

УДК 541(183.2+64)

СИНТЕЗ ДВУХБУКВЕННОГО АВ-СОПОЛИМЕРА В БЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ С РЕГУЛЯРНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ¹

© 2005 г. А. В. Березкин*, М. А. Соловьев*, П. Г. Халатур*, А. Р. Хохлов**

*Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 05.05.2004 г.
Принята в печать 23.11.2004 г.

Сополимеризация вблизи поверхности с гексагональной укладкой адсорбционных центров, избирательно сорбирующих один из сомономеров и образуемые им мономерные звенья, исследована методом Монте-Карло. Изучено влияние скорости полимеризации, энергии адсорбции, соотношения концентраций мономеров и шага решетки адсорбционных центров на конформацию и первичные последовательности сополимеров. Показано, что статистическая полимеризация конкурирует с конформационно-зависимым дизайном последовательностей. Найдены условия преобладания последнего. Обнаружено, что в этих условиях образуются регулярные сополимеры, период колебаний состава которых пропорционален шагу решетки адсорбционных центров.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что двухбуквенные сополимеры способны образовывать сложные конформационные структуры, форма которых определяется последовательностью звеньев в макромолекулах. Использование этих сополимеров при создании полимерных материалов с управляемой на молекулярном масштабе микроструктурой требует разработки эффективных методов синтеза макромолекул с заданными первичными последовательностями. Статистическая сополимеризация не позволяет контролировать порядок, в котором мономерные звенья входят в состав цепи. Обычно для этого пользуются сложными многостадийными синтетическими методами.

Альтернативным одностадийным методом синтеза сополимеров с контролируемой статистической первичных последовательностей является конформационно-зависимый дизайн. Суть его в создании условий сополимеризации или химичес-

кой модификации, в которых последовательность разнотипных мономерных звеньев в макромолекуле оказывается взаимосвязана с конформацией последней.

В настоящее время известны два способа конформационно-зависимого дизайна: полимераналогичное превращение (химическая модификация) части звеньев гомополимерных макромолекул и проводимая в особых условиях сополимеризация мономеров с различающимися свойствами.

При конформационно-зависимом дизайне методом полимераналогичного превращения, впервые предложенном в работах [1–3], в реакционной системе создаются условия, заставляющие исходную гомополимерную цепь принять некоторую “затравочную” конформацию, например глобулярную или адсорбированную, как на рис. 1. При этом часть полимерных звеньев оказывается экранированной от раствора, в то время как остальные звенья химически модифицируются вводимым в систему реагентом. Конформационно-зависимый дизайн последовательностей возможен, если затравочная конформация неизменна в процессе синтеза, а скорость химической модификации контролируется диффузией модифици-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32185а и 05-03-32157а).

E-mail: berezkin.anatoly@rambler.ru (Березкин Анатолий Викторович).

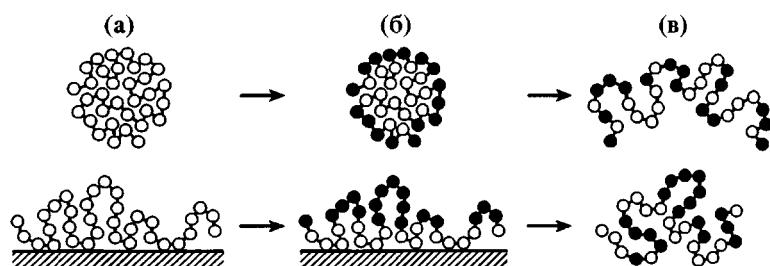


Рис. 1. Конформационно-зависимый дизайн последовательностей путем химической модификации части звеньев гомополимерных глобул и адсорбированных цепей: а – исходные конформации, формируемые гомополимерными цепями; б – химическая модификация; в – результирующие последовательности. Темные кружки – модифицированные звенья.

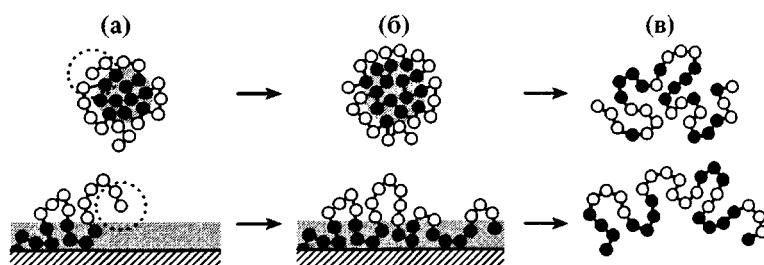


Рис. 2. Конформационно-зависимый дизайн последовательностей путем сополимеризации в случаях, когда один из мономеров избирательно адсорбируется звеньями цепи или поверхностью, вблизи которой идет полимеризация: а – распределения мономеров и равновесные конформации в момент полимеризации; б – в – результирующие последовательности в реакционной системе и вне ее. Серым цветом показаны области, насыщенные адсорбируемым мономером. Пунктиром вокруг активного звена схематически очерчен объем зондирования.

рующего реагента [4]. Тогда получаемая последовательность звеньев отличается от случайной и придает полимеру особые конформационные свойства. В частности, полученные таким способом сополимеры, оказавшись в условиях, подобных условиям модификации, должны проявлять склонность к предпочтительному образованию конформаций, близких к “затравочной”.

Теоретические исследования сополимеров, возникающих в результате химической модификации гомополимерных глобул и адсорбированных цепей, выполнены в работах [1–12]. В работах [4, 6] показано, что последовательности этих сополимеров отличаются дальними корреляциями, несвойственными статистическим сополимерам, и подчиняются статистике Леви. Экспериментальный синтез сополимеров, глобулы которых, подобно глобулярным белкам, имеют гидрофобное ядро и полярную оболочку [13–16], подтвердил их теоретически предсказанную склонность к образованию “белковоподобных” конформаций, придающих макромолекулам луч-

шую агрегативную устойчивость по сравнению со статистическими сополимерами того же состава.

Конформационно-зависимый дизайн последовательностей путем сополимеризации по своим принципам и результатам заметно отличается от полимераналогичного конформационно-зависимого превращения. Во-первых, этот тип сополимеризации реализуется лишь в реакционных системах с пространственно неоднородным распределением концентраций мономеров. Источниками неоднородностей могут служить межфазные поверхности, низко- или высокомолекулярные добавки, наночастицы, сами макрорадикалы, избирательно сорбирующие один из сомономеров (рис. 2). Пространственный масштаб концентрационных неоднородностей должен быть сопоставим с размерами макрорадикала.

Во-вторых, сомономеры, входя в состав цепи, должны сохранять свои свойства, заставляя макрорадикал “встраиваться” в концентрационные поля мономеров. Благодаря этому первичная последовательность и равновесная конформация

макрорадикала оказываются взаимосвязаны и определяют дальнейший порядок присоединения мономеров через их концентрации в объеме зондирования – части реакционной фазы, обследуемой активным центром в процессе диффузии (рис. 2).

Наконец, сополимеризация должна быть достаточно медленной для сохранения равновесных концентрационных полей мономеров, а также для достижения целью равновесной конформации между актами роста. Если охарактеризовать скорость полимеризации временем реакции τ_R , скорость установления равновесных концентраций мономеров временем диффузии τ_D , а скорость релаксации цепи временем релаксации τ_{Rel} , режим конформационно-зависимого дизайна возникает при условии

$$\max\{\tau_D, \tau_{Rel}\} < \tau_R \quad (1)$$

Экспериментально конформационно- зависимая сополимеризация впервые осуществлена в работах [17–20]. Полимеризация проводится в растворе полярных Р и гидрофобных Н мономеров, причем между Н-мономерами в условиях синтеза действует эффективное гидрофобное притяжение. Полимеризуясь, мономеры передают свои свойства мономерным звеньям. Вследствие притяжения между Н-звеньями макрорадикал коллапсирует в белковоподобную глобулу, имеющую гидрофобное ядро и полярную оболочку. Гидрофобное ядро избирательно поглощает из раствора Н-мономеры (рис. 2). Вероятность присоединения каждого из мономеров определяется его концентрацией в относительно небольшом объеме зондирования. Можно создать условия, в которых активный центр в гидрофобном ядре присоединяет преимущественно Н-мономеры, а на поверхности глобулы – Р-мономеры. В результате двуслойная глобула растет, сохраняя свою структуру.

Конформация и статистика первичных последовательностей, получаемых конформационно- зависимой сополимеризацией в растворе и у адсорбирующей поверхности, теоретически изучена соответственно в работах [21, 22] и [23–25]. Исследования показывают, что длина макрорадикала существенно влияет на размеры концентрационных неоднородностей, величину и положение зондируемого объема, а также на саму возможность конформационно-зависимого дизайна. В результате вероятности присоединения мономеров ме-

няются с ростом степени полимеризации, что позволяет синтезировать градиентные сополимеры.

Поскольку перепад концентраций мономеров в реакционных системах, показанных на рис. 2, охватывает весь макрорадикал, градиентность также распространяется на всю последовательность. Чтобы ограничить и регулировать размеры градиентных областей в последовательностях, по-видимому, необходимо ограничить размеры концентрационных неоднородностей в реакционной системе. Проще всего добиться этого, проводя сополимеризацию вблизи поверхности, покрытой адсорбционными центрами, каждый из которых является небольшим самостоятельным источником концентрационных возмущений, находящимся на некотором расстоянии от других таких же центров. При этом наиболее интересны поверхности с регулярной укладкой адсорбционных центров, дающие возможность более тонкого управления первичной структурой сополимеров, получаемых путем конформационно-зависимого дизайна.

В настоящее время известно значительное число методов создания таких поверхностей [26–36]. Среди доступных “узоров” наиболее распространенным и легко формируемым является гексагональный [29, 31–34, 36]. В работе [31] продемонстрирована возможность упорядоченного размещения реакционных центров на таких химически неоднородных поверхностях. Поэтому в данной работе рассматривается растворная сополимеризация вблизи поверхности с регулярной гексагональной укладкой адсорбционных центров, к одному из которых химически пришита растущая полимерная цепь.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Полимеризация представляет собой последовательность актов роста цепи, разделенных временными отрезками, продолжительность которых t_R – случайная величина, подчиняющаяся соотношению

$$t_R \propto \frac{\ln(1/\eta)}{w},$$

где η – случайное число, равномерно распределенное на единичном интервале, w – скорость химической реакции.

В режиме конформационно-зависимого дизайна частота присоединения мономеров достаточно

мала, чтобы не мешать установлению равновесных распределений концентраций мономеров и равновесной конформации макрорадикала. При этом концентрационные условия в объеме зондирования перестают зависеть от абсолютных значений t_R и их колебаний. Это позволяет моделировать конформационно-зависимую сополимеризацию в соответствии с методикой [21–23, 25] как последовательность актов наращивания цепи на одно звено, разделенных одинаковыми по продолжительности этапами релаксации системы. Далее продолжительность этапов релаксации рассматривается в качестве характерного времени реакции τ_R .

Модельная система включает поверхность с регулярно расположенными на ней адсорбционными центрами (рис. 3), к одному из которых прикреплена растущая свободносочлененная цепь с жесткими связями постоянной длины σ , построенная из звеньев типа А, адсорбирующихся на центрах, и неадсорбирующихся звеньев В.

Релаксация цепи осуществляется методом Монте-Карло в течение τ_R макрошагов. При этом конформационные перестройки выполняются методом Баумгартнера [37], а отбор микросостояний – методом существенной выборки (по схеме Метрополиса) [38].

Поверхность и звенья цепи имеют исключенный объем, описываемый отталкивателной частью потенциала Леннарда–Джонса:

$$\left. \begin{aligned} u_0(r) &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] \quad \text{при } r \leq 2^{1/6}\sigma \\ u_0(r) &= 0 \quad \text{при } r > 2^{1/6}\sigma \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

где ϵ – энергетический параметр, σ – эффективный диаметр звена, r – расстояние между частицами или между частицей и поверхностью. В дополнение к потенциальному (2) между адсорбируемыми звеньями и адсорбционными центрами действует притяжение, учитываемое потенциалом

$$\left. \begin{aligned} u_{ads}(r_{min}) &= -\epsilon_{ads} \frac{\sigma}{r_{min}} \left[1 - \left(\frac{r_{min}}{r_c} \right)^2 \right]^2 \\ \text{при } r_{min} &\leq r_c \\ u_{ads}(r_{min}) &= 0 \quad \text{при } r_{min} > 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

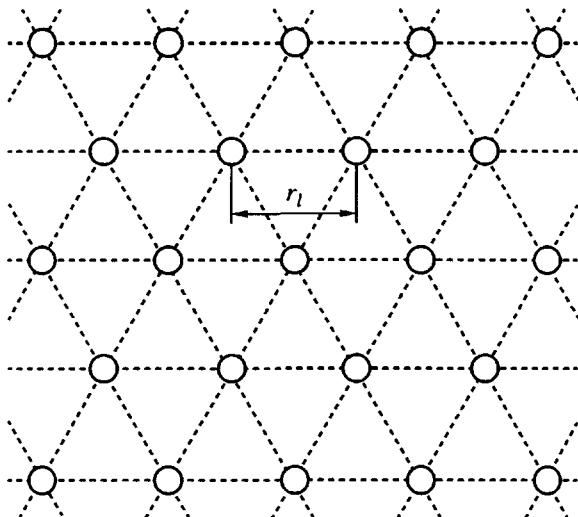


Рис. 3. Схема размещения адсорбционных центров на поверхности (вид сверху); r_l – шаг решетки.

Здесь ϵ_{ads} – адсорбционный энергетический параметр; r_c – радиус действия потенциала; r_{min} – расстояние между звеном А и ближайшим адсорбционным центром. Между собой адсорбируемые звенья не притягиваются, т.е. рассматривается однослойная адсорбция.

Чтобы на этапе добавления нового звена определить его тип, должны быть известны вероятности присоединения каждого из мономеров. Эти вероятности зависят от химической активности мономеров и их средних по объему зондирования концентраций – $\langle c_A \rangle$ и $\langle c_B \rangle$. Последние находят усреднением мгновенных концентраций мономеров (c_A и c_B) вблизи концевого активного звена по времени, прошедшему с момента последнего присоединения мономера. Если пространственное распределение мгновенных концентраций а priori труднопредсказуемо, то при расчете $\langle c_A \rangle$ и $\langle c_B \rangle$ мономеры учитывают явно – точечными источниками потенциала, подобно другим частицам. В настоящей работе для ускорения вычислений применяется неявный учет мономеров, суть которого состоит в следующем.

Если пренебречь взаимодействием мономеров между собой и с полимером, вероятность обнаружить мономер в данной точке пространства будет пропорциональна Больцмановскому фактору от потенциальной энергии его взаимодействия с поверхностью в этой точке. Считая, что адсорбируемые (А) и неадсорбируемые (В) мономеры взаи-

модействуют с поверхностью с теми же потенциалами, что и соответствующие мономерные звенья, для их локальных среднечисленных плотностей запишем выражения

$$\begin{aligned}\rho_A &= \rho_A^0 \exp(-[u_0(z) + u_{ads}(r_{min})]/k_B T) \\ \rho_B &= \rho_B^0 \exp(-u_0(z)/k_B T),\end{aligned}\quad (4)$$

где ρ_A^0 , ρ_B^0 – среднечисленная плотность мономеров А и В в объеме раствора, z – расстояние между мономером и поверхностью (ось Oz направлена по нормали к поверхности), $u_0(z)$ – потенциальная энергия стерического отталкивания между мономером и поверхностью (2), $u_{ads}(r_{min})$ – потенциальная энергия адсорбционного притяжения (3), k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура.

Выбрав в качестве нормировочной величины среднечисленную плотность мономера В в объеме раствора, получим из соотношений (4) безразмерные концентрации

$$\begin{aligned}c_B &= \rho_B/\rho_B^0 = \exp(-u_0(z)/k_B T) \\ c_A &= \rho_A/\rho_B^0 = c_A^0 c_B \exp(-u_{ads}(r_{min})/k_B T) \\ c_A^0 &= \rho_A^0/\rho_B^0\end{aligned}$$

(c_A^0 – соотношение концентраций мономеров А и В в растворе).

Для простоты будем считать, что химическая природа макрорадикала и тип мономеров не влияют на скорость полимеризации. Тогда вероятности присоединения мономеров зависят только от их средних концентраций в зондируемом объеме:

$$\begin{aligned}v_A &= \frac{\langle c_A \rangle}{\langle c_A \rangle + \langle c_B \rangle}, \quad v_B = \frac{\langle c_B \rangle}{\langle c_A \rangle + \langle c_B \rangle}, \\ v_A + v_B &= 1\end{aligned}\quad (5)$$

Из вероятностей (5) тип нового звена определяется генератором случайных чисел, равномерно распределенных в интервале [0; 1]. Звено достраивается в случайному направлении, после чего следует очередной этап релаксации. По достижении максимальной степени полимеризации N рассчитываются средние характеристики системы.

Во всех расчетах $\epsilon/k_B T = 1$, $r_c = 2.8\sigma$, $N = 512$. Шаг решетки адсорбционных центров r_l/r_c варьировали от 2.5 до 5. Поскольку каждое звено модельной цепи представляет собой остаток мономера, т.е. фрагмент макромолекулы, в действительности включающий до нескольких десятков атомов, звено способно формировать с адсорбционным центром несколько контактов одновременно. Возникающая суммарная энергия адсорбционного взаимодействия может быть весьма велика. Поэтому энергия адсорбции ϵ_{ads} менялась в широких пределах – от 0 до $20 k_B T$. Время реакции $\tau_R = 100$ –10000 монтецарловских макрошагов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия возникновения конформационно-зависимого дизайна

Неявный учет мономеров предопределяет стационарное и равновесное пространственное распределение их концентраций. Следовательно, для моделирования режима конформационно-зависимого дизайна остается, во-первых, найти время реакции, за которое устанавливается равновесная конформация макрорадикала; во-вторых, создать условия, при которых равновесная конформация будет адсорбированной, т.е. объем зондирования окажется в области неоднородного распределения мономеров. Поэтому поиск времени реакции, удовлетворяющего условию (1), выполнялся при высокой энергии адсорбции $\epsilon_{ads} = 10 k_B T$. Шаг решетки адсорбционных центров r_l во всех случаях составлял $3r_c$ (8.4σ).

Найдены нормализованные функции распределения плотности мономерных звеньев в нормальном ($w_\perp(z)$) и тангенциальном ($w_\parallel(r_{XOY})$) к адсорбирующей поверхности направлениях, рассчитанные так, что

$$\int_0^\infty w_\perp(z) dz = 1, \quad \int_0^\infty w_\parallel(r_{XOY}) dr_{XOY} = 1$$

$$\mathbf{r} = \{x, y, z\}, \quad \mathbf{r}_{XOY} = \{x, y\}, \quad r_{XOY} = |\mathbf{r}_{XOY}|,$$

где z – координата, нормальная к поверхности; \mathbf{r} – радиус-вектор звена с координатами $\{x, y, z\}$ (центр координат в точке пришивки цепи); \mathbf{r}_{XOY} , r_{XOY} – проекция радиус-вектора на адсорбирующую поверхность, совпадающую с плоскостью XOY , и длина этой проекции.

Из рис. 4 видно, что с увеличением времени реакции цепь адсорбируется – сужается нормальное распределение звеньев. Одновременно тангенциальное распределение звеньев (рис. 5) приобретает все более тонкую структуру, приближаясь к радиальному распределению адсорбционных центров на адсорбирующей поверхности: период колебаний плотности звеньев совпадает с шагом решетки адсорбционных центров. Эти изменения в распределении звеньев, наблюдаемые при варьировании τ_R , объясняются тем, что при полимеризации, опережающей релаксацию (когда τ_R мало), макрорадикал имеет конформацию, близкую к конформации статистического клубка. В условиях медленной полимеризации, где ожидается конформационно-зависимый синтез, напротив, макромолекула между актами роста успевает релаксировать и адсорбируется.

Зависимость состава сополимера от времени реакции (рис. 6) позволяет оценить степень близости полимеризации к условиям конформационно-зависимого дизайна, поскольку указывает на существование двух асимптотических режимов полимеризации. В пределе $\tau_R \rightarrow 0$ доля звеньев А в сополимере ϕ_A^0 стремится к доле мономеров А в объеме раствора ($\phi_A^0 = 0.5$):

$$\phi_A^0 = \frac{c_A^0}{c_A^0 + 1} \quad (6)$$

Такое наблюдение в совокупности с выводом о слабой адсорбции цепи позволяет заключить, что при малых временах реакции активный центр макрорадикала находится преимущественно в объеме раствора, где сополимеризация протекает только статистически.

В другом асимптотическом пределе $\tau_R \gg \tau_{Rel}$ равновесная конформация макрорадикала достигается за время реакции. Поэтому дальнейшее увеличение времени реакции слабо влияет на размеры объема зондирования и средние концентрации мономеров в нем. В результате состав сополимера выходит на плато (рис. 6), соответствующее режиму конформационно- зависимого дизайна. Наблюдаемый рост содержания адсорбируемых звеньев в сополимере вызван тем, что пропорционально времени реакции повышается степень адсорбции цепи, и объем зондирования сдвигает-

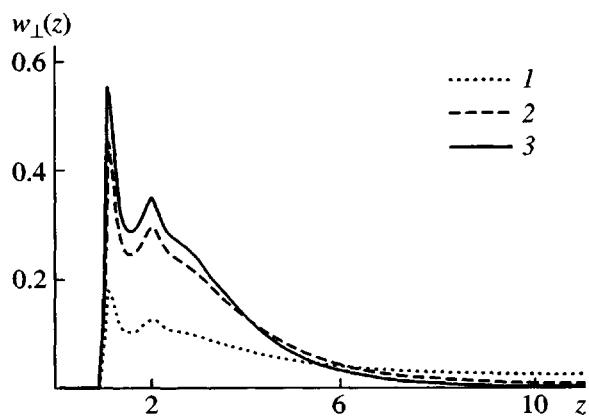


Рис. 4. Распределение плотности полимерных звеньев по нормали к поверхности при $\tau_R = 100$ (1), 1000 (2) и 10000 (3).

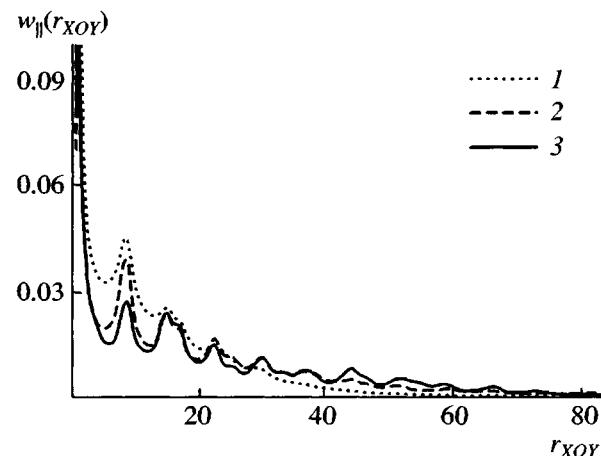


Рис. 5. Тангенциальное распределение плотности полимерных звеньев при $\tau_R = 100$ (1), 1000 (2) и 10000 (3).

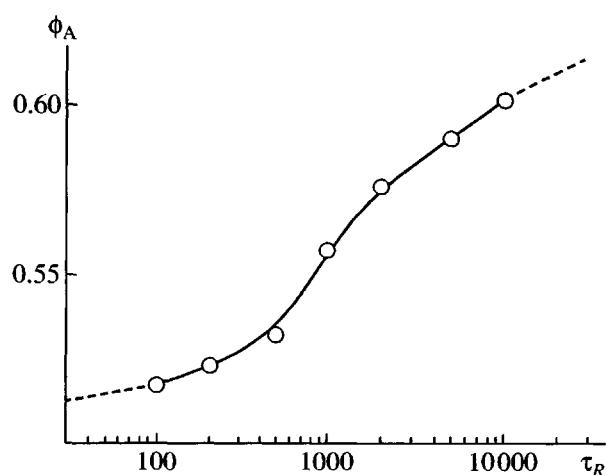


Рис. 6. Зависимость доли адсорбируемых звеньев в сополимере от времени реакции.

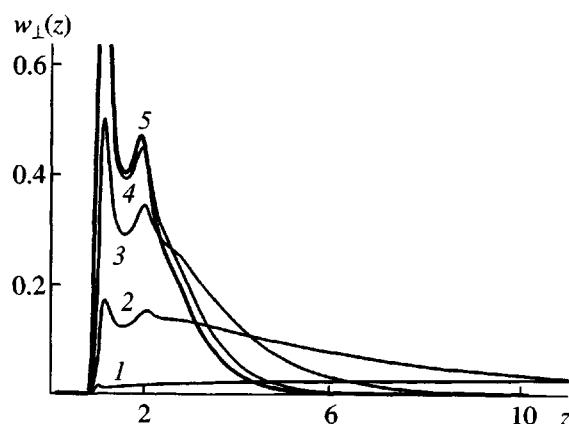


Рис. 7. Распределение плотности полимерных звеньев по нормали к поверхности при разных значениях энергетического параметра адсорбционного потенциала (3). $\epsilon_{ads} = 6$ (1), 8 (2), 10 (3), 15 (4) и $20k_BT$ (5).

ся ближе к поверхности, где преобладают адсорбируемые мономеры.

Таким образом, конформационно-зависимый дизайн конкурирует со статистической сополимеризацией. Оба процесса равновероятны в точке перегиба кривой на рис. 6 – при $\tau_R \approx 1000$ монте-карловских шагов. При времени реакции $\tau_R \geq 5000$ шагов доминирует конформационно-зависимый дизайн. Поэтому дальнейшие расчеты выполняли при $\tau_R = 5000$ шагов.

Как отмечалось выше, в условиях конформационно- зависимого дизайна равновесная конформация макрорадикала должна быть адсорбированной. Для обнаружения режима, удовлетворяющего этому требованию, энергетический параметр адсорбционного потенциала (3) варьировали в пределах $0-20k_BT$. Распределение звеньев по нормали к поверхности (рис. 7) указывает на заметную адсорбцию лишь при $\epsilon_{ads} > 6k_BT$. Это значительно выше энергии, необходимой для адсорбции цепей на сплошной поверхности, где потеря адсорбированными звеньями трансляционной энтропии меньше, чем на поверхности с редко расположенными центрами. Повышение энергии адсорбционного взаимодействия компенсирует эти энтропийные потери.

Варьирование ϵ_{ads} позволило на основании изменения состава сополимера (рис. 8) выделить асимптотические режимы статистической сополимеризации (при $\epsilon_{ads} \leq 6k_BT$) и конформационно- зависимого дизайна (при $\epsilon_{ads} \geq 15k_BT$). Пороговое

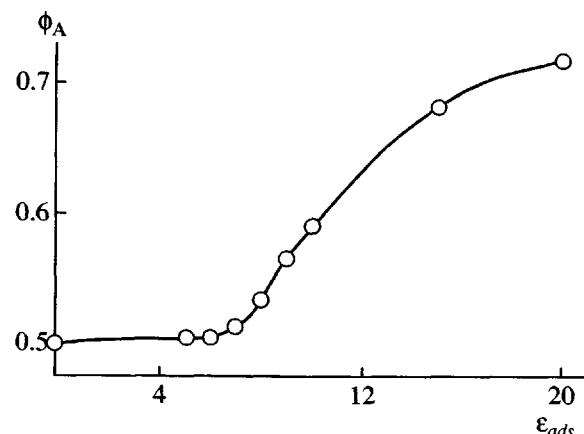


Рис. 8. Зависимость доли адсорбируемых звеньев в сополимере от ϵ_{ads} , измеряемой в единицах k_BT .

значение энергетического параметра, при котором статистическая и конформационно-зависимая сополимеризация равновероятны, составляет $8k_BT$.

Отметим, что в реальном эксперименте, где размеры адсорбирующих областей могут значительно превышать размеры мономерных звеньев, потеря звеньями трансляционной энтропии при адсорбции будет не столь велика. Это, по-видимому, позволит осуществлять конформационно- зависимый дизайн при меньших энергиях адсорбции.

Свойства первичных последовательностей

Эти свойства рассматривали для сополимеров, синтезированных в режиме конформационно- зависимого дизайна (при $\tau_R = 5000$, $\epsilon_{ads} = 20k_BT$, $r_l = 3r_c$) и в условиях, близких к нему. Найдена кривая состава сополимера (рис. 9), представляющая собой зависимость содержания адсорбируемых звеньев в сополимере ϕ_A от доли адсорбируемых мономеров в растворе ϕ_A^0 , связанной с безразмерной концентрацией адсорбируемого мономера c_A^0 соотношением (6). Из рис. 9 видно, что адсорбируемые мономеры входят в состав сополимера предпочтительнее вследствие протекания полимеризации вблизи поверхности, где их концентрация повышена.

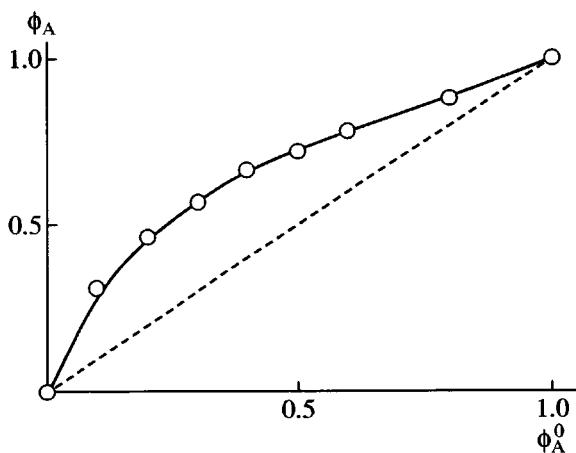


Рис. 9. Зависимость доли адсорбируемых звеньев в сополимере от доли адсорбируемых мономеров в мономерной смеси. Штриховой линией показан состав статистического сополимера.

Для анализа корреляций в первичных последовательностях сополимеров использовали двухточечные химические корреляторы [39]. Химический коррелятор $\theta_{\alpha\beta}(i)$ – это вероятность встретить среди всех возможных пар звеньев в первичной последовательности, разделенных расстоянием в i звеньев, пару звеньев типа α и β :

$$\theta_{AA}(i) = \frac{n_{AA}(i)}{n_{AA}(i) + n_{AB}(i) + n_{BB}(i)}$$

$$\theta_{AB}(i) = \frac{n_{AB}(i)}{n_{AA}(i) + n_{AB}(i) + n_{BB}(i)}$$

$$\theta_{BB}(i) = \frac{n_{BB}(i)}{n_{AA}(i) + n_{AB}(i) + n_{BB}(i)}$$

$$\theta_{AA}(i) + \theta_{AB}(i) + \theta_{BB}(i) = 1,$$

где $n_{AA}(i)$, $n_{BB}(i)$, $n_{AB}(i)$ – число пар звеньев A, звеньев B и пар различающихся звеньев, разделенных i звеньями вдоль по цепи.

Результаты расчета химических корреляторов (рис. 10) указывают на образование в режиме конформационно-зависимого дизайна регулярных сополимеров, отличающихся периодическими колебаниями состава. Период колебаний $L \approx 19$. Можно предположить, что механизм формирования регулярного сополимера следующий.

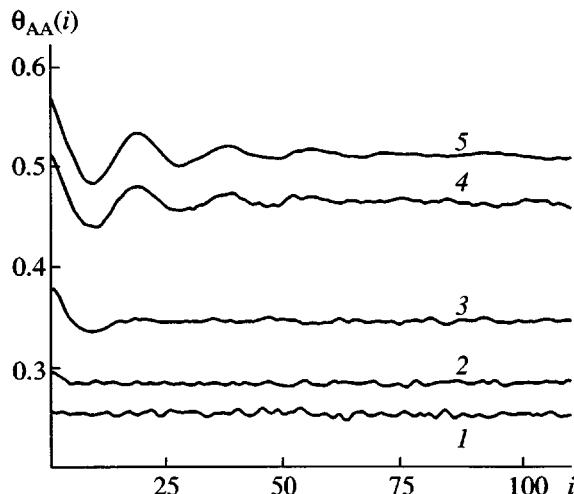


Рис. 10. Химические корреляторы для пар адсорбируемых звеньев при разных значениях энергетического параметра адсорбционного потенциала (3). $\epsilon_{ads} = 6$ (1), 8 (2), 10 (3), 15 (4) и $20k_B T$ (5).

Рост цепи начинается вблизи адсорбционного центра, где повышенена концентрация адсорбируемых мономеров. Эти мономеры присоединяются преимущественно, причем образуемые ими адсорбируемые звенья постепенно заполняют координационную сферу адсорбционного центра. В результате вероятность адсорбции новых звеньев A цепи постепенно снижается, пока экранированный адсорбционный центр не потеряет способность притягивать концевое звено макрорадикала. Затем зондируемый активным центром объем удаляется от поверхности в раствор, где сополимеризация протекает статистически. Статистический фрагмент растет, пока не “дотянется” до ближайшего свободного адсорбционного центра. После этого вновь начинается образование адсорбированного фрагмента.

Таким образом, первичная последовательность состоит из повторяющихся блоков (рис. 11), каждый из которых образован адсорбированным и статистическим фрагментами и представляет собой короткую градиентную последовательность. Длина адсорбированных фрагментов последовательности практически одинакова и пропорциональна координационному числу адсорбционного центра. Длина статистического фрагмента зависит от его конформации между адсорбционными центрами. Она может меняться в широких пределах, однако регулярный сополимер возникает лишь в том случае, если статистический “мостик” вытянут и длина его варь-

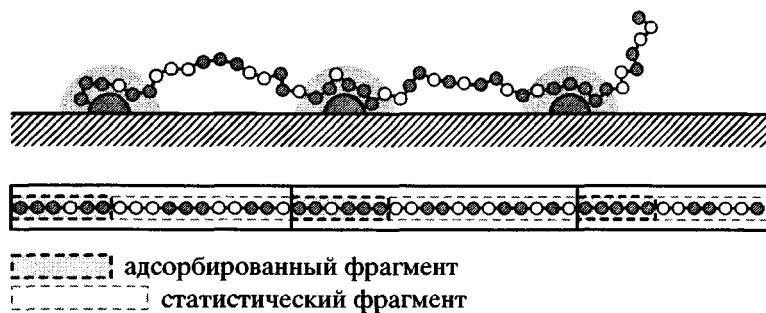


Рис. 11. Схема формирования первичных последовательностей вблизи поверхности с регулярным распределением адсорбционных центров. Серым цветом показаны области повышенного содержания адсорбируемых мономеров.

ируется слабо. Рисунок 10 указывает на то, что для образования регулярного сополимера, статистические фрагменты которого в процессе роста цепи натягиваются между адсорбционными центрами, необходима энергия адсорбции $\varepsilon_{ads} \geq 15k_B T$.

Исследовано распределение блоков из звеньев одного типа в сополимерах, синтезированных в режиме конформационно-зависимого дизайна (рис. 12). Во всех случаях распределение блоков В, входящих главным образом в статистические фрагменты цепей, экспоненциально и является статистическим. Средняя длина этих блоков $\langle l_B \rangle \approx 2$, как и в статистическом сополимере с составом, соответствующим составу мономерной смеси вда-

ли от адсорбирующей поверхности. Начальный участок распределения блоков А по длине, отвечающий коротким блокам, входящим в статистические фрагменты, также близок к экспоненциальному. Однако распределение в целом значительно шире экспоненциального. Оно бимодально и характеризуется высоким содержанием блоков длиной около 9–10 звеньев, соответствующих адсорбированным фрагментам.

Варьирование шага решетки адсорбционных центров

Варьирование шага решетки позволяет управлять периодом колебаний состава сополимера.

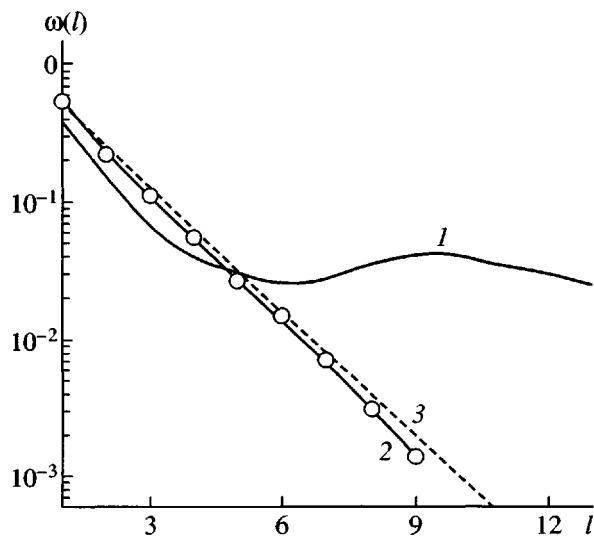


Рис. 12. Распределение блоков по длинам в сополимере, образующемся в режиме конформационно- зависимого дизайна ($\tau_R = 5000$, $\varepsilon_{ads} = 20k_B T$): 1 – блоки А, 2 – блоки В. Прямая 3 – распределение блоков в статистическом сополимере.

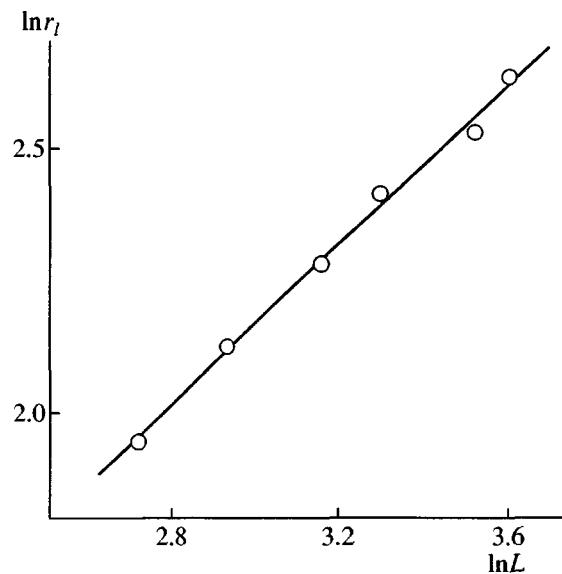


Рис. 13. Зависимость расстояния между концами повторяющихся фрагментов от числа входящих в них звеньев. Сплошная линия – степенная аппроксимация $r_l = 0.91L^{0.75}$.

Шаг решетки менялся в пределах $r_l = 2.5-5.0r_c$. Для первичных последовательностей сополимеров, синтезированных на разных решетках, из химических корреляторов найдено число звеньев, входящих в повторяющиеся фрагменты L . На рис. 13 представлена зависимость расстояния между концами повторяющегося фрагмента r_l от числа составляющих его звеньев. Как и следовало ожидать, это скейлинговая зависимость. Для полностью выпрямленной цепи она имела бы степенной показатель $\alpha = 1.0$, для статистического клубка с исключенным объемом $\alpha = 0.6$. По результатам расчетов $\alpha = 0.75$. Это подтверждает предположение о сильной натянутости повторяющихся фрагментов между адсорбционными центрами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы условия протекания конформационно-зависимой сополимеризации: неоднородное пространственное распределение сомономеров в системе, обусловленное различиями в характере их межмолекулярных взаимодействий; сохранение этих различий между мономерными звеньями, образованными из соответствующих мономеров в ходе полимеризации; установление в системе концентрационного и конформационного равновесия за время между актами роста цепи.

На основании этих условий предложена модель сополимеризации вблизи поверхности с гексагональной укладкой адсорбционных центров, избирательно сорбирующими один из сомономеров и образуемые им мономерные звенья. В модели присутствие мономеров учитывается неявно, а релаксация макрорадикала осуществляется методом Монте-Карло. Изучено влияние скорости полимеризации, энергии адсорбции, соотношения концентраций мономеров и шага решетки адсорбционных центров на конформацию и первичные последовательности сополимеров. Показано, что конформационно-зависимый дизайн конкурирует со статистической полимеризацией и начинает преобладать с уменьшением скорости полимеризации и с ростом энергии адсорбции. При этом образуются регулярные сополимеры, в которых протяженные статистические фрагменты чередуются с фрагментами, состоящими преимущественно из адсорбируемых звеньев. Длина статистических фрагментов пропорциональна шагу решетки адсорбционных центров, что позволяет

управлять статистикой первичных последовательностей.

Таким образом, конформационно-зависимой сополимеризацией вблизи поверхностей с регулярным распределением адсорбционных центров можно получать сополимеры с тонко регулируемой структурой первичных последовательностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // Phys. A. 1998. V. 249. P. 253.
- Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 17. P. 3456.
- Zheligovskaya E.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. № 3. P. 3071.
- Kuchanov S.I., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 10. P. 4672.
- Chertovich A.V., Ivanov V.A., Lazutin A.A., Khokhlov A.R. // Macromol. Symp. 2000. V. 160. P. 41.
- Govorun E.N., Ivanov V.A., Khokhlov A.R., Khalatur P.G., Borovinsky A.L., Grosberg A.Yu. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 4. 040903(4).
- Chertovich A.V., Ivanov V.A., Zavin B.G., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 7. P. 751.
- Kriksin Yu.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 2. P. 213.
- Van der Oever J.M.P., Leemakers F.A.M., Fleer G.J., Ivanov V.A., Shusharina N.P., Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. № 4. 041708(13).
- Khokhlov A.R., Khalatur P.G., Ivanov V.A., Chertovich A.V. // Structure and Dynamics of Confined Polymers / Ed. by Kasianowicz J.J., Kellermayer M., Deamer D.W. Bikal: Kluwer Acad. Publ., 2002.
- Жеренкова Л.В., Талицких С.К., Халатур П.Г., Хоклов А.Р. // Докл. РАН. 2002. Т. 382. № 3. С. 358.
- Khalatur P.G., Novikov V.V., Khokhlov A.R. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. № 5. 051901(10).
- Zavin B.G., Ronova I.A., Larin S.G., Chertovich A.V., Khokhlov A.R. // World Polymer Congress IUPAC MACRO, Warsaw, Poland, 2000. P. 44.
- Virtanen J., Baron C., Tenhu H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 2. P. 336.
- Virtanen J., Tenhu H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 5970.

16. Virtanen J., Lemmetyinen H., Tenhu H. // Polymer. 2001. V. 42. P. 9487.
17. Лозинский В.И., Сименел И.А., Курская Е.А., Кулакова В.К., Гринберг В.Я., Дубовик А.С., Галеев И.Ю., Маттиассон Б., Хохлов А.Р. // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 5. С. 637.
18. Lozinsky V.I., Simenel I.A., Kulakova V.K., Kurskaya E.A., Babushkina T.A., Klimova T.P., Burova T.V., Dubovik A.S., Grinberg V.Ya., Galaev I.Yu., Mattiasson B., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 19. P. 7308.
19. Siu M.-H., Zhang G., Wu Ch. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 7. P. 2723.
20. Siu M.-H., He Ch., Wu Ch. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 17. P. 6588.
21. Berezkin A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 17. P. 8049.
22. Berezkin A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Reineker P. // New J. Phys. 2004. V. 6. № 44.
23. Старовоитова Н.Ю., Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 5. С. 641.
24. Khokhlov A.R., Berezkin A.V., Starovoitova N.Yu., Khalatur P.G. // World Polymer Congress MACRO-2004. Paris, France, 2004. P. 45.
25. Starovoitova N.Yu., Berezkin A.V., Kriksin Yu.A., Gal'yamova O.B., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 2419.
26. Zhu J., Lennox R.B., Eisenberg A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 12. P. 4727.
27. Zhu J., Eisenberg A., Lennox R.B. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 24. P. 6547.
28. Zhu J., Eisenberg A., Lennox R.B. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 24. P. 6556.
29. Li S., Hanley S., Khan I., Varshney S.K., Eisenberg A., Lennox R.B. // Langmuir. 1993. V. 9. № 8. P. 2243.
30. Siqueira D.F., Koehler K., Stamm M. // Langmuir. 1995. V. 11. № 8. P. 3092.
31. Meiners J.C., Elbs H., Ritzi A., Mlynek J., Krausch G. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. № 4. P. 2224.
32. Meiners J.C., Quintel-Ritzi A., Mlynek J., Elbs H., Krausch G. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4945.
33. Spatz J.P., Sheiko S., Moller M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3220.
34. Spatz J.P., Moller M., Noeske M., Behm R.J., Pietrala M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 13. P. 3874.
35. Potemkin I.I., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Winkler R.G., Reineker P., Eibeck P., Spatz J.P., Moeller M. // Langmuir. 1999. V. 15. № 21. P. 7290.
36. Spatz J.P., Eibeck P., Mossmer S., Moeller M., Kramarenko E.Yu., Khalatur P.G., Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Winkler R.G., Reineker P. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 1. P. 150.
37. Baumgartner A. // Application of the Monte Carlo Method in Statistical Physics / Ed. by Binder K. Berlin; New York: Springer Verlag, 1984.
38. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller E., Teller A.N. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1087.
39. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.

Synthesis of an AB Copolymer at the Surface with a Regular Distribution of Adsorption Sites

A. V. Berezkin*, M. A. Solov'ev*, P. G. Khalatur*, and A. R. Khokhlov**

*Tver State University, Sadovy per. 35, Tver, 170002 Russia

**Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

Abstract—Copolymerization at a surface with the hexagonal packing of adsorption sites that selectively adsorb one of the comonomers and monomeric units formed on its basis was simulated by the Monte Carlo method. The effect of the polymerization rate, adsorption energy, comonomer concentration ratio, and adsorption-site lattice spacing on the conformation and primary sequences of copolymers was studied. It was shown that random polymerization competes with the conformation-dependent design of the sequences. The conditions for the prevalence of the latter polymerization mode were determined. It was found that regular copolymers are formed under these conditions, whose chain repeating distance is proportional to the lattice spacing of adsorption sites.