

УДК 541.64:539.107

АНИЗОТРОПИЯ ТЕНЗОРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
МОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРОВ И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ
ОТ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА

Т. М. Бирштейн

Недавно Шиндо и Штейн [1] и Бирштейн, Зубков и Волькенштейн [2] провели теоретический анализ конформационных свойств линейных макромолекул, содержащих участки с различными физическими характеристиками (полиморфные макромолекулы [2]). Это могут быть химически или стереохимически различающиеся участки в сополимерах или нестереорегулярных макромолекулах, участки с различным ближним порядком, например области спирали и клубка в частично спирализованных полипептидах, спирали разных знаков в оптически активных изотактических полимерах и т. п. [1, 2]. Анализ конформационных свойств основывался на модели зигзагообразной цепи, состоящей из сегментов разного типа, причем в [1] предполагалось свободное сочленение сегментов, а в [2] рассмотрены случаи свободного сочленения и свободного вращения сегментов при фиксированном валентном угле между их осями. Проведенный расчет анизотропий тензорных характеристик макромолекул (в [1] рассмотрена оптическая анизотропия и дихроизм полос поглощения, в [2] – оптическая анизотропия и анизотропия оптической активности) показал, что экспериментальное исследование зависимости этих величин от состава полиморфной молекулы (сополимера) позволяет получить количественную информацию о структуре и гибкости макромолекул.

В настоящем сообщении мы более детально проанализируем возможный вид зависимости анизотропии тензорной характеристики от состава полиморфной макромолекулы. Мы рассмотрим обычно реализующийся случай, когда длины однородных участков (блоков) сравнимы по величине или меньше длин статистических сегментов соответствующих мономорфных макромолекул. Другой предельный случай, когда длины блоков значительно превышают длины статистических сегментов, был рассмотрен в [1].

Анизотропия тензорной характеристики макромолекулы зависит от степени ориентации сегментов относительно вектора длины макромолекулы. Основываясь на теории Куна и Грюна [3] или используя общее выражение [4] для расчета тензорных характеристик макромолекул любой структуры, авторы [1, 2] показывают, что степень ориентации сегмента зависит от его длины. Чем больше эта длина, тем сильнее ориентируется сегмент при растяжении, тем больше его вклад в анизотропию макромолекулы. Анизотропии различных тензорных характеристик молекулы описываются эквивалентными выражениями, в частности для средней анизотропии поляризуемости макромолекулы, состоящей из свободносочлененных сегментов двух типов, имеем [1, 2]

$$\overline{\Delta A} = \frac{3}{5} \frac{N}{h^2} [X_A \langle \Delta a_A l_A^2 \rangle + X_B \langle \Delta a_B l_B^2 \rangle], \quad (1)$$

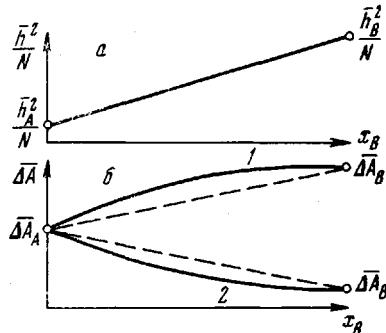
где $N = N_A + N_B$ полное число сегментов в молекуле, $X_A = N_A / N$ и X_B — доли сегментов двух типов, l_A , l_B и $\Delta\alpha_A$, $\Delta\alpha_B$ — длины и анизотропии сегментов соответственно, \bar{h}^2 — средний квадрат длины макромолекулы

$$\bar{h}^2 = N(X_A \langle l_A^2 \rangle + X_B \langle l_B^2 \rangle), \quad (2)$$

а $\langle \rangle$ означают усреднение по возможному распределению длин сегментов заданного типа; в [1] предполагается, что такое распределение отсутствует и знак усреднения опущен.

Рассмотрим сначала полиморфную макромолекулу высокой степени блочности, так что длины отдельных блоков значительно превышают дли-

Рис. 1. Размеры молекулы со-
полимера (l_A и l_B не зависят
от X_B) (а) и средняя оптиче-
ская анизотропия молекулы
сополимера (l_A , l_B , $\Delta\alpha_A$ и $\Delta\alpha_B$
не зависят от X_B ; $\bar{h}_B^2/N >$
 $> \bar{h}_A^2/N$): $\Delta\alpha_A < \Delta\alpha_B$ (1),
 $\Delta\alpha_A > \Delta\alpha_B$ (2) (б)



ны статистических сегментов для соответствующих мономорфных макромолекул. В этом случае l_S и $\Delta\alpha_S$ ($S = A, B$) не будут зависеть от состава, так что зависимость \bar{h}^2 и $\bar{\Delta}A$ от состава определяется лишь значениями X_s . Как следует из формул (1) и (2), \bar{h}^2/N будет при этом линейной, а $\bar{\Delta}A$ — криволинейной функциями X_B (рис. 1). Криволинейность зависимости $\bar{\Delta}A$ от состава сополимера высокой степени блочности непосредственно связана с тем, что более длинные сегменты вносят больший вклад в $\bar{\Delta}A$. Поэтому анизотропия будет иметь тенденцию сохранять значение, отвечающее более жесткой компоненте сополимера, при введении сегментов гибкой компоненты и, напротив, быстрее изменять значение, отвечающее более гибкой компоненте, при введении сегментов жесткой компоненты (рис. 1). Отклонение кривой рис. 1, б от линейной зависимости позволяет определить величину l_A^2/l_B^2 .

Полученный результат полностью согласуется с результатом [1], где использовалось предположение о независимости размеров сегментов от состава, но не обсуждались границы справедливости такого предположения.

В обычно исследуемых полиморфных макромолекулах размеры однородных блоков невелики, так что предположение о постоянстве размеров сегментов перестает выполняться. Это проявляется в криволинейности зависимости \bar{h}^2 от состава и должно привести к изменению вида зависимости $\bar{\Delta}A$ от состава.

Криволинейная зависимость \bar{h}^2 от состава была получена в большом числе теоретических работ, рассматривающих реальные макромолекулы с двумя типами структурных элементов. Общий характер зависимости представлен на рис. 2, где мерой состава служит доля ϑ_B мономеров типа B . Видно, что введение гибкой компоненты резко меняет \bar{h}^2 . В некоторых случаях кривая рис. 2 проходит через минимум [5—7].

Такого рода зависимости были, в частности, получены теоретически (и в ряде случаев подтверждены экспериментально) для полипептидов в области перехода спираль — клубок [5—8] (жесткая компонента — спи-

раль, гибкая — клубок), для оптически активных изотактических макромолекул, содержащих спиральные участки двух знаков закручивания [9, 10] (жесткая компонента — энергетически выгодные длинные участки, гибкая — энергетически не выгодные короткие), для стереонерегулярных полимеров винильного ряда [8] (жесткая компонента — изотактические мономеры), для клубкообразного сополимера *L*-аланина (жесткая компонента) с глицином (гибкая компонента) [8, 11]. Отметим, что эти примеры включают как случай, когда участки разной структуры не слиш-

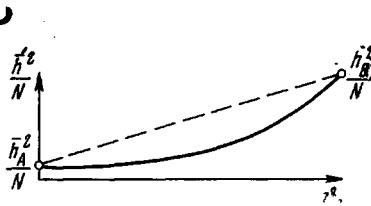


Рис. 2. Размеры молекулы сополимера при зависимости \bar{v}_A и \bar{v}_B от Φ_B

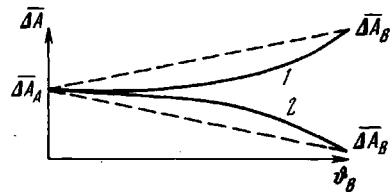


Рис. 3. Средняя оптическая анизотропия молекулы сополимера ($\bar{h}_B^2/N > \bar{h}_A^2/N$): $\bar{\Delta A}_A < \bar{\Delta A}_B$ (1), $\bar{\Delta A}_A > \bar{\Delta A}_B$ (2)

ком перемешаны, так что можно выделить жесткие сегменты двух типов с длинами, зависящими от состава [5—7, 9], так и случай статистических сополимеров, когда жесткие сегменты содержат различные мономеры [8, 11].

В первом случае применима модель зигзага из сегментов двух типов, и ход зависимости на рис. 2 непосредственно следует из формулы (2), которую можно представить в виде [2]

$$\bar{h}^2 = N[\bar{v}_A \langle v_A \rangle (1 + g_A^{(2)}) l_{A_0}^2 + \bar{v}_B \langle v_B \rangle (1 + g_B^{(2)}) l_{B_0}^2], \quad (3)$$

где $\langle v_A \rangle$, $\langle v_B \rangle$ и l_{A_0} , l_{B_0} — среднее число и длина мономеров в сегменте заданного типа, а $g_s^{(2)} = \langle v_s^2 - \langle v_s \rangle^2 \rangle / \langle v_s \rangle^2$ — численный коэффициент, учитывающий распределение сегментов данного типа по длинам. При переходе от жесткого полимера *B* к сополимеру с небольшим содержанием гибкой компоненты *A* (Φ_B близко к 1) длины $\langle v_B \rangle$ жестких участков будут уменьшаться из-за появления дополнительных дефектов. Так для полипептидов [2, 6] $\langle v_B \rangle \sim (1 - \Phi_B)^{-1/2}$. Это уменьшение является основным фактором, влияющим на \bar{h}^2 , которое вблизи $\Phi_B \simeq 1$ приближенно пропорционально $\langle v_B \rangle$.

Зависимость типа рис. 2 получается также для простых моделей статистических сополимеров. Так, полагая, что вращения в цепи независимы и описываются симметричным потенциалом, а в отдельных компонентах сополимера различен лишь средний косинус угла вращения $\eta_s = \cos \varphi_s$, получаем

$$\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 \frac{1 + \bar{v}_A \eta_A + \bar{v}_B \eta_B}{1 - \bar{v}_A \eta_A - \bar{v}_B \eta_B}, \quad (4)$$

где \bar{h}_0^2 — размеры цепи при свободном вращении. Легко видеть, что в соответствии с рис. 2 $\bar{h}^2(\Phi_A = \Phi_B = 1/2) < [\bar{h}^2(\Phi_A = 1) + \bar{h}^2(\Phi_B = 1)] / 2$. Как уже указывалось, аналогичный результат получается также при строгом расчете \bar{h}^2 конкретных статистических сополимеров [8, 11].

Очевидно, что при условиях, вызывающих нарушение (рис. 2) линейной зависимости \bar{h}^2 от состава (рис. 1, а), зависимость $\bar{\Delta A}$ от состава будет отклоняться от изображенной на рис. 1, б. Отметим, что в то время как на рис. 1, б имеется тенденция сохранения свойств жесткой компоненты сополимера, на рис. 2, напротив, свойства жесткой компоненты быстро изменяются при введении гибкой компоненты. Следовательно, зависимость

размеров жестких сегментов от состава в обычно исследуемых сополимерах будет приводить к эффекту противоположного знака, чем эффект большей ориентации жестких участков. Вид результирующей зависимости $\overline{\Delta A}$ от ϑ_B [2]

$$\overline{\Delta A} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\vartheta_A \langle v_A \rangle^2 (1 + g_A^{(3)}) \Delta a_{A_0} l_{A_0}^2 + \vartheta_B \langle v_B \rangle^2 (1 + g_B^{(3)}) \Delta a_{B_0} l_{B_0}^2}{\vartheta_A \langle v_A \rangle (1 + g_A^{(2)}) l_{A_0}^2 + \vartheta_B \langle v_B \rangle (1 + g_B^{(2)}) l_{B_0}^2}, \quad (5)$$

($g_s^{(3)} = \langle v_s - \langle v_s \rangle \rangle^3 / \langle v_s \rangle^3$, Δa_{A_0} и Δa_{B_0} — анизотропии поляризумостей мономеров) определяется действием обоих эффектов. Анализ показывает, что в большинстве случаев кривизна зависимости $\overline{\Delta A}$ от ϑ_B будет прямо противоположна изображенной на рис. 1, б, отвечающей быстрому изменению свойств жесткого гомополимера (рис. 3). Так для полипептидов в области перехода спираль — клубок при $\vartheta_B \sim 1$ $\overline{\Delta A} \sim h^2 \sim (1 - \vartheta_B)^{-1/2}$ [2].

Зависимость типа рис. 3 получается также для примитивных моделей статистического сополимера. Так для сополимера, моделируемого звеньями со свободным вращением при различном валентном угле $\pi - \gamma_A$, $\pi - \gamma_B$ в разных компонентах сополимера и одинаковой анизотропии поляризумости Δa_0 мономеров обоих типов [12]

$$\overline{\Delta A} = \frac{2}{5} \Delta a_0 \left[\frac{2}{\sin^2 \gamma} + \frac{3 \cos \gamma}{1 - (\cos \gamma)^2} - \frac{3}{2} \right], \quad (6)$$

где $\cos \gamma = \vartheta_A \cos \gamma_A + \vartheta_B \cos \gamma_B$, $\sin^2 \gamma = \vartheta_A \sin^2 \gamma_A + \vartheta_B \sin^2 \gamma_B$. Легко видеть, что $\overline{\Delta A} (\vartheta_A = \vartheta_B = 1/2) < [\overline{\Delta A} (\vartheta_A = 1) + \overline{\Delta A} (\vartheta_B = 1)] / 2$. Поскольку в этом случае $\overline{\Delta A}_B > \overline{\Delta A}_A$ и $\overline{h_B^2} > \overline{h_A^2}$, мы получаем зависимость, аналогичную кривой 1 на рис. 3.

Зависимости типа кривых 1 и 2 на рис. 3 были получены также в работе [13] для модели статистического сополимера с независимыми колебаниями звеньев в прямоугольной яме вблизи транс-положения, причем ширина ямы различалась для компонент сополимера.

Очевидно, что экспериментальное исследование анизотропии тензорных характеристик полиморфной макромолекулы в зависимости от ее состава может дать ценную информацию о структуре такой молекулы, о параметрах, определяющих длины участков разного типа, подобному тому, как анализ h^2 полипептидов [6] и дезоксирибонуклеиновой кислоты [14] в области перехода спираль — клубок позволяет определить размеры спиральных участков. Отметим также, что линейная зависимость $\overline{\Delta A}$ и других тензорных характеристик молекулы от состава возможна лишь при независимости h^2 от состава.

Выводы

1. Показано, что в молекулах сополимеров и полимеров, содержащих участки с различными физическими характеристиками, анизотропия тензорных характеристик макромолекул (оптическая анизотропия, дихроизм полос поглощения и т. п.) будет нелинейной функцией состава. Отклонение от линейной зависимости определяется отличием жесткости компонент сополимера и соотношением между длиной жесткого сегмента каждой компоненты и размерами их блоков в сополимере.

2. Для макромолекул, в которых размеры однородных блоков заметно не превышают длин жестких сегментов каждой из компонент, анизотропия и размеры жесткого полимера быстро меняются при введении более гибкой компоненты и, напротив, анизотропия и размеры гибкого полимера мало чувствительны к введению жесткой компоненты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Shindo, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **7**, A-2, 2115, 1969.
 2. Т. М. Бирштейн, В. А. Зубков, М. В. Волькенштейн, J. Polymer Sci., **8**, A-2, 177, 1970.
 3. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., **101**, 248, 1942.
 4. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физики, **27**, 707, 1957.
 5. K. Nagai, J. Chem. Phys., **34**, 887, 1961.
 6. О. Б. Птицын, Conformations of Biopolymers, v. 1, 1967, стр. 381.
 7. W. G. Miller, P. J. Flory, J. Molec. Biol., **15**, 298, 1966.
 8. P. J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Interscience, 1969.
 9. Т. М. Бирштейн, П. Луизи, Высокомолек. соед., **6**, 1238, 1964.
 10. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, Изд-во «Наука», 1964.
 11. W. G. Miller, D. A. Brant, P. J. Flory, J. Molec. Biol., **23**, 67, 1967.
 12. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, J. Polymer Sci., **C16**, 4617, 1969.
 13. Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, Высокомолек. соед., **4**, 455, 1962.
 14. А. В. Шугалий, М. Д. Франк-Каменецкий, Ю. С. Лазуркин, Мол. биол., **3**, 133, 1969; **4**, 275, 1970.
-

ANISOTROPY OF THE TENSOR CHARACTERISTICS OF COPOLYMER MOLECULES AND ITS DEPENDENCE ON THE COPOLYMER COMPOSITION

T. M. Birshstein

Summary

It is shown that in the case when in a copolymer or polymer containing sections of different structure, the lengths of the sections do not exceed appreciably the size of the rigid section of each structure, the anisotropy of the tensor characteristics varies nonlinearly with copolymer composition. The anisotropy of a more stiff polymer changes rapidly if a more flexible component is introduced, whereas the anisotropy of a flexible polymer is slightly sensitive to introduction of a rigid component.
