

УДК 541.64:539.199

## ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ С ПРИТЯГИВАЮЩИМИСЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ<sup>1</sup>

© 2007 г. О. С. Певная, Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 21.12.2006 г.

Принята в печать 05.03.2007 г.

Методом Монте-Карло исследовано конформационное поведение одиночной гребнеобразной макромолекулы с ассоциирующими группами в боковых цепях. Боковые цепи содержат два типа звеньев: тип А – нефункциональные звенья (звенья основной цепи также относятся к типу А), тип В – функциональные (притягивающиеся) звенья. В результате увеличения энергии притяжения между ассоциирующими группами происходит переход макромолекулы из клубкового в глобуллярное состояние. Переход клубок–глобула сопровождается сегрегацией звеньев разного типа, в результате чего глобула имеет сложное строение: ядро глобулы формируется притягивающимися группами боковых цепей, а опушка – растворимыми звеньями основной и боковых цепей. Исследованы зависимости размера и формы макромолекулы от ее структурных параметров, таких как длина основной и боковых цепей, плотность пришивки боковых цепей, а также от положения функциональной группы в боковых цепях. Помимо одиночной глобулы наблюдались конформации, в которых притягивающиеся звенья боковых цепей образовывали нескольких глобул-бусинок.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поведение гребнеобразных полимеров в разбавленных растворах и вблизи адсорбирующих поверхностей интенсивно исследуется как теоретически, так и экспериментально. Интерес к таким системам связан с их богатым фазовым поведением, являющимся результатом объединения сложного структурного и химического строения, и широкими возможностями практического применения.

Гребнеобразная макромолекула состоит из основной цепи и пришитых к ней боковых цепей. Структурными параметрами, характеризующими одиночный регулярный гребнеобразный полимер, являются число звеньев основной цепи, число звеньев боковой цепи (подразумевается, что длина всех боковых цепей одинакова), плотность пришивки боковых цепей.

Если гребнеобразная цепь содержит мономерные звенья одной химической природы, то она представляет собой гомополимер. Поведение гребнеобразного гополимера в хорошем и  $\theta$ -растворителе исследовалось теоретически [1–3], экспериментально [4–6] и с помощью компьютерного моделирования [7–11]. В теоретических работах изучали в основном зависимости радиуса инерции и персистентной длины полимера от его структурных параметров и качества растворителя. Было показано, что наличие исключенного объема мономерных звеньев боковых цепей приводит к увеличению жесткости основной цепи и ее размера. Скейлинговые зависимости радиуса инерции гребнеобразной макромолекулы в хорошем и  $\theta$ -растворителе от длины боковых цепей и плотности их прививки получены в работе [1].

Широко исследовалось поведение гребнеобразных сополимеров, у которых основная цепь образована мономерными звеньями одного типа, а боковые цепи – звеньями другого типа. Интересно поведение таких макромолекул в селективных растворителях. В работах [12, 13] рассматривался случай, когда растворитель являлся хоро-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-90153).

E-mail: kram@polly.phys.msu.ru (Крамаренко Елена Юльевна).

шим для основной цепи и плохим для боковых цепей. При увеличении энергии притяжения между мономерными звеньями боковых цепей наблюдался переход клубок–глобула, сопровождающийся сегрегацией звеньев и образованием мицеллоподобной конформации: ядро, состоящее из мономерных звеньев агрегирующих боковых цепей, окружено оболочкой из растворимых звеньев основной цепи. Было показано, что морфология, форма и размер полимера в глобулярном состоянии могут изменяться в зависимости от длины основной и боковых цепей, а также плотности пришивки боковых цепей. В то же время для полимера с короткой основной цепью наблюдается образование одного ядра, в более длинных макромолекулах боковые цепи формируют несколько ядер, окруженных и разделенных оболочкой из мономерных звеньев основной цепи.

Переход клубок–глобула гребнеобразного сополимера также исследовался в случае, когда растворитель является хорошим для боковых цепей, а мономерные звенья основной цепи притягиваются [14]. Обнаружено, что форма глобулы, сформированной звеньями основной цепи, также существенно зависит от параметров гребнеобразного полимера, в частности, наряду со сферической и вытянутой формами глобулы наблюдалась конформация ожерелья. В этой конформации основная цепь формирует несколько глобул-бусин, соединенных растянутыми участками цепи. Число глобул линейно растет с увеличением степени полимеризации цепи.

Аналогичные ожерелье-подобные конформации были обнаружены при исследовании методом компьютерного моделирования конформационного поведения амфи菲尔ных полимеров в селективных растворителях [15, 16]. В этих работах предлагается новая модель амфи菲尔ной макромолекулы, в которой учитывается дуалистическая природа мономерных звеньев, каждое из которых состоит из двух частей – гидрофобной и гидрофильной. Структура макромолекулы амфи菲尔ного полимера в данной модели подобна структуре гребнеобразной цепи с одним звеном в боковых цепях. Гидрофобные центры представляют собой притягивающиеся звенья основной

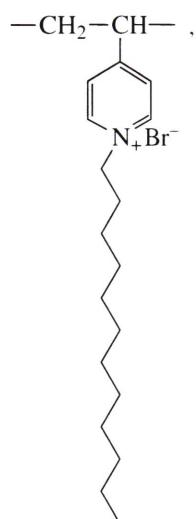
цепи, а гидрофильные – отталкивающиеся боковые цепи. При изучении таких систем наблюдались различные термодинамически стабильные морфологии цепи, в том числе цилиндрические структуры [15, 16], а также сферические глобулы для белковоподобных сополимеров [16].

Недавно появились работы, в которых исследуется поведение гребнеобразных макромолекул, в боковых цепях которых присутствуют звенья различного типа. В частности, в работах [17, 18] проводилось компьютерное моделирование и теоретическое исследование одиночных гребнеобразных полимеров с большой плотностью пришивки боковых цепей (так называемых полимерных щеток), содержащих боковые цепи двух различных химических составов. Конформационное поведение таких макромолекул зависит от нескольких новых параметров, например, совместности мономерных звеньев боковых цепей разного типа и качества растворителя. В работе [18] исследовано влияние качества растворителя на внутримолекулярное фазовое расслоение в боковых цепях, предсказанное теоретически [17]. Было показано, что в случае, когда основная цепь представляет собой жесткоцепной полимер, подобное расслоение приводит к формированию макромолекулы цилиндрической формы. Для гибкой макромолекулы наблюдается коллапс боковых цепей с образованием нескольких глобул, сформированных звеньями боковых цепей, каждая из которых содержит один тип звеньев, соединенных между собой основной цепью. Когда качество растворителя различно для боковых цепей двух типов, происходит изгиб основной цепи.

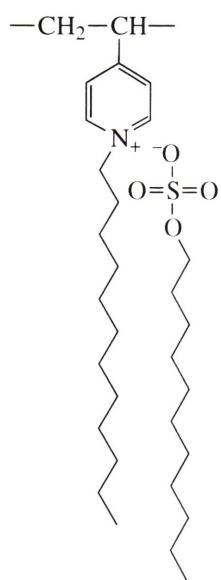
В работе [19] было исследовано поведение растворов гребнеобразных макромолекул с притягивающимися звеньями на концах боковых цепей. В результате ухудшения качества растворителя для концевых групп наблюдалось формирование плотной сетки, в которой ассоциирующие концевые звенья боковых цепей образовывали мицеллы, а окружали и соединяли их остальные непротягивающиеся звенья основной и боковых цепей.

Недавно получены гребнеобразные макромолекулы нового типа, содержащие одиночные ас-

социирующие группы в боковых ветвях, расположенные вблизи основной цепи. В частности, в работе [20] были синтезированы полимерные щетки на основе поли 4-винилпиридина, алкилированного октил или додецил бромидами



и новые соли этих полимеров, содержащие ПАВ:



Наличие длинных гидрофобных хвостов, химически пришитых к катионам пиридина, приводит к двум конкурирующим факторам, влияющим на конформационное поведение таких полимеров. С одной стороны, в неполярных растворителях ионные пары ( $\text{N}^+\text{Br}^-$  или  $\text{N}^+\text{SO}_4^-$ ) могут ассоциировать благодаря сильному диполь-дипольному притяжению, что должно способствовать образованию плотной глобулярной конформации макромолекулы; с другой стороны, на-

личие массивных боковых цепей должно препятствовать коллапсу.

Настоящая работа посвящена исследованию методом компьютерного моделирования влияния положения притягивающихся групп в боковых цепях и длины боковых цепей на конформационное поведение гребнеобразной макромолекулы. Предполагается, что каждая боковая цепь содержит одну функциональную группу, причем эта группа может находиться на конце боковой цепи, вблизи основной цепи или в центре боковой цепи. Обнаружено, что благодаря сложному топологическому строению полимерных щеток процесс формирования глобулярного состояния и его структура различны для цепей с разным положением ассоциирующих групп.

## МОДЕЛЬ

В работе исследовали поведение одиночной регулярной гребнеобразной макромолекулы, содержащей одну функциональную группу в каждой из боковых цепей. Положение функциональной группы в боковой цепи фиксировано и одинаково для всех боковых цепей. Остальные мономерные звенья макромолекулы (как основной, так и боковых цепей) имеют одну химическую природу. Таким образом, система содержит два типа звеньев. Мономерные звенья типа А – это звенья основной цепи и нефункциональные звенья боковых цепей, мономерные звенья типа В – функциональные звенья боковых цепей. Система характеризуется следующими структурными параметрами: длина основной цепи  $N$ , длина боковых цепей  $N_s$ , число звеньев основной цепи между точками пришивки боковых цепей  $m$  (определенное плотность пришивки  $1/m$ ), номер функционального звена  $N_f$  (нумерация звеньев начинается от точки пришивки боковых цепей к основной цепи). Схематическая структура исследуемой макромолекулы представлена на рис. 1.

Конформационное поведение гребнеобразной молекулы изучали с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло с флюктуирующей длиной связи между соседними звеньями. Цепочку помещали в трехмерный куб, размер куба выбирали таким образом, чтобы длина ребра была больше длины полностью вытянутой основной цепи. Расчеты проводили для молекулы с фиксированной длиной основной цепи  $N=64$ , чис-

лом звеньев между последовательными точками пришивки боковых цепей  $m = 2$  при двух значениях длины боковых цепей  $N_s = 5$  и 10. Основным варьируемым параметром был номер функционального звена.

В модели с флюктуирующей длиной связи одно мономерное звено занимает восемь соседних ячеек на решетке моделирования. Длина связи  $r$  между двумя соседними мономерными единицами варьируется в области от 2 до  $\sqrt{10}$  решеточных единиц. При моделировании цепи учитывалось условие исключенного объема, заключающееся в том, что узлы решетки, занятые одним мономерным звеном, оказываются исключенными для других звеньев.

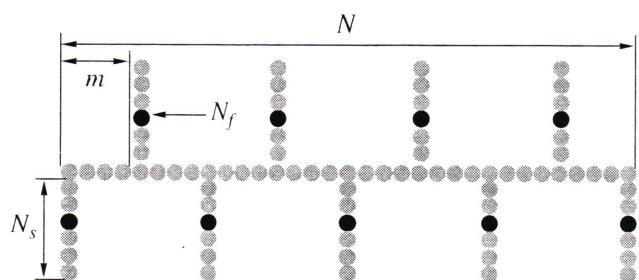
В работе рассматривается случай, когда растворитель является хорошим для звеньев типа А, а качество растворителя для функциональных звеньев типа В изменяется. Таким образом, в дополнение к исключенному объему функциональные мономерные звенья взаимодействуют между собой с потенциалом притяжения

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} -\varepsilon_f, & r_{ij} \leq r^* \\ 0, & r_{ij} > r^*, \end{cases}$$

где  $r_{ij}$  – решеточное расстояние между двумя функциональными звеньями  $i$  и  $j$  боковых цепей,  $\varepsilon_f$  – энергетический параметр, измеряемый в единицах  $k_B T$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $r^* = \sqrt{12}$ .

Начальная конфигурация макромолекулы конструируется случайным образом с учетом условия, что мономерные звенья не должны перекрываться друг с другом.

Эволюция системы происходит согласно следующему стандартному алгоритму. Случайным образом выбирается звено и осуществляется пробный шаг в случайному направлении, соответствующий изменению одной из координат звена на единицу решетки. Делается проверка длины связей между соседними мономерными звеньями в новой конформации и условий исключенного объема. Если эти условия не нарушаются, то пробная конфигурация принимается с вероятностью перехода  $P_{\alpha\beta} = \min(1, \omega_{\alpha\beta})$ ,  $\omega_{\alpha\beta} =$



**Рис. 1.** Схематическое изображение структуры гребнеобразной макромолекулы с функциональными группами в боковых цепях.  $N$  – длина основной цепи,  $N_s$  – длина боковых цепей,  $m$  – число звеньев основной цепи между точками пришивки боковых цепей,  $N_f$  – номер функционального звена в боковых цепях.

$= \exp[-(U_\alpha - U_\beta)/k_B T]$ , где  $U_\alpha$  и  $U_\beta$  – энергии начальной и пробной конфигураций.

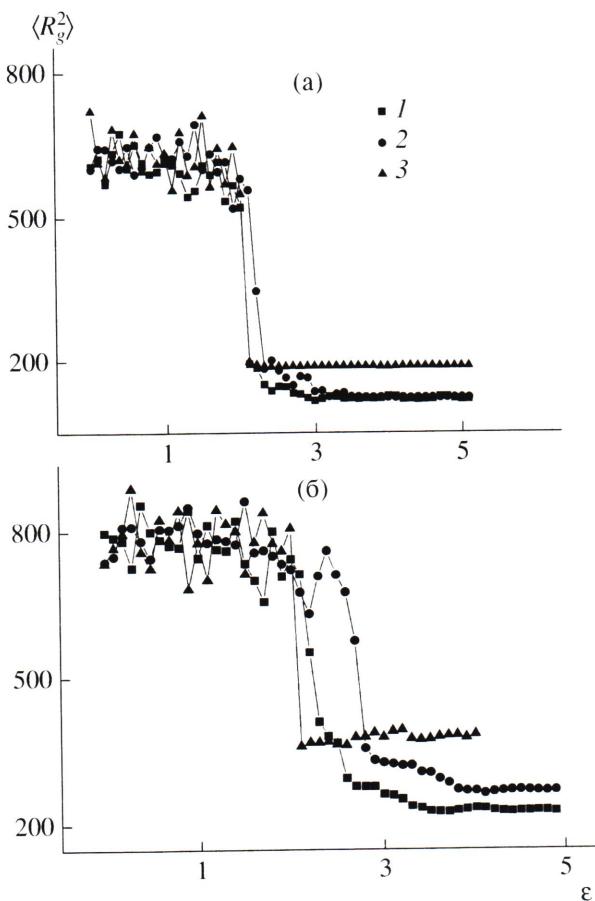
Изменение конформации макромолекулы при увеличении энергии взаимодействия между функциональными группами боковых цепей исследовали от 3 до 5 раз. Каждое исследование стартовало с разной начальной конфигурации, созданной случайным образом. Количество шагов Монте-Карло, характеризующее время эволюции системы, зависело от энергии притяжения между функциональными группами. Вычисление и усреднение величин, описывающих систему, таких как расстояние между концами цепи, параметры формы и различные распределения, начинали через время, соответствующее  $10^7$ – $10^9$  шагов Монте-Карло, и продолжали порядка  $10^5$ – $10^7$  шагов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для корректного описания поведения макромолекулы с помощью компьютерного моделирования на начальном этапе исследовали, какое время необходимо системе для того, чтобы прийти в состояние равновесия. Для этого вычисляли корреляционную функцию

$$C(k) = \frac{\frac{1}{n} \sum_{t=k}^{N-(k+1)} (x_t - \bar{x})(x_{t+k} - \bar{x})}{\frac{1}{n} \sum_{t=0}^{N-1} (x_t - \bar{x})^2},$$

где  $x_t$  – последовательность измерений.



**Рис. 2.** Зависимости среднего квадрата радиуса инерции основной цепи от энергии притяжения между функциональными звеньями боковых цепей. а:  $N_s = 5$ ,  $N_f = 1$  (1), 2 (2) и 4 (3); б:  $N_s = 10$ ,  $N_f = 1$  (1), 5 (2) и 10 (3).  $N = 64$ ,  $m = 2$ .

Время, необходимое для уравновешивания системы, меняется при изменении структурных параметров гребнеобразного полимера. Кроме этого, влияние на время релаксации оказывает величина энергии притяжения между функциональными звеньями боковых цепей.

Для макромолекулы с  $N = 64$ ,  $m = 2$  и длиной боковых цепей  $N_s = 5$  время релаксации оказывается порядка  $3 \times 10^6$  шагов Монте-Карло в случае, когда энергия притяжения между функциональными группами боковых цепей меньше критической энергии перехода клубок–глобула. В глобулярном состоянии время релаксации значительно увеличивается. Это происходит в результате уменьшения возможности перемещения звеньев из-за их большой концентрации в глобуле. Таким образом, количество шагов Монте-Карло, необходимое для уравновешивания системы, возрас-

тает до величины порядка  $10^7$ . Изменение номера функционального звена существенно не влияет на время релаксации для макромолекулы с параметрами  $N = 64$ ,  $m = 2$  и  $N_s = 5$ . При увеличении длины боковой цепи до 10 мономерных звеньев время релаксации также возрастает на небольшую величину и достигает значения  $\sim 5 \times 10^6$ . В глобулярном состоянии наблюдается рост числа шагов Монте-Карло до величины  $\sim 2 \times 10^7$ . Дальнейшие исследования опирались на результаты анализа корреляционной функции.

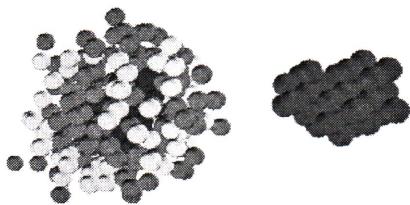
Для общего анализа влияния номера функционального звена и энергии его притяжения на размер и форму цепи в качестве функциональных выбирали первое звено, последнее звено и звено, находящееся посередине боковой цепи. Размер гребнеобразной макромолекулы характеризовали средним квадратом радиуса инерции основной цепи  $\langle R_g^2 \rangle = N^{-2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (r_{ij})^2 \right\rangle$ , где  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м звеньями основной цепи.

На рис. 2 представлены два графика, иллюстрирующие зависимость среднего квадрата радиуса инерции основной цепи от энергии притяжения между функциональными группами, для двух макромолекул с одинаковым числом звеньев в основной цепи  $N = 64$ , одинаковой плотностью пришивки боковых цепей  $m = 2$ , но с различным числом мономерных звеньев в боковых цепях:  $N_s = 5$  (рис. 2а) и  $N_s = 10$  (рис. 2б). На каждом графике показаны кривые  $\langle R_g^2 \rangle(\epsilon_f)$ , соответствующие трем различным случаям расположения функциональных групп в боковых цепях  $N_f = 1, 2, 4$  (для  $N_s = 5$ ) и  $N_f = 1, 5, 10$  (для  $N_s = 10$ ).

При малых значениях энергии притяжения  $\epsilon_f$  цепь находится в набухшем состоянии, и ее размер не зависит от значения  $N_f$ . Наличие исключенного объема боковых цепей приводит к тому, что радиус инерции у макромолекулы с  $N_s = 10$  несколько больше, чем у молекулы с  $N_s = 5$ .

При увеличении энергии притяжения между функциональными группами происходит коллапс цепи в узком интервале изменения  $\epsilon_f$ . При этом образуется глобула сложной структуры. Как показывает анализ, она состоит из ядра, сформированного функциональными звеньями боковых цепей, а также опушки из звеньев основной цепи и непрятягивающихся звеньев боковых цепей. Од-

на из конформаций макромолекулы в глобуллярном состоянии ( $N = 64$ ,  $m = 2$ ,  $N_s = 5$ ,  $N_f = 2$ ) представлена ниже. Черным цветом отмечены притягивающиеся звенья, светло-серым и темно-серым – звенья основной и боковых цепей соответственно.



Влияние номера функциональной группы на размер основной цепи наблюдается в области перехода клубок–глобула и в глобуллярном состоянии макромолекулы. Первыми коллапсируют макромолекулы с концевыми ассоциирующими группами, причем значение  $\epsilon$  в точке перехода не зависит от длины боковых цепей.

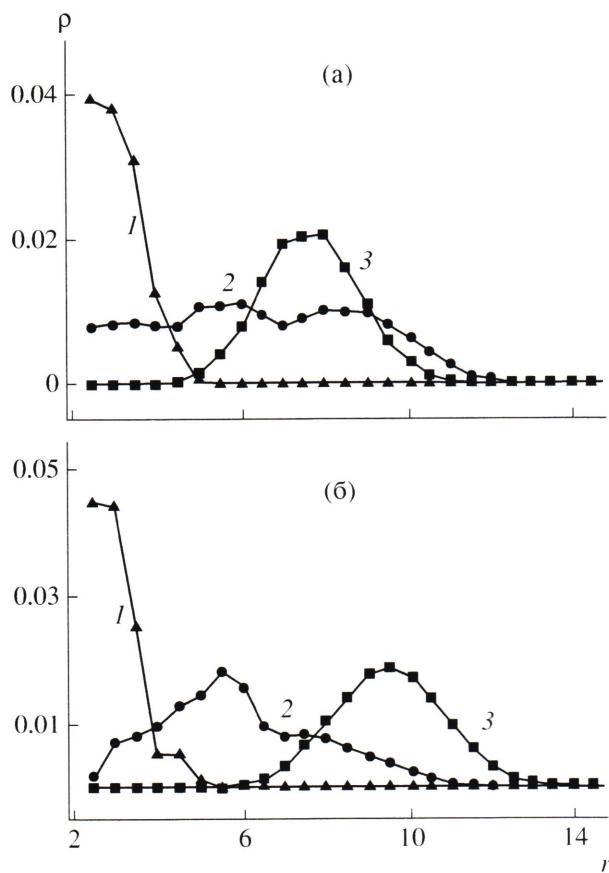
Коллапс гребнеобразного полимера с функциональной группой, находящейся посередине боковой цепи, наиболее затруднен. Он происходит при больших значениях энергии  $\epsilon_f$ , чем для макромолекул с номерами функциональных групп  $N_f = 1$ ,  $N_f = 4$  для  $N_s = 5$  и  $N_f = 1$ ,  $N_f = 10$  для  $N_s = 10$ . Притягивающиеся звенья боковых цепей стремятся сформировать плотную глобулу, но возможность перемещения и сближения функциональных групп ограничивается присутствием звеньев боковых цепей, связанных основной цепью. Исключенный объем звеньев основной цепи и соседних с притягивающимися группами звеньев боковых цепей усложняет объединение функциональных звеньев в глобулу. При этом плотная упаковка звеньев основной и боковых цепей, образующаяся в случае, когда притягивающиеся звенья находятся посередине боковых цепей, мешает соединению ассоциирующих звеньев. Поэтому для такой макромолекулы сколлапированное состояние менее выгодно, и переход смещается в область больших  $\epsilon_f$ . Как показывает рис. 2, при длине боковых цепей  $N_s = 10$  смещение перехода более значительное, чем в случае  $N_s = 5$ . Такой результат наблюдается благодаря возрастанию количества звеньев боковой цепи, находящихся между точками пришивки к основной цепи и функциональной группой, которые препятствуют объединению ассоциирующих звеньев. При этом расстояние от основной цепи еще недоста-

точно, чтобы не чувствовалась связанность боковых цепей основной цепью.

В глобуллярном состоянии радиус инерции основной цепи существенно зависит от номера функциональной группы. Для системы с функциональной группой, находящейся на конце боковой цепи, среднеквадратичный радиус инерции оказывается значительно больше, чем для случаев, когда ассоциирующая группа находится в начале цепи или посередине (рис. 2).

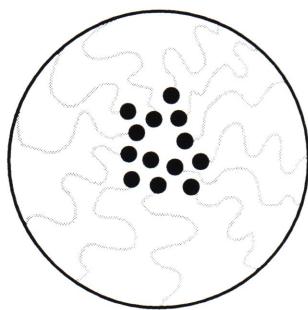
Для объяснения причины этого различия мы рассмотрели, как изменяются структура и форма глобуллярного состояния. Для исследования структуры глобулы были вычислены распределения звеньев разного типа в объеме, занимаемом макромолекулой:  $\rho_i(r) = N_{ir}/N_i$ , где  $N_{ir}$  – количество звеньев типа  $i$  (тип  $i$  определяет тип звена:  $b$  – звенья основной цепи,  $s$  – непротягивающиеся звенья боковых цепей,  $f$  – функциональные группы в боковых цепях), находящихся на расстоянии  $r$  от центра масс макромолекулы,  $N_i$  – общее количество звеньев типа  $i$ .

Зависимости  $\rho_i(r)$ , иллюстрирующие распределения в объеме звеньев основной цепи, непротягивающихся звеньев боковых цепей и функциональных групп для макромолекулы с длиной боковых цепей  $N_s = 5$ , представлены на рис. 3. Видно, что при варьировании номера функционального звена изменяется структура опушки, в то время как строение ядра остается постоянным. Когда мы рассматриваем в качестве функционального звено, расположенное посередине цепи, т.е.  $N_f = 2$ , звенья основной и боковых цепей равномерно формируют опушку ядра. В случае, когда функциональное звено – последнее, ситуация меняется; опушка делится на две части: внутреннюю, которая находится непосредственно вокруг ядра, образуют звенья боковых цепей, а внешнюю часть формируют звенья основной цепи. Интересно отметить, что, несмотря на то, что непротягивающиеся звенья боковых цепей и звенья основной цепи соответствуют одному типу звеньев (A), в глобуллярном состоянии происходит их разделение. Это явление наблюдается благодаря сложному строению гребнеобразного полимера ( $N_f = 4$ ). Различие в пространственном расположении звеньев основной и боковых цепей относительно притягивающихся функциональных групп схематически показано ниже. Внешняя сфера

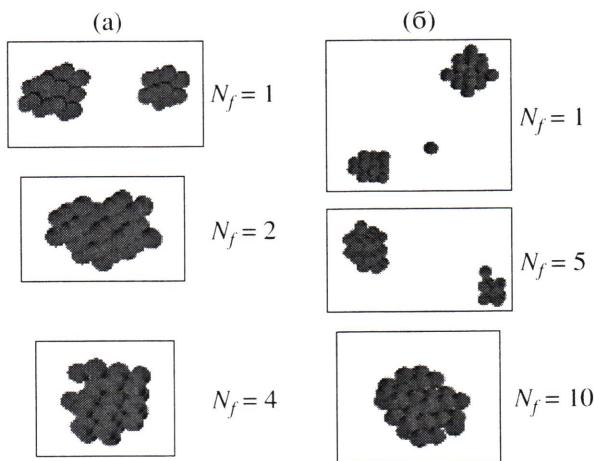


**Рис. 3.** Распределение звеньев различного типа в зависимости от расстояния от центра масс макромолекулы при  $N_f = 2$  (а) и 4 (б). 1 – функциональные звенья, 2 – непрятягивающиеся звенья боковых цепей, 3 – звенья основной цепи.  $N = 64$ ,  $m = 2$ ,  $N_s = 5$ .

черного цвета – основная цепь, серым цветом обозначены непрятягивающиеся звенья боковых цепей, черные сферы в центре – функциональные группы, находящиеся на конце боковых цепей.



Подобное распределение звеньев различного типа в глобуле макромолекулы с функциональной группой, находящейся на конце боковой цепи, приводит к увеличению среднеквадратичного

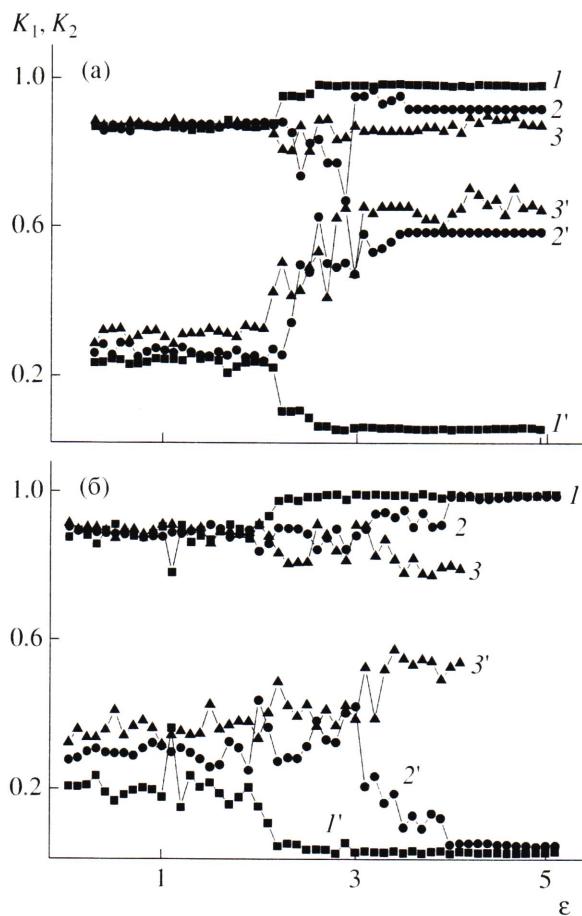


**Рис. 4.** Визуальное изображение типичного ядра глобулы при  $N_s = 5$ ,  $N_f = 1, 2, 4$  (а) и  $N_s = 10$ ,  $N_f = 1, 5, 10$  (б).  $N = 64$ ,  $m = 2$ .

радиуса инерции основной цепи по сравнению со случаями, когда ассоциирующая группа расположена в начале или посередине цепи (рис. 2). Таким образом, место расположения притягивающихся групп существенно влияет на строение и размер глобулы гребнеобразного полимера. При этом из рис. 2 следует, что для макромолекулы с  $N_s = 5$  размер основной цепи в глобулярном состоянии в случаях  $N_f = 1$  и 2 практически одинаковый, а для полимера с  $N_s = 10$  радиусы инерции основной цепи в глобулярном состоянии при  $N_f = 1$  и 5 существенно различаются.

Для детального исследования строения ядра глобулы были вычислены параметры формы и радиус инерции структуры, образованной функциональными звеньями, а также проанализирован внешний вид ядра глобулы (рис. 4).

Анализ внешнего вида ядра глобулы показывает, что помимо изменения размеров ядра глобулы, состоящей из функциональных звеньев, происходит изменение его формы. Когда мы рассматриваем в качестве функционального звена последнее, мы наблюдаем глобулу, форма которой близка к сферической как для  $N_s = 5$ , так и для  $N_s = 10$ . В случае функционального звена с номером  $N_f = 1$  наблюдается глобулярное состояние, ядро которого образовано двумя глобулами-бусинами. Бусины в свою очередь состоят из плотно упакованных притягивающихся функциональных звеньев. Разделение ядра на две части, по-видимому, связано с большой плотностью пришивки бо-

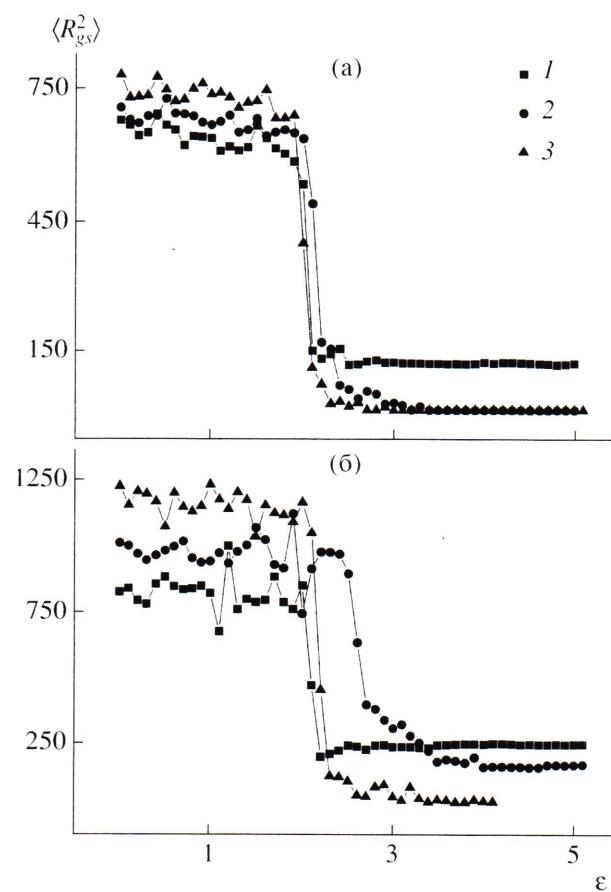


**Рис. 5.** Изменение параметров формы глобулы (для звеньев основной цепи) при увеличении энергии притяжения между функциональными группами в боковых цепях. а:  $N_s = 5$ ,  $N_f = 1$  (1), 2 (2) и 4 (3); б:  $N_s = 10$ ,  $N_f = 1$  (1), 5 (2) и 10 (3).  $N = 64$ ,  $m = 2$ . Кривые 1–3 соответствуют параметру  $K_2$ ,  $1'-3'$  – параметру  $K_1$ .

ковых цепей. Притягивающиеся звенья связаны между собой основной цепью, и наличие исключенного объема у ее звеньев препятствует их объединению. Рисунок 4 показывает также, что в отличие от случая  $N_s = 5$  при  $N_s = 10$  ядро глобулы делится на две части не только, когда в качестве функционального выбирается первое звено, но и когда притягивающиеся группы расположены посередине боковых цепей.

Рассмотрим поведение параметров формы глобулы во всех трех случаях: когда функциональная группа находится в начале боковой цепи, в конце и посередине для макромолекул с  $N_s = 5$  и  $N_s = 10$ .

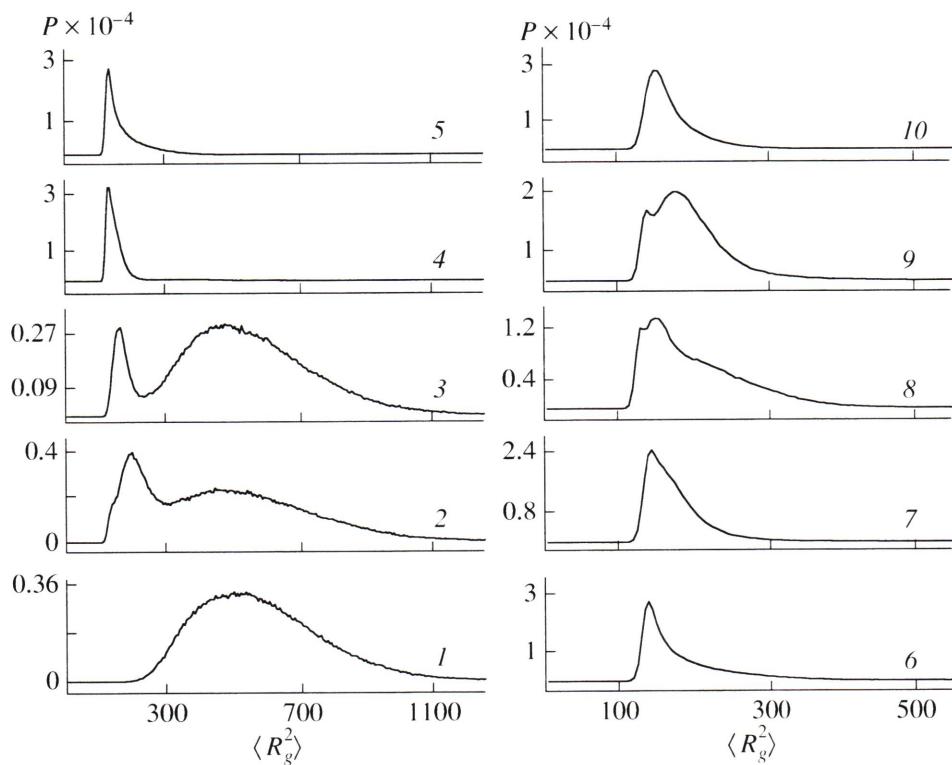
На рис. 5 представлены параметры формы глобулы, образованной функциональными группами,



**Рис. 6.** Изменение размера структуры, образованной функциональными группами, при увеличении энергии притяжения. а:  $N_s = 5$ ,  $N_f = 1$  (1), 2 (2) и 4 (3); б:  $N_s = 10$ ,  $N_f = 1$  (1), 5 (2) и 10 (3).  $N = 64$ ,  $m = 2$ .

пами, в зависимости от энергии притяжения  $\epsilon_f$ . Параметры формы вычисляются следующим образом:  $K_1 = \frac{L_2 + L_3}{L_1 + L_2}$ ,  $K_2 = \frac{L_1 + L_3}{L_1 + L_2}$ , где  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  – диагональные элементы тензора инерции. Известны значения параметров формы, характеризующие такие фигуры, как стержень  $K_1 = 0$ ,  $K_2 = 1$ , сфера  $K_1 = 1$ ,  $K_2 = 1$  и диск  $K_1 = 1/2$ ,  $K_2 = 1/2$ .

Характер поведения параметров формы подтверждает выводы, сделанные при анализе внешнего вида ядра глобулы. Для систем с  $N_f = 1$  значения параметров формы близки к величинам, соответствующим стержнеобразным конформациям. Визуальное исследование показывает, что глобулярное ядро из функциональных звеньев в этом



**Рис. 7.** Распределения по размеру основной цепи для разных значений энергии вблизи точки перехода.  $\varepsilon_f = 2.03$  (1), 2.09 (2), 2.10 (3), 2.14 (4), 2.18 (5), 2.19 (6), 2.22 (7), 2.26 (8), 2.30 (9) и 2.31 (10).  $N = 64$ ,  $m = 2$ ,  $N_s = 5$ ,  $N_f = 2$ .

случае состоит из двух бусинок и представляет собой гантелиобразную конформацию. Такую же конформацию принимает макромолекула с  $N_s = 10$ , когда ассоциирующие группы находятся в центре боковых цепей, однако переход к ней происходит при больших значениях энергии притяжения. Вблизи перехода клубок–глобула для цепи с  $N_f = 5$  помимо двух бусинок в глобулярном состоянии присутствуют отдельные функциональные звенья, объединение которых осложняется из-за присутствия звеньев боковых цепей, связанных основной цепью.

Исследование поведения параметров формы глобул с ассоциирующими группами на концах боковых цепей позволяет сделать вывод о том, что форма ядра глобулярного состояния близка к сферической как для макромолекулы с  $N_s = 5$ , так и для полимера с  $N_s = 10$ . Значения параметров формы для  $N_s = 5$ ,  $N_f = 2$  в глобулярном состоянии также близки к единице (что соответствует сферической конфигурации), но величина параметра  $K_2$  меньше; это свидетельствует о том, что глобула в данном случае оказывается более вытянутой.

Зависимость размера ядра глобулы (рис. 6) от энергии притяжения функциональных групп показывает, что наименьшим размером обладают глобулы с номером функционального звена  $N_f = 4$  ( $N_s = 5$ ) и  $N_f = 10$  ( $N_s = 10$ ), т.е. макромолекулы, глобулы которых образуют одиночное ядро. Наибольший размер имеют макромолекулы с номером функциональной группы  $N_f = 1$  ( $N_s = 5$ ,  $N_s = 10$ ) и 5 ( $N_s = 10$ ). Это происходит благодаря тому, что здесь ядро глобулы состоит из двух глобул-бусинок и имеет форму гантели.

Итак, в результате перехода клубок–глобула при некоторых значениях структурных параметров образуются глобулы с несколькими бусинками. Кроме этого при повторном исследовании наблюдалась глобулы различной формы для одних и тех же структурных параметров. Чтобы более подробно исследовать данное явление, детально изучен процесс перехода, а также вычислены распределения размера основной цепи для разных значений энергии вблизи точки перехода (рис. 7).

Видно, что функция распределения имеет два максимума в области значений энергии притяже-

ния между функциональными звеньями  $\epsilon_f = 2.09 - 2.10$ . Эти максимумы соответствуют набухшему и сколлапсированному состояниям основной цепи полимера. Согласно общему определению, наличие двух состояний в области перехода свидетельствует о том, что переход клубок–глобула происходит путем фазового перехода первого рода. Интересно, что при дальнейшем увеличении  $\epsilon$  мы опять попадаем в область, в которой на функции распределения появляется второй максимум. Повидимому, такое поведение функции распределения связано с происходящими перестройками глобулярного состояния или с возможностью образования замороженных структур для использованной решеточной модели.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируем теперь полученные результаты. Наше исследование посвящено гребнеобразной макромолекуле с притягивающимися звеньями в боковых цепях. Представлены зависимости размера и параметров формы макромолекулы от структурных параметров полимера и энергии  $\epsilon_f$  притяжения между функциональными группами боковых цепей. Для всех остальных звеньев (непрятягивающихся звеньев боковых цепей и звеньев основной цепи) растворитель рассматривался как хороший.

При увеличении значения параметра  $\epsilon_f$  наблюдается переход клубок–глобула. Коллапс сопровождается сегрегацией звеньев различного типа, в результате формируется глобулярное состояние сложной структуры, состоящей из двух частей. Ядро представляет собой плотно упакованные ассоциирующие звенья боковых цепей, в то время как опушку формируют перемешанные непрятягивающиеся звенья боковых и основной цепи. Исследования показывают, что в зависимости от расположения функциональной группы в боковой цепи изменяется строение опушки: звенья основной цепи и непрятягивающиеся звенья боковых цепей либо перемешаны равномерно ( $N_f = 2$ ), либо опушка делится на две части ( $N_f = 1$ ,  $N_f = 4$ ). В системе с  $N_f = 1$  внутреннюю часть опушки составляют звенья основной цепи, а внешнюю – непрятягивающиеся звенья боковых цепей.

В случае, когда  $N_f = 4$ , ситуация обратная: звенья боковых цепей формируют внутреннюю, а звенья основной цепи – внешнюю часть опушки. Помимо этого номер функциональной группы влияет на форму и размер ядра глобулы, которое образуют функциональные звенья боковых цепей. В зависимости от номера ассоциирующей группы наблюдаются одиночная глобула (для макромолекулы с функциональной группой в конце боковой цепи), глобула, состоящая из двух глобул-бусинок (для цепи с притягивающейся группой в начале цепи, а также для гребнеобразного полимера с длинной боковых цепей  $N_s = 10$  и ассоциирующей группой посередине боковой цепи) и вытянутая одиночная глобула (при коллапсе цепи с  $N_s = 5$  и  $N_f = 2$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хоклов А.Р., Юрсов Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
2. Fredrickson G.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2825.
3. Feuz L., Leermakers F.A.M., Textor M., Borisov O.V. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 21. P. 8891.
4. Wintermantel M., Schmidt M., Tsukahara Y., Kajiwara K., Kohjiya S. // Macromol. Rapid Commun. 1994. V. 15. P. 279.
5. Wintermantel M., Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Wataoka I., Urakawa H., Kajiwara K., Tsukahara Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 978.
6. Sheiko S.S., Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Moller M. // Langmuir. 1997. V. 13. № 20. P. 5368.
7. Rouault Y., Borisov O.V. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2605.
8. Khalatur P.G., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N.Yu., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 3. P. 141.
9. Saariaho M., Ikkala O., Szleifer I., Erkumovich I., Ten Brinke G. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 8. P. 3267.
10. Saariaho M., Subbotin A., Szleifer I., Ikkala O., Ten Brinke G. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4439.
11. Saariaho M., Ikkala O., Ten Brinke G. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 2. P. 1180.

12. Rouault Y. // *Macromol. Theory Simul.* 1998. V. 7. № 3. P. 359.
13. Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Ten Brinke G. // *Macromol. Theory Simul.* 2001. V. 10. № 4. P. 389.
14. Kramarenko E.Yu., Pevnaya O.S., Khokhlov A.R. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 8. P. 84902.
15. Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 26. P. 10103.
16. Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 14. P. 5444.
17. Stepanyan R., Subbotin A., Ten Brinke G. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 14. P. 5640.
18. De Jong J., Ten Brinke G. // *Macromol. Theory Simul.* 2004. V. 13. № 4. P. 318.
19. Shirvanyanz D.G., Pavlov A.S., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 24. P. 11069.
20. Gallyamov M.O., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R. // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. V. 27. № 13. P. 1048.

## Comb Macromolecules with Attracting Functional Groups in Side Chains

O. S. Pevnaya, E. Yu. Kramarenko, and A. R. Khokhlov

*Moscow State University, Faculty of Physics,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia  
e-mail: kram@polly.phys.msu.ru*

**Abstract**—The conformational behavior of a single comb-shaped macromolecule with associating groups in side chains was studied by means of Monte Carlo simulation. The side chains contain two types of units, type A representing nonfunctional units (main chain units are also classified with type A) and type B representing functional (attracting units). As a result of an increase in attraction energy between associating groups, the transition of the macromolecule from coil to the globule state takes place. The coil–globule transition is accompanied by segregation of unlike units; as a result, the globule has a complex structure: the core of the globule is formed by attracting groups of side chains, and the envelope is formed from soluble units of both main and side chains. The dependence of the size and shape of the macromolecule on its structural parameters, such as the length of main and side chains and the graft density of side chains, and on the position of the functional groups in side chains was examined. Along with the single globule, conformations in which the attracting units of side chains formed several bead globules were observed.