

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ НА МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
“НАНОСТРУКТУРЫ И ЯВЛЕНИЯ САМОСБОРКИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 541.64:539.199

ПЕРЕХОД КЛУБОК-ГЛОБУЛА: САМООРГАНИЗАЦИЯ  
ОДИНОЧНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 1996 г. Б. Чу\*, Ч. Ву\*\*

\* Department of Chemistry, State University of New York  
Stony Brook, L.I., NY 11794-3400 USA

\*\* Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong  
Shatin, N.T., Hong Kong

Поступила в редакцию 25.07.95 г.

Обсуждаются результаты экспериментов по рассеянию лазерного излучения на изолированных цепях гомополимера при переходе из клубкового состояния в глобулярное. Для ПС в циклогексане коллапс цепи можно наблюдать в кинетическом режиме при переходе через кривую сосуществования фаз из однофазной области диаграммы состояний в двухфазную при конечных концентрациях, в то время как для поли(*N*-изопропилакриламида) в воде этот переход можно проследить в равновесных условиях, что позволяет определить экспериментально не только гидродинамический радиус образовавшейся глобулы, но и ее радиус инерции. Отмечается, что в обоих системах образовавшаяся глобула содержит большое количество растворителя.

СЖАТИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО  
КЛУБКА В СИСТЕМЕ ПОЛИСТИРОЛ–  
ЦИКЛОГЕКСАН В ОДНОФАЗНОЙ  
ОБЛАСТИ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ

Самоорганизация одиночной полимерной цепи происходит в естественных условиях и является одним из важных биологических процессов. Примером здесь может служить образование пространственной структуры белков [1], в котором участвуют в основном специфические взаимодействия, вызывающие сжатие молекулы белка в компактную глобулу. Переход типа клубок–глобула для гомополимера в органическом неполярном растворителе, например в циклогексане, представляет собой наиболее простую задачу самоорганизации одиночной полимерной цепи. Эта задача была рассмотрена еще в 1960 г. в работах Штокмайера [2], где впервые предсказан переход полимерной цепи из клубкового состояния в довольно плотное непосредственно под действием притяжения между сегментами одиночного полимерного клубка. К сожалению, наблюдение перехода одиночной цепи гомополимера из состояния идеального клубка ( $\Theta$ -точка) [3] в сколлапсированное глобулярное состояние оказалось очень сложной проблемой. Это связано с тем, что переход клубок–глобула одиночной полимерной цепи в однофазной области диаграммы состояний во многом обусловлен видом кривой сосуществования фаз [4]. Для высокомолекулярного полимера, такого как ПС, в циклогексане кривая сосуществования фаз, построенная в координатах темпе-

ратура–объемная доля, обладает ярко выраженной асимметрией [5]. Другими словами, промежуток между неограниченным разбавлением и левой частью кривой сосуществования фаз очень узкий – намного более узкий, чем можно было бы предположить, исследуя только схематическую диаграмму состояний. Методом рассеяния лазерного излучения [6], который в настоящее время является наиболее чувствительным зондирующим методом определения размера полимерного клубка, были получены [4, 7] корреляционные функции интенсивности  $G^{(2)}(k, \tau)$  для фракционированных сверхвысокомолекулярных образцов ПС с очень узким ММР (рис. 1)

$$G^{(2)}(k, \tau) = A[1 + b(k)|g^{(1)}(k, \tau)|^2], \quad (1)$$

где  $k$  – волновой вектор рассеянного света, имеющий величину  $(4\pi/\lambda) \sin \theta/2$ , где  $\lambda (\equiv \lambda_0/n)$  – длина волны видимого света в рассеивающей среде,  $\theta$  – угол рассеяния,  $\lambda_0$  – длина волны в вакууме,  $n$  – показатель преломления рассеивающей среды;  $A$  и  $b(k)$  – соответственно базовая линия (или базис) и коэффициент когерентности (зависящий от  $k$ );  $g^{(1)}(k, \tau)$  – нормированная корреляционная функция первого порядка электрического поля с временем задержки  $\tau$ . На рис. 1 представлена зависимость ненормированной временной корреляционной функции интенсивности  $Y = G^{(2)}(k, \tau)/A - 1 = b(k)|g^{(1)}(k, \tau)|^2$  от  $\tau$ . При условии  $kR_g < 1$  и учете при аппроксимации слагаемых второго порядка дисперсия для фракционированных сверхвысокомолекулярных образцов ПС оказалась равной

<sup>1</sup> Доклад на конференции “Наноструктуры и явления самосборки в полимерных системах” (Санкт-Петербург–Москва, 18–26 мая 1995 г.).

рассеяния с призменной ячейкой [8]. Здесь  $R_g$  – радиус инерции,

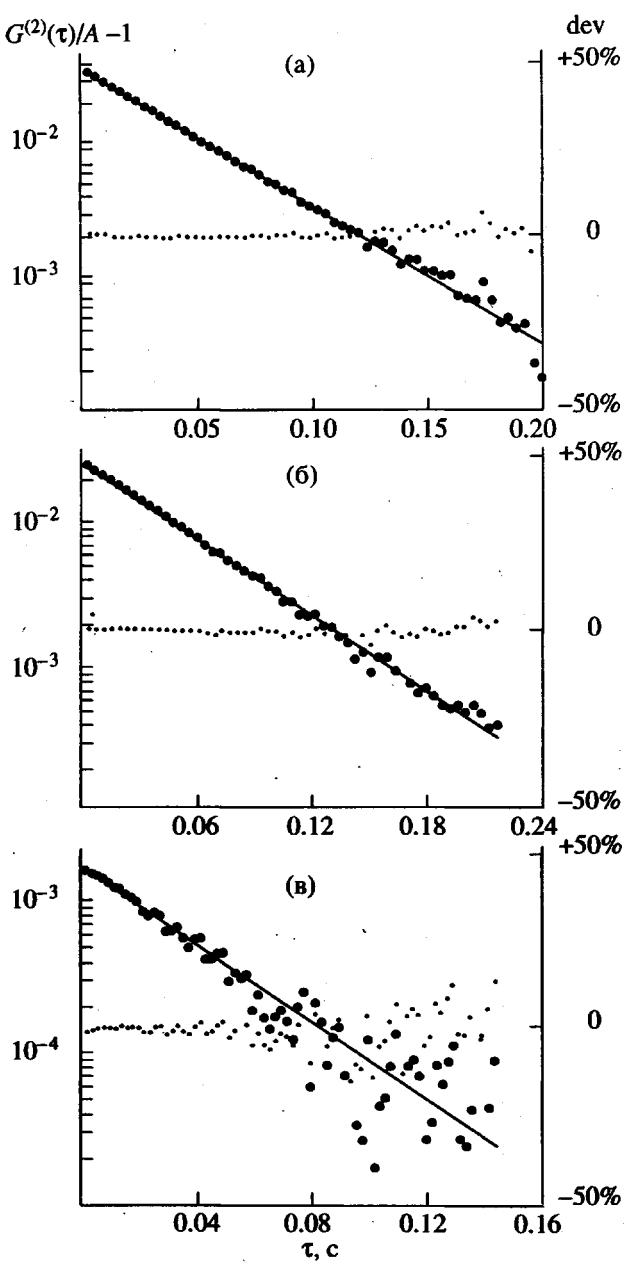
$$\mu_2 = \int G(\Gamma) (\Gamma - \bar{\Gamma})^2 d\Gamma,$$

$$\bar{\Gamma} = \int G(\Gamma) \Gamma d\Gamma$$

и  $G(\Gamma)$  – нормированное характеристическое распределение ширины линии. В нашем случае спектрометр светорассеяния был откалиброван так, что  $b \sim 0.9$ . Молекулы растворителя (циклогексана) намного меньше молекул сверхвысокомолекулярного ПС, в результате чего трансляционные движения молекул растворителя значительно более быстрые. Поэтому использование даже первого канала нашего коррелятора (с линейным инкрементом времени задержки) позволяло измерить только более медленные времена затухания более крупных молекул полимера. Таким образом, мы имеем

$$b^*(k) = b(k) \left( \frac{I_p(k)}{I_p(k) + I_s} \right)^2, \quad (2)$$

где  $I_p$  и  $I_s$  – интенсивности света, рассеянного соответственно молекулами полимера и растворителя. При  $b^* = 0.0017$  (рис. 1в) и  $b \sim 0.9$  имеем  $I_p(k)/I_s \sim 0.046$ . Это означает, что при концентрации 30 нг/мл интенсивность света, рассеянного полимером, составляет только  $\sim 5\%$  от интенсивности света, рассеянного чистым растворителем (циклогексаном). Таким образом, мы в сущности достигли предела обнаружения методом рассеяния лазерного излучения даже для образцов с  $M \sim 50 \times 10^6$ . Подобные образцы сверхвысокомолекулярного ПС были получены методом повторного фракционирования в циклогексане с использованием рассчитанной кривой существования фаз [5, 9]. Полимер (ПС) осаждался из разбавленного раствора в циклогексане путем медленного понижения температуры до пересечения с кривой существования фаз. Отделившаяся фаза ПС (с содержащимся в ней циклогексаном) разбавлялась циклогексаном, и описанная процедура повторялась вновь. Для образца ПС с  $M = 48.3 \times 10^6$  процесс фракционирования занимал много месяцев, и окончательный образец имел вес порядка нескольких десятых микрограмма. Подобный полимерный раствор нельзя профильтровать, не разрывая макромолекул. Таким образом, не удивительно, что для системы ПС-циклогексан применение метода рассеяния лазерного излучения дает результаты, лежащие на пределе возможностей современной экспериментальной техники. Если тем не менее для данной системы оказалось бы невозможным наблюдать последнюю стадию коллапса клубка, то было бы более целесообразным выбрать другую систему полимер-



**Рис. 1.** Временные корреляционные функции образцов ПС с узким ММР.  $Y = G^{(2)}(\tau)/A - 1 = b|g^{(1)}(\tau)|^2$ , где  $G^{(2)}(\tau)$  – ненормированная корреляционная функция интенсивности,  $b$  – пространственный коэффициент когерентности. а –  $M_w = 29.4 \times 10^6$  г/моль,  $c = 2 \times 10^{-7}$  г/мл,  $k^2 = 4.9 \times 10^8$  см $^{-2}$ , 308 К, сплошной линией обозначена зависимость  $Y = 0.0363\exp(-23.0t)$ , где  $t$  выражено в с; б –  $M_w = 37.9 \times 10^6$  г/моль,  $c = 1 \times 10^{-7}$  г/мл,  $k^2 = 4.9 \times 10^8$  см $^{-2}$ , 307.7 К, сплошной линией обозначена зависимость  $Y = 0.0266\exp(-20.4t)$ ; в –  $M_w = 48.3 \times 10^6$  г/моль,  $c = 3 \times 10^{-8}$  г/мл,  $k^2 = 7.2 \times 10^8$  см $^{-2}$ , 304.7 К, сплошной линией обозначена зависимость  $Y = 0.00170\exp(-29.8t)$ . Отклонение определяли по формуле  $\text{dev} = (\lg Y_{\text{изм}} - \lg Y_{\text{выч}})/\text{abs}(\lg Y_{\text{изм}})$  [7].

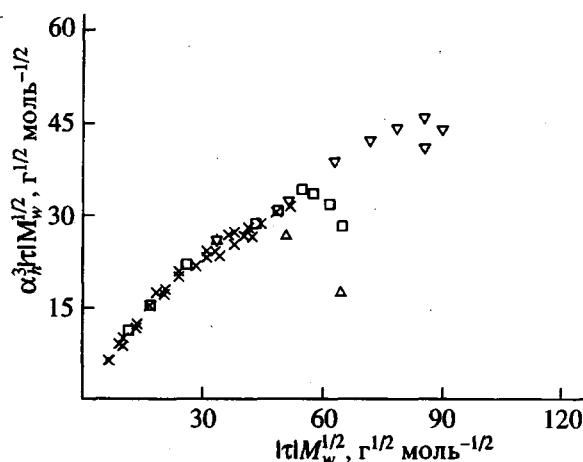


Рис. 2. Зависимость приведенного параметра набухания  $\alpha_h^3 |\tau| M_w^{1/2}$  для гидродинамического радиуса  $R_h$  от приведенной температуры при  $T < \Theta_u$

Символ	$M_w \times 10^7$ , г/моль	$c \times 10^7$ , г/мл	$R_h \times 10^{-5}$ , см (308 К)	$R_g \times 10^{-5}$ , см (308 К)
Треугольник	2.94	2	1.26	1.62
Квадрат	3.79	1	1.43	1.90
Перевернутый треугольник	4.83	0.3	1.62	—
Крест	Приведены данные работы [10]			

растворитель или приближаться к коллапсу клубка в кинетическом режиме.

На рис. 2 [9] изображена зависимость приведенного параметра набухания  $\alpha_h^3 |\tau| M_w^{1/2}$  для гидродинамического радиуса  $R_h$  от приведенной температуры  $|\tau| M_w^{1/2}$  при  $T < \Theta_u$ , где  $\alpha_h = R_h(T)/R_h(\Theta_u)$ ,  $\tau = |T - \Theta_u|/\Theta_u$ ,  $M_w$  – средневесовая ММ и  $\Theta_u$  – критическая температура. Используя индекс  $s$ , мы хотим подчеркнуть тот факт, что измерения проводились вблизи или ниже верхней критической температуры смешения. Отметим, что в данном случае  $\tau$  – это нормированная разность температур, а не время задержки. На рис. 2 величина  $\alpha_h^3 |\tau| M_w^{1/2}$  достигает постоянного значения  $43.2 \text{ г}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2}$  [7] при  $|\tau| M_w^{1/2} \sim 95 \text{ г}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2}$ . Сравнивая с постоянным значением  $\alpha_s^3 |\tau| M_w^{1/2} \sim 20.2 \text{ г}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2}$ , мы имеем  $\alpha_h^3 / \alpha_s^3 = 2.14$ , что хорошо согласуется со значением 2.08, полученным на основе теории блобов [11, 12]. Здесь  $\alpha_s = R_g(T)/R_g(\Theta)$ . Чтобы достичь постоянного значения  $\alpha_h^3 |\tau| M_w^{1/2} = 43 \text{ г}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2}$  для гомогенного однофазного раствора, было необходимо использовать раствор ПС с  $M = 48.3 \times 10^6$  г/моль при концентрации 30 нг/мл. Более того, чтобы убедиться, что эксперименты проводятся именно в однофазной области, статическую скорость счета фотонов для полимерного раствора измеряли в течение шести дней при угле рассеяния  $\Theta = 6.9^\circ$  и  $\Theta - T \sim 4 \text{ K}$  до того момента, когда полимерный клубок переходил в глобуллярное состояние. Постоянное значение избыточной интенсивности рассеянного излучения подтверждает, что изменения в размере клубка не были связаны с переходом из однофазной области в двухфазную.

Теперь необходимо уточнить, что именно мы называем переходом клубок–глобула. В области плато на рис. 2 достигнуто глобуллярное состояние, но относительное сжатие клубка при переходе в эту область из  $\Theta$ -состояния весьма умеренное. Недавние эксперименты [13, 14] показали, что глобуллярное состояние, описываемое плато на рис. 2, соответствует складчатой глобуле, которая образуется на первой стадии двустадийного кинетического процесса коллапса одиночной полимерной цепи. Сколлапсованной полимерной цепи, которую также называют компактной глобулой, соответствует намного меньшее значение  $\alpha_h$ , однако разность ( $\Theta - T$ ) при этом достаточно велика, так что концентрация полимерного раствора становится слишком низкой для измерений в однофазной области системы ПС–циклогексан методом рассеяния лазерного излучения. Поэтому для достижения компактного глобуллярного состояния мы можем действовать одним из четырех способов.

1. Использовать образцы ПС с еще большей ММ. Этот путь представляется нецелесообразным, так как уже используются фракционированные образцы ПС с  $M = 50 \times 10^6$  и узким ММР. При  $b \sim 0.90$  и  $\theta \sim 7^\circ$  наш рассеивающий спектрометр [8] уже находится вблизи пределов чувствительности. Поэтому мы предпочли действовать вторым и третьим способами.

2. Приближаться к переходу клубок–глобула в кинетическом режиме, пересекая кривую сосуществования фаз скачком температуры из однофазной области (где реализуется  $\Theta$ -состояние) в двухфазную, которой соответствует метастабильное (или нестабильное) состояние.

3. Выбрать другую систему полимер–растворитель.

4. Использовать более чувствительную методику, такую как, например, вынужденная лазерная флуоресценция, которую часто применяют для определения последовательности звеньев ДНК. При этом концентрация полимера может быть значительно более низкой, что позволяет избежать фазовое расслоение. Однако метод флуоресценции требует использования молекул флуоресцентного красителя, что может повлиять на природу коллапса. Более того, с помощью это-

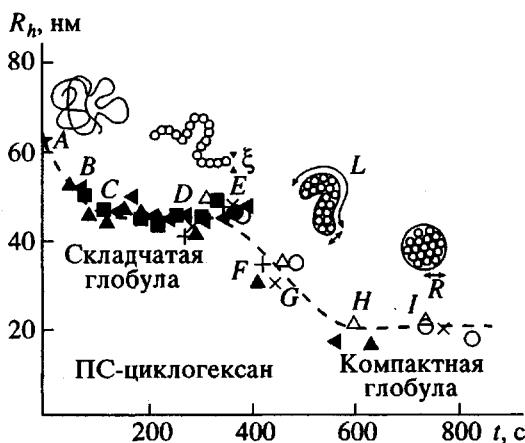


Рис. 3. Зависимость гидродинамического радиуса изолированной цепи ПС в циклогексане от времени. Образец был охлажден с 35 до 28°C. Концентрация  $8.70 \times 10^{-6}$  г/мл; угол рассеяния 33°. Темные точки обозначают данные, полученные для капиллярных ячеек; светлые кружки и треугольники обозначают данные, полученные для цилиндрических ячеек с внешним диаметром  $d = 10$  мм и толщиной стенки  $\delta = 1$  мм [14]; кресты и плюсы обозначают данные для ячеек с  $d = 10$  мм и  $\delta = 0.3$  мм. Штриховая линия служит для иллюстративных целей. Затемненная звезда (точка А) соответствует исходному образцу при температуре 35°C. Точки B, C, D, E, F, G, H, I были получены через 85, 125, 271, 372, 414, 477, 611 и 737 с после охлаждения образца с 35 до 28°C. Рисунок взят из работы [15] (рис. 1 [15]).

го метода нельзя определить непосредственно величины  $R_g$  и  $R_h$ , характеризующие размер молекулы полимера.

Далее мы обсудим результаты, полученные вторым и третьим способами.

#### ДВУСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС КОЛЛАПСА ОДНОЧНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ [14]

Теоретическое описание двустадийного процесса коллапса одиночной полимерной цепи было предложено в середине восьмидесятых годов [15, 16]. Теория предсказывала довольно быстрое образование складок на незаузленной полимерной цепи (складчатая глобула) и последующее заузливание [16] или перестройку термических блобов [15] складчатой глобулы в состояние сколлапсированной полимерной цепи (компактная глобула). Для наблюдения кинетики коллапса одиночной цепи было необходимо уменьшить массу полимерного раствора. Использование меньшей тепловой емкости (например тонкостенного капилляра с толщиной стен 0.01 мм и внутренним диаметром 5 мм) позволяет достичь теплового равновесия при скачке температуры с 35 до 28°C менее чем за ~100 с.

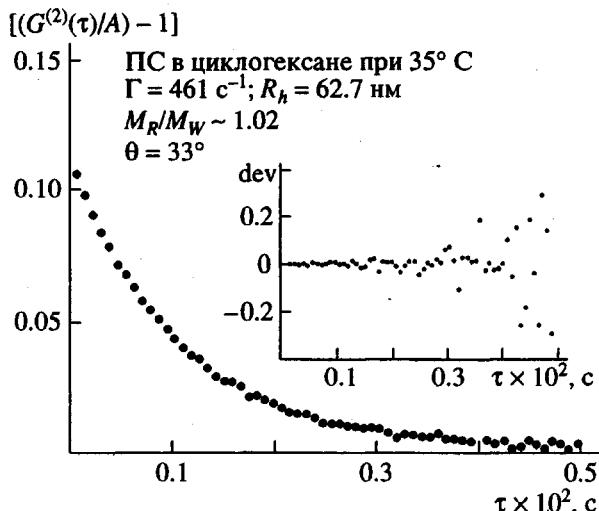


Рис. 4. Нормированная автокорреляционная функция интенсивности для раствора ПС в циклогексане с  $\bar{\Gamma} = 461$  с $^{-1}$  и дисперсией  $\mu^2/\bar{\Gamma}^2 = \approx 0.004$ , измеренная при  $\Theta$ -температуре 35°C, угле рассеяния 33°,  $R_h = 62.7$  нм и  $M_z/M_w = 1.02$ . На вставке показано отклонение, вычисленное с учетом при аппроксимации слагаемых второго порядка. Данные соответствуют точке А на рис. 3.

На рис. 3 [14] представлена временная зависимость гидродинамического радиуса одиночной полимерной цепи в циклогексане. На рис. 4–8 [14], соответствующих точкам А–І на рис. 3, подробно показана эволюция одиночной полимерной цепи в процессе коллапса при переходе через кривую сосуществования фаз и наличии фазового расслоения. Обсуждение этих рисунков приведено в работе [14].

При скачке температуры с 35 до 28°C временная зависимость гидродинамического радиуса молекул ПС с  $M = 8 \times 10^6$  в растворе в циклогексане с концентрацией  $8.70 \times 10^{-6}$  г/мл описывается двумя экспонентами вида  $e^{-\kappa t}$  с характерными временами затуханий соответственно около 357 и 323 с и  $R_h$ , гипотетически обращающимся в нуль при  $t \rightarrow \infty$  (рис. 9) [14]. Отмечено, что эффективная вязкость, испытываемая коллапсирующейся глобулой, может быть выше, чем вязкость чистого растворителя. Тем не менее нет уверенности, что мы наблюдали первоначальный процесс коллапса, который в соответствии с теоретическими предсказаниями должен быть довольно быстрым. Необходимо отметить, что для наблюдения коллапса методом светорассеяния важно использовать образцы ПС с высокой ММ ( $\sim 8 \times 10^6$ ) и уз-

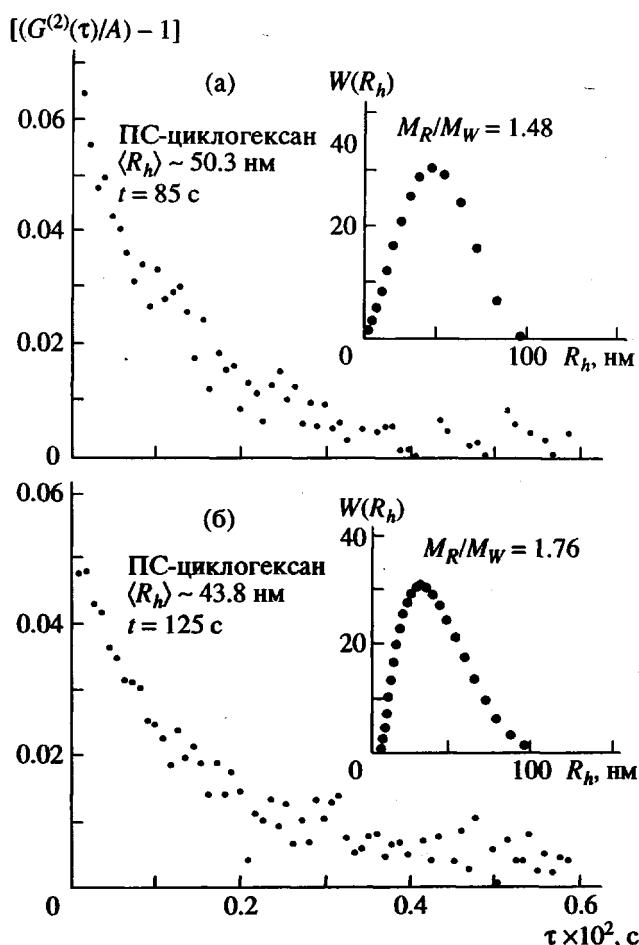


Рис. 5. Нормированная автокорреляционная функция интенсивности и распределение гидродинамических радиусов, полученное методом CONTIN-анализа, для глобул ПС в циклогексане через разные промежутки времени после охлаждения образца с 35 до 28°C: а – 85 с (точка В рис. 3); б – 125 с (точка С рис. 3).

ким ММР ( $M_z/M_w \sim 1.02$ ) при достаточно низких концентрациях (например 8.7 мкг/мл), чтобы для довольно большого скачка температуры (от 35 до 28°C) все еще иметь время, необходимое для измерения временной корреляционной функции интенсивности  $G^{(2)}(\tau)$  нашим спектрометром с достаточной точностью. Точность измерений должна быть достаточной для проведения преобразования Лапласа функции  $G^{(2)}(\tau)$  и определения гидродинамического радиуса одиночного полимерного клубка при переходе клубок–глобула при наличии фазового расслоения.

Из размеров складчатой и компактной глобул в предположении однородности внутриглобулярной плотности можно получить значения объемной доли ПС  $\phi_{\text{скл}}$  в складчатой глобуле и  $\phi_{\text{комп}}$  в компактной глобуле. При 28°C  $\phi_{\text{скл}} = 0.02$ , а  $\phi_{\text{комп}}$  принимала значения 0.24 и 0.4. При 28 и 29°C значение  $\phi_{\text{скл}}$  не изменялось, а  $\phi_{\text{комп}}(29^\circ\text{C}) = 0.6\phi_{\text{комп}}(28^\circ\text{C})$ . Эти

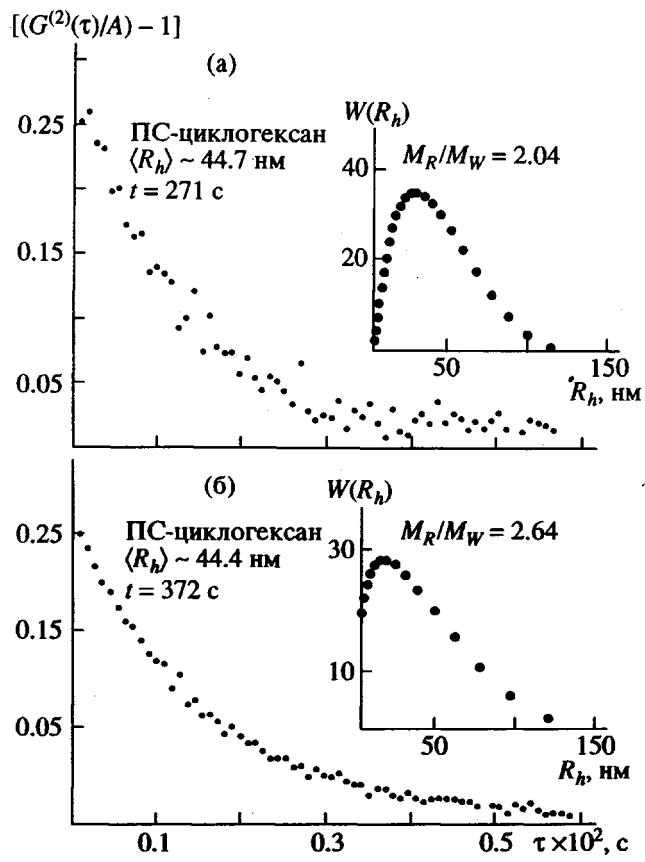


Рис. 6. Нормированная автокорреляционная функция интенсивности и распределение гидродинамических радиусов, полученное методом CONTIN-анализа, для глобул ПС в циклогексане через разные промежутки времени после охлаждения образца с 35 до 28°C: а – 271 с (точка D рис. 3); б – 372 с (точка Е рис. 3).

результаты означают, что одиночная цепь содержит большое количество растворителя даже в состоянии компактной глобулы, а объемная доля растворителя в компактной глобуле зависит от температуры. Гипотетически, чтобы вывести весь циклогексан из компактной глобулы ПС, нужно иметь очень низкую температуру.

#### ПЕРЕХОД КЛУБОК–ГЛОБУЛА ДЛЯ ПОЛИ(Н-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА) В ВОДЕ

Хотя исследование перехода клубок–глобула для водорастворимого полимера является более сложной задачей из-за наличия дополнительных взаимодействий, оно имеет более прямое отношение к вопросам коллапса клубка в биологических системах, таким как, например, образование пространственной структуры белка [1] или упа-

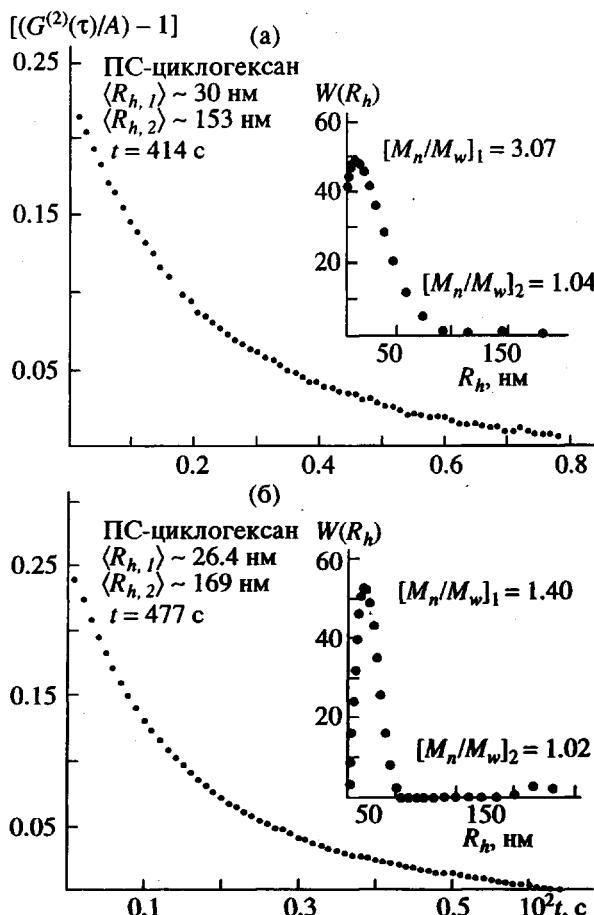


Рис. 7. Нормированная автокорреляционная функция интенсивности и распределение гидродинамических радиусов, полученное методом CONTIN-анализа, для глобул ПС в циклогексане через разные промежутки времени после охлаждения образца с 35 до 28°C: а – 414 с (точка F рис. 3); б – 477 с (точка G рис. 3).

ковка ДНК [17]. Первая попытка изучения перехода клубок–глобула для изолированных цепей поли(*N*-изопропилакриламида) (ПИПАА) в воде была предпринята в работе Куботы с соавторами [18]. Им удалось наблюдать только ограниченную область коллапса одиночной полимерной цепи, так как их образцы ПИПАА имели недостаточную ММ ( $\sim 5 \times 10^6$  г/моль) и довольно широкое ММР ( $M_w/M_n > 1.3$ ).

Известно, что при нижней критической температуре смешения  $\sim 31^\circ\text{C}$  гель ПИПАА претерпевает резкий фазовый переход со стократным изменением объема. При ММ  $M_w \sim 1.08 \times 10^7$  г/моль и  $M_w/M_n < 1.06$  коллапс одиночной цепи в однфазной области наблюдался при концентрации раствора ПИПАА в воде 5 мкг/мл. Авторы [18] отмечали, что использовавшийся образец ПИПАА имел ММ ниже, чем в случае системы ПС–циклогексан ( $M_w$  ПИПАА  $\sim 1 \times 10^7$  г/моль и

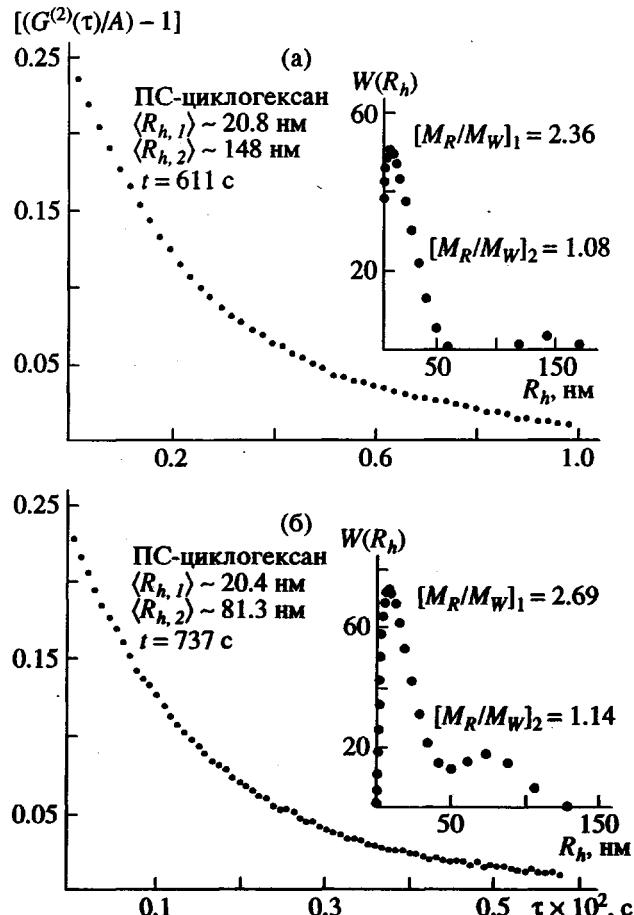
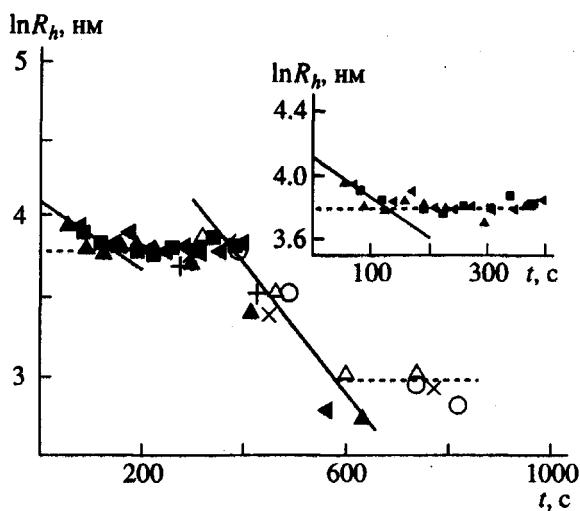


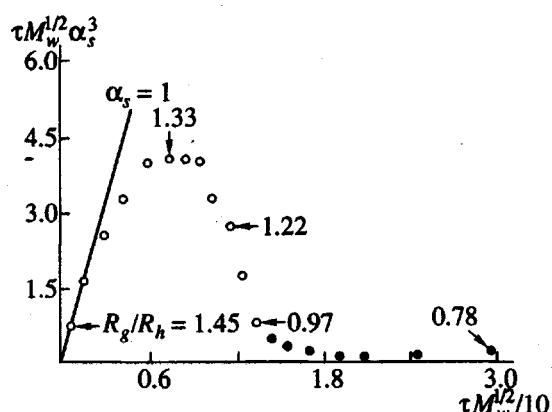
Рис. 8. Нормированная автокорреляционная функция интенсивности и распределение гидродинамических радиусов, полученное методом CONTIN-анализа, для глобул ПС в циклогексане через разные промежутки времени после охлаждения образца с 35 до 28°C: а – 611 с (точка H рис. 3); б – 737 с (точка I рис. 3).

$M_w$  ПС  $\sim 5 \times 10^7$  г/моль), а концентрация была выше (ср.  $c_{\text{ПИПАА}}/\text{H}_2\text{O} \sim 5$  мкг/мл и  $c_{\text{ПС}}/\text{C}_6\text{H}_{12} \sim 0.03$  мкг/мл).

На рис. 10 [19] изображена зависимость приведенного параметра набухания для радиуса инерции  $\alpha_s^3 |\tau| M_w^{1/2}$  от приведенной температуры  $|\tau| M_w^{1/2}$  при  $T > \Theta_L$ , где  $\Theta_L$  –  $\Theta$  – температура. Используя индекс  $L$ , мы хотим подчеркнуть, что эксперименты проводились в окрестности или выше нижней критической температуры смешения. Пустыми кружками обозначены данные для гомогенной однофазной области, а черными кружками обозначены результаты для одиночных цепей ПИПАА в тепловом равновесии с термостатом перед началом агрегации. Для определения вида конформации цепи можно использовать отношение  $R_g/R_h$ . Для линейного клубка в хорошем растворителе и для однородной сферы должно



**Рис. 9.** Зависимость гидродинамического радиуса изолированной цепи ПС в циклогексане от времени в полулогарифмическом масштабе. Раствор с концентрацией  $8.70 \times 10^{-6}$  г/мл был охлажден с 35 до 28°C. Угол рассеяния 33°. Темные точки обозначают данные, полученные для капилляров с очень тонкими стенками. Обозначения те же, что и на рис. 3. Сплошные линии получены линейной аппроксимацией. Для складчатой глобулы использовано уравнение  $\ln R_h$  (нм) =  $4.13 - 0.28 \times 10^{-2}t$  (с); для сколлапсированной глобулы —  $\ln R_h$  (нм) =  $4.83 - 0.31 \times 10^{-2}t$  (с). Точечные линии служат для иллюстративных целей.



**Рис. 10.** Зависимость приведенного параметра набухания для статического размера (радиуса инерции  $R_g$ )  $\alpha_s^3 M_w^{1/2} \tau$  от приведенной температуры  $M_w^{1/2} \tau$ . Здесь  $\alpha_s = R_g(T)/R_g(\Theta)$  и  $\tau = (T - \Theta)/\Theta$ , где  $\Theta$  — температура Флори ( $\Theta = 30.54^\circ\text{C}$ ). Светлыми кружками обозначены экспериментальные данные, полученные для термодинамически стабильных состояний ( $T \leq 31.82^\circ\text{C}$ ); темные кружки соответствуют данным, полученным сразу после достижения равновесия при температуре коллапса цепей ПИПАА до начала агрегации этих сколлапсированных цепей [19].

быть соответственно  $R_g/R_h = 1.5$  и  $0.77$ . Как видно из рис. 10, величина  $R_g/R_h$  изменяется от  $1.45$  до  $0.77$ , что, очевидно, означает переход из клубкового состояния в глобулярное. При максимальном значении  $\alpha_s^3 |\tau| M_w^{1/2}$  приведенный параметр набухания достигает постоянного значения при  $R_g/R_h = 1.33$ .

В случае компактной глобулы величина  $R_g/R_h$  может принимать значения порядка  $0.6$  или  $0.7$ . Это означает, что компактная глобула ПИПАА в воде содержит около  $80\%$  воды. Это тот же порядок величины, как и для компактной глобулы ПС в циклогексане при температуре на  $7^\circ$  ниже  $\Theta$ -температуры.

Авторы выражают благодарность Национальному Фонду науки США (Полимерная программа DMR 9301294) и Совету по исследовательским грантам Гонконга (CUHK 299/94P, 221600260) за финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chan H.S., Dill K.A. // Physics Today. 1993. V. 46. P. 24.
2. Stockmayer W.H. // Makromol. Chem. 1960. B. 35. S. 54.
3. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
4. Chu B., Xu R.-L., Wang Z.-L., Zuo J. // J. Appl. Cryst. 1988. V. 21. P. 707.
5. Nakata M., Dobashi T., Kuwahara N., Kaneko M., Chu B. // Phys. Rev. A. 1978. V. 18. P. 2683.
6. Chu B. Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice. Second Edition. Boston: Academic Press, 1991.
7. Chu B., Xu R., Zhuo J. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 273.
8. Chu B., Xu R.-L., Maeda T., Dhadwal H.S. // Rev. Sci. Instrum. 1988. V. 59. P. 716.
9. Sanchez I.C. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. P. 2871.
10. Park I.H., Wang Q.-W., Chu B. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1965, 2883.
11. Akcasu A.Z., Han C.C. // Macromolecules. 1979. V. 12. P. 276.
12. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
13. Yu J., Wang Z.-L., Chu B. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1618; Grosberg A.Yu., Kuznetsov D.V. // J. Phys. II. France. 1992. V. 2. P. 1327; Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. // Sov. Sci. Rev. A: Phys. 1987. V. 8. P. 147; Grosberg A.Yu., Kuznetsov D.V. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1970, 1980, 1991, 1996.
14. Chu B., Ying Q.-C., Grosberg A.Yu. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 180.
15. de Gennes P.-G. // J. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. L-639.3.
16. Grosberg A.Yu., Nechaev S.K., Shakhnovich E.I. // J. Phys. France 1988. V. 49. P. 2095.
17. Post C.B., Zimm B.H. // Biopolymers. 1982. V. 21. P. 2139.
18. Kubota K., Fujishige S., Ando I. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 5154.
19. Wu C., Zhou S.-Q. // Macromolecules. 1995 (in press).

**Coil-Globule Transition: Self-Assembly of a Single Polymer Chain****B. Chu and C. Wu***Department of Chemistry, State University of New York  
Stony Brook, L.I., NY 11794-3400 USA**Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong  
Shatin, N.T., Hong Kong*

**Abstract**—Laser light scattering experiments on the self-assembly of a single homopolymer chain from the coil state to the globular states is discussed. The collapse transition for polystyrene in cyclohexane can be achieved kinetically by crossing the coexistence curve from the one-phase region to the two-phase region at finite concentrations, while that for poly(N-isopropylacrylamide) in water can be achieved under equilibrium conditions which permit experimental determinations of not only the hydrodynamic radius of the collapsed globule but also its radius of gyration. It is noted that the collapsed globule of either system still contains large amounts of solvent.