

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2001, том 43, № 11, с. 2015–2019

УДК 541.64:539.2

АНАЛИЗ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОГО КЛУБКА¹

© 2001 г. В. К. Герасимов, А. Е. Чалых

Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 19.10.2000 г.
Принята в печать 18.06.2001 г.

Предложена методика обработки изображения индивидуальных макромолекул. Методика апробирована тремя способами: заданием функции радиального распределения различного типа и решением обратной задачи, моделированием равновесной конформации полимерного клубка и получение радиальной функции распределения звеньев, прямой обработкой электронно-микроскопических изображений статистических сополимеров бутадиена и стирола в матрице ПС.

Развитие методической и инструментальной базы аналитической электронной микроскопии позволяет получать изображения объектов, однозначно определяемых как одиночные макромолекулы, находящиеся в матрице второго полимера [1–4]. Это открывает принципиальную возможность проведения анализа изображения с целью получения количественной информации о внутренней структуре полимерного клубка или глобулы. В данном случае под внутренней структурой исследуемого микрообъекта понимается характер распределения звеньев цепи относительно центра масс макромолекулы или, что тоже самое, функция радиального распределения плотности звеньев [5].

Конформационный анализ макромолекул и его приложения используют несколько различных моделей распределения плотности по макромолекулярному клубку. Это модель “разорванных звеньев” [6–8], предполагающая равномерное распределение сегментов по объему; гауссово распределение сегментов относительно центра масс

макромолекулы [9–11]; для цепей с сильными объемными взаимодействиями – параболическое распределение сегментов [12]. Очевидно, что экспериментальное определение радиальной функции распределения плотности сегментов имеет принципиальное значение для проверки адекватности теоретических концепций применительно к тем или иным макромолекулярным объектам и получения термодинамической информации о смешении полимеров.

Известны попытки получения информации о внутренней структуре микрообъекта посредством обработки электронно-микроскопических фотографий. В работе [13] анализ базировался на двухслойной модели микрообъекта, причем плотность внутри слоя принималась постоянной. В случае значительной разницы между плотностью слоев (отношение плотности в слоях равно двум и более) удавалось получить хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными. В работе [4] применительно к полимерным объектам была развита многослойная модель, в которой также предполагалось, что внутри каждого достаточно тонкого слоя плотность звеньев полимера постоянна.

В настоящей работе описана одна из возможных методик определения функции радиального распределения плотности звеньев $\rho(x)$ индивиду-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33466).

E-mail: vladger@mail.ru (Герасимов Владимир Константинович).

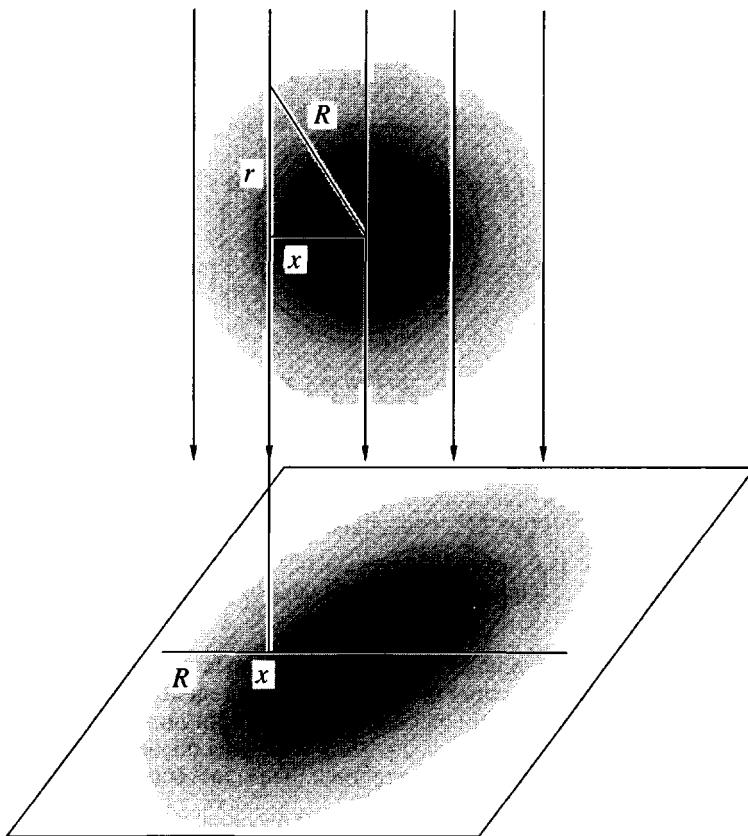


Рис. 1. Схема формирования электронно-микроскопического изображения сферически симметричного объекта на примере полимерного клубка со степенью полимеризации $n = 10^3$, полученного компьютерной симуляцией. Стрелки соответствуют параллельному пучку электронов; вверху показан полимерный клубок, а внизу – его плоское изображение на экране (фотопластине).

альной макромолекулы, находящейся в матрице второго полимера, изображение которой получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

Как известно, в трансмиссионной электронной микроскопии при амплитудном контрасте объект, обладающий сферической симметрией, при взаимодействии с параллельным пучком электронов формирует на экране (фотопластине) плоское изображение с характерным распределением электронной плотности или степени почернения. Из простых геометрических соображений следует (рис. 1), что степень почернения в каждой точке изображения определяется интегралом плотности звеньев полимера по пути, нормальному экрану (фотопластине).

С учетом сказанного выше “кривую почернения” $f(x)$ можно связать с радиальной функцией распределения плотности сегментов в общем виде, не определяя вид зависимости $\rho(x)$. Легко по-

казать, что искомая зависимость $f(x)$ выглядит следующим образом:

$$f(x) = 2\pi \int_0^{\sqrt{R^2 - x^2}} r\rho(r)dr, \quad (1)$$

где R – радиус полимерного объекта, r – текущее значение координаты, отсчитываемой от центра масс макромолекулы, $x = \sqrt{R^2 - r^2}$, $\rho(r)$ – радиальная функция распределения плотности звеньев полимерной молекулы.

Решение уравнения (1) относительно $\rho(r)$ имеет вид

$$\rho(r) = -\frac{\frac{df(x)}{dx}}{2\pi x} \quad (2)$$

Необходимо отметить, что получаемая таким образом функция определена в относительных единицах. Нормирующий коэффициент для пере-

хода к реальным значениям плотности определяется из уравнения

$$K = \frac{M}{4\pi \int x^2 \rho(x) dx} \quad (3)$$

С учетом нормировки выражение (2) в абсолютных значениях плотности выглядит как

$$\rho(x) = -\frac{M}{4\pi \int x^2 \rho(x) dx} \frac{\frac{\partial f(x)}{\partial x}}{2\pi x} \quad (4)$$

(M – молекулярная масса полимера).

В рамках предлагаемого подхода разработан алгоритм обработки экспериментальных данных. Он включает в себя несколько этапов.

1. Оцифровка изображения объекта с обязательным включением фона. Результат операции – двухмерный массив степеней почернения по координатам x и y .

2. Суммирование степени почернения по любой координате оцифрованной матрицы изображения (например, x). Результат операции – одномерный массив степеней почернения по координате x .

3. Вычитание фона и определение максимума кривой (центра масс) стандартными вычислительными способами. Результат операции – “очищенная” от фона кривая почернения $f(x)$ и положение центра масс.

4. Численное дифференцирование $f(x)$ и расчет $\rho(x)$ по уравнениям (2)–(4).

Предлагаемая методика обработки изображения индивидуальной макромолекулы, растворенной в матрице другого полимера, была апробирована тремя способами.

Во-первых, для сферически симметричного объекта одного и того же размера задавали радиальные функции распределения плотности различного вида: постоянная плотность в пределах объекта $\rho = 1$, линейно спадающая от центра к периферии объекта плотность $\rho = 1 - kx$ и изменяющаяся по экспоненте плотность $\rho = \exp\left(-\frac{x^2}{2 \times 10^2}\right)$. Первая задан-

ная функция отражает распределение плотности в глобуллярных образованиях, третья – распределение в макромолекулярных клубках [6, 8], а вторая занимает промежуточное положение. На основании этих данных строилась функция почернения и решалась обратная задача – определение радиальной функции распределения плотности.

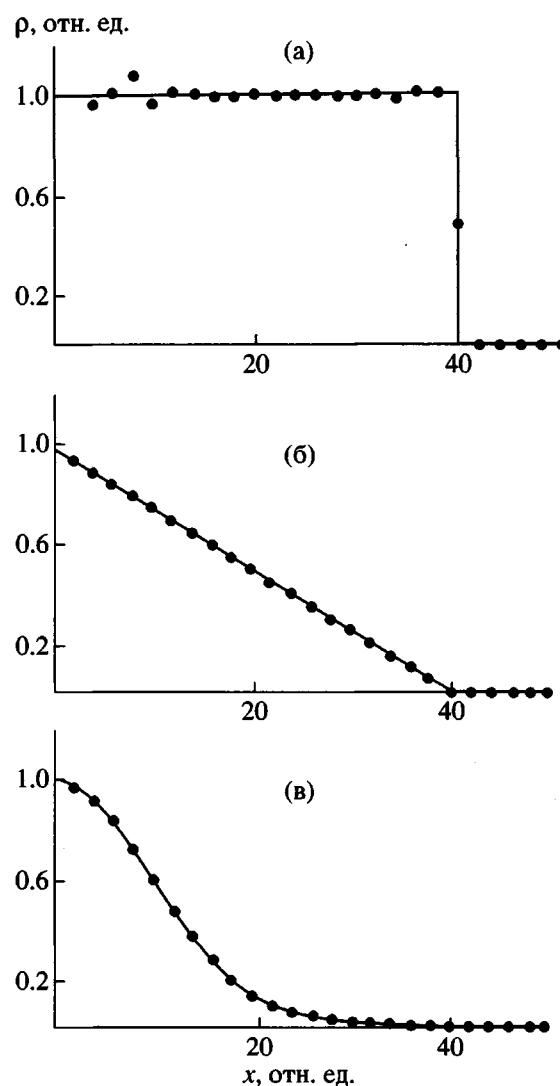


Рис. 2. Сравнение заданных (сплошные линии) и полученных обработкой по уравнению (2) (точки) распределений плотности для сферически симметричного объекта. $\rho = 1$ (а), $1 - kx$ (б) и

$$\exp\left(-\frac{x^2}{2 \times 10^2}\right) \text{ (в).}$$

Результаты расчетов представлены на рис. 2. Видно, что расчетные и заданные зависимости $\rho(x)$ находятся в хорошем согласии. Некоторый разброс в значениях $\rho(x)$, наблюдаемый для случая $\rho = 1$ в центре и достигающий $\pm 10\%$, связан с формой $\rho(x)$ и накоплением ошибок вычислений.

Второй способ основывался на анализе графического образа модельной макромолекулы. Для определения равновесного конформационного состояния усредненной макромолекулы со степенью полимеризации $n = 10^3$ использовали алгоритм, предложенный в работе [14]. После того, как мак-

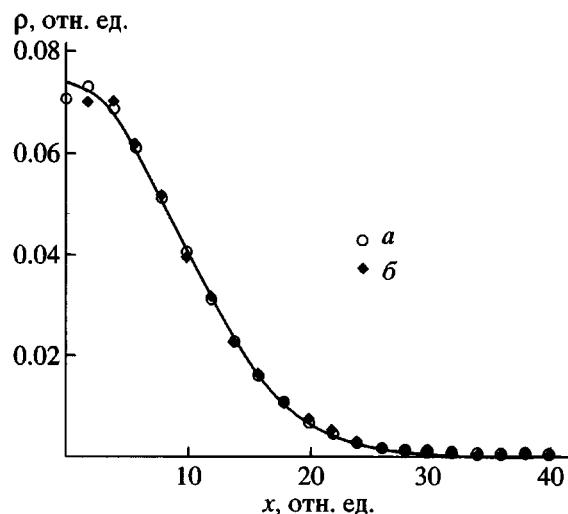


Рис. 3. Радиальная функция распределения плотности сегментов смоделированной макромолекулы: *a* – функция, полученная из анализа равновесных конформаций; *b* – функция, полученная обработкой сформированного изображения; кривая – описание функции *b* гауссовой кривой.

ромолекула выходила на равновесное состояние, совершив $2n$ “рептаций”, для нее определяли центр масс, радиальную функцию распределения плотности звеньев и формировали графический образ. Полученные характеристики усреднялись относительно центра масс по 10^4 реализаций. На рис. 1 показан сформированный таким образом усред-

ненный графический образ макромолекулы, аналогичный электронно-микроскопическому изображению.

Обработка полученного изображения в соответствии с описанной выше методикой также позволила определить радиальную функцию распределения и сравнить ее с независимо полученной. Эти данные представлены на рис. 3. Из рисунка видна хорошая воспроизводимость $\rho(x)$ во всем интервале, кроме начального. Причины накопления ошибки те же, что и описанные выше.

Данный метод обработки изображения был использован нами для анализа состояния одиночной макромолекулы статистических сополимеров бутадиена и стирола в матрице ПС. В качестве объектов исследования были использованы сополимеры СКС-65 ($M_n = 1.0 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.80$) и СКС-85 ($M_n = 1.0 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.64$), а также ПС ($M_n = 2.2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.01$). Указанные сополимеры получены фракционированием из промышленных образцов по стандартной методике [3]. Пленки смесей полимеров получали поливом на поверхность воды 0.5 мас. % растворов смесей в толуоле при нормальных условиях. Содержание сополимеров в матрице ПС соответствовало бесконечно разбавленному раствору СКС в ПС (менее 0.01 мас. %). Сформированные пленки подвергали термическому отжигу при 120°C. Предварительными исследованиями показано, что приготовленные таким образом смеси равновесны и находятся в од-

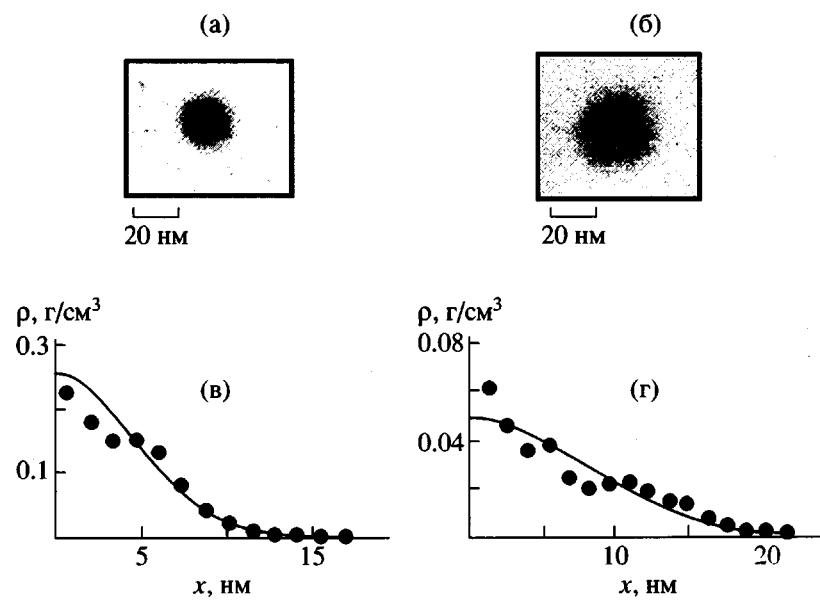


Рис. 4. Микрофотографии макромолекул СКС-65 (а) и СКС-85 (б) в матрице ПС и соответствующие им функции распределения плотности звеньев (в) и (г). Точки – экспериментально полученные значения; кривые – описание точек гауссовой зависимостью.

нофазной области фазового равновесия, но на различном удалении от бинодальной кривой [15]. Контрастирование макромолекул сополимеров проводили в парах OsO_4 по стандартной методике [1]. Специальными методическими работами было показано, что степень превращения двойных связей при взаимодействии с контрастирующим агентом близка к 100%. Съемку образцов проводили в просвечивающем электронном микроскопе EM-301 (Philips, Голландия). Выбранные режимы съемки обеспечивали пропорциональность между степенью почернения и числом контрастированных звеньев полимерной молекулы.

Типичные микрофотографии макромолекул СКС-65 и СКС-85 представлены на рис. 4. Оцифровывание изображения проводили с помощью оптического сканера "Epson GT-9000" с разрешением 150 пикселей на дюйм, получая таким образом количественные значения степени почернения в каждой точке объекта в соответствии с плотностью сканирования. Используемое разрешение не превышало разрешения электронного микроскопа (3 Å). После вычитания фона и определения максимума в полном соответствии с описанной выше процедурой обработки изображения рассчитывали профили распределения плотности звеньев по радиусу. Результаты расчетов приведены на рис. 4в, 4г. Для сравнения там же представлены гауссовые кривые, аппроксимирующие экспериментальные значения. Как видно, исследованные макромолекулы находятся в клубкообразной конформации, что соответствует их положению в области истинных растворов на диаграмме фазового состояния. Интересно отметить, что радиальная функция распределения плотности звеньев для СКС-65 демонстрирует большие значения вблизи центра масс ($\rho_{x=0} \approx 0.27 \text{ г}/\text{см}^3$) по сравнению с СКС-85 ($\rho_{x=0} \approx 0.05 \text{ г}/\text{см}^3$). Это связано, по нашему мнению, с разной удаленностью фигуративных точек исследованных систем от бинодалей.

Таким образом, предлагаемая методика позволяет идентифицировать размеры и конформации

онное состояние индивидуальной полимерной молекулы. Кроме того, появляется возможность прямого наблюдения флуктуаций размера и плотности при переходе от одной молекулы к другой для одной и той же системы. Одновременно выявляется нетривиальная задача, требующая своего осмысления: как соотносится информация, полученная для одиночной макромолекулы, с информацией, характеризующей ансамбли макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aharoni S.M. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 677.
2. Бусыгин В.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1989.
3. Алексеенко Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1995.
4. Бондарев И.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 1999.
5. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
6. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
7. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
8. Дашевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987.
9. Debye P., Bueche F. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 7. P. 1337.
10. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971.
11. Боднева В.Л., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1360.
12. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 12. P. 3123.
13. Пащенко С.Э., Куценогий К.П., Лазарева Л.С., Бакланов А.М., Пащенко А.Э. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 4. С. 790.
14. Wall F.T., Mandel F. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 12. P. 4592.
15. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.

An Analysis of the Internal Structure of Polymeric Coils

V. K. Gerasimov and A. E. Chalykh

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

Abstract—A procedure for processing images of separate macromolecules was suggested. The procedure was tested by three methods, namely, by setting radial distribution functions of various types and solving the inverse problem, by modeling the equilibrium conformation of a polymeric coil and determining the radial distribution function for chain units, and by directly processing electron-microscopic images of statistical butadiene-styrene copolymers in a polystyrene matrix.