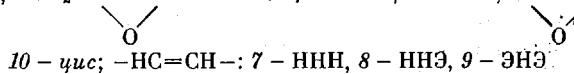


Зависимости величины индуцированного парамагнитного сдвига от весового соотношения $\text{Eu}(\text{fod})_3$: эпокси-транс-олигопентенамер. Отнесение сигналов $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{C}-$:



Ранее [8] при высокой глубине превращения двойных связей в эпокси-циклоолигобутадиене установлен блочный характер окисления. Можно предположить, что отсутствие подобного явления в эпоксиолигопентенамере обусловлено большей изолированностью в нем двойных связей.

ЛИТЕРАТУРА

- Соловьева М. Г., Буданов Н. А., Кошель Н. А., Шапиро Ю. Е., Туров Б. С. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химия непредельных соединений». Казань, 1986. С. 152.
- Ефимов В. А., Сумеркин А. Н., Туров Б. С., Вячеславова М. В. // Каучук и резина. 1983, № 5. С. 7.
- Рейхсфельд В. О., Еркова Л. Н., Рубан В. Л. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л. 1967. С. 80.
- Попова В. В., Соловьева М. Г., Кошель Н. А., Туров Б. С., Ефимов В. А. // Пром-сть СК, шин и РТИ. 1984, № 12. С. 10.
- Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. Анализ конденсационных полимеров. М., 1984. С. 96.
- Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Туров Б. С., Ефимов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983, Т. 25. № 5. С. 955.
- Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Туров Б. С., Швецов О. К. // Журн. аналит. химии. 1978, Т. 33. № 2. С. 393.
- Туров Б. С., Кошель Н. А., Шапиро Ю. Е., Мусабеков Ю. Ю., Быкова В. Н., Антонова Э. Л. // Высокомолек. соед. А. 1981, № 3. С. 216.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
27.V.1986

УДК 541.64:539.199

О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ БОЛЬШОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ С МАЛЫМ ЯДРОМ

Гросберг А. Ю., Панченко А. Н.

Известно, что возможны два различных типа переходов клубок — глобула в отдельной макромолекуле, находящейся в разбавленном растворе [1, 2]. В простейшем случае точка перехода лежит вблизи θ -точки, и сам переход обусловлен тем, что с понижением температуры притяжение начинает доминировать над отталкиванием при парных контактах звеньев. Эта ситуация подробно изучена теоретически [1—3] и экспериментально [4, 5], причем между теорией и экспериментом есть хорошее согласие [6].

Предмет настоящей работы – более экзотический и менее изученный случай, когда при парных контактах звеньев доминирует отталкивание (второй вириальный коэффициент взаимодействия мономеров B положителен), а глобулизация обусловлена доминированием притяжения при контактах высокой кратности. Такая ситуация может реализоваться в жесткоцепных полимерах [7], макромолекулах с мезогенными группами [8], гетерополимерах [9], полимерах с гидрофобными группами и т. д. По-видимому, этот режим наблюдался экспериментально в работе [10], где показано, что при коллапсе цепей, регистрируемом по данным светорассеяния, осмотический второй вириальный коэффициент разбавленного раствора остается положительным.

Структурная организация глобулы в рассматриваемом случае предполагает наличие двух фазовых областей – плотного ядра, из которого вытеснен почти весь растворитель, и флуктуирующих петлеобразных участков молекулы, находящихся в растворителе и образующих опушку глобулы [11, 12]. До сих пор при исследовании такой двухфазной глобулы предполагали [2, 12], что опушка идеальная, объемное взаимодействие звеньев в ней несущественно. Однако на самом деле может случиться, что вблизи перехода в клубок ядро глобулы, оставаясь плотным, столь слабо удерживает в себе участки цепи, что небольшого эффекта хорошего растворителя в опушке окажется достаточно для существенного изменения структуры глобулы как целого.

Задача настоящей работы состоит в исследовании условий существования глобулы с малым плотным ядром и опушкой, содержащей подавляющую долю всех звеньев.

При решении использовали обычную модель взаимодействующих бисинок [3]. Конденсированная фаза газа звеньев, составляющая ядро глобулы, предполагалась несжимаемой, с постоянной плотностью $1/v$. В опушечной фазе учитывали только парные взаимодействия звеньев. Задачу решали в приближении самосогласованного поля в первом порядке по предполагавшемуся малым параметру

$$\delta = B/v \ll 1, \quad (1)$$

где B – второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев. Заметим, что хотя обе величины v и B имеют размерность объема, однако их физический смысл оказывается различным для нашей задачи: если v – объем, который звено занимает в плотном окружении себе подобных, то B – эффективный объем звена в растворителе, поэтому неравенство (1) в принципе вполне осуществимо. Полимерную цепь считали длинной, так что

$$\alpha = Nv/a^3 \gg 1,$$

где N – число звеньев, a – длина звена.

В результате решения системы хорошо известных уравнений, описывающих глобулярное состояние макромолекулы [2, 3, 11, 12], построена диаграмма состояний в переменных $\delta - |\mu'|$ (рисунок), где μ' – химический потенциал звена в ядре глобулы. Величина δ характеризует отталкивание звеньев в опушке глобулы, μ' пропорционально энергии их притяжения в ядре.

Ясно, что доля мономерных звеньев в ядре будет определяться двумя факторами – отталкиванием между звеньями в опушечной фазе и притяжением между ними в конденсированной фазе. Очевидно, что при уменьшении энергии этого притяжения фактор отталкивания становится существенным и доля мономерных звеньев в ядре глобулы уменьшается.

При достаточно большой глубине потенциальной ямы в ядре, а именно при $|\mu'| \gg \alpha^{-\frac{1}{2}}$, доля звеньев в ядре глобулы N_a/N остается близкой к единице вплоть до превращения глобулы в клубок. Здесь имеет место случай

обычной большой глобулы. В этой области линия перехода имеет уравнение

$$\delta \sim \mu^* \alpha^{5/3}$$

Напомним, что этот результат получен в предположении $\delta \ll 1$, поэтому область применимости полученной формулы

$$\alpha^{-5/3} \ll |\mu^*| \ll \alpha^{-1/3}$$

Таким образом, в этом случае реализуется обычный фазовый переход первого рода без существенных предпереходных явлений в глобулярной

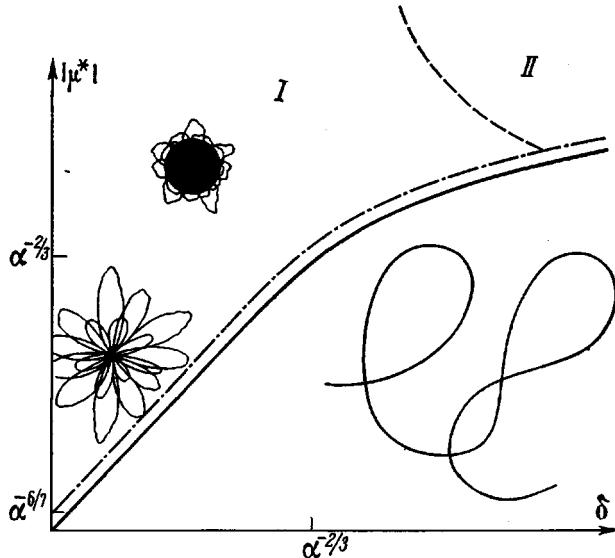


Диаграмма состояний полимерной глобулы в переменных $\delta - |\mu^*|$. Между сплошной и штрихпунктирной линией заключена область фазового перехода клубок - глобула. Пунктирная линия обозначает кроссовер между областью среднего поля I и скейлинговой областью II. В каждой из областей показаны характерные конформации макромолекулы

фазе. Этот режим соответствует качественному описанию, данному в работах [2, 11, 12]. Однако оказывается, что для обеспечения «развала» ядра глобулы до начала предпереходного разбухания необходимо заметное отталкивание мономерных звеньев в опушке: $\delta \gg \alpha^{-5/3}$.

В противоположном предельном случае $\delta \ll \alpha^{-5/3}$, $|\mu^*| \ll \alpha^{-1/3}$ доля частиц в ядре оказывается малой

$$N_a/N \sim |\mu^*|^5 \alpha^{1/2}$$

Здесь наблюдается новая ситуация, когда малое ядро удерживает на себе длинные флюкутирующие петли. В этой области линия перехода дается уравнением

$$\delta = \frac{1}{3} |\mu^*|$$

За счет большой плотности мономеров вблизи глобулярного ядра петли в опушке оказываются сильно вытянутыми нормально к поверхности, и глобула в этом смысле отчасти напоминает звездообразную макромолекулу [13].

Опушка глобулы в рассматриваемом нами случае представляет собой по существу полимерный раствор в хорошем растворителе. Поэтому остро стоит вопрос о применимости самосогласованного поля или необходимости

скейлингового подхода [13]. Анализ показывает, что приближение самосогласованного поля в данной задаче применимо при

$$\delta \ll e^{-\mu^*} (a^3/v)^2,$$

т. е. ниже пунктирной линии на диаграмме состояний. Из вида диаграммы ясно, что в скейлинговом режиме, т. е. выше пунктирной линии, доля частиц в ядре остается близкой к единице. Это ясно и качественно, поскольку этот режим осуществляется тогда, когда петли слабо перекрываются друг с другом, т. е. когда число их невелико.

Ввиду конечности размера цепи фазовый переход в ней имеет конечную ширину. Оценка показывает, что определено говорить о существовании глобулы можно только при условии

$$|\mu^*| \gg \alpha^{-\epsilon/2}.$$

Резюмируя, подчеркнем, что необычная глобула с малым ядром и большой опушкой существует в такой макромолекуле, параметры которой удовлетворяют системе неравенств

$$\begin{aligned} \alpha^{-\epsilon/2} &\ll |\mu^*| \ll \alpha^{-\eta_2} \\ \alpha^{-\epsilon/2} &\ll \delta \ll \alpha^{-\eta_2} \\ \alpha &\gg 1. \end{aligned}$$

Хотя реализовать такие параметры, вероятно, не просто, сама возможность существования столь необычной глобулы представляется нам интересной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. // Problems of Solid State Physics/Ed. by Prokhorov A. M., Prokhorov A. S. M. 1984. P. 330.
2. Lifshitz I. M., Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. // Rev. Modern Phys. 1978. V. 50. P. 683.
3. Лишиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. С. 353.
4. Sun S. T., Nishio I., Swislow G., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 12. P. 5971.
5. Stepanek P., Konak C., Sedlacek B. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1214.
6. Гросберг А. Ю., Кузнецов Д. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 706.
7. Khokhlov A. R., Semenov A. N. // J. Stat. Phys. 1985. V. 38. № 1/2. P. 161.
8. Гросберг А. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 100.
9. Кузнецов Д. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 1. С. 59.
10. Ануфриева Е. В., Громова Р. А., Краковяк М. Г., Кузнецова В. А., Луцк В. В., Некрасова Т. Н., Сорокин А. Я., Шевелева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1276.
11. Лишиц И. М. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1968. Т. 55. № 6(12). С. 2408.
12. Лишиц И. М., Гросберг А. Ю. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1973. Т. 65. № 6(12). С. 2399.
13. Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
28.V.1986