

УДК 539.107:541.64

**ВЛИЯНИЕ АСИММЕТРИИ ЖЕСТКОГО УЧАСТКА
НА СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ**

T. M. Бирштейн, A. M. Скворцов, A. A. Сарiban

Предлагается характеризовать макромолекулу степенью локальной асимметрии, т. е. отношением персистентной длины к толщине цепи. Проанализированы литературные данные по длинам жестких участков и толщинам полимерных цепей различной природы. Предсказаны свойства макромолекул различной локальной асимметрии. На примере цепей на кубической решетке методом моделирования на ЭВМ показано влияние величины локальной асимметрии на конформационные характеристики цепи в растворе.

Как известно [1, 2], степень свернутости или равновесная гибкость полимерной цепи может характеризоваться ее персистентной длиной $a = \langle h^2 \rangle_0 / 2L$ (или длиной сегмента Кунга $A = 2a$). Если персистентная длина и другие характеристики жесткого участка цепи (анизотропия, дипольный момент) лишь в 5–10 раз больше, чем для одного звена, то такие цепи обычно называют гибкими, если же эти величины превосходят характеристики отдельного звена на полтора-два порядка — цепь считается жесткой. В отсутствие объемных взаимодействий (в θ -точке) или в случае характеристик, не чувствительных к объемным взаимодействиям, статистические свойства полимерных цепей определяются в основном лишь параметром их гибкости a и относительными линейными размерами L/a .

С другой стороны, на многие важные свойства полимерных цепей влияют взаимодействия не только вдоль, но и поперек цепи. Сюда относятся: степень складчатости и укладка полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях, величина и характер объемных взаимодействий макромолекул в растворе, образование внутримолекулярных компактных структур и т. д. Эти характеристики, очевидно, зависят не только от длины жесткого участка a , но и от его толщины d , или точнее от относительной величины $p = a/d$, характеризующей степень вытянутости отдельного персистентного участка цепи. Мы будем называть величину p параметром локальной асимметрии.

Так, например, во все теории объемных эффектов [3] входит величина

$$Z = (3/2\pi)^{3/2} (v_0/(2a)^3) \sqrt{\left(\frac{L}{2a}\right)^{3/2}}, \quad (1)$$

где v_0 — эффективный исключенный объем участка длиной $2a$ куновского сегмента. При отсутствии сил притяжения между участками полимерной цепи $v_0 \sim da^2$ и, следовательно,

$$Z \sim (d/a) (L/a)^{3/2} \sim (1/p) (L/a)^{3/2}, \quad (2)$$

где Z — отношение суммарного исключенного объема цепи $V_{\text{искл}}$ к общему объему $V_{\text{кл}}$ клубообразной цепи в пространстве. Поскольку число взаимодействующих пар звеньев пропорционально квадрату длины цепи $V_{\text{искл}} \sim dL^2$, и общий объем клубообразной цепи пропорционален кубу ее

размеров $V_{\text{кл}} \sim (La)^{\frac{n}{2}}$, получаем в соответствии с (1), (2), что $Z \sim V_{\text{искл}} / V_{\text{кл}} \sim (1/p) (L/a)^{\frac{n}{2}}$, т. е. величина Z определяется относительными продольными L/a - и поперечными a/d -размерами цепи.

В данной работе на основе литературных данных рассмотрена степень локальной асимметрии ряда типичных макромолекул, а также показано методом моделирования молекул на ЭВМ влияние этой величины на конформационные характеристики цепей в растворе.

Локальная асимметрия макромолекул. В таблице суммированы данные по перsistентным длинам ряда макромолекул, полученные измерением размеров цепей в 0-растворителях или экстраполяцией к этим условиям.

Типы полимеров с различной локальной асимметрией

Класс полимеров	Полимер	$d, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$p=a/d$
Гибкие	Полистирол [5]	9	10	~ 1
	Полиэтилен [5]	6	4	
Жесткие	Тринитроцеллюзоза [6]	100	8,3	~ 10
	Лестничный полидифенилсиликсан [7]	70	7	
	Полибутилизоцианат [8]	500	8	
Псевдо-жесткие	Полиэлектролиты с низкой ионной силой [9]	$a \sim d$ (100–200)	100–200	~ 1
	Полимеры с длинными боковыми группами (поли- κ -акрилаты) [10, 11]			
	Привитые сополимеры (полиметилметакрилат и полистирол) [12]	~40	~40	
		~40	~40	

Там же приведены толщины цепей, определенные по рентгенографическим данным [4] как расстояния между ближайшими цепями в кристаллах или полученные гидродинамическими методами. По экспериментальным значениям a и d определен параметр асимметрии p .

Как видно из таблицы, большинство полимеров можно грубо разбить на три класса. Первый — обычные гибкие полимеры с a до 10 \AA , $d \sim 5-10 \text{ \AA}$ и малой локальной асимметрией $p \sim 1-2$. Толщина таких гибких цепей примерно равна длине их жесткого участка.

Ко второму классу отнесены жесткие полимерные цепи с перsistентной длиной порядка нескольких десятков и сотен ангстрем при небольшой толщине; такие цепи обладают значительной асимметрией $p \sim 10-20$.

Наконец, основной особенностью третьего класса полимеров, назовем их условно псевдо-жесткими, являются значительные поперечные размеры цепи. К этому классу относятся макромолекулы полиэлектролитов при низких ионных силах i , большая толщина которых обусловлена сильными электростатическими взаимодействиями (их толщина примерно равна дебай-хюккелевскому радиусу $1/\kappa \simeq 3\sqrt{i}$), а также полимеры гребнеобразной структуры с длинными боковыми группами или привитые сополимеры. В отсутствие толстой оболочки хребет этих молекул обладает большой гибкостью. Так, молекулы полиэлектролитов в незаряженном состоянии принадлежат к классу гибких полимеров; гибким обычно является также остаток гребнеобразных макромолекул. Однако при большой толщине цепи эта гибкость не может быть реализована: перsistентная длина, т. е. величина участка, на котором цепь изгибаются, очевидно, не может быть меньше, чем ее толщина. Поэтому для толстых полимеров следует считать $a \sim d$ и, следовательно, $p \sim 1$. Таким образом, псевдо-жесткие макромолекулы характеризуются значительной величиной a при малой локальной асимметрии.

По существу, псевдожесткие молекулы представляют собой аналог гибких молекул, увеличенных в несколько раз: масштабный фактор a меняется, но при фиксированных относительных размерах L/a и a/d физическая картина остается неизменной. Такой подход к описанию объемных взаимодействий в молекулах полиэлектролитов позволил описать зависимость их размеров от ионной силы. Отметим, что жесткие молекулы при изменении масштаба не сводятся к гибким; они отличаются от них меньшей относительной толщиной, т. е. большей асимметрией сегментов.

Из формул (1) и (2) следует, что объемные эффекты в гибких и псевдожестких цепях будут одинаковы при равенстве чисел куновских сегментов в цепях. Можно ожидать также одинаковых закономерностей их поведения в зависимости от растворителя, упаковки в концентрированных растворах и т. п.

Подчеркнем, однако, что уподобление полимеров с длинными боковыми группами обычным гибким цепям справедливо лишь при достаточно частом расположении боковых групп, в противном случае будет сказываться эффект гетерогенности различной химической природы боковых групп и остова цепи. Отметим также, что микроструктура сечения макромолекулы с длинными боковыми группами определяется в первую очередь свойствами боковых цепей, в частности их собственной локальной асимметрией.

С другой стороны, поведение жестких цепей должно отличаться от поведения гибких цепей, содержащих одинаковое число куновских сегментов. Очевидно, вследствие большей локальной асимметрии отношение $V_{\text{иска}}/V_{\text{кл}}$ в жестких цепях будет меньше, чем в гибких, и, следовательно, влияние объемных взаимодействий окажется слабее. Поэтому, например, размеры жестких цепей должны сравнительно слабо зависеть от вида растворителя. В то же время в конденсированном состоянии, когда достичь высокой плотности звеньев можно лишь при условии упорядочения длинных тонких сегментов, следует ожидать большей сравнительно с гибкими цепями упорядоченности и регулярности. В частности, именно для макромолекул с большой локальной асимметрией возможно образование жидкких кристаллов [14, 15] (в растворах достаточной концентрации). В отличие от этого для гибких или псевдожестких полимеров — полиэлектролитов и полимеров с длинными боковыми группами — независимо от размеров боковых цепей жидкокристаллическая упаковка цепей в целом отсутствует (как уже говорилось, это не относится к состоянию и укладке боковых цепей или групп).

Аналогичная ситуация имеет место и при наличии внутримолекулярных сил притяжения, когда решающее значение приобретают поперечные взаимодействия. И в этом случае внутримолекулярная конденсация жестких цепей должна приводить к иным (кристаллоподобным) структурам в отличие от глобулизации гибких цепей.

Моделирование цепей различной локальной асимметрии. Покажем теперь влияние локальной асимметрии на конформационные характеристики цепи моделированием цепей различной жесткости на ЭВМ. В данном случае моделировали поведение изолированных цепей, так что результаты характеризуют поведение макромолекул в разбавленных растворах. В качестве модели использовали цепь на кубической решетке из N непересекающихся звеньев, отдельное звено представлялось в виде кубика, соединенного двумя гранями с соседними звеньями. Каждое звено, начиная со второго, имело пять возможных продолжений: одно — вперед, по направлению предыдущего звена и четыре — в стороны. Задавая различную вероятность излома W , можно моделировать цепи различной жесткости. Так, если вероятность шага вперед совпадала с вероятностью излома в данном направлении $W=^{4/5}$, что отвечает равной вероятности транс- и гош-изомеров в полимерной цепи, средняя длина жесткого участка $\langle v \rangle =^{5/4}$ и величина $a=0,75$, т. е. почти равна поперечным разме-

рам сегмента (толщина цепи, равная постоянной решетки, принятая за единицу, так что $L=N$). По мере уменьшения W до $\frac{1}{4}$, цепь становилась более жесткой: длина жесткого участка возрастала до 4,0, а персистентная длина до 3,5; при этом p увеличивался до 3,5.

Качество растворителя учитывали в настоящей модели приписыванием каждой паре взаимодействующих соприкасающихся звеньев параметра ϵ , имеющего смысл разности свободных энергий контакта полимера — полимер — растворитель (в единицах kT) и аналогичного параметру χ в термодинамической теории Флори [16].

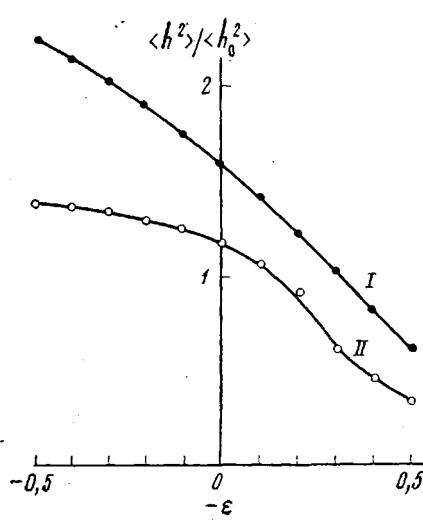


Рис. 1

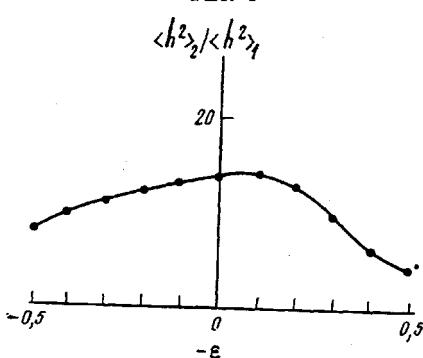


Рис. 2

Рис. 1. Размер гибких (I) и жестких (II) цепей в зависимости от параметра внутримолекулярных взаимодействий:

I — $a_1=0,75$, $L_1=60$; II — $a_2=3,5$, $L_2=300$

Рис. 2. Отношение размеров жестких и гибких цепей в зависимости от параметра внутримолекулярных взаимодействий

Рис. 3. Зависимость средней степени контактности звена цепи от параметра внутримолекулярных взаимодействий:

I — в гибких цепях с $a_1=0,75$, $L_1=60$;
II — в более жестких цепях с $a_2=3,5$, $L_2=300$

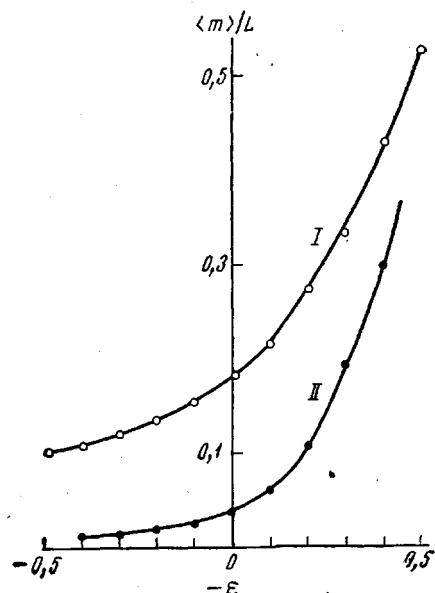


Рис. 3

мер — полимер и полимер — растворитель (в единицах kT) и аналогичного параметру χ в термодинамической теории Флори [16].

При $-\epsilon > 0$ внутримолекулярные контакты выгодны, и при некотором значении ϵ_0 полностью компенсируют эффекты, связанные с собственным объемом звеньев, что отвечает условию θ -точки. По мере уменьшения $-\epsilon$ растет невыгодность внутримолекулярных контактов, что эквивалентно улучшению качества растворителя. Предельное значение $-\epsilon \rightarrow -\infty$ отвечает полной невозможности соприкосновения звеньев, т. е. соответствует непроницаемой цепи удвоенной толщины. С другой стороны, увеличение выгодности слипания $-\epsilon > \epsilon_0$ приводит к переходу цепи в компактное, сжатое состояние — переходу клубок — глобул.

Статистические средние характеристики цепей рассчитывали методом Монте-Карло, а именно случайным образом строился ансамбль 4000—5000 цепей заданной степени полимеризации и жесткости, по которому

и усредняли интересующие нас величины для каждого значения ε . Построение цепей аналогично [17].

Рассмотрим сначала средние размеры гибких $a_1=0,75$, $L_1=60$ и более жестких $a_2=3,5$, $L_2=300$ цепей в зависимости от параметра внутримолекулярных взаимодействий ε (рис. 1). Видно, что по мере увеличения сил притяжения — рост — ε отвечает ухудшению качества растворителя — размеры цепей сокращаются. Если бы поведение (в статистическом смысле) жестких цепей было аналогично поведению гибких, величина $\langle h_2^2 \rangle / \langle h_1^2 \rangle$ не зависела бы от ε . В то же время, как видно из рис. 2, отношение размеров цепей разной жесткости, состоящих из одинакового числа купонских сегментов $L/2a \approx 40$, в обеих случаях зависит от качества растворителя: в области с хорошим растворителем когда $-\varepsilon < \varepsilon_0$, оно меньше, чем отношение их невозмущенных размеров

$$\langle h_2^2 \rangle / \langle h_1^2 \rangle_0 = L_2 a_2 / L_1 a_1 \approx 23 \quad (3)$$

Как уже отмечалось, это связано с большими объемными взаимодействиями в гибких цепях, нежели в жестких. Этот эффект виден и на рис. 1; размеры жестких цепей слабо изменяются в области сил отталкивания. Падение отношения $\langle h_2^2 \rangle / \langle h_1^2 \rangle$ в правой части рис. 2 (в области сил внутримолекулярного притяжения) объясняется просто увеличением плотности звеньев в сжатых цепях. При плотной упаковке размеры globул слабо зависят от числа звеньев в цепи.

Различные свойства гибких и жестких цепей видны и из зависимости средней степени контактности звена $\langle m \rangle / L$ от растворителя (рис. 3). Если каждое звено имеет в среднем один контакт с каким-либо звеном, то $\langle m \rangle / L = 0,5$. Максимально возможное значение отношения $\langle m \rangle / L$ для кубической решетки при идеально плотной упаковке и отсутствии потерь на границах ($\langle m \rangle / L$)_{ид} = 2.

Как и следовало ожидать, степень контактности для жесткой цепи в области сил отталкивания меньше, чем для гибкой цепи. Интересно, что в области $-\varepsilon < 0$ меньше не только величина $\langle m \rangle / L$, но и сама величина $\langle m \rangle$, хотя, как уже упоминалось, общее число звеньев в жесткой цепи в 5 раз больше, чем в гибкой.

С другой стороны, в области значительных сил притяжения $-\varepsilon > \varepsilon_0$, когда растворитель «хуже», чем в θ -точке, степень контактности в жесткой цепи резко повышается. Очевидно, задание больших сил внутримолекулярного притяжения приводит к сжатым, компактным структурам в обеих случаях. Однако, как подробно показано в работе [17], гибкие и жесткие цепи различаются как характером перехода, так и конечными состояниями. Если гибкие цепи постепенно сжимаются внутримолекулярными силами во все более компактную бесструктурную глобулу, характеризующуюся значительной внутренней энтропией, то жесткие цепи уже при небольшом числе сегментов (порядка десяти) образуют кристаллоподобные складчатые структуры, «универсальные» в том смысле, что вклад энтропийного члена в величину свободной энергии пренебрежимо мал. При этом переход из развернутого состояния в квазикристаллическое происходит по принципу «все или ничего», т. е. минуя целый ряд промежуточных состояний.

Таким образом, макромолекулы, обладающие большой локальной асимметрией, существуют в растворе в состоянии статистического клубка, размеры и свойства которого слабо меняются с растворителем, а при внутримолекулярной конденсации образуют кристаллоподобные структуры. В отличие от этого полимеры с малой локальной асимметрией, толщина цепи которых сравнима с размерами жесткого участка (независимо от размеров персистентного участка), образуют спутанный клубок, разбухший от объемных эффектов и постепенно сжимающийся по мере ухудшения растворителя.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. B. Волькенштейн*, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
2. *T. M. Бирштейн, О. Б. Птицын*, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
3. *H. Yamakawa*, Modern Theory of Polymer Solutions, Harper, Row, N. Y., 1971.
4. Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations, Oxford, 1967.
5. *П. Флори*, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
6. *B. Н. Цветков*, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
7. *B. Е. Эскин, О. З. Короткина, П. Н. Лавренко, Е. В. Корнеева*, Высокомолек. соед., A15, 2410, 1973.
8. *L. J. Fetters, H. Yu*, Macromolecules, 4, 385, 1971.
9. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
10. *B. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко*, Докл. АН СССР, 205, 895, 1972.
11. *Л. Н. Андреева, А. А. Горбунов, С. А. Диценко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев*, Высокомолек. соед., B15, 209, 1973.
12. *Г. М. Павлов, С. Я. Магарик, Г. А. Фомин, В. М. Ямчиков, Г. А. Андреева, В. С. Сказка, И. Г. Кириллова, В. Н. Цветков*, Высокомолек. соед., A15, 1696, 1973.
13. *A. M. Ельяшевич, О. Б. Птицын*, Докл. АН СССР, 156, 1154, 1964.
14. *P. J. Flory*, Proc. Roy. Soc., 234, 60, 1956.
15. *C. Robinson, J. Ward, R. Beevers*, Disc. Faraday Soc., 25, 29, 1958.
16. *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
17. *A. M. Ельяшевич, А. М. Скворцов*, Мол. биол., 5, 204, 1971.