ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXIX 1987 № 6

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИИ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Бирштейн Т. М., Борисов О. В., Жулина Е. Б., Хохлов А. Р., Юрасова Т. А.

Методом скейлинга исследованы локальная конформационная структура и размеры длинной гребнеобразной макромолекулы в разбавленном растворе. Показано, что в широком интервале качества растворителя локальная структура цепи характеризуется растяжением как остова, так и боковых ветвей за счет отталкивания их звеньев, а размеры цепи как целого оказываются пропорциональны $N^{3/5}$. Отталкивание звеньев приводит к увеличению жесткости цепи на масштабах порядка размеров боковых ветвей. Полученные теоретические зависимости хорошо согласуются с данными по машинному эксперименту для гребнеобразных макромолекул в θ-растворителе.

Статистическая теория объемных взаимодействий в растворах линейных макромолекул в настоящее время хорошо разработана [1, 2] и служит основой изучения более сложных систем. К их числу относятся линейные цепи, привитые к поверхностям раздела различной геометрии, а также разветвленные макромолекулы разной структуры, мицеллярные структуры двублочных сополимеров в растворе, элементы суперкристаллических структур таких сополимеров и т. д. При теоретическом изучении конформационных и термодинамических характеристик таких систем оказались весьма плодотворными склейлинговые концепции, позволяющие перенести на эти системы информацию, полученную при построении температурно-концентрационной диаграммы растворов линейных полимеров. В частности, в работах [3—7] скейлинговое рассмотрение было проведено для случайно и звездообразно разветвленных макромолекул.

Данная работа посвящена разработке скейлинговой теории равновесных свойств растворов гребнеобразных макромолекул. Найдены режимы качественно различного поведения растворов и асимптотические выражения для конформационных характеристик макромолекул в каждом из режимов.

Модель. Рассмотрим гребнеобразную макромолекулу в растворе (рис. 1), полагая ее для определенности гомополимером (химическое строение основной и боковых цепей совпадает) с гибкоцепными линейными участками, т. е. будем считать, что персистентная длина a линейных участков цепи близка к ее толщине d_0; параметр асимметрии $p=a/d_0\approx 1$. Пусть K — число звеньев в основной цепи, n — число звеньев в боковой ветви, m — число звеньев в основной цепи между соседними ответвлениями. Полное число звеньев в макромолекуле $N=K+(Kn/m)$. Будем считать m, n и $K/m\gg 1$, ограничиваясь асимптотическими выражениями и опуская численные коэффициенты.

Будем рассматривать «густую» гребенку, характеризующуюся условием $K\gg n\gg m$. Это наиболее интересный и специфичный для гребнеобразных полимеров случай, поскольку при $n\gg K$ гребнеобразная макромолекула фактически переходит в звезду, конформации которой исследованы в работах [4—7], а при $m\gg n$ получается редкая гребенка, равновесное поведение которой обычно качественно не отличается от поведения линейных цепей в растворе (см., однако, [8]). Неоднородностями структуры гребнеобразной макромолекулы будем пренебрегать; они могут

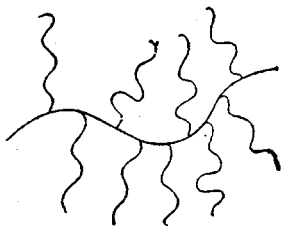

Рис. 1

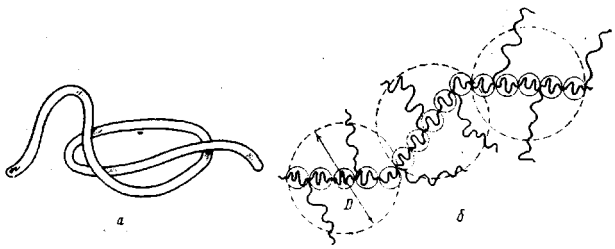

Рис. 2

Рис. 1. Молекула гребнеобразного полимера

Рис. 2. Конформационная структура гребнеобразной макромолекулы на больших масштабах (*а*) и локальная структура на масштабах $\sim l$ (*б*)

влиять на детали поведения раствора [9], но не на основные качественные закономерности.

При изучении конформаций звездообразной макромолекулы в работах [6, 7] были использованы результаты, полученные для системы цепей, привитых к малой сферической поверхности [3, 10]. Аналогично для анализа локальной структуры гребнеобразной макромолекулы будут использованы результаты исследования структуры цепей, привитых к цилиндрической поверхности [3, 10, 11].

Локальная структура гребнеобразной макромолекулы. На больших масштабах гребнеобразную цепь можно рассматривать как однородную упругую нить (персистентную цепь) эффективной контурной длины L' и толщины D с куновским сегментом длины l (рис. 2, *а*); величины D и l, характеризующие локальную структуру цепи и ее жесткость, а также величина L' подлежат вычислению.

Взаимное отталкивание близко расположенных боковых ветвей (в слое около контура цепи, рис. 2, *б*) определяет локальную конформационную структуру цепи. Это отталкивание обусловлено парными взаимодействиями звеньев в хорошем растворителе и тройными — в θ-растворителе. Соответствующий вклад $\Delta F_{\text{конц}}$ в свободную энергию боковой цепи равен свободной энергии этой цепи в полуразбавленном растворе, объемная концентрация c которого совпадает с объемной концентрацией звеньев в слое. Степенные зависимости $\Delta F_{\text{конц}}$ от c, от качества растворителя τ ($\tau \equiv (T-\theta)/T$; T — температура; θ — тета-температура), а в общем случае и от жесткости цепей p известны [1, 7, 12, 13].

Для уменьшения концентрации в слое основная и боковые цепи должны растягиваться. Равновесная локальная структура определяется условием минимума суммарной свободной энергии

$$\Delta F = \Delta F_{\text{конц}} + \Delta F_{\text{упр}}, \qquad (1)$$

где $\Delta F_{\text{упр}}$ — свободная энергия растяжения цепей.

Рассмотрим сначала более простую систему: жесткий цилиндр с привитыми боковыми цепями степени полимеризации n, погруженный в растворитель. Нас интересует случай, когда диаметр цилиндра и осевое расстояние между боковыми цепями h ($1/h$ — число цепей на единицу длины) малы по сравнению с собственными размерами цепей $\sim n^{\nu}$, так

Таблица 1

Степенные зависимости характеристик слоя цепей, привитых к жесткому цилиндру, в условиях хорошего (+) и θ-растворителя *

Условия	D	ΔF	$c(r)$	$\xi(r)$
+	$n^{3/4}\tau^{1/4}h^{-1/4}$	$n^{3/8}\tau^{1/8}n^{-5/8}$	$r^{-2/3}h^{-2/3}$	$r^{1/2}h^{1/2}$
θ	$n^{2/3}h^{-1/3}$	$n^{1/3}h^{-2/3}$	$r^{-1/2}h^{-1/2}$	$r^{1/2}h^{1/2}$

* Граница между областями $\tau \approx n^{-1/3}h^{-1/3}$.

что образуется общий слой перекрывающихся цепей. Его характеристики, полученные в работах [3, 10, 11] путем минимизации свободной энергии слоя по уравнению (1), приведены в табл. 1, где D — толщина слоя; ΔF — свободная энергия на цепь в слое; $c(r)$ — радиальный спад концентрации звеньев; $\xi(r)$ — радиальный рост радиуса блобов. Видно, что цепи в слое всегда радиально вытянуты как в хорошем, так и в θ-растворителе. Показатели степенной зависимости от n радиального размера цепей D (толщины слоя) соответствуют показателям степенных зависимостей от n размеров двумерных цепей ($\nu_+=3/4$, $\nu_\theta=2/3$) и совпадают с соответствующими среднеполевыми значениями, вычисленными по методу Флори $\nu_+=3/(2+d)$, $\nu_\theta=2/(1+d)$, $d=2$ [3, 6, 10, 14].

Концентрация звеньев в слое $c(r)$ убывает при удалении от оси цилиндра, а радиус корреляции плотности звеньев (размер блоба) $\xi(r)$ растет вне зависимости от качества растворителя. Слой привитых цепей представляется системой плотно упакованных коаксиальных цилиндрических слоев блобов. Толщины слоев (размеры блобов) растут в радиальном направлении. Существенно, что радиальный спад плотности звеньев оказывается более слабым, чем $1/r$, так что большая часть звеньев лежит во внешних областях слоя. Поэтому термодинамические свойства слоя в основном определяются состоянием его внешних областей [6].

Вернемся теперь к гребнеобразной макромолекуле. В отличие от оси жесткого цилиндра остов макромолекулы, вообще говоря, является гибким. Однако сильные объемные взаимодействия боковых цепей увеличивают жесткость макромолекулы, по крайней мере на масштабах $\sim D$, и обеспечивают цилиндрическую симметрию на этих масштабах. Как будет показано ниже, при $m \ll n$ действительно $l \sim D \gg h$. Это позволяет использовать модель цилиндрического слоя привитых цепей для исследования локальной структуры гребнеобразной цепи.

Однако нужно учесть, что в отличие от оси жесткого цилиндра остов цепи способен к растяжению. Свободная энергия в расчете на боковую ветвь гребнеобразной макромолекулы может быть записана в виде

$$\Delta F' = \Delta F(n, h) + \Delta F_{\text{упр}}(m, h), \qquad (2)$$

где $\Delta F(n, h)$ — свободная энергия боковой ветви (табл. 1), минимизированная при фиксированном h (см. (1)), $\Delta F_{\text{упр}}(m, h)$ — свободная энергия растяжения участка главной цепи между соседними ответвлениями [1]

$$\Delta F_{\text{упр}} \approx \begin{cases} \dfrac{h^2}{m} & \theta \\ \left(\dfrac{h}{m^{3/5}\tau^{1/5}}\right)^{5/2} & + \end{cases} \qquad (3)$$

Минимизируя суммарную свободную энергию в уравнении (2) по h с учетом уравнения (3) и данных табл. 1, находим равновесные значе-

Таблица 2

Степенные зависимости характеристик локальной структуры гребнеобразной цепи

Условия	h	D
θ/θ	$m^{1/2}(n/m)^{1/8}$	$n^{1/2}(n/m)^{1/8}$
θ/+	$m^{1/2}(n^{3/5}\tau^{1/5}/m^{1/2})^{6/21}$	$n^{3/5}\tau^{1/5}(n^{3/5}\tau^{1/5}/m^{1/2})^{4/21}$
+/+	$m^{3/5}\tau^{1/5}(n/m)^{3/25}$	$n^{3/5}\tau^{1/5}(n/m)^{3/25}$

Условия	$\Delta F'$	f	c
θ/θ	$(n/m)^{1/4}$	$(n/m)^{1/2}$	$n^{-1/2}(n/m)^{1/8}$
θ/+	$(n^{3/5}\tau^{1/5}/m^{1/2})^{10/21}$	$(n^{3/5}\tau^{1/5}/m^{1/2})^{10/7}$	$n^{-4/5}\tau^{-3/5}(n^{3/5}\tau^{1/5}/m^{1/2})^{8/21}$
+/+	$(n/m)^{1/10}$	$(n/m)^{3/5}$	$n^{-4/5}\tau^{-3/5}(n/m)^{6/25}$

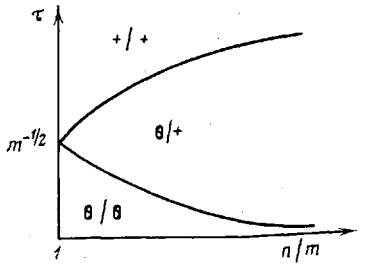

Рис. 3. Диаграмма состояния изолированной гребнеобразной макромолекулы в координатах $\tau-(n/m)$

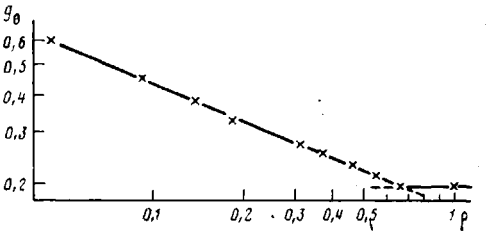

Рис. 4. Зависимость коэффициента сжатия гребня g_θ от отношения $\rho=n/K$ для случая $K/m=30$ по работе [16]

ния h, толщины гребнеобразной цепи D, свободной энергии $\Delta F'$ на ветвь (табл. 2). Диаграмма локального состояния гребнеобразной гомополимерной цепи в разбавленном растворе содержит три режима (рис. 3).

Как видно из табл. 2 и рис. 3, для локальной структуры существуют области «симметричного» поведения, когда для главной и для боковых цепей термодинамические режимы совпадают и отвечают условиям хорошего или θ-растворителя. Для этого случая характерна одинаковая степень растяжения боковых цепей и остова между ними: $D/n^{\nu_x}=h/m^{\nu_x}$, где $x=+$ или θ и $\nu_+=3/5$, $\nu_\theta=1/2$. С ростом отношения n/m области существования «симметричных» режимов сужаются и расширяется область «несимметричного» режима, в котором поведение главной цепи отвечает θ-условиям, а боковых — условиям хорошего растворителя (режим θ/+). Такая ситуация оказывается возможной для гребнеобразного полимера из-за существенного различия концентраций звеньев остова главной цепи и концентрации во всем цилиндрическом слое толщины D, поскольку $n\gg m$. Действительно, для растянутой главной цепи

$$h=(m/g_0)\xi_0, \qquad (4)$$

где ξ_0 — размер блоба главной цепи, а g_0 — число звеньев в блобе. Конформация участков цепи в блобах определяется обычными соотношениями: при $c_0\approx(g_0/\xi_0^3)>\tau$ блобы гауссовы и $\xi_0\approx g_0^{1/2}$; при $c_0<\tau$ блобы набухают, $\xi_0\approx g_0^{3/5}\tau^{1/5}$. Полагая блобы набухшими и используя значение h из табл. 2 для случая +/+, находим из условия $c_0\approx\tau$ границу перехода этого режима в режим θ/+

$$\tau\approx m^{-1/2}(n/m)^{3/20} \qquad (5)$$

Граница режимов θ/+ и θ/θ определяется поведением блобов боковых цепей, т. е. соотношением между τ и средней концентрацией звеньев в цилиндрическом слое $c\approx n/D^2h$. Находя по данным табл. 2 значение c для режима θ/θ и полагая $c\approx\tau$, получаем уравнение для этой границы

$$\tau\approx m^{-1/2}(n/m)^{-2/5} \qquad (6)$$

Отметим, что относительные температуры τ в уравнениях (5) и (6) отвечают условию малости объемных взаимодействий лишь на участках (блобах) главной или боковых цепей. Естественно, что они существенно выше, чем температуры, соответствующие малым объемным взаимодействиям в линейной цепи из K (а тем более из N) звеньев $\tau<K^{-1/2}$ (или $\tau<N^{-1/2}$).

Гибкость гребнеобразной цепи. В предыдущем разделе мы оценили толщину гребнеобразной цепи D, исходя из условия ее локальной жесткости: $l>h$. Для определения самой жесткости нужно рассмотреть изменение свободной энергии при изгибании остова с привитыми цепями, т. е. исследовать систему цепей, привитых к тору. Мы ограничились, однако, изучением системы цепей, привитых к матрице, характеризующейся лишь одним конечным или двумя конечными и равными между собой радиусами кривизны [15]. Был рассмотрен двойной слой цепей, привитых с

двух сторон к плоской проницаемой для цепей поверхности. Предполагали, что допустимо локальное изгибание поверхности (при наличии локальной сферической или цилиндрической симметрии) и проводили расчет свободной энергии привитых цепей (по уравнению (1) с учетом численных коэффициентов). Оказалось, что изгибы с радиусом кривизны $R \geqslant D_0$ (D_0 – толщина слоя привитых к плоской матрице цепей) не увеличивают свободную энергию системы, поскольку привитые цепи перераспределяются, частично переходя с вогнутой стороны на выпуклую. Этот результат может служить дополнительным подтверждением достаточно естественного предположения, что длина жесткого участка гребнеобразной цепи порядка ее толщины, т. е. $l \sim D$.

Таким образом, жестким участком цепи является сферически симметричный элемент – «суперблоб» радиуса D. Число f боковых цепей в «суперблобе» приведено в табл. 2. «Суперблоб» можно рассматривать как звезду из f ветвей, так что его характеристики могут быть определены также на основе результатов исследования звездообразных макромолекул и цепей, привитых к сферической поверхности.

Для звезды из f ветвей, согласно работам [6; 7],

$$D \approx \begin{cases} n^{1/2} f^{1/4} & \text{для } \theta\text{-режима} \\ n^{3/5} (\tau f)^{1/5} & \text{для } +\text{-режима} \end{cases} \qquad (7)$$

Свободная энергия звезды $\Delta F \approx f f^{1/2} = f^{3/2}$ [6] в нашем случае должна быть дополнена свободной энергией растяжения участка из mf звеньев основной цепи, входящего в суперблоб. Для режимов θ и $+$ основной цепи полная свободная энергия суперблоба

$$\Delta F_S \approx f^{3/2} + \begin{cases} D^2/(mf) & \theta \\ \left(\dfrac{D}{(mf)^{3/5}\tau^{1/5}}\right)^{5/2} & + \end{cases} \qquad (8)$$

Минимизируя ΔF_S по f, находим для режимов θ/θ, $\theta/+$ и $+/+$ равновесные значения f, D и остальных характеристик, полностью согласующиеся с представленными в табл. 2.

Размеры гребнеобразной макромолекулы. Гребнеобразную макромолекулу можно представить как линейную последовательность свободносочлененных суперблобов. При этом суперблобы не проницаемы друг для друга не только в хорошем, но и в θ-растворителе из-за высокой концентрации звеньев в суперблобе. Если число суперблобов в цепи $N/(nf)$ велико, размеры цепи могут быть записаны в виде

$$R \approx (L')^{3/5} D^{2/5} = \left(\frac{N}{nf}\right)^{3/5} D = \left(\frac{N}{n}\right)^{3/5} \left(\frac{h}{D}\right)^{3/5} D, \qquad (9)$$

где $L' = DN/(nf)$ – эффективная контурная длина цепи. Отметим, что L' не совпадает с контурной длиной остова цепи $L \sim K$ из-за того, что остов цепи в суперблобе не полностью вытянут. Подставляя степенные зависимости из табл. 2, находим для трех режимов

$$R \approx \begin{cases} N^{3/5} n^{-1/10} (m/n)^{7/40} & \theta/\theta \\ N^{3/5} \tau^{1/5} [m^{1/2}/(n^{3/5}\tau^{1/5})]^{8/21} & \theta/+ \\ N^{3/5} \tau^{1/5} (m/n)^{6/25} & +/+ \end{cases} \qquad (10)$$

Таким образом, размер достаточно длинной гребнеобразной цепи в широком интервале температур (качества растворителя) оказывается пропорциональным $N^{3/5}$. С улучшением качества растворителя размер возрастает, однако набухание не зависит от N. Действительно, из формулы (10) для относительного набухания получается

$$\frac{R^2_{+/+}}{R^2_{\theta/\theta}} \approx \tau^{2/5} n^{1/5} \left(\frac{m}{n}\right)^{13/100} > \left(\frac{n}{m}\right)^{13/100}, \qquad (11)$$

последнее неравенство следует из выражения (5). Как и в случае звездообразных макромолекул [6], эффекты, связанные с набуханием цепи в

θ-растворителе, вызваны тройными взаимодействиями при высокой локальной концентрации звеньев в разветвленной цепи.

Заметим в заключение, что свободная энергия в уравнениях (1) и (2) представляет собой по существу свободную энергию гребнеобразной макромолекулы в конформации жесткой палки толщины D и длины L'. Гибкость на стыках суперблоков и ее ограничение за счет объемных эффектов здесь не учитывалась. Действительно, простые оценки показывают, что главный вклад в свободную энергию гребнеобразной цепи такой же, как и у жесткой палки, а изгибание цепи и объемные взаимодействия дают лишь малые поправки к этому члену.

Полезно провести сравнение результатов настоящей работы с экспериментальными данными. Особенно интересен для сравнения с экспериментом характер зависимости R от длины привеска n при заданных длинах остова K и развязок m, предсказанный теорией. Из уравнения (10) следует, что во всех режимах $R \sim n^{\delta}$, где $\delta \geqslant 1/3$.

Основные закономерности, найденные в данной работе, хорошо согласуются с результатами машинного эксперимента [16] по изучению изолированных гребнеобразных макромолекул в θ-растворителе. На рис. 4 представлена полученная в работе [16] зависимость коэффициента g_θ сжатия гребня сравнительно с линейной макромолекулой того же молекулярного веса $g_\theta = R^2(\text{греб})/R^2(\text{лин})$ от отношения $\rho = n/K$ для случая $K/m = 30$. В области малых ρ $g_\theta \sim \rho^{-0,38}$, при $\rho > 1$ зависимость g_θ от ρ исчезает. Это полностью согласуется с результатами данной работы. При $\rho \ll 1$ получаем из уравнения (10) для режима θ/θ $g_\theta \sim \rho^{-1/20}$. При $\rho \gg 1$ гребнеобразная цепь переходит в звезду, для которой g_θ не зависит от ρ, а определяется лишь полным числом ветвей [6, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
2. *Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
3. *Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.* Конформации макромолекул, связанных с поверхностями раздела. Пущино, 1983. 16 с.
4. *Daoud M., Joanny J. F.* // J. Phys. 1981. V. 42. № 10. D. 1359.
5. *Daoud M., Cotton J. P.* // J. Phys. 1982. V. 43. № 3. P. 531.
6. *Birshtein T. M., Zhulina E. B.* // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
7. *Birshtein T. M., Zhulina E. B., Borisov O. V.* // Polymer. 1986. V. 27.
8. *Magarik S. Ya., Pavlov G. M., Fomin G. A.* // Macromolecules. 1978. V. 11. № 2. P. 294.
9. *Хохлов А. Р.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1860.
10. *Жулина Е. Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 834. Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 794.
11. *Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.
12. *Daoud M., Jannink G.* // J. Phys. 1976. V. 37. № 7/8. P. 973.
13. *Бирштейн Т. М.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 2110.
14. *Birshtein T. M., Buldyrev S. V., Elyashevich A. M.* // Polymer. 1985. V. 27. № 11. P. 1814.
15. *Бирштейн Т. М., Борисов О. В., Жулина Е. Б., Караев А. К.* // IV Всесоюз. совещ. «Математические методы для исследования полимеров и биополимеров». Пущино, 1985. С. 4.
16. *McCrackin F. L., Mazur J.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1214.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 16.XII.1985

CONFORMATIONS OF COMB-LIKE MACROMOLECULES

Birshtein T. M., Borisov O. V., Zhulina Ye. B., Khokhlov A. R., Yurasova T. A.

Summary

The local conformational structure and dimensions of the long comb-like macromolecule in dilute solution have been studied by scaling method. In the wide range of the solvent quality the local structure of the chain is characterized by elongation of both the backbone and side chains as a result of repulsion of their units and the dimensions of the chain are proportional to $N^{3/5}$. The repulsion of units results in increase of rigidity of the chain to scale of the same order as the dimensions of the side chains. The theoretical dependences coicide with the simulation data for comb-like macromolecules in θ-solvent.