

УДК 541.64 : 539.2 : 532.77

СТРУКТУРА СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ И ИЕРАРХИЯ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ*Сарiban A. A., Бирштейн Т. М., Скворцов А. М.*

Методом Монте-Карло рассчитаны равновесные характеристики модельных гибких цепей сополимеров различной блочности, но одинакового состава и фиксированной контурной длины. Полное число звеньев равно 64, число микроблоков менялось от 2 до 64. Энергии гомо- и гетероконтактов между парами сблизившихся звеньев варьировались в широких пределах. При равенстве энергий гомо- и гетероконтактов цепь представляла собой гомополимер с «меченными» участками разной длины, что позволило выяснить иерархию взаимодействий в полимерном клубке, т. е. влияние на характеристики выделенного участка других участков цепи, удаленных по цепи на разное расстояние. Показано, что эта иерархия располагается в последовательности: взаимодействия внутри участка или блока; взаимодействия с участками, непосредственно примыкающими к выделенному, и, наконец, взаимодействия между участками, далекими по цепи. Рассчитаны локальные плотности звеньев, т. е. числа внутрицепных контактов между звеньями данного сорта и между звеньями разных компонент. Анализируется структура многоблочных сополимеров в селективных растворителях и делается вывод о существовании нескольких квазиглобулярных участков (блоков), перемежающихся с развернутыми блоками. Рассмотрены условия слияния глобуляризованных блоков в единый ком.

Наличие первичной структуры, т. е. фиксированной последовательности различных атомных групп, является специфической особенностью макромолекул. В белках именно первичная структура определяет все уровни структурной организации. Свойства синтетических сополимеров в растворе также существенным образом зависят не только от валового содержания компонент, но и от способа их распределения по цепи, т. е. от первичной структуры. В случае двухкомпонентных сополимеров их свойства существеннейшим образом меняются при переходе от крупноблочных (обычно двух- или трехблочных) к статистическим сополимерам со значительно более высокой степенью перемешанности компонент (см. напр. [1]).

В настоящей работе мы провели теоретический анализ влияния степени перемешанности компонент на пространственную структуру и свойства молекул сополимеров в растворе, используя метод машинного эксперимента (метод Монте-Карло) и рассматривая решеточные модельные цепи регулярных, двухкомпонентных сополимеров различной микроблочности и состава 50 : 50.

Исследовали сополимеры типа $(A_vB_v)_k$, где v — фиксированные длины блоков А и В (число звеньев в блоках), а $2k$ — общее число блоков в макромолекуле с общим числом звеньев $N=2kv$. Ранее аналогичную модель использовали для исследования структуры двух- [2—4] и трехблочных [5] сополимеров. Мы рассмотрели как характеристики макромолекулы в целом, так и «парциальные» характеристики отдельных компонент, причем помимо сополимеров исследовали также «меченные» гомополимеры, в которых компоненты А и В обладали термодинамиче-

скими свойствами. Это позволило проанализировать характер взаимного влияния участков цепи в макромолекулах как с одинаковой, так и различной химической структурой.

Модель и метод. Молекулы двухкомпонентных сополимеров $(A_vB_v)_k$ моделировали самонепересекающейся цепью на простой кубической решетке с одинаковой гибкостью обоих компонент А и В, но различным термодинамическим взаимодействием с растворителем. Степень гетерогенности меняли путем задания различного числа $2k$ микроблоков в цепи. Полная контурная длина цепи $N=2kv$ равнялась 64; длину звена полагали равной единице. Число микроблоков меняли от $2k=2$; $v=N/2=32$ (дублочный сополимер, случай максимальной гетерогенности) до $2k=64$; $v=1$ (альтернирующий сополимер; случай наибольшей перемешанности компонент) (рис. 1). Чтобы избежать специфически решеточных эффектов, обычно рассматривали цепи с $v \geq 3-4$.

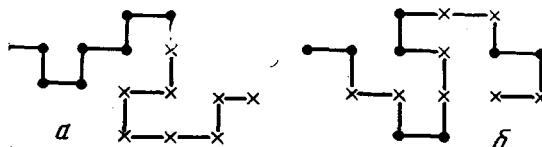


Рис. 1. Крупноблочный (*a*) и мелкоблочный (*b*) сополимеры с числом звеньев $N=16$. Число микроблоков $2k=2$ (*a*) и 8 (*b*)

Вероятность продолжения цепи в любом из направлений задавалась одинаковой и равной $1/5$, так что средняя длина сегмента Куна приближенно равнялась толщине цепи, равной, в свою очередь, постоянной решетки. Отдельное звено в такой модели представляло собой фактически величину, близкую к сегменту.

Объемные взаимодействия учитывали путем запрета попадания звеньев в один и тот же узел решетки и присваиванием энергии взаимодействия ε любой паре звеньев, случайно сблизившихся на расстояние постоянной решетки. В отличие от гомополимеров, где энергетический параметр ε одинаков для всех пар соприкасающихся звеньев, в двухкомпонентных сополимерах необходимо учитывать энергию двух типов гомоконтактов ε_{AA} и ε_{BB} и, кроме того, энергию гетероконтактов ε_{AB} . Величины ε_{AA} , ε_{BB} и ε_{AB} , которые мы называем энергиями контактов и будем измерять в единицах kT , характеризуют меру энергетической выгодности внутримолекулярных взаимодействий. Эти величины представляют собой разность свободных энергий взаимодействия звеньев между собой F_{xy} и с растворителем F_{xp} , F_{yp} ($x, y=A, B$)

$$\varepsilon_{xy} = (F_{xy} + F_{yp}) - (F_{xp} + F_{yp}) \quad (1)$$

Энергии ε_{xx} для каждого отдельного компонента аналогичны параметрам χ_A , χ_B в теории Флори, а величина

$$\Delta\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2 \quad (2)$$

отвечает параметру χ_{AB} и характеризует степень совместимости компонент полимера друг с другом, определяя тем самым структуру конденсированного состояния сополимеров.

В растворе, когда имеется конкуренция между внутрицепными контактами и контактами полимер — растворитель, естественными параметрами являются величины ε_{AA} , ε_{BB} и ε_{AB} [2]. При положительных значениях этих параметров контакты компонент сополимера с растворителем энергетически выгоднее внутрицепных контактов, полимерный клубок набухает и ведет себя аналогично гомополимеру в «хорошем» растворителе. Энергия притяжения звеньев $-\varepsilon_0=0,3$ соответствует θ -условиям для каждой из компонент [6, 7]. При увеличении притяжения между звеньями какого-либо компонента $-\varepsilon_{xx} > -\varepsilon_0$ структура соответствующего блока становится более компактной, чем в θ -условиях, и происходит высаживание компонента блок-сополимера на себя. С другой стороны, при $-\varepsilon_{xy} > -\varepsilon_0$ создаются условия для высаживания компонент полимера друг от друга и, если бы блоки были разрезаны, это отвечало бы условиям образования комплексов полимер — полимер.

Для получения средних равновесных характеристик случайным образом строили ансамбль самонепересекающихся цепей, по которому производили усреднение всех интересующих нас величин. (Подробности метода см. в [6].)

Все расчеты проводили в широком интервале изменения $-\varepsilon_{AA}-\varepsilon_{BB}$ и $-\varepsilon_{AB}$ от $-0,3$ (отталкивание) до $0,5$ (притяжение). Мы обсудим результаты, рассматривая в основном значения $\varepsilon_{xy}=0$ ($x, y=A, B$), как пример межзвенного отталкивания, и $-\varepsilon_{xy}=0,5$, как пример притяжения. Отметим, что при $\varepsilon_{AA}=\varepsilon_{BB}=\varepsilon_{AB}=\varepsilon$ рассматриваемая молекула представляет собой гомополимер с мечеными блоками: при $-\varepsilon < -\varepsilon_0$ — это гомополимер в хорошем растворителе, при $-\varepsilon > -\varepsilon_0$ — в осадителе.

Размеры макромолекулы в целом, ее компонент и отдельных блоков. Для анализа общей структуры макромолекулы мы рассмотрели следующие характеристики: средний квадрат расстояния $\langle h_x^2 \rangle$ между концами одного блока ($x=A, B$), средний квадрат радиуса инерции каждой из компонент в целом $\langle R_x^2 \rangle$ и средний квадрат радиуса инерции всей цепи $\langle R^2 \rangle$. В реальных экспериментах обычно измеряются величины $\langle R_x^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$, при этом радиус инерции одной из компонент, например A, измеряется «методом невидимок», в светорассеянии, когда оптическая плотность растворителя подбирается близкой к оптической плотности второй

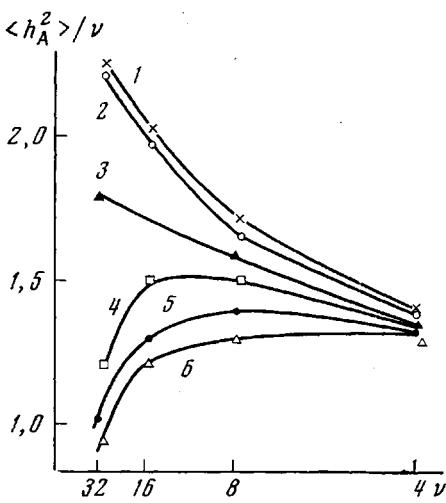


Рис. 2

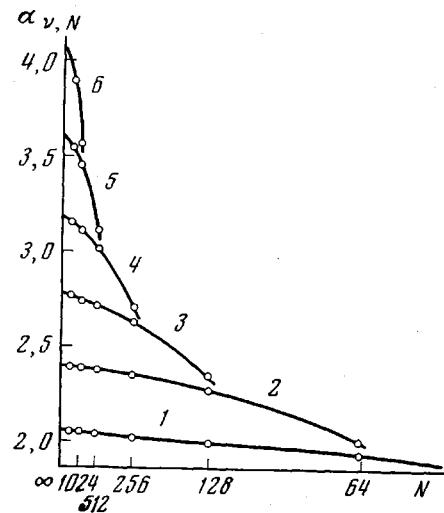


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость от длины блоков характеристического отношения размеров блока А-компоненты сополимера, находящегося в хорошем растворителе для звеньев А-типа (1–3) и в осадителе (4–6). Значения параметров даны в таблице; $N=64$

Рис. 3. Зависимость $\alpha_{v, N}$ от N (график построен по данным работы [10]); $v=32$ (1), 64 (2), 128 (3), 256 (4), 512 (5) и 1024 (6)

«невидимой» компоненты B [8]. Наложение условий на оптические свойства растворителя ограничивает экспериментальные возможности вариации термодинамических характеристик системы, в то же время «машинный эксперимент», разумеется, свободен от таких ограничений.

На рис. 2 (см. также таблицу) представлена зависимость от длины v средних размеров блока A, определяемых характеристическим отношением $\langle h_A^2 \rangle/v$, в хорошем растворителе ($\epsilon_{AA}=0$) и в осадителе ($-\epsilon_{AA}=0,5$). Видно, что средние размеры протяженных блоков ($v=16, 32$) зависят, в первую очередь, от термодинамических условий для рассматриваемой компоненты, т. е. от значений ϵ_{AA} . Окружающие блок остальные участки цепи оказывают влияние на размеры блока главным образом через величину гетеровзаимодействий ϵ_{AB} : при межкомпонентном отталкивании ($\epsilon_{AB}=0$) блок раздувается, при притяжении ($-\epsilon_{AB}=0,5$) — сжимается. Величина гомовзаимодействия ϵ_{BB} для второй компоненты B сказывается на размерах блоков A слабее, знак эффекта такой же, как для ϵ_{AB} . Таким образом, влияние различных взаимодействий в цепи на размеры индивидуального блока или вообще на размеры участка полимерной цепи спадает в последовательности: взаимодействия внутри участка, взаимодействия данного участка с примыкающими к нему частями цепи; взаимодействие между частями цепи, находящимися по разные стороны от выделенного участка.

Происхождение такой иерархии взаимодействий связано с резкой энтропийной невыгодностью больших петель в полимерной цепи (в гауссовой цепи энтропийные потери в петле из v сегментов составляют, как известно, $\frac{3}{2} \ln v$ [9]). Отсюда следует, что если постепенно удлинять «хвосты», примыкающие к данному участку цепи гомополимера, то наибольшее изменение конформационных свойств участка будет наблюдаться в начальной области роста хвостов, а их дальнейшее увеличение практически не будет сказываться на свойствах выделенного участка. Этот вывод, следующий из наших расчетов, подтверждается данными, полученными в работе [10] при исследовании объемных эффектов в решеточных модельных цепях с $\epsilon=0$. На рис. 3, построенном нами по данным табл. 1 работы [10], приведена зависимость коэффициента набухания $\alpha_{v,N}$ участка цепи гомополимера из v звеньев от длины всей цепи N . Видно, что с удлинением хвостов цепи, окружающих выделенный участок, их влияние на $\alpha_{v,N}$ ослабевает *.

Как видно из рис. 2, при дроблении блоков и росте перемешанности компонент, размеры индивидуальных блоков становятся менее чувствительными к изменению термодинамических параметров; вместе с тем уменьшается и относительная роль внутриблочных взаимодействий.

Чтобы перейти от структуры отдельных блоков к характеру их укладки в цепи, рассмотрим средние квадраты радиусов инерции всей цепи $\langle R^2 \rangle$ и отдельных компонент $\langle R_A^2 \rangle$. Рассчитаем сначала средний квадрат радиуса инерции $\langle R_A^2 \rangle$ одной из компонент для гауссовой цепи $(A,B_\mu)_k$, содержащей «меченные» компоненты А и В, не отличающиеся по своим характеристикам ($\epsilon_{AA}=\epsilon_{BB}=\epsilon_{AB}$). Пользуясь формулой Ланжевена [11] и разделяя суммирование по расстояниям между звеньями внутри каждого блока и по расстояниям между звеньями различных блоков, получим

$$\langle R_A^2 \rangle = \langle r_A^2 \rangle / k + \langle R^2 \rangle / (1 - k^{-2}) \quad (3)$$

В формуле (3) длина v отдельного блока А-компоненты входит только через величину среднего квадрата радиуса инерции этого блока $\langle r_A^2 \rangle$; зависимость от длины μ блока В-типа вообще отсутствует. При $v=\mu \gg 1$

$$\langle R_A^2 \rangle = \langle R^2 \rangle (1 - 0.5k^{-2}) \quad (4)$$

и следовательно, в однородной гауссовой цепи радиус инерции, распределенной по цепи А-компоненты зависит лишь от числа блоков k этой компоненты и быстро стремится с ростом числа микроблоков к полному радиусу инерции $\langle R^2 \rangle$. Аналогичные результаты получены методом машинного эксперимента для меченого гомополимера в хорошем растворителе и осадителе (рис. 4). Таким образом, распределение масс или рассеивающих центров нескольких блоков, регулярно расположенных вдоль по цепи, отвечает распределению в пространстве всей цепи в целом.

Наибольшего отличия от такой картины можно ожидать в сополимерах, находящихся в селективных растворителях, когда тенденция одной из компонент к высаживанию на себя может, в принципе, привести к образованию специфической структуры макромолекулы в целом. На рис. 4 представлены результаты расчета для сополимера в селективном растворителе, являющемся хорошим для А-компоненты и осадителем для В-компоненты. Для двухблочных сополимеров размеры компонент сильно отличаются: радиус инерции А-компоненты, равный в этом случае радиусу инерции набухшего блока, оказывается больше, чем для В-компо-

Значения термодинамических параметров, отвечающих рис. 2 и 5

Кривая, №	$-\epsilon_{AA}$	$-\epsilon_{AB}$	$-\epsilon_{BB}$
1	0	0	0
2	0	0	0,5
3	0	0,5	0,5
4	0,5	0,0	0
5	0,5	0,5	0
6	0,5	0,5	0,5

* Коэффициент набухания всей цепи α_N зависит от длины цепи, как $\alpha_N \sim N^{0,1}$.

менты (радиус инерции поджатого блока). Однако по мере дробления блоков и уменьшения гетерогенности цепи различие в размерах компонент полностью стирается, и радиус инерции каждой из компонент приближается к полному радиусу инерции цепи $\langle R^2 \rangle$. Эти закономерности качественно выполняются как при невыгодности гетеровзаимодействий (кривые 1, 2), так и при тенденции к межкомпонентному слипанию (кривая 3). В то же время характер гетеровзаимодействий сильно сказывается на размерах цепи в целом, а при четырех и более блоках — и на размерах отдельных компонент (ср. кривые 2 и 3). Изменение гомовзаимодействий для одной из компонент меняет размеры цепи и ее компонент в меньшей степени (кривые 1, 2).

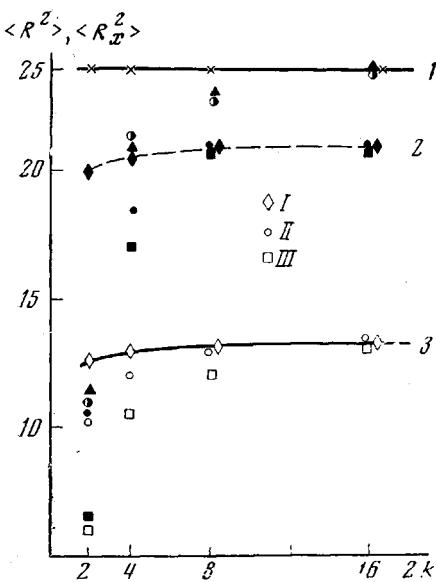


Рис. 4. Средний квадрат радиуса инерции ($\langle R^2 \rangle$) всей цепи (I) и ее компонент ($\langle R_A^2 \rangle$) (II) и ($\langle R_B^2 \rangle$) (III) в зависимости от числа микроблоков $2k$ в цепи из $N=64$ при $\varepsilon_{AA}=\varepsilon_{AB}=\varepsilon_{BB}=0$ (1), $\varepsilon_{AA}=\varepsilon_{AB}=0$, $-\varepsilon_{BB}=0$, $-\varepsilon_{BB}=0.5$ (2) и $\varepsilon_{AA}=0$; $-\varepsilon_{BB}=-\varepsilon_{AB}=0.5$ (3)

к слипанию; энергия притяжения обычно оказывается недостаточно велика, чтобы обеспечить слипание всех В-блоков в единое компактное ядро, и вследствие этого как поджатые В-блоки, так и набухшие А-блоки оказываются распределенными по всему объему цепи. Согласно установленной выше иерархии взаимодействий гетеровзаимодействия разыгрываются в основном между соседними разнородными блоками, определяя взаимное расположение этих блоков, и влияя косвенным образом на взаимное расположение блоков одной компоненты. Соответственно размеры цепи как целого и размеры отдельных компонент оказываются сильно зависящими от величины ε_{AB} .

Локальная плотность звеньев в сополимере. Чтобы дополнить сведения о макроструктуре цепи данными о ее микроструктуре, рассмотрим локальную плотность звеньев [12, 13]

$$\rho = \langle m \rangle / 2N \quad (5)$$

($\langle m \rangle$ — среднее число контактов в цепи, образованных какими-либо парами звеньев), т. е. степень заполнения пространства вблизи некоторого выделенного звена цепи другими звеньями. Очевидно, в используемой решеточной модели в первую координационную сферу может попасть не более четырех звеньев цепи.

В отличие от средней плотности звеньев в объеме всего макромолекулярного клубка величина ρ характеризует ближний порядок в пространственном расположении сегментов цепи, определяет в системе полимер — растворитель внутримолекулярную энергию полимер — полимер $E_{pp} = -2N\rho$ [14], несомненно влияет на эффективность внутрицепных мелкомасштабных, сегментальных движений [13] и, по-видимому, играет

существенную роль в реакционной и катализитической способности макромолекул [15].

Очевидно, в макромолекуле гетерополимера заполнение первой координационной сферы вокруг какого-либо звена может осуществляться либо звеньями того же сорта, что и выделенное звено, например звеньями А, либо звеньями типа В. Соответственно локальная плотность вблизи звена А-типа $\rho_A = \rho_{AA} + \rho_{AB}$ складывается из контактов «своих» звеньев

$$\rho_{AA} = \langle m_{AA} \rangle / 2N_A = \langle m_{AA} \rangle / N \quad (6)$$

и гетероконтактов

$$\rho_{AB} = \langle m_{AB} \rangle / 4N_A = \langle m_{AB} \rangle / 2N \quad (7)$$

В последнем случае из 2 $\langle m_{AB} \rangle$ -звеньев лишь половина создает локальную плотность вблизи звеньев А-типа.

На рис. 5 представлена локальная плотность «своих» звеньев ρ_{AA} в зависимости от степени гетерогенности сополимеров. Видно, что с уменьшением длин микроблоков (росте их числа) количество контактов между «своими» звеньями падает, причем эффект наблюдается как в хорошем для А растворителе ($\varepsilon_{AA}=0$), так и в осадителе ($-\varepsilon_{AB}=0,5$). Резкость спада ρ_{AA} с ростом числа границ между компонентами зависит от величины гетеровзаимодействий: при одном и том же значении $-\varepsilon_{AA} = -\varepsilon_{BB} = 0,5$ уменьшение ρ_{AA} более резко при $\varepsilon_{AB}=0$, чем при $-\varepsilon_{AB}=0,5$ (кривые 5, 6).

На рис. 5 отчетливо проявляется иерархия взаимодействий в макромолекуле: наибольшие изменения в локальной плотности ρ_{AA} (при фиксированном числе блоков) наблюдаются при изменении энергии внутриблочных взаимодействий ε_{AA} (ср. кривые 1–4 или 3–6); значительные изменения происходят при вариации гетеровзаимодействий ε_{AB} (кривые 2, 3 и 5, 6); и, наконец, наименее сильное влияние оказывают взаимодействия ε_{BB} в других, «чужих» блоках цепи (кривые 1, 2 и 4, 5).

Как отмечалось выше, появление такой иерархии связано с определенным характером взаимодействий в гибких полимерных цепях. Влияние характера взаимодействий на зависимость локальной плотности ρ в гомополимерах от качества растворителя и длины цепи подробно изучено в [12]. Показано, что хотя внутримолекулярные контакты могут, вообще говоря, реализоваться путем случайного сближения любых пар звеньев, как угодно далеко отстоящих по цепи друг от друга, наибольший вклад в величину ρ вносят звенья, способные контактировать путем образования петель, состоящих из минимально возможного числа звеньев (механизм «коротких петель»). Этот эффект особенно явно проявляется для макромолекул в хорошем растворителе ($-\varepsilon < -\varepsilon_0$), приводя к слабой зависимости локальной плотности от длины цепи, проявляющейся практически лишь для коротких цепей. Вблизи θ -точки, и особенно в осадителях, когда число внутримолекулярных контактов растет, в статистику контактирования начинают вносить вклад и звенья, разнесенные далеко по цепи, что усиливает зависимость локальной плотности от молекулярной массы.

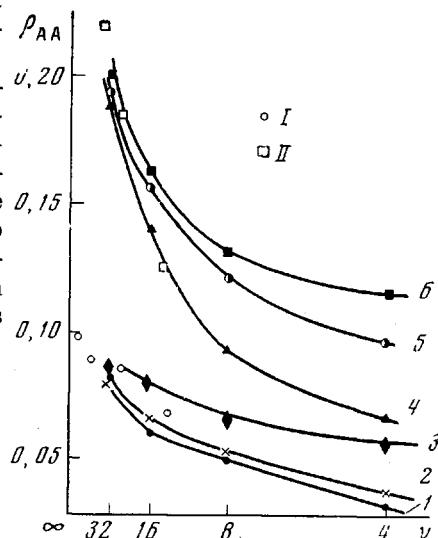


Рис. 5. Локальная плотность «своих» звеньев А-типа в зависимости от длины микроблоков в цепи из $N=64$; значения параметров даны в таблице. 1–3 — хороший растворитель для звеньев А-типа, 4–6 — осадитель. Приведена также локальная плотность в цепях гомополимеров из $N=v$ звеньев в хорошем растворителе (I) и осадителе (II)

Сопоставление численных значений собственной локальной плотности ρ_{AA} в сополимерах с различной длиной блока (рис. 5) со значением ρ в гомополимере с длиной цепи, равной длине отдельного блока $N=v$ при $\epsilon=\epsilon_{AA}$, показывает, что в случае несовместимости компонент А и В ($-\epsilon_{AB} < -\epsilon_B = 0,3$) локальная плотность звеньев данного сорта ρ_{AA} в сополимере оказывается меньше (по крайней мере не больше), чем в гомополимере с длиной, равной длине отдельного блока. Это означает, что контакты между звеньями данного сорта в сополимере реализуются внутри отдельных блоков, а окружающие блоки с другой — «несовместимой» компонентой — оказывают растягивающее действие и уменьшают число

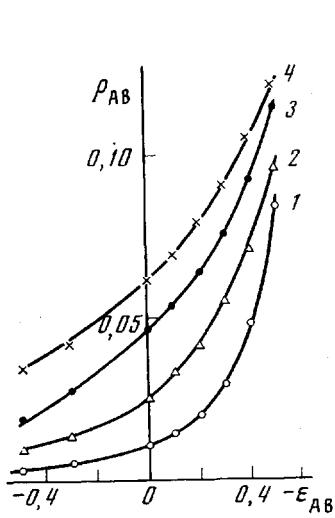


Рис. 6

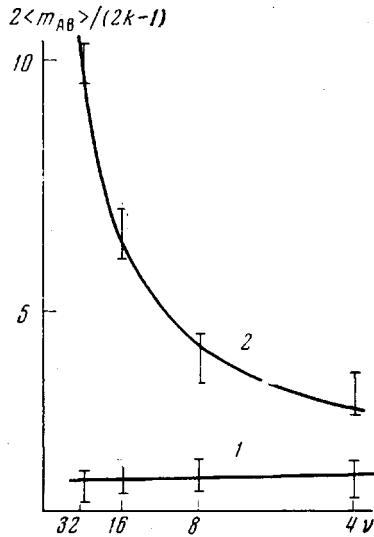


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость локальной плотности гетерозвеньев от энергии гетеровзаимодействий в цепи из $N=64$; число блоков $k=2$ (1), 4 (2), 8 (3) и 16 (4)

Рис. 7. Число контактирующих гетерозвеньев, приходящихся на один межблочный стык, в зависимости от длины микроблоков в цепи из $N=64$ при $-\epsilon_{AB}=0$ (1) и $0,5$ (2) (энергии $-\epsilon_{AA}$ и $-\epsilon_{BB}$ любые в пределах от $-0,5$ до $0,5$)

контактов (сравнительно с контактами в изолированном, отрезанном блоке). Напомним, что аналогичным образом зависят от ϵ_{AB} и размеры блоков *.

В случае совместимых компонент А и В или при наличии больших сил притяжения между звеньями разного типа ($-\epsilon_B < -\epsilon_{AB} = 0,5$) локальная плотность ρ_{AA} все же незначительно превышает величину ρ в изолированном, вырезанном из цепи блоке (для протяженных блоков). Это подтверждает сделанный выше вывод об образовании контактов преимущественно между ближайшими по цепи звеньями (механизм коротких петель).

По мере измельчения блоков (уменьшения v) интервалы между блоками одной компоненты уменьшаются, что приводит к возможности обра-

* Несовместимость полимеров, т. е. энергетическая невыгодность гетероконтактов, аналогична взаимодействиям между участками цепи гомополимера в хорошем растворителе. Поэтому закономерности о влиянии окружающих участков гомополимерной цепи на свойства и конформацию выделенного отрезка цепи, установленные выше (рис. 3), справедливы и для несовместимых сополимеров [2, 5].

зования межблочных гомоконтактов. В результате собственная локальная плотность ρ_{AA} для цепи с сильно перемешанными компонентами оказывается несколько выше, чем локальная плотность звеньев в гомополимере с $N=v$. При этом для сополимера в селективном растворителе, когда $\varepsilon_{AA} \neq \varepsilon_{BB}$, локальная плотность для разных компонент неодинакова ($\rho_{AA} \neq \rho_{BB}$), так что хотя в макроскопическом смысле обе компоненты распределены по объему всей цепи, локальное окружение звеньев отличается, и вероятность гомоконтактов для высаживаемой компоненты ($-\varepsilon_{BB} > -\varepsilon_A$) выше, чем для набухшей компоненты ($-\varepsilon_{AA} < -\varepsilon_B$).

В случае коротких блоков значительный вклад в локальное окружение звеньев дают гетероконтакты, к рассмотрению которых мы перейдем. Локальная плотность гетерозвеньев ρ_{AB} около звена заданной компоненты характеризует способность полимерной цепи к формированию участков, содержащих разнородные звенья. Можно предполагать, что именно участки такого сорта должны являться необходимой составной частью «активного центра» при формировании искусственных ферментов.

На рис. 6 представлена зависимость ρ_{AB} от энергии гетероконтактов ε_{AB} в полимерах различной гетерогенности. Расчеты показали, что локальная плотность гетерозвеньев определяется в основном энергией гетероконтактов ε_{AB} и слабо зависит от энергий гомоконтактов ε_{AA} и ε_{BB} .

Как и следовало ожидать, при данном ε_{AB} локальная плотность гетерозвеньев растет с увеличением числа блоков в цепи. Характер этой зависимости можно проследить на рис. 7, где представлено число гетероконтактов в расчете на одно сочленение между блоками $2\langle m_{AB} \rangle / (2k-1)$ в цепях с различной длиной микроблоков. Видно, что поведение этой величины в случае сил отталкивания между разнотипными звеньями (кривая 1) сильно отличается от поведения для цепей, в которых звенья типа А и В притягиваются друг к другу. В первом случае на каждом стыке появляется некоторое небольшое число гетероконтактов, практически не зависящее ни от длин блоков, ни от их конформаций (величин ε_{AA} и ε_{BB}). Иными словами, при отталкивании разнородных звеньев межблочные контакты осуществляются лишь в узкой области близи места соединения разнородных блоков. Аналогичным образом осуществляются контакты между участками цепи гомополимера в хорошем растворителе [12, 13], поскольку кривая 1 на рис. 7 относится и к гомополимеру, половина звеньев которого «помечена». Таким образом, в гомополимере среднее число контактов между выделенными участками пропорционально числу этих участков и слабо зависит от их длины, что является непосредственным отражением механизма контактирования короткими петлями.

В отличие от этого при выгодности гетероконтактов, т. е. в сополимерах, склонных к комплексообразованию, $\langle m_{AB} \rangle$ не определяется лишь числом межблочных стыков, а зависит и от длин блоков (рис. 7, кривая 2): чем длиннее блоки, тем больше гетероконтактов (при заданном числе стыков) может образовать макромолекула. В блок-сополимере, составленном из компонент, склонных к взаимному слипанию, соседние гетероблоки «навиваются» друг на друга так, что взаимодействуют не только звенья, находящиеся вблизи от стыка, но и звенья, более далекие от цепи.

Подчеркнем, что, как было показано выше, притяжение несоседних блоков не влечет за собой заметного образования межблочных контактов. Отсюда следует, что большие петли не образуются, и слипание удаленных звеньев осуществляется путем образования последовательных коротких петель.

Рассмотрим теперь полную локальную плотность

$$\rho_A = \rho_{AA} + \rho_{AB} = (\langle m_{AA} \rangle + \langle m_{AB} \rangle / 2) / N, \quad (8)$$

характеризующую нахождение вблизи какого-либо выделенного звена других звеньев той же или иной химической природы (для определен-

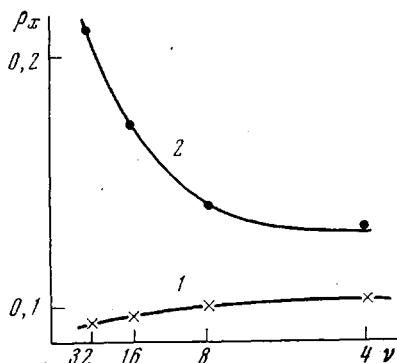


Рис. 8. Зависимость полных локальных плотностей ρ_A (1) и ρ_B (2) в сополимере из $N=64$ при $\varepsilon_{AA}=\varepsilon_{AB}=0$ и $-\varepsilon_{BB}=0,5$ от длины микроблоков

ности мы написали плотность около звеньев А-компоненты). В крупноблочном сополимере, например двухблочном, наибольший вклад в полную локальную плотность, разумеется, вносят «свои» звенья. Как было показано выше, при дроблении блоков локальная плотность «своих» звеньев ρ_A убывает, а плотность «чужих» ρ_B , наоборот, возрастает. Поскольку для сополимеров состава 50 : 50, очевидно, $\rho_A = \rho_B$, то с увеличением степени перемешанности компонент различие между ρ_A и ρ_B будет уменьшаться. В качестве примера на рис. 8 приведена локальная плотность вокруг звеньев А и В сополимера, находящегося в селективном растворителе. В рассматриваемом случае соседние блоки отталкиваются друг от

друга, и межблочные контакты разыгрываются лишь вблизи мест соединения блоков. В двухблочном сополимере плотности от чужих звеньев $\rho_A = \rho_B$ пренебрежимо малы, а величины $\rho_A \approx \rho_{AA}$ и $\rho_B \approx \rho_{BB}$ сильно отличаются. При дроблении блоков ρ_A практически не меняется (включение компонента В в блок А слабо меняет его свойства, так как $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AA} = 0$). С другой стороны, введение несовместимой компоненты А в ранее глобулярный блок В приводит к его разворачиванию; стремясь уйти от контактов АВ, микроблок В распадается, и вследствие этого его локальная плотность уменьшается, приближаясь к локальной плотности блока А. Таким образом, макромолекула, конформация которой были резко гетерогенны (одна половина представляла набухший клубок, другая — коллапсированный ком), станет при перемешивании компонент более «гомогенной». Иначе говоря, гомогенизация первичной структуры, т. е. статистичность в распределении компонент, приводит к гомогенизации конфигурационных свойств сополимера.

Как известно, времена локальных сегментальных движений в цепи связаны с невозможностью или затрудненностью локальных перестроек вследствие занятости окружающего пространства другими звеньями макромолекулы. Поэтому в полимерах с большой локальной плотностью наблюдаются большие времена релаксации мелкомасштабных процессов или движений [13]. В неоднородной макромолекуле двухблочного сополимера с набухшим блоком А и глобулярным В будут два характерных времени $\tau_A < \tau_B$, соответствующие разным локальным плотностям. При перемешивании компонент (дроблении блоков) локальные плотности уравниваются, соответственно уравняются и времена мелкомасштабных движений, принимая значения, сопоставимые с временами движений в развернутом блоке.

Заключительные замечания. В настоящей работе рассмотрены регулярные сополимеры состава 50 : 50 с различными длинами блоков. Полученные выводы могут быть распространены, однако, и на нерегулярные сополимеры, в которых длины блоков определяются статистикой роста цепи. Если рассмотреть статистические сополимеры различного состава, то в области состава 50 : 50, где компоненты перемешаны наиболее сильно, длины блоков каждой компоненты обычно невелики. При избытке одной из компонент, например А, длины блоков А возрастают, число соединений АВ в цепи убывает. Поэтому при изменении состава статистического сополимера можно ожидать нелинейного изменения его свойств в области малого содержания компоненты А или В (структура определяется в основном гомовзаимодействиями ε_{AA} и ε_{BB} , а величина гетеровзаимодействия ε_{AB} мала).

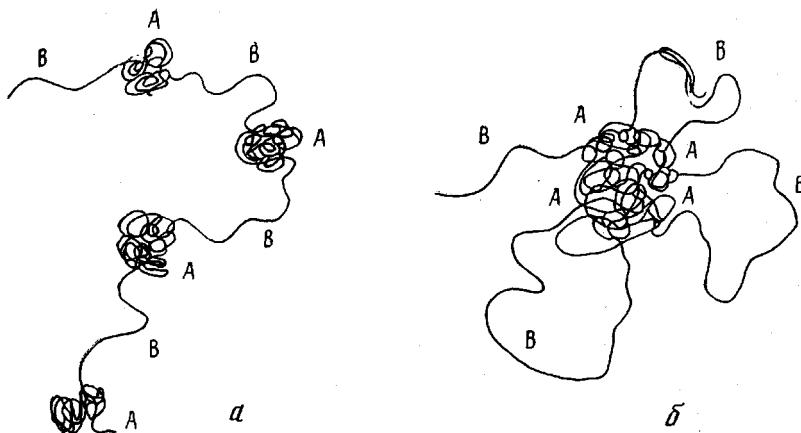


Рис. 9. Структура крупноблочного сополимера в селективном растворителе, «хорошем» для компоненты В, и осадителе для А (а) и в «сверхосадителе» (б)

вий ε_{AB} играет сравнительно малую роль). Напротив, в области состава 50 : 50 роль гетеровзаимодействий становится весьма существенной. С другой стороны, в двух- или трехблочном сополимере изменение состава не меняет числа сочленений АВ, и поэтому должна наблюдаться линейная зависимость свойств от состава. Эти выводы полностью коррелируют с экспериментальными данными [16].

В статистическом сополимере состава, близкого к 50 : 50, вряд ли можно ожидать образования общей компактной структуры цепи в селективном растворителе. По-видимому, структуры, образуемые статистическими сополимерами в селективных растворителях, обладают в большинстве случаев локальной компактностью, причем последняя сильнее выражена и имеет большую протяженность при неравном содержании компонент в сополимере.

Для сравнительно крупноблочного сополимера в селективном растворителе при несовместности разных компонент присутствие высаживающейся компоненты А в нескольких блоках вдоль по цепи приводит к образованию необычной структуры, в которой несколько поджатых блоков нанизано на набухшую в целом цепь (рис. 9, а). Дальнейшая компактизация такой структуры, требующая слияния отдельных микроблоков А в единый ком (рис. 9, б), требует задания значительной энергии притяжения между звенями этой компоненты, существенно большей, чем энергия в θ -условиях, и в настоящей работе мы не изучали этого процесса. (Структура, аналогичная рис. 9, б, обсуждалась нами ранее для трехблочных сополимеров [5].) Отметим лишь, что модель взаимодействующих, притягивающих блоков, разделенных гибкими участками, фактически рассматривалась в работах Лифшица и Гроссберга [17, 18] (в их модели соединяющие блоки считались невзаимодействующими, и авторы полагали, что она описывает переход клубок — глобула в гомополимере). Для представленных на рис. 9 структур нетрудно оценить область энергий притяжения ε_{AA} , при которых происходит слияние блоков А. Если положить энергию ε_{BB} близкой к энергии ε_B и считать участки В гауссовыми цепями, а взаимодействием между компонентами А и В пренебречь (что возможно, если составляющие сополимер компоненты «несовместимы»), то из условия равенства свободных энергий этих структур

$$-\varepsilon k(4v - 6v^{1/2}) - (k-1)v \ln 5 = -\varepsilon [4kv - 6(kv)^{1/2}] - (k-1)v^{-1/2} \ln 5 - v \ln 5 \quad (9)$$

следует, что энергия перехода

$$-\varepsilon_c = v^{1/2} 6^{-1} \ln 5 (1 - n^{-1/2}) (1 - k^{-1})^{-1} (1 - k^{-1}) \quad (10)$$

(при написании формулы (9) свободная энергия звена гауссовой цепи полагалась равной $-\ln 5$, поскольку на кубической решетке имеется 5 возможных ориентаций между соседними звеньями, а компактные структуры, образуемые А-компонентой, представлялись как плотноупакованные кубики, дающие максимальный энергетический выигрыш). Легко видеть, что при числе макроблоков $k \approx 8$ и размерах каждого из блоков $v \approx 30$ величина $-\varepsilon_c \approx \ln 5 = 1,6$, т. е. в 5 раз больше энергии $-\varepsilon_0 \approx 0,3$, необходимой для создания θ -условий (аналогичные по порядку величины получаются и при других разумных значениях k и v , отвечающих рассматриваемой модели). Таким образом, требуемая для слияния отдельных микроблоков А энергия оказывается чрезвычайно большой. Наличие в растворе макромолекул сополимера в сколько-нибудь заметной концентрации неизбежно приведет при такой энергии к агрегации, вследствие чего состояние рис. 9, б вряд ли сможет реализоваться, и использование теории [17, 18] для описания таких переходов становится проблематичным.

По поводу же описания переходов клубок — глобула в гибких гомополимерах укажем, что из наличия в полимерах механизма взаимодействия короткими петлями и вытекающей из этого иерархии взаимодействий следует, в частности, что глобуляризация гомополимеров в растворе протекает путем складывания на себя ближайших по цепи кусков цепи. Лишь после образования таких «капелек» происходит их слияние в общий глобулярный ком, приводящее к контактам между далекими по цепи звеньями. Детальная структура и конформации отдельных участков в такой глобуле в настоящее время неизвестны даже для решеточных модельных цепей (полученные из «машинных экспериментов» данные о размерах, числе контактов и характере перехода при глобуляризации гибких молекул гомополимеров см. в [19–21], характер перехода и структура глобуллярного состояния жестких цепей исследовались в [22, 23]).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
9 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kotaka, T. Tanaka, H. Ohnuma, Y. Murakami, H. Inagaki, Polymer J., 1, 245, 1970.
2. T. M. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A17, 2558, 1975.
3. T. M. Birshstein, A. M. Skvortsov, A. A. Sariban, Macromolecules, 9, 888, 1976.
4. T. Tanaka, T. Kotaka, H. Inagaki, Macromolecules, 9, 561, 1976.
5. A. A. Сарiban, T. M. Бирштейн, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A19, 1728, 1977.
6. J. Mazur, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 49, 648, 1968.
7. T. M. Бирштейн, А. А. Сарiban, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A17, 1962, 1975.
8. H. Benoit, C. Wipper, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 57, 524, 1960.
9. H. Jacobsen, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.
10. Z. Alexandrowitz, Y. Accad, J. Chem. Phys., 54, 5338, 1971.
11. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, приложение А, «Мир», 1971.
12. T. M. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 1979, 1976.
13. Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A18, 1971, 1976.
14. А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 2734, 1976.
15. В. А. Кабанов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 283.
16. T. Kotaka, H. Ohnuma, H. Inagaki, Polymer, 10, 517, 1969.
17. И. М. Либшиц, Ж. эксперим. и теорет. физ., 55, 2408, 1968.
18. И. М. Либшиц, А. Ю. Гроссберг, Ж. эксперим. и теорет. физ., 65, 2399, 1973.
19. А. К. Крон, О. Б. Птицын, А. М. Скворцов, А. К. Федоров, Молек. биол., 1, 576, 1967.
20. F. L. McCrackin, J. Mazur, C. M. Guttman, Macromolecules, 6, 859, 1973.
21. R. Finns, M. Janssens, A. Bellemans, J. Phys. A: Math. Gen., 8, L106, 1975.
22. А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Молек. биол., 5, 204, 1974.
23. T. M. Birshstein, A. M. Elyashевич, L. A. Morgenstern, J. Biophys. Chem., 1, 249, 1974.