

вом того, что стеклование аморфной фазы ПТФЭ происходит при указанной температуре.

Наличие пространственной сетки у облученного ПТФЭ подтверждается исследованиями в области плавления полимера (рис. 2). При температуре выше $T_{\text{пл}}$ как у исходного, так и облученного ПТФЭ наблюдается плато высокоэластичности. Кинетическая теория высокоэластичности позволяет установить связь между значениями равновесной скорости звука C_0 , измеренными в области плато, и плотностью пространственной сетки зацеплений полимера v

$$M_c = \frac{3RT}{C_0^2}, \quad v = \frac{\rho}{M_c},$$

где M_c — молекулярная масса участка цепи между двумя соседними зацеплениями, ρ — удельный вес.

Используя значения C_0 , соответствующие области плато ($T=623$ К), рассчитали величины M_c . Для исходного ПТФЭ значение $M_c=5140$. Следовательно, у ПТФЭ существует пространственная сетка зацеплений, расстояние между узлами которой составляет 51 мономерную единицу ($M_c=nM_0$, где M_0 — молекулярная масса мономерного звена $-\text{C}_2\text{F}_4-$, n — число мономерных звеньев в участке полимерной цепи с молекулярной массой M_c). Изменения плотности пространственной сетки зацеплений ПТФЭ при радиационном воздействии в зависимости от дозы, вида и условий облучения представлены на рис. 3. При облучении ПТФЭ в вакууме до доз 10^4 Гр наблюдается увеличение v , обусловленное возникновением пространственно-сшитых структур. Дальнейшее облучение приводит к преобладанию деструкции полимера. Соотношение процессов структурирования и деструкции при облучении на воздухе в значительной степени определяется мощностью дозы. В случае низких мощностей доз сшивания не наблюдается. При облучении электронами с высокой мощностью поглощенной дозы ($P=16$ Гр/с) плотность пространственной сетки возрастает, причем быстрее, чем при облучении в вакууме. С другой стороны, влияние кислорода воздуха приводит к преобладанию радиационно-окислительной деструкции начиная с доз выше 10^3 Гр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 296.
2. Чарльзи А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 552.
3. Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. N. Y.: Intersci., 1962, p. 712.
4. Сорокин В. Е., Перепечко И. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1653.
5. Bro M. J., Lovejoy E. R., McKay G. R. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 2121.
6. McLaren K. G. Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16, p. 185.
7. Ohzawa Y., Wada Y. J. Appl. Phys. Japan. 1964, v. 3, № 8, p. 436.
8. Перепечко И. И., Квачева Л. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 124.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
7.IX.1983

УДК 541.64 : 539.199

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ПОЛИМЕРНЫХ ГЛОБУЛ

Гросберг А. Ю., Кузнецов Д. В.

Переход глобула — клубок в одиночной макромолекуле представляет собой одно из наиболее специфических и важных явлений физики полимеров [1]. Ему посвящено много теоретических работ (например, [1–3]),

а в последнее время развитие экспериментальной техники позволило прямо наблюдать и изучать на опыте глобулизацию одиночных макромолекул в разбавленных растворах [4–10]. Результаты экспериментов находятся в очевидном качественном согласии с предсказаниями теории. В частности, по-видимому, можно считать экспериментально доказанным существование двух типов или механизмов перехода глобула — клубок [1]. По одному из механизмов переход осуществляется выше θ -точки как резкий фазовый переход первого рода без предпереходных явлений в глобулярной фазе, по другому — несколько ниже θ -точки и сопровождается существенным предпереходным разбуханием глобулы. Тем не менее количественное сравнение с экспериментальными данными было до настоящего времени невозможно из-за того, что уравнения Лифшица в теории глобул [2] были проанализированы только в определенных предельных случаях.

Цель настоящей работы — полное численное исследование уравнений теории глобул в приближении малой плотности, характерной для простых гомополимерных цепей вблизи перехода глобула — клубок. Постановка такой задачи представляется оправданной ввиду известного факта универсальности поведения макромолекул вблизи θ -точки [2, 11], в частности в области рассматриваемого перехода глобула — клубок. Все результаты работы выражены через такие феноменологические характеристики макромолекулы, как степень полимеризации, вириальные коэффициенты и размеры квазимономеров. Соответственно они применимы к любым модельным и реальным полимерам в той мере, в какой численные значения параметров рассматриваемых цепей удовлетворяют указанным ниже неравенствам.

Теория глобул в объемном приближении. Объемным мы называем приближение, основанное на пренебрежении поверхностной энергией. Качественно это приближение можно пояснить так. В глобуле в отличие от клубка можно выделить малый (по сравнению с глобулой), но макроскопический (большой по сравнению с радиусом корреляции) элемент объема. Этот элемент выглядит как раствор независимых цепей. Поэтому условие равновесия требует, чтобы осмотическое давление полимера во всех таких элементах, далеких (по сравнению с радиусом корреляции) от границ глобулы, равнялось внешнему давлению, т. е. с хорошей точностью — нулю.

Вблизи¹ θ -точки плотность глобулы мала, и в уравнении состояния газа квазимономеров достаточно ограничиться двумя членами вириального разложения. В этом приближении условие равенства нулю осмотического давления позволяет вычислить радиус и свободную энергию глобулы

$$R_0 = [3NC/2\pi(-B)]^{1/2} \quad (1)$$

$$F_0 = -TNB^2/4C,$$

где N — число звеньев в макромолекуле, B и C — второй и третий вириальные коэффициенты взаимодействия квазимономеров [12]. Плотность в сердцевине глобулы $n_0 = -B/2C$.

Вблизи θ -точки второй вириальный коэффициент B линейно зависит от τ — относительного уклона от θ -точки по температуре, концентрации той или иной компоненты растворителя, а $C(\tau) \approx \text{const}$. Поэтому формула (1) означает, что $R_0 \sim \tau^{-1/2}$. Этот результат впервые был получен в работе [13]. Действительно, в глобулярной области экспериментально наблюдается [9] примерно такая зависимость. Она является проявлением весьма простых и общих свойств глобулы как таковой. Однако по мере приближения к области перехода глобула набухает, ее поверхность расплывается и объемное приближение утрачивает свою эффективность.

¹ Отметим, что близость к θ -точке по температуре определяется относительным отклонением $|T-\theta|/\theta$. Поскольку обычно $\theta \approx 300$ К, 10%-ная точность обеспечивается на расстоянии до 30° от θ -точки.

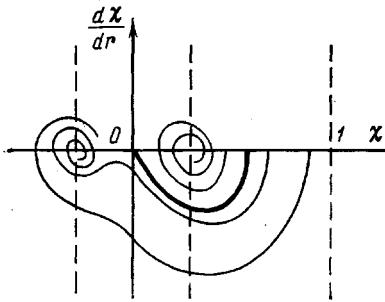


Рис. 1

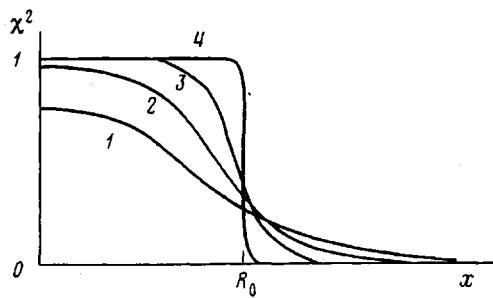


Рис. 2

Рис. 1. Фазовый портрет уравнения (6), искомое численное решение которого достигается последовательными приближениями к сепаратриссе, выделенной жирной линией

Рис. 2. Распределение плотности квазимономеров в глобуле при $q=q_{tr} \approx -10,4$ (1), $q=-20$ (2), -50 (3) и -1500 (4)

При этом необходимо обратиться к изучению более тонких характеристик, которые определяются поверхностной энергией глобулы.

Вычисления с учетом поверхностного натяжения глобулы. Поверхностная энергия глобулы имеет энтропийную природу: она обусловлена энтропийными потерями от неравномерной упаковки участков цепи в поверхностном слое. Полная свободная энергия глобулы, включающая поверхностную энергию, равна [2]

$$F = -TN \ln \Lambda - \int p^*(n(x)) d^3x, \quad (2)$$

где распределение плотности в глобуле $n(x)$ и вспомогательное число Λ определяются следующей системой уравнений:

$$\frac{1}{6} a^2 \Delta \psi(x) = [\Lambda \exp(\mu^*(n(x))/T) - 1] \psi(x) \quad (3)$$

$$n(x) = \psi^2(x) \exp(\mu^*(n(x))/T) \quad (4)$$

$$N = \int n(x) d^3x, \quad (5)$$

где $\psi(x)$ можно здесь рассматривать как вспомогательную функцию [2, 3], Δ — оператор Лапласа, a — среднее расстояние между двумя последовательными по цепи звенями, $\mu^*(n)$ и $p^*(n)$ — химический потенциал и давление системы квазимономеров.

Переходя к численному исследованию уравнений, введем прежде всего формально величину n_1 условием

$$\Lambda = \exp[-\mu^*(n_1)/T]$$

В объемном приближении, когда $\Delta\psi=0$ внутри глобулы, из выражения (3) имеем $n_1=n_0$. В общем случае $n_1=2\pi n_0$. Величина χ является функцией от Λ и для практического расчета оказывается более удобной.

Близи точки перехода ввиду малости плотности уравнения (3)–(5) можно упростить. Вводя безразмерный радиус r соотношением $|x|=raC^{1/2}/6^{1/2}(-B)$ и новую неизвестную функцию $\chi(r)=(n/n_1)^{1/2}$, преобразуем эти уравнения к виду

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\chi}{dr} = \chi \kappa [2 - 3\kappa - 2\chi^2(r) + 3\kappa\chi^4(r)] \quad (6)$$

$$4\pi\kappa q^{-2} \int_0^\infty \chi^2(r) r^2 dr = 1, \quad (7)$$

где $q = (6^{1/2}N/C^{1/2}a^3)^{1/2}B$. Уравнение (6) должно быть дополнено очевидными

из соображений симметрии краевыми условиями

$$\frac{d\chi}{dr} \Big|_{r=0} = 0, \quad \frac{d\chi}{dr} \Big|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \quad (8)$$

Фазовый портрет уравнения (6) при $1/2 < \kappa < 2/3$ (только в этой области возможно выполнение условий (7) и (8)) легко может быть построен стандартными методами; он показан на рис. 1. Искомое решение, согласно условиям (7) и (8), отвечает сепаратриссе, выделенной на рисунке жирной линией.

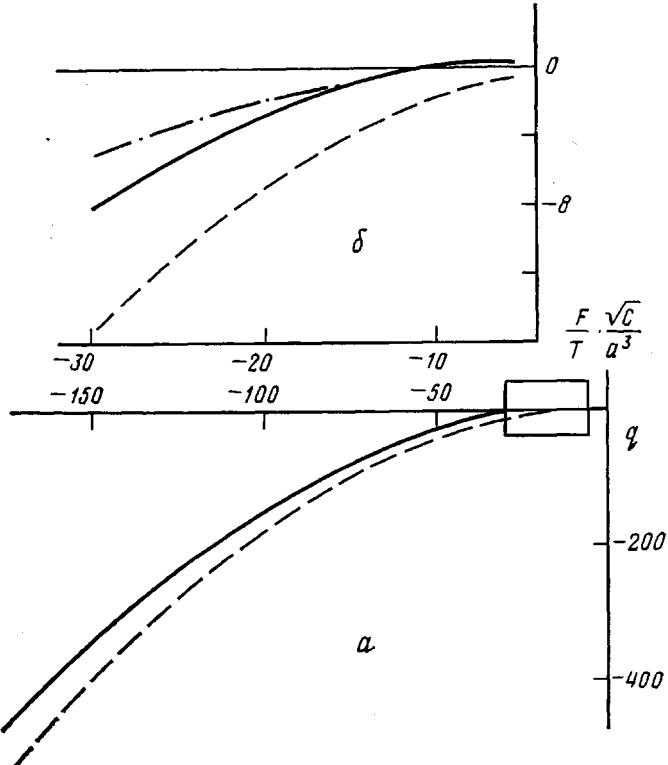


Рис. 3. а – зависимость величины $\frac{F}{T} \cdot \frac{\sqrt{C}}{a^3}$ от q с учетом поверхности энергии (сплошная линия) в объемном приближении (штриховая линия) и в приближении (10) (штрихпунктирная); б – участок, выделенный на рис. а прямоугольником

Если уравнения (6) – (8) решены, т. е. найдена зависимость параметра χ и $\chi(r)$ от параметра q , то свободная энергия глобулы (2) может быть вычислена с помощью соотношения

$$F = -\frac{a^3}{\sqrt{C}} TK, \quad (9)$$

где $K = 6^{-\frac{1}{2}} \chi \{ (2-3\kappa) q^2 - \kappa [\chi^4(r) - 2\kappa \chi^6(r)] d^3 r \}$.

Существенным результатом приведенного выше рассмотрения является то, что все поверхностные свойства глобулы полностью определяются единственной безразмерной комбинацией q параметров N , a , B , C . Величина q пропорциональна τ и имеет простой физический смысл. Действительно, согласно формуле (3), толщина поверхностного слоя глобулы по

порядку величины есть $\Delta \sim aC^{1/2}/(-B)$. Поэтому отношение толщины поверхности слоя к радиусу глобулы определяется как раз параметром q : $\Delta/R_0 \sim (-q)^{-1/2}$.

Отсюда следует, в частности, что объемное приближение применимо при больших отрицательных значениях параметра q^2 : например, при $q \leq -30$ объемное приближение при вычислении радиуса инерции обеспечивает точность порядка 10%. При приближении к точке перехода глобулы в клубок объемное приближение утрачивает применимость. В этой области необходимо решать уравнения (6)–(8) численно.

Результаты численного решения уравнений теории глобул. Произведенное нами численное решение уравнений (6)–(8) показывает, что свободная энергия (9) отрицательна (т. е. полимерная цепь глобулизована) при условии $-\infty < q < q_{tr} \approx -10,4$. Следовательно, переход глобула — клубок происходит при

$$\left(\frac{6^{1/2}N}{C^{1/2}a^3}\right)^{1/2} B = q_{tr} \approx -10,4$$

Напомним, что этот результат, как и другие результаты работы, является универсальным, не зависящим от модели полимера. Радиальное распределение плотности квазимономеров в глобуле меняется при изменении параметров от резкой ступеньки при $q \rightarrow -\infty$ до все более размытого профиля при увеличении q вплоть до q_{tr} (рис. 2).

Рис. 3 демонстрирует связь свободной энергии глобулы F и параметра q в объемном приближении и с учетом поверхностной энергии. Вблизи точки перехода найденная свободная энергия (9) пропорциональна

$$K \approx 0,66[(q/q_{tr})^2 - 1] = 0,66[(\tau/\tau_{tr})^2 - 1], \quad (10)$$

поскольку $q \sim \tau$, τ_{tr} соответствует q_{tr} . Это подтверждает качественное описание характера перехода глобула — клубок, данное в работах [2, 3]. Сравнительно далеко от перехода система ведет себя так, как это характерно для окрестности точки фазового перехода второго рода: глобула набухает приблизительно по степенному закону $R \sim \tau^{-1/2}$ (с точностью до 10% при $q \leq -30$), $F \sim -\tau^2$ (с аналогичной точностью при $q \leq -200$). Однако в непосредственной окрестности перехода радиус инерции глобулы возрастает значительно более резко и $F \sim -(\tau - \tau_{tr})/\tau_{tr}$, что характерно для фазового перехода первого рода.

Проведенный в настоящей работе анализ и численное решение уравнений теории глобул Лифшица предоставляют возможность непосредственного количественного сравнения теории и результатов эксперимента по изучению зависимости размеров полимерных цепей от температуры и т. п. Такое сравнение мы проведем в следующей работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Переходы типа клубок — глобула в полимерных системах. — Пущино, 1981, с. 25 (Препринт/Научный центр биологических исследований АН СССР).
- Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 3, с. 353.
- Lifshitz I. M., Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Rev. Mod. Phys., 1978, v. 50, № 3, p. 683.
- Slagowski E., Tsai B., McIntyre D. Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 687.
- Nierlich M., Cotton J. P., Farnoux B. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, № 4, p. 1379.
- Nishio I., Sun S. T., Swislow G., Tanaka T. Nature, 1979, v. 281, № 5728, p. 208.
- Bauer D. R., Ullman R. Macromolecules, 1980, v. 13, № 2, p. 392.
- Swislow G., Sun S. T., Nishio I., Tanaka T. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 44, № 12, p. 796.
- Sun S. T., Nishio I., Swislow G., Tanaka T. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 12, p. 5971.

² Такой же результат можно получить сравнением поверхностного и объемного вкладов в свободную энергию системы.

10. Stepanek P., Konak C., Sedlacek B. Macromolecules, 1982, v. 15, № 4. p. 1214.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
12. Khokhlov A. R. J. phys., 1977, v. 38, № 7, p. 845.
13. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. Биофизика, 1965, т. 10, № 4, с. 3.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
12.IX.1983

УДК 541.64:539.199

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ ПЕРЕХОДА ГЛОБУЛА — КЛУБОК С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Гросберг А. Ю., Кузнецов Д. В.

Явление перехода клубок — глобула привлекло к себе внимание около 20 лет тому назад в связи с проблемой денатурации белков [1]. Впоследствии оказалось, что переходы типа клубок — глобула широко распространены и играют весьма важную роль в самых разнообразных полимерных системах [2]. Однако попытки прямого экспериментального наблюдения коллапса одиночных гомополимерных цепей ниже θ -точки сталкивались с серьезными техническими трудностями, в первую очередь с необходимостью работать с чрезвычайно разбавленными растворами для предотвращения выпадения полимера в осадок. Именно по этой причине в ранних работах [3, 4] наблюдалось только предпереходное сжатие клубка. Вся или почти вся область от клубкового до глобулярного состояния полимера исследована в работах [5–8]¹.

Теории переходов клубок — глобула посвящено довольно много работ [2]. Результаты экспериментов находятся в очевидном качественном согласии с предсказаниями теории. Однако в большинстве теоретических работ свойства глобул и переходов глобула — клубок анализировались только по порядку величины. Исключение составляет работа [9], хотя и доведенная до количественных результатов, но содержащая в ряде важных пунктов не вполне ясные интуитивные соображения. Полное численное решение уравнений самосогласованной теории глобул Лифшица было выполнено в работе [10]. Цель настоящей работы — численное исследование конформационных параметров макромолекул в области перехода клубок — глобула и сравнение результатов с экспериментом.

Теоретическое исследование области перехода клубок — глобула. В настоящей работе речь будет идти о таком переходе глобула — клубок, который происходит несколько ниже θ -точки и, обладая чертами фазовых переходов первого и второго рода, характеризуется существенным предпереходным расплыванием глобулярной фазы. Такой переход впервые был рассмотрен теоретически в работе [11]. Именно этот тип перехода наиболее характерен для простых гомополимерных цепей [2]. Альтернативный тип перехода, фазовый переход первого рода, может реализоваться в гетерополимерах [12], макромолекулах с мезогенными группами или жесткими цепями [13–15] и в других случаях, когда при положительном втором вириальном коэффициенте третий и более высокие вириальные коэффициенты отрицательны. Работы [14, 15], по нашему мнению, можно рассматривать как веское указание в пользу существования такого типа перехода.

Напомним, что распределение плотности внутри глобулы полностью

¹ Работа [8] основана на интересном методическом приеме: полимерные цепи были растворены в очень вязком растворителе и, хотя находились в неравновесном состоянии, за время наблюдения просто не успевали выпасть в осадок, но равновесие в пределах отдельной цепи успевало установиться.