho}$:

$$\bar{\varphi}(\bar{\rho}) = \varphi_0 + p\bar{\rho} + \dots,$$

причем $\varphi_0 = 0$, так как при $\rho = 0$ участок нити представляет собой отрезок прямой и суммарная сила, действующая на него со стороны растворителя, вследствие симметрии равна нулю $\bar{\varphi}(0) = 0$ (рис. 1б).

Из-за малых изгибов цепи влияние растворителя на цепь моделируется силой, приложенной к каждой точке цепи (рис. 1в): $\bar{\varphi}(\rho) = p\bar{\rho}$, где p — константа, являющаяся характеристикой взаимодействия растворителя с полимером и не зависящая от длины цепи.

Полное изменение свободной энергии полимера (ΔF_φ) в растворителе равно

$$\Delta F_\varphi = \Delta F_1 + \Delta A_\varphi, \quad \Delta F_1 = \frac{1}{2} \int_0^l (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2) dl' \quad (1)$$

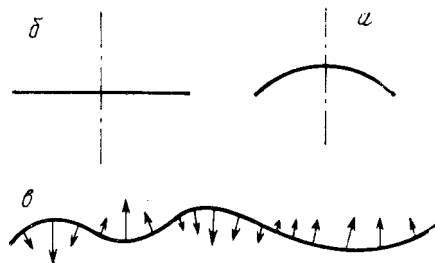


Рис. 1. Схема взаимодействия полимер — растворитель

ΔA_φ — работа силы φ , ρ_1 и ρ_2 — компоненты ρ в направлении соответствующих осей гибкости. Для оценки ΔA_φ рассмотрим расположение нити в системе координат, у которой ось Y и ось Z являются осями a_i в начальной точке цепи, а ось X есть касательная в этой точке (рис. 2).

Угол между касательной в начальной точке (ось X) и касательной в другой точке нити обозначим $\Theta = \Theta(l)$, где l — координата вдоль длины нити.

Проекции произвольной точки $M(l')$ (l' — текущая координата) на ось X , Y и Z равны:

$$x(l') = \int_0^{l'} \cos \Theta dl_1; \quad y(l') = \int_0^{l'} \cos \Theta \operatorname{tg} \Theta_1 dl_1;$$

$$z(l') = \int_0^{l'} \cos \Theta \operatorname{tg} \Theta_2 dl_1.$$

Здесь Θ_1 и Θ_2 — углы поворота касательной в точке $M(l')$ относительно оси X в плоскостях YOX и ZOX соответственно.

Компоненты вектора кривизны связаны с функциями $\Theta_1(l)$ и $\Theta_2(l)$ соотношениями:

$$\rho_1 = \frac{d\Theta_1}{dl'} = \Theta_1; \quad \rho_2 = \frac{d\Theta_2}{dl'} = \Theta_2. \quad (2)$$

Вычислим работу, совершаемую силой $\bar{\varphi}(l') = \bar{\varphi}[\bar{\rho}(l')]$ при перемещении нити из положения равновесия в данное положение, в предположе-

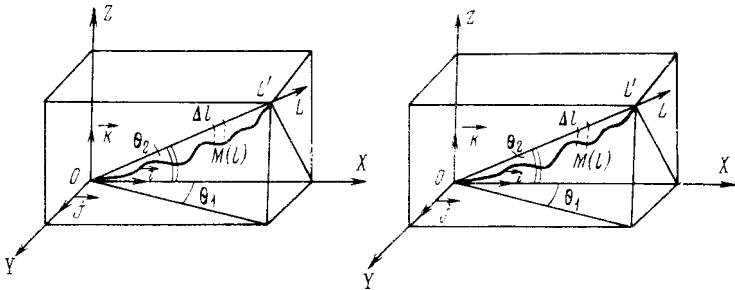


Рис. 2. Макромолекула в трехмерном пространстве

нии, что изгиб так мал, что угол Θ мал даже для удаленных точек. В этом случае сила, действующая на элемент цепи, будет расти линейно от нуля до $\varphi(l')$.

Работа, совершенная над элементом цепи Δl

$$\delta(\Delta A_\varphi) = \bar{\varphi}_{cp}(l') \cdot \Delta S(l') = \frac{1}{2} \varphi(l') \cdot \Delta S(l'). \quad (3)$$

Здесь $\Delta S(l')$ — перемещение элемента Δl , $\varphi_{cp}(l')$ — средняя сила, действующая на Δl . В соответствии с дифференциальной геометрией $\rho = \mathbf{r}$, где r — радиус кривизны, тогда

$$\varphi(l') = p[\dot{x}(l') \mathbf{i} + \dot{y}(l') \mathbf{j} + \dot{z}(l') \mathbf{k}], \quad (4)$$

где \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} — базисные векторы системы координат рис. 2.

$$\Delta \bar{S}(l') = [x(l') - x_0(l')] \mathbf{i} + [y(l') - y_0(l')] \mathbf{j} + [z(l') - z_0(l')] \mathbf{k}. \quad (5)$$

Здесь нулевые индексы относятся к начальному положению элемента Δl .

В недеформированном состоянии нить представляет собой отрезок прямой длины l , причем начало отрезка помещено в начало координат. Обозначим направляющие косинусы этого отрезка как $\cos \psi_x$, $\cos \psi_y$, $\cos \psi_z$. Тогда

$$\begin{aligned}x_0 &= l' \cos \psi_x = l' \frac{x(l)}{\sqrt{x^2(l) + y^2(l) + z^2(l)}}; \\y_0 &= l' \cos \psi_y = l' \frac{y(l)}{\sqrt{x^2(l) + y^2(l) + z^2(l)}}; \\z_0 &= l' \cos \psi_z = l' \frac{z(l)}{\sqrt{x^2(l) + y^2(l) + z^2(l)}}\end{aligned}\quad (6)$$

Подставив в (1) (6), (5) и (3) с учетом (2), разложив $\delta(\Delta A_\varphi)$ по Θ_1 и Θ_2 и проинтегрировав это выражение с учетом только первых членов разложения по всей длине отрезка, получим

$$\begin{aligned}\Delta F_\varphi &= -\frac{1}{2} \int_0^l a_1 \bar{\Theta}_1^2 dl' + \frac{p}{2} \int_0^l \Theta_1^2 dl' - \frac{p}{2} \left(\int_0^l \Theta_1 dl' \right)^2 + \\&+ \frac{1}{2} \int_0^l a_2 \bar{\Theta}_2^2 dl' + \frac{p}{2} \int_0^l \Theta_2^2 dl' - \frac{p}{2l} \left(\int_0^l \Theta_2 dl' \right)^2.\end{aligned}\quad (7)$$

Минимизируя выражение (7) при заданных Θ_1 и Θ_2 , что соответствует минимуму свободной энергии системы, получим

$$\begin{aligned}\Delta F_{\varphi_1} &= \frac{\Theta_1^2(l)}{2} \frac{\sqrt{a_1 p} e^{\sqrt{p/a_1} l} + 1}{e^{\sqrt{p/a_1} l} - 1}; \\ \Delta F_{\varphi_2} &= \frac{\Theta_2^2(l)}{2} \frac{\sqrt{a_2 p} e^{\sqrt{p/a_2} l} + 1}{e^{\sqrt{p/a_2} l} - 1}\end{aligned}$$

Причем $\Delta F_\varphi = \Delta F_{\varphi_1} + \Delta F_{\varphi_2}$.

Так как вероятность флуктуации $\Theta_1(l) = W_1 \sim \exp(-\Delta F_{\varphi_1}/T) = \Theta_1^2(l)/2\bar{\Theta}_2^2(l)$, где $\bar{\Theta}_1^2(l)$ — средний квадрат угла $\Theta_1(l)$, находим

$$\Theta_1^2(l) = \frac{2T}{\sqrt{a_1 p}} \operatorname{th} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{a_1}} l \right).$$

Аналогично

$$\bar{\Theta}_2^2(l) = \frac{2T}{\sqrt{a_2 p}} \operatorname{th} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{a_2}} l \right)$$

с учетом малых углов и соотношения $\operatorname{tg}^2 \Theta = \operatorname{tg}^2 \Theta_1 + \operatorname{tg}^2 \Theta_2$ находим

$$\bar{\Theta}^2(l) = \frac{2T}{\sqrt{a_1 p}} \operatorname{th} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{a_1}} l \right) + \frac{2T}{\sqrt{a_2 p}} \operatorname{th} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{a_2}} l \right).$$

Совершив переход к изгибам с любыми значениями углов методом, предложенным в (6), получим

$$\cos \Theta(l) = \exp \left[-\frac{T}{\sqrt{a_1 p}} \operatorname{th} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{a_1}} l \right) - \frac{T}{\sqrt{a_2 p}} \operatorname{th} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{a_2}} l \right) \right].$$

Учитывая, что

$$\bar{R}^2 = \int_0^L \int_0^L \cos \Theta (|l_1 - l_2|) dl_1 dl_2,$$

находим

$$\bar{R}_p^2 = 2 \int_0^L (L-l) \exp \left[-\frac{T}{\sqrt{a_1 p}} \operatorname{th} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{a_1}} l \right) - \frac{T}{\sqrt{a_2 p}} \operatorname{th} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{a_2}} l \right) \right] dl, \quad (8)$$

где L — длина цепи. Зависимость \bar{R}_p^2 от свойств растворителя представлена на рис. 3.

При $p=0$ выражение (8) переходит в формулу для среднего квадрата расстояния между концами цепи, полученную в работе (6).

При рассмотрении формулы (8) видно, что при больших l среднее значение косинуса угла равно 0, что указывает на статистическую независимость участков цепи (расстояние между концами цепи носит характер кривой Гаусса). Однако эта независимость наступает при больших l , чем в отсутствие растворителя.

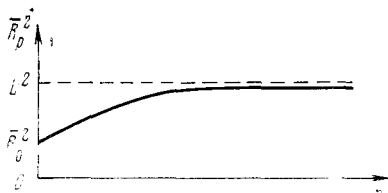


Рис. 3. Зависимость среднего квадрата расстояния между концами макромолекулы от свойств растворителя

При низкой температуре происходит выпрямление цепи, а при ее повышении — скручивание. Явный вид зависимости \bar{R}_p^2 от температуры может быть получен после установления связи a , p и T .

В заключение необходимо заметить, что применение данной модели к реальным растворам ограничивается короткими и жесткими цепями, а также растворами полимеров в очень хороших растворителях. В других случаях необходимо учитывать гибкость на различных изомерных формах и стыках между ними.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. М. Биштейн, О. Б. Пгицын, Конформации макромолекул, М., 1964.
² Н. Флори, Статистическая механика цепных молекул, М., 1971. ³ О. Kratky, J. Porod, Rec. trav. chim., Pays-Bas, v. 68, 1106 (1949). ⁴ J. Hermans, R. Utmann, Physica, v. 18, 951 (1952). ⁵ S. Heine, O. Kratky, J. Porod, Makromolec. Chem., v. 44-46, 682 (1961). ⁶ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., 1969.