

на правах рукописи

Певная Ольга Сергеевна

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ В  
РАСТВОРАХ МАКРОМОЛЕКУЛ СЛОЖНОГО  
СТРОЕНИЯ

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

Работа выполнена на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук  
Крамаренко Елена Юльевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
Василевская Валентина Владимировна  
доктор физико-математических наук  
Рабинович Александр Львович

Ведущая организация: Институт химической физики  
им. Н.Н.Семенова РАН

Защита состоится 19 ноября 2008г. в 16<sup>30</sup> на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2, физический факультет, ауд. ЮФА

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан “18” октября 2008г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 501.002.01

кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность работы**

Диссертационная работа посвящена изучению конформационного поведения одиночных макромолекул сополимеров сложного строения (гребнеобразных цепей, блок-сополимеров с подвижной структурой) в селективных растворителях. Сополимерами называются макромолекулы, содержащие мономерные звенья разной химической природы. Синтетические сополимеры находят широкое практическое применение в промышленности, в частности, при изготовлении моющих средств и лакокрасочной продукции, наиболее известные биологические макромолекулы – это белки и ДНК. Поэтому исследование поведения и свойств сополимеров является интересной и актуальной задачей.

Известно, что при наличии лишь небольшого отталкивания между звеньями разной химической природы смесь полимеров расслаивается на практически чистые фазы. Когда мономерные звенья несмешиваемых полимеров ковалентно связаны в одну макромолекулу, макроскопическое расслоение на отдельные фазы становится невозможным. Разделение происходит на масштабах отдельных блоков цепи с образованием доменной микроструктуры. В зависимости от количества звеньев разного типа и их распределения по цепи наблюдается появление упорядоченных структур разных морфологий (ламели, диски, цилиндры).

Последнее время благодаря развитию техники синтеза полимеров появилась возможность создавать макромолекулы со сложным строением цепи, например, мультиблок-сополимеры, гребнеобразные макромолекулы, дендримеры. Наличие сшивок и топологических ограничений оказывает существенное влияние на процессы формирования наноструктур. В результате появляется дополнительная возможность управлять морфологией системы, создавая полимерные цепи, которые способны самоорганизовываться в наноструктуры определенной формы и

размера. Таким образом, исследование таких систем имеет большое практическое значение.

Рассматриваемые в работе блок-сополимеры линейного строения и гребнеобразные сополимеры могут служить моделями для описания конформационного поведения интерполимерных комплексов. Например, стехиометрический комплекс блок-иономеров, образованный полиэлектролитной цепочкой и блок-сополимерами с одним ионогенным и одним неионным гидрофильным блоком, по структуре аналогичен гребнеобразному сополимеру. В качестве блок-сополимеров могут выступать полимерные макромолекулы, часть звеньев которых модифицирована за счет образования физических сшивок с олигомерами. Благодаря широкому практическому применению интерполимерных комплексов их изучение является чрезвычайно актуальным.

Целью данной работы являются:

- Исследование структуры комплекса, образованного линейной макромолекулой с короткими полимерными цепями на основе модели одиночной цепи блок-сополимера с подвижной структурой в зависимости от структурных и энергетических параметров;
- Изучение самоорганизации стехиометрического комплекса полиэлектролитной цепи с блок-сополимерами, а также аналогичной ему по структуре гребнеобразной макромолекулы с коллапсирующей основной цепью;
- Исследование конформационного поведения одиночной гребнеобразной цепи с ассоциирующими группами в боковых цепях.

### **Практическая ценность**

Сополимеры сложного строения представляют большой интерес, благодаря возможности самоорганизации таких макромолекул в упорядоченные наноструктуры. Морфология образованных структур зависит от строения цепей и взаимодействия компонентов системы. Кроме этого, представляет большой интерес явление микросегрегации в цепях

сополимеров с образованием мицеллоподобных агрегатов для создания на их основе носителей различных молекул – белков, ферментов, лекарственных препаратов.

Благодаря сходному строению блок-сополимеров и гребнеобразных макромолекул с интерполимерными комплексами, на основе результатов исследования возможно создание модели для описания морфологии и конформационного поведения комплексов в полярных и неполярных растворителях. Подобные комплексы представляют большой интерес и имеют широкое практическое применение в химической промышленности.

**Научная новизна работы** состоит в следующем:

1. Впервые с помощью компьютерного моделирования было исследовано влияние перемещения притягивающихся звеньев по цепи блок-сополимера на конформацию макромолекулы в селективном растворителе. Показано, что возникает внутримолекулярное расслоение в процессе коллапса.
2. Впервые изучено конформационное поведение гребнеобразного сополимера с ассоциирующими звеньями основной цепи и показано, что в плохом для основной цепи растворителе возможно образование несферических конформаций.
3. Впервые изучено конформационное поведение гребнеобразных макромолекул с ассоциирующими группами в боковых цепях, показано, что в результате коллапса цепи наблюдается формирование глобулы сложного строения.

**На защиту выносятся** следующие положения:

1. Исследование конформационного поведения блок-сополимеров с подвижной структурой показывает, что:
  - возможность перемещения притягивающихся групп *B*-звеньев по цепи блок-сополимера приводит к коллапсу цепи при меньших значениях энергии притяжения между *B*-мономерами, чем для

макромолекул такого же строения с фиксированным положением притягивающихся групп;

- в процессе перехода клубок-глобула притягивающиеся блоки смещаются в одну область цепи, в результате наблюдается образование компактной глобулы, состоящей из плотноупакованных звеньев типа *B* блок-сополимера и хвостов, образованных непритягивающимися звеньями макромолекулы;
- увеличение жесткости подвижных блоков приводит к образованию стержнеобразных конформаций глобулы;

2. Изучение перехода клубок – глобула гребнеобразного полимера с притягивающимися звеньями основной цепи показывает, что:

- образование глобулярного состояния сопровождается микрофазным расслоением цепи. Формируется мицеллоподобная глобула, состоящая из ядра из притягивающихся звеньев и оболочки, образованной гидрофильными звеньями;
- при увеличении плотности пришивки и длины боковых цепей наблюдается образование глобул различной морфологии: сферической, цилиндрической и ожерельеподобной;

3. При исследовании коллапса гребнеобразной макромолекулы с притягивающимися функциональными группами в боковых цепях показано, что:

- происходит сегрегация не только звеньев различного типа, но и гидрофильных звеньев, формирующих основную и боковые цепи;
- в глобулярном состоянии в зависимости от расположения функциональной группы в боковых цепях может образовываться сферическая и вытянутая, а также неодионочная глобула.

**Апробация работы** проводилась на следующих конференциях:

Третья Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры – 2004” (г.Москва, 27 января – 1 февраля, 2004); Конференция студентов и аспирантов по химии и физике полимеров и тонких органических пленок

(г. Солнечногорск, 16-17 сентября, 2004); International Conference Dedicated to 50<sup>th</sup> Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Российская Академия Наук, (г.Москва, Май 30 – Июнь 4, 2004); European Polymer Congress 2005, МГУ имени М.В.Ломоносова, (Москва, Июнь 27 – Июль 1, 2005); Малый полимерный конгресс, ИНЭОС, (Москва, Ноябрь 29 – Декабрь 1, 2005); Четвертая Всероссийская Каргинская конференция “Наука о полимерах 21-му веку” (Москва, 29 января – 2 февраля, 2007); International Soft Matter Conference (Eurogress Aachen, Germany, 1-4 October, 2007); 9<sup>th</sup> International Symposium on Polymers for Advanced Technologies (Shanghai, China, 22-25 October, 2007); XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломносов-2008, секция Химия, Химический факультет МГУ, (Москва, Апрель 8 – 11, 2008).

Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных работах (в том числе в 3 статьях в реферируемых журналах), список которых приведен в конце автореферата.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Диссертация содержит 107 страниц, 63 рисунка.

### **Личный вклад**

Все результаты диссертационной работы получены автором лично. Автором были модернизированы программы для проведения исследований по моделированию макромолекул сложного строения, а также проведен анализ полученных данных.

### **Содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы задачи и цели исследования, а также кратко представлена структура диссертации.

**Первая глава** содержит обзор литературы по теме работы и описание метода моделирования. Она состоит из четырех частей. В первой

части рассматриваются экспериментальные и теоретические работы по исследованию блок-сополимеров в селективных растворителях. Особое внимание уделяется результатам изучения конформационного поведения макромолекул, содержащих нерастворимые мономерные звенья и способных образовывать мицеллы. Кроме того, приведен обзор литературы, посвященной теоретическому изучению структуры комплексов, образованных за счет нековалентных взаимодействий между цепями полимеров и низкомолекулярными лигандами. Вторая часть первой главы содержит обзор экспериментальных и теоретических работ, в которых изучаются конформации гребнеобразных макромолекул в клубковом и глобулярном состоянии, коллапс цепи, а также большое внимание уделяется влиянию структурных и энергетических параметров системы на морфологию цепи. В третьей части обзора литературы приведены результаты исследований структуры и свойств полиэлектролитных комплексов.

В четвертой части представлено подробное описание способа моделирования одиночных цепей, используемого в диссертационной работе. Исследование конформационного поведения рассматриваемых в работе систем проводилось с помощью компьютерного эксперимента методом Монте-Карло с использованием решеточной модели с флуктуирующей длиной связи. Мономерные звенья цепи располагаются в узлах решетки, одно звено занимает 8 соседних ячеек. Длина связи между двумя соседними мономерными единицами варьируется в интервале  $r = 2 - \sqrt{10}$  решеточных единиц. При моделировании цепи учитывается условие исключенного объема, заключающееся в том, что узлы решетки, занятые одним мономерным звеном, оказываются исключенными для других звеньев.

Исследуемые макромолекулы содержат два типа звеньев: *A* и *B*. Качество растворителя для *B* звеньев ухудшается, в работе взаимодействие



нерастворимых звеньев моделируется с помощью потенциала притяжения между  $B$  мономерами:

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

где  $r_{ij}$  - это решеточное расстояние между двумя притягивающимися звеньями  $i$  и  $j$  цепи,  $\varepsilon_f$  - энергетический параметр, измеряемый в единицах  $k_bT$ ,  $k_b$  - постоянная Больцмана, а  $T$  - температура,  $r^* = \sqrt{12}$ .

Начальная пространственная конфигурация макромолекулы создается случайным образом с учетом того, что мономерные звенья не должны перекрываться друг с другом. Эволюция системы происходит с помощью пробных шагов в случайном направлении и создания новых конфигураций, которые принимаются с вероятностью перехода  $P_{\alpha\beta} = \min(1, \omega_{\alpha\beta})$ ,  $\omega_{\alpha\beta} = \exp[-(U_\alpha - U_\beta)/k_bT]$ , где  $U_\alpha$  и  $U_\beta$  - энергии начальной и пробной конфигураций.

Для притягивающихся блоков при моделировании сополимеров с подвижной структурой вводится параметр жесткости:  $\varepsilon_b = b(1 + \cos \gamma)$ , где  $\gamma$  - угол между векторами связи звеньев блока  $B$ .

**Вторая глава** работы посвящена исследованию конформационного поведения комплекса одиночной цепи с короткими макромолекулами на основе модели цепи блок-сополимера, содержащего мономерные звенья типа  $A$  и блоки одинаковой длины из звеньев типа  $B$ , моделирующие звенья комплекса (рис.1).

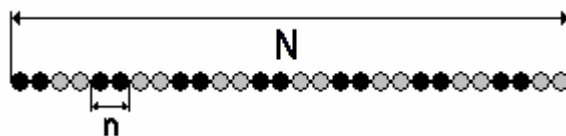


Рис.1 Схематическое изображение блок-сополимера с подвижными притягивающимися группами ( $N$  - длина сополимера,  $n$  - длина блока  $B$ ,  $m$  - количество блоков  $B$  на цепи)

Интерполимерные комплексы могут формироваться за счет водородных связей, образование которых легко контролировать воздействием внешних факторов, таких как состав растворителя, температура, рН среды. Экспериментальным примером является комплекс полиметакриловой кислоты с полиэтиленгликолем, звенья комплекса в водных средах нерастворимы и стремятся агрегировать друг с другом. Наличие притяжения между звеньями комплекса и обратимость связей приводит к тому, что при определенных условиях мономеры комплекса могут собираться в одной области макромолекулы. Для исследования конформации линейной цепи, содержащей блоки из звеньев полимерного комплекса, в зависимости от температуры, длины и жесткости блоков, была предложена модель блок-сополимера с подвижными блоками *B*. Комплекс моделируется макромолекулой, содержащей два типа звеньев: *A* – мономеры длинной цепочки полимера, *B* – модифицированные звенья цепи за счет образования комплекса. Термообратимость связей вводится в модели за счет возможности перемещения блоков *B* по цепи.

В работе представлены два способа для моделирования перемещения *B*-блоков: перемещение целого блока на одно мономерное звено вдоль цепи (одномерное движение) и перекрашивание отдельных *A* и *B* звеньев, находящихся в непосредственной близости в пространстве, с сохранением связанности *B*-звеньев подвижного блока (перемещение в трехмерном пространстве).

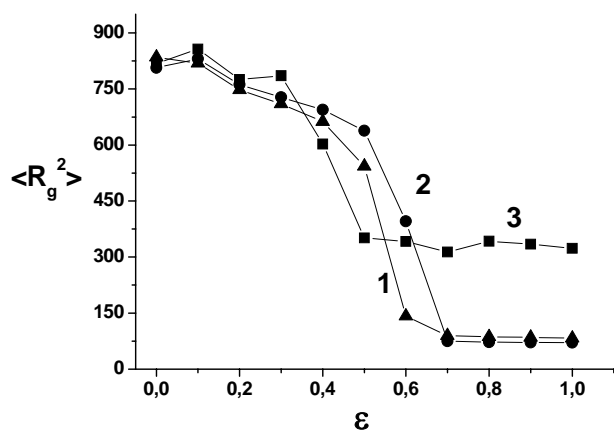


Рис.2 Изменения размера цепи *AB* блок-сополимера при увеличении энергии притяжения между *B*-звеньями для случая случайного блок-сополимера (1), регулярного блок-сополимера (2), блок-сополимера с перемещающимися блоками (3)

Изучение конформационного поведения блок-сополимера с подвижной структурой начинается с исследования перехода клубок – глобула при увеличении энергии притяжения между *B*-звеньями в сравнении с коллапсом регулярного и случайного блок-сополимера с фиксированным положением звеньев такого же состава (см. рис.2). Размер макромолекулы характеризуется среднеквадратичным радиусом инерции:

$\langle R_g^2 \rangle = N^{-2} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (r_{ij})^2 \rangle$ , где  $r_{ij}$  – расстояние между *i*-ым и *j*-ым звеньями цепи.

Так как при  $\varepsilon=0$  пропадает различие во взаимодействии звеньев *A* и *B*, и цепи с перемещающимися гидрофобными группами ведут себя как гомополимеры в хорошем растворителе, в набухшем состоянии блок-сополимеры разного типа обладают одинаковыми размерами. При ухудшении качества растворителя для звеньев *B* наблюдается коллапс цепи: первой коллапсирует цепь с перемещающимися блоками, затем – случайный блок-сополимер, цепь с равномерным распределением блоков сжимается при наибольших значениях энергии притяжения. Ранее в работах наблюдалось различие между температурой коллапса случайного сополимера и случайного блок-сополимера (Khokhlov A.R., Khalatur P.G. *Physica A*, 1998, 249, p. 253).

Сравнение поведения цепей разного типа, с перемещающимися и фиксированными группами, показывает, что в то время как радиусы инерции случайного и регулярного блок-сополимеров в сколлапсированном состоянии близки по величине, размер цепи с перемещающимися группами значительно больше. Такое различие размера блок-сополимеров в глобулярном состоянии связано с различием структуры их глобул. Глобулы случайного и регулярного блок-сополимера имеют одинаковое строение типа «ядро-оболочка»: ядро глобулы, сформированное притягивающимися *B*-звеньями, окружено оболочкой из набухших гидрофильных *A*-блоков.

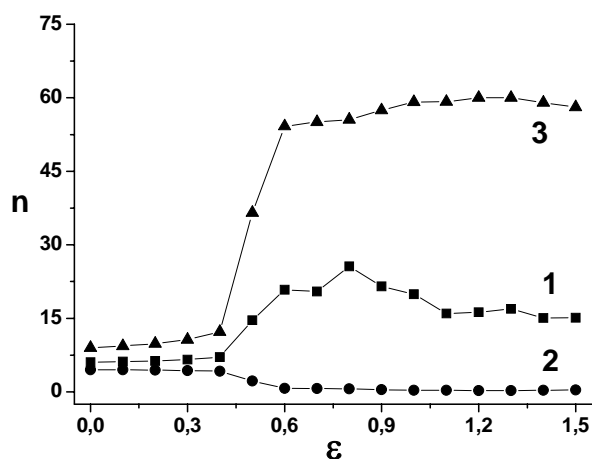


Рис.3 Изменение средней длины притягивающегося блока (1); количества звеньев  $A$  типа между блоками  $B$  (2); средняя длина хвоста (3)

Возможность блоков  $B$  перемещаться вдоль цепи сополимера приводит к тому, что при увеличении энергии притяжения часть групп  $B$ -звеньев объединяется в одну последовательность, таким образом, эффективная длина блоков  $B$  увеличивается (см. рис.3), и точка перехода смещается в область более хорошего растворителя. В то время как средняя длина блока  $B$  увеличивается, количество  $A$ -звеньев между притягивающимися блоками уменьшается и стремится к нулю. Таким образом, в глобулярном состоянии наблюдается образование конформации «глобула с хвостом»: звенья блока  $A$  образуют длинные хвосты, а не опушку, а звенья блока  $B$  формируют плотную глобулу (см. рис.4). Такая структура с точки зрения конформационной энтропии более выгодна, чем глобула, состоящая из ядра и оболочки. В некоторых случаях образуются конформации, в которых отдельные звенья типа  $A$  остаются между блоками  $B$ -звеньев. В сколлапсированном состоянии эти звенья выталкиваются на поверхность глобулы. Количество таких «дефектов» уменьшается при увеличении длины блоков  $B$ .

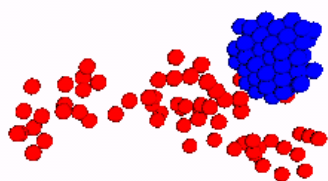


Рис.4 Визуальное изображение глобулярного состояния блок-сополимера с перемещающимися группами по цепи  $N=128$   $n=32$ ,  $m=2$

Необходимо отметить, что строение глобулярной конформации цепи не зависит от механизма перемещения  $B$ -звеньев. Температура перехода в сколлапсированное состояние растет при увеличении длины подвижного блока в случае механизма одномерного перемещения блока вдоль цепи. При трехмерном перекашивании различие между значениями энергии перехода для цепей с разной длиной блоков  $B$  сглаживается. Появляется дополнительная энтропия, связанная с возможностью перемещения отдельных звеньев цепи, но также для достаточно длинных блоков образуются шивки, которые способствуют формированию компактных конформаций. Таким образом, точка коллапса практически не зависит от длины блоков  $B$  для модели трехмерного перекашивания.

Конформационное поведение цепи с подвижными блоками существенно изменяется при увеличении жесткости притягивающихся блоков. При небольших значениях энергии размер цепи существенно увеличивается, благодаря вытягиванию жестких блоков, цепь находится в набухом состоянии (см. рис. 5). Кроме этого, затрудняется перемещение притягивающихся блоков по цепи, что приводит к смещению точки перехода клубок-глобула в область больших значений энергии.

Конформация глобулы также зависит от жесткости подвижных блоков. Увеличение жесткости приводит к образованию стержнеобразных глобул (см. рис.6).

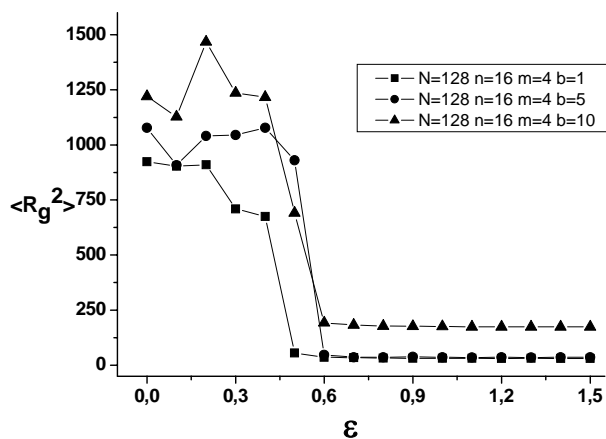


Рис. 5 Изменение размера системы, образованной притягивающимися звеньями, при увеличении энергии притяжения между звеньями типа  $B$  для макромолекулы с разной жесткостью  $B$ -блоков  $b=1, 5, 10$

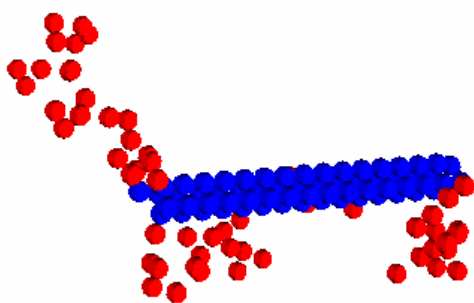


Рис.6 Визуальное изображение глобулярного состояния блок-сополимера:  $N=128, b=20, n=16, m=4$

Таким образом, при исследовании поведения интерполимерного комплекса, образованного линейной макромолекулой и короткими полимерными цепями на основе модели одиночной цепи  $AB$  блок-сополимера с подвижными притягивающимися блоками показано, что коллапс цепи сопровождается сегрегацией звеньев разного типа и образованием в глобулярном состоянии конформации – «глобула с хвостом», при увеличении жесткости блоков  $B$  формируются стержнеобразные глобулы.

**В третьей главе** изучается конформационное поведение гребнеобразных сополимеров с коллапсирующей основной цепью. Недавно были получены полиэлектролитные комплексы, образованные длинной заряженной макромолекулой и более короткими блок-сополимерами. Данная система по строению сходна с гребнеобразной макромолекулой, содержащей два типа звеньев  $A$  – звенья боковых цепей и  $B$  – звенья основной. Мономеры типа  $B$  – звенья полиэлектролитного комплекса, образованные заряженной макромолекулой и противоположно заряженными блоками блок-сополимера, притягиваются между собой (см. рис. 7).

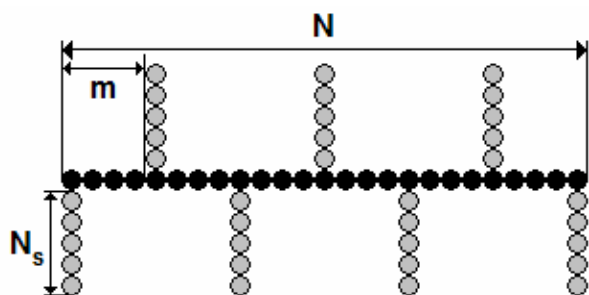


Рис.7 Схематическое представление гребнеобразной цепи с притягивающимися звеньями основной цепи ( $N$  – длина основной цепи;  $N_s$  – длина боковых цепей,  $m$  – количество звеньев основной цепи между точками пришивки боковых цепей,  $\sigma = 1/m$  – плотность пришивки боковых цепей)

Звенья типа *A* рассматриваются как гидрофильные, в то время как качество растворителя для звеньев типа *B* ухудшается. Исследуется коллапс гребнеобразной цепи в зависимости от структурных и энергетических параметров, подробно изучается конформация цепи в набухшем и сколлапсированном состоянии.

Анализ кривых коллапса показывает (см. рис.8), что при небольших значениях энергии  $\varepsilon$  цепь находится в набухшем состоянии. Благодаря взаимодействию исключенного объема звеньев боковых цепей увеличивается размер макромолекулы при возрастании плотности пришивки  $\sigma$  и длины боковых цепей  $N_s$ , что согласуется с результатами теоретических исследований (Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хохлов А.Р., Юрасова Т.А. *Высокомол. соедин. А*, 1987, т.29, №6, с.1169-1174). Благодаря увеличению влияния исключенного объема боковых цепей при увеличении частоты пришивки и длины боковых цепей происходит смещение точки перехода в глобулярное состояние в область больших значений энергии притяжения, и переход становится более резким. Подобное явление наблюдалось в экспериментальных работах (Kikuchi A., Nose T. *Macromol.* 1996, v.29, №21, pp.6770-6777).

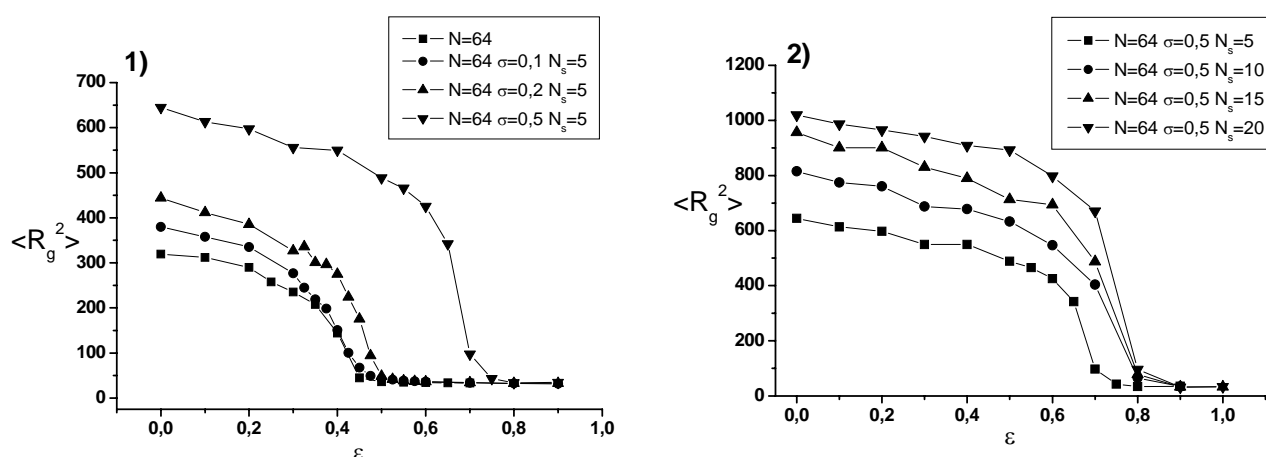


Рис.8 Зависимость размера основной цепи  $\langle R_g^2 \rangle$  от энергии притяжения между звеньями типа *B* при изменении 1) плотности пришивки боковых цепей  $\sigma$ ; 2) при изменении длины боковых цепей  $N_s$ .

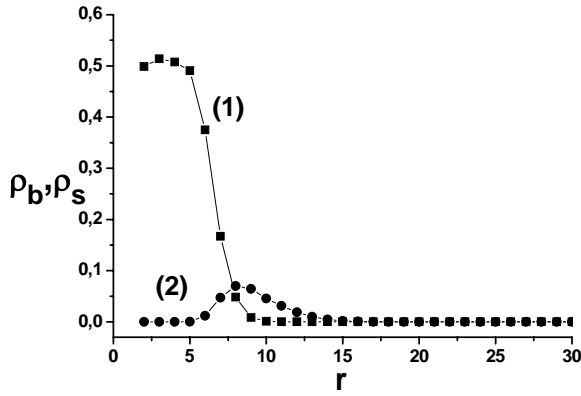


Рис.9 Распределение звеньев основной (1) и боковых цепей (2) от расстояния от центра масс  $r$  для макромолекулы  $N=64$ ,  $\sigma=0.1$ ,  $N_s=5$

Коллапс цепи сопровождается образованием глобулы мономерными звеньями основной цепи, имеющей сложную структуру (см. рис.9). Анализ кривых распределения мономерных звеньев типа  $A$  и  $B$  показывает, что глобула состоит из двух частей: центральную часть занимает ядро мицеллы, образованное звеньями основной цепи, вокруг неё формируется оболочка из боковых цепей.

Варьирование структурных параметров, таких как длина и плотность пришивки боковых цепей, а также длины основной цепи приводит не только к смещению точки коллапса, но и к изменению размера и формы глобулярного состояния. Для исследования формы глобулы используются параметры асимметрии  $K_1$  и  $K_2$ , которые вычисляются следующим образом:

$$K_1 = \frac{L_2 + L_3}{L_1 + L_2}, \quad K_2 = \frac{L_1 + L_3}{L_1 + L_2}, \quad \text{где } L_1, L_2, L_3 \text{ - диагональные элементы тензора}$$

инерции. Известно, что для идеального стержня  $K_1 = 0$   $K_2 = 1$ , сферы  $K_1 = 1$

$$K_2 = 1 \text{ и диска } K_1 = \frac{1}{2} \quad K_2 = \frac{1}{2}.$$

Как видно из рис.10, для гребнеобразного полимера при малых значениях энергии  $\varepsilon$  форма основной цепи в набухом состоянии близка к вытянутому эллипсоиду. Наличие исключенного объема звеньев блока  $A$ , приводит к тому, что чем больше степень пришивки и длина боковых цепей, тем конформация цепи более вытянута в клубковом состоянии.



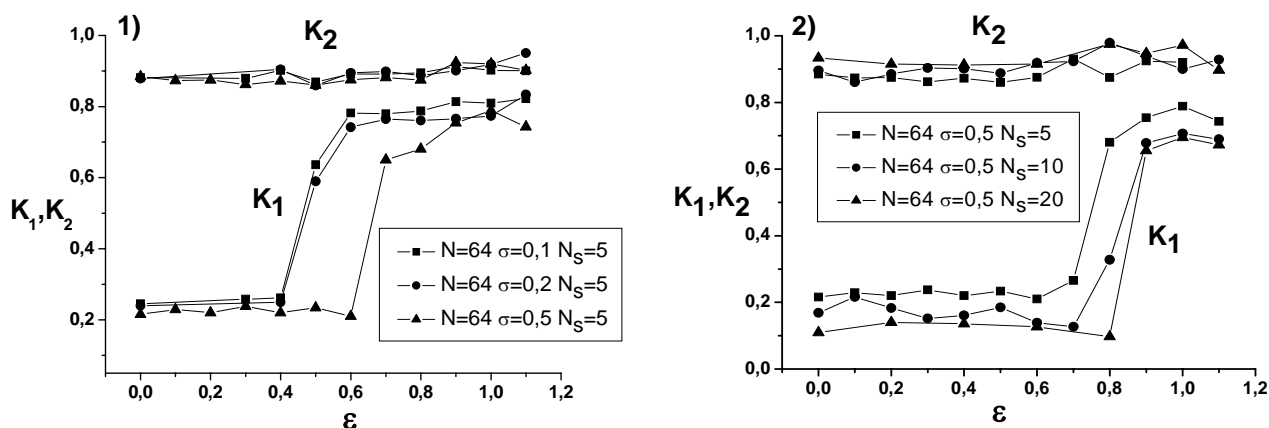


Рис.10 Зависимость параметров асимметрии  $K_1$  и  $K_2$  от энергии притяжения между звеньями основной цепи  $\varepsilon$ : 1) при изменении плотности пришивки боковых цепей  $\sigma$ ; 2) при изменении длины боковых цепей  $N_s$ .

Наблюдаемое явление согласуется с более ранними результатами, полученными при исследовании гребнеобразных макромолекул с помощью компьютерного моделирования (Saariaho M., Ikkala O., Szleifer I., Erukhimovich I., ten Brinke G. *J. Chem. Phys.*, 1997, v. 107, № 8, pp. 3267-3276).

Как известно, сколлапсированное состояние линейной цепи представляет собой сферу. Глобула гребнеобразной макромолекулы с притягивающимися звеньями основной цепи состоит из ядра и оболочки, сформированных звеньями  $B$  и  $A$  соответственно. Таким образом, в глобулярном состоянии боковые цепи можно рассматривать как пришитые к ядру мицеллы, образованному нерастворимыми мономерами основной цепи. При достаточно длинной основной цепи взаимодействие звеньев блока  $A$  препятствует образованию сферической глобулы без вовлечения непритягивающихся звеньев внутрь глобулы. Вовлечение звеньев типа  $A$  в плотную глобулу невыгодно для системы, в результате для минимизации свободной энергии необходимо увеличение площади поверхности ядра, и глобула основной цепи становится более вытянутой.

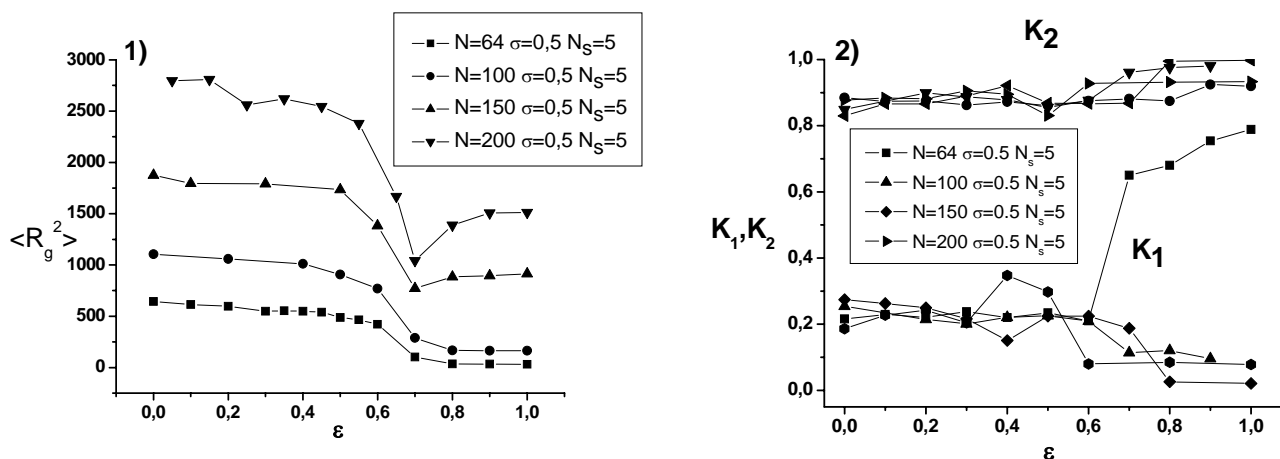


Рис.11 Зависимость размера основной цепи  $\langle R_g^2 \rangle$  (1), параметров асимметрии  $K_1$  и  $K_2$  (2) от энергии притяжения

Анализ кривых, характеризующих изменение параметров формы при увеличении энергии притяжения между звеньями  $B$ , показывает, что для макромолекулы с длиной основной цепи более 100 мономерных звеньев значение параметров асимметрии с ростом энергии  $\varepsilon$  стремится к параметрам, описывающим вытянутую конформацию.

Такое поведение  $K_1$  и  $K_2$  указывает на то, что коллапс цепи сопровождается увеличением разности между длинной и короткой осью глобулы, таким образом, можно ожидать, что равновесной формой в этом случае является вытянутая. Ранее образование вытянутой конформации гребнеобразного полимера наблюдалось экспериментально, и были сделаны выводы о формировании стержнеобразной структуры (Kikuchi A., Nose T. *Macromolecules*. 1996, v.29, №21, pp.6770-6777). Однако детальное исследование глобулярного состояния гребнеобразной макромолекулы с помощью компьютерного моделирования показывает, что образуется «ожерелье» из звеньев основной цепи. При  $N \sim 100-200$  образуется вытянутое «ожерелье», состоящее из нескольких глобул, образованных нерастворимыми звеньями основной цепи, соединенных растянутыми линейными участками. Число бусинок в ожерелье линейно растет с длиной основной цепи (см. рис.12).

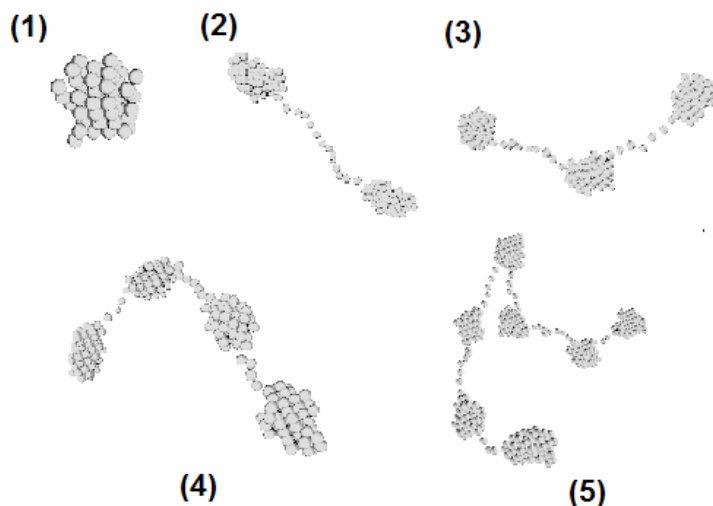


Рис.12 Визуальное представление глобулярного состояния при увеличении длины основной цепи: (1)  $N=64$ ; (2)  $N=150$ ; (3)  $N=200$ ; (4)  $N=300$ ; (5)  $N=500$

Ожерелье из глобул можно рассматривать как цепочку из бусинок, имеющую свою определенную жесткость, персистентная длина такой цепи определяется влиянием исключенного объема боковых цепей. Глобула, которая состоит из двух или трех бусинок, ведет себя как жесткий стержень. Когда длина основной цепи достигает некоторого критического значения, и контурная длина цепи бусинок становится больше персистентной, «ожерелье» начинает закручиваться, и можно ожидать, что при больших значениях  $N$  будет образовываться набухший клубок.

Таким образом, исследование конформационного поведения гребнеобразной цепи с притягивающимися звеньями основной цепи показывает, что коллапс цепи сопровождается образованием глобулы сложной структуры, состоящей из ядра, образованного звеньями типа  $B$  и опушки, сформированной непритягивающимися  $A$ -мономерами. Увеличение степени полимеризации основной цепи приводит к образованию несферической глобулы, вытянутой и ожерельепоподобной.

**Четвертая глава** работы описывает переход клубок-глобула для гребнеобразной макромолекулы, в боковых цепях которой расположены функциональные, притягивающиеся звенья типа  $B$  (схематически система представлена на рис.13).

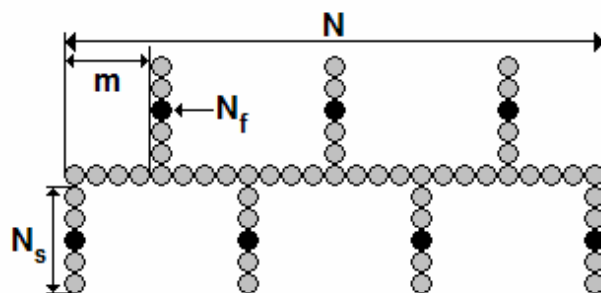


Рис.13 Схематическое представление гребнеобразной макромолекулы с функциональными группами в боковых цепях ( $N$  – длина основной цепи,  $N_s$  – длина боковых цепей,  $N_f$ – номер функционального звена,  $m$  – количество звеньев основной цепи между точками пришивки)

В последнее время появились работы (Gallyamov M.O., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, v. 27, pp. 1048-1053.) по исследованию новых типов разветвленных сополимеров, содержащих в боковых цепях одиночные ассоциирующие группы.

Для анализа влияния положения функционального звена в основной цепи и энергии его притяжения на размер и форму цепи, в качестве функциональных были выбраны первое звено, последнее звено и звено, находящееся посередине боковой цепи. В глобулярном состоянии радиус инерции основной цепи существенно зависит от номера функциональной группы (см. рис.14).

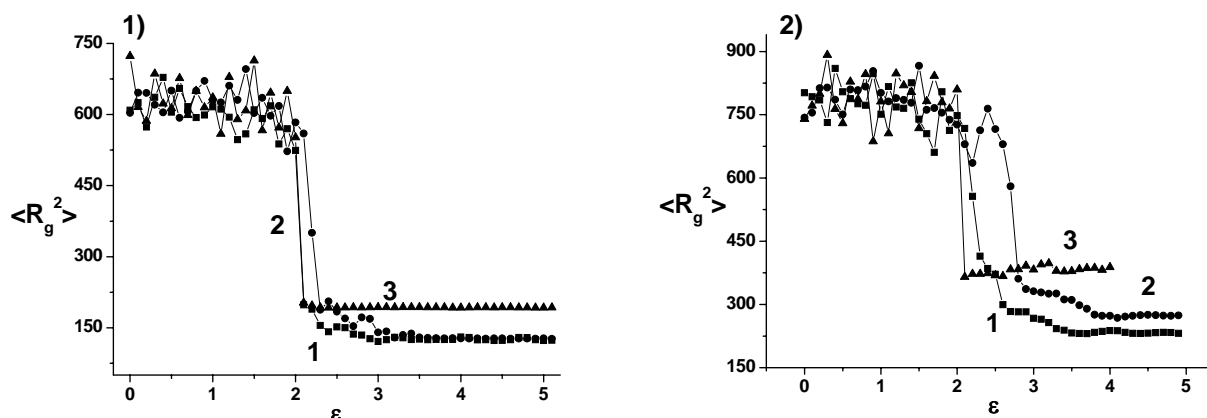


Рис. 14 Зависимости среднего квадрата радиуса инерции основной цепи от энергии притяжения между функциональными звеньями боковых цепей для **1)**  $N=64, \sigma=0.5, N_s=5, N_f=1$  (1),2 (2),4 (3); **2)**  $N=64, \sigma=0.5, N_s=10, N_f=1$  (1), 5 (2), 10 (3)

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. Для объяснения причины этого различия исследуется структура глобулярного состояния цепи. Для этого вычисляются распределения звеньев разного типа в объёме, занимаемом макромолекулой. Из Рис. 15 видно, что коллапс сопровождается не только сегрегацией звеньев различного типа, но и звеньев типа  $A$ , образующих основную и боковые цепи. В результате формируется глобулярное состояние сложной структуры. Ядро представляет собой плотно упакованные ассоциирующие звенья боковых цепей, в то время как строение опушки зависит от расположения функциональной группы в боковой цепи.

Звенья основной и непритягивающиеся звенья боковых цепей либо перемешаны равномерно ( $N_f=2$ ), либо опушка состоит из двух областей ( $N_f=1$ ,  $N_f=4$ ): для  $N_f=1$  внутреннюю часть опушки составляют звенья основной цепи, а внешнюю – непритягивающиеся звенья боковых цепей.

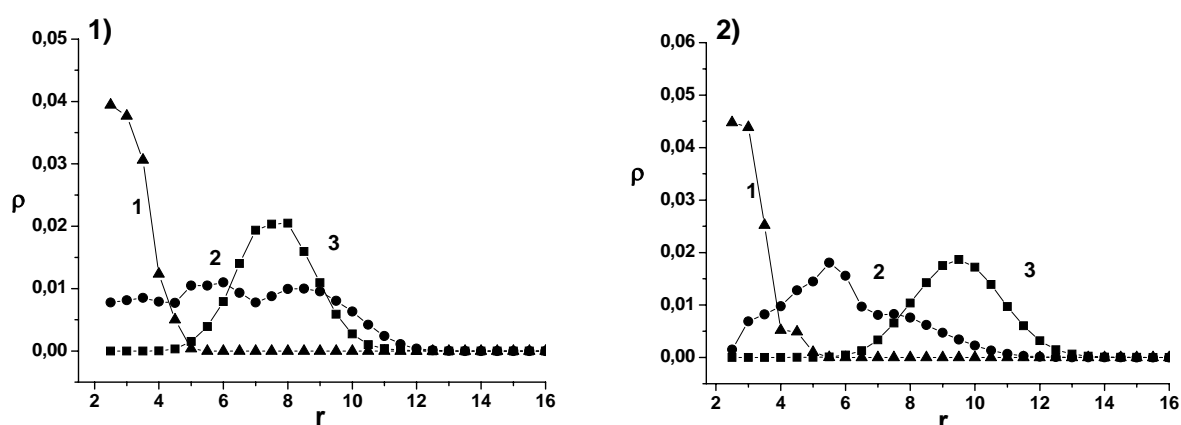


Рис.15 Распределение звеньев различного типа в зависимости от расстояния от центра масс для макромолекул: **1)**  $N=64$ ,  $\sigma=0.5$ ,  $N_s=5$ ,  $N_f=2$  – функциональные звенья (1), непритягивающиеся звенья боковых цепей (2), звенья основной цепи (3); **2)**  $N=64$ ,  $\sigma=0.5$ ,  $N_s=5$ ,  $N_f=4$  – функциональные звенья (1), непритягивающиеся звенья боковых цепей (2), звенья основной цепи (3)

В случае когда  $N_f=4$ , ситуация обратная: звенья боковых цепей формируют внутреннюю, а звенья основной цепи – внешнюю часть. В результате макромолекула с функциональной группой, находящейся на конце боковой цепи, имеет наибольший среднеквадратичный радиус инерции основной цепи по сравнению со случаями, когда ассоциирующая группа расположена в начале цепи или посередине.

Наиболее затруднен переход в глобулярное состояние для макромолекулы с функциональной группой, находящейся посередине цепи. Притягивающиеся звенья боковых цепей стремятся образовать плотную глобулу, но возможность перемещения и сближения функциональных групп ограничивается за счет исключенного объема звеньев основной цепи и звеньев боковых цепей, связанных основной цепью. В результате усложняется объединение функциональных звеньев в глобулу. Поэтому для такой макромолекулы образование сколлапсированного состояния менее выгодно, и переход смещается в область больших значений энергии притяжения (см. рис. 14).

Помимо этого, номер функциональной группы влияет на форму ядра глобулы, которое образуют функциональные звенья боковых цепей. Визуализация макромолекулы, представленная на рис.16 показывает, что когда функциональная группа расположена в начале боковой цепи, наблюдается глобула, состоящая из двух глобул-бусинок. Такой же результат наблюдается для макромолекулы с  $N_s=10, N_f=5$ .

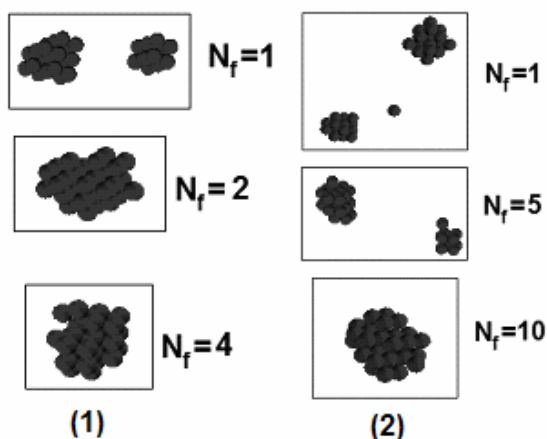


Рис.16 Визуальное изображение типичного ядра глобулы

- 1)  $N=64, \sigma=0.5, N_s=5, N_f=1,2,4$ ;
- 2)  $N=64, \sigma=0.5, N_s=10, N_f=1,5,10$

Таким образом, в зависимости от номера ассоциирующей группы, наблюдается 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 длиной боковых цепей  $N_s=10$  с ассоциирующей группой посередине боковой цепи) и вытянутая одиночная глобула (при коллапсе цепи с  $N_s=5$  и  $N_f=2$ ).

Функция распределения размера основной цепи для разных значений энергии притяжения вблизи точки перехода (см. рис.17) имеет два максимума, соответствующие набухшему и сколлапсированному состояниям основной цепи полимера в области энергии притяжения  $\varepsilon_f = 2.09 - 2.10$ , т.е. коллапс макромолекулы осуществляется путем фазового перехода 1-го рода.

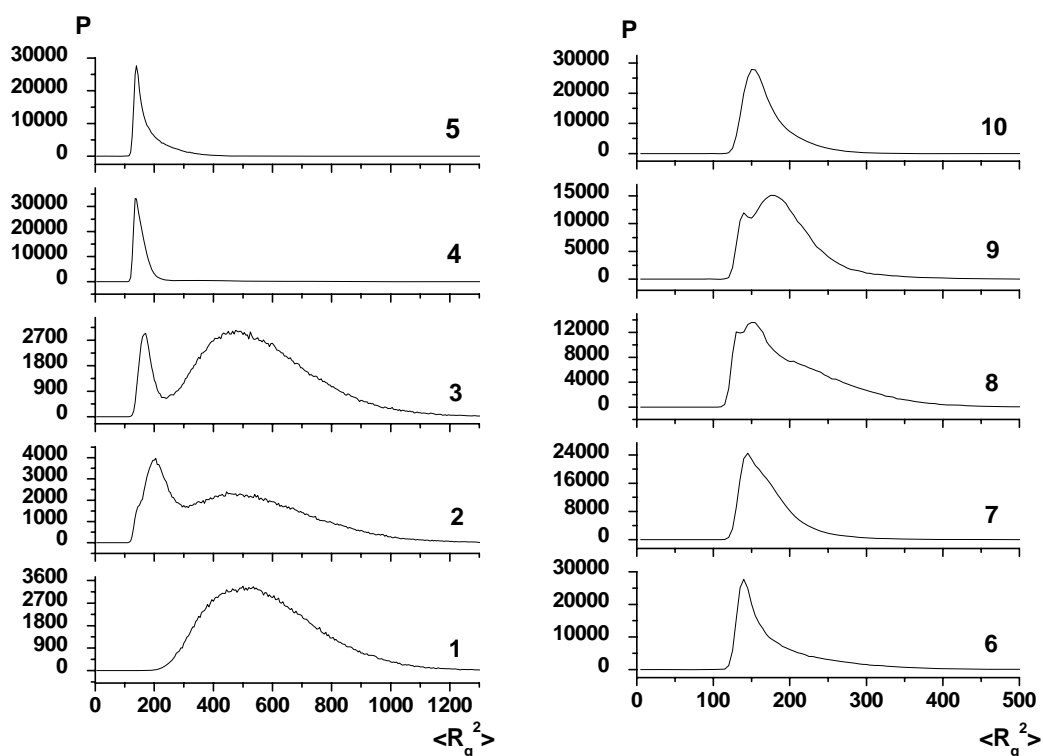


Рис. 17. Распределения размера основной цепи для разных значений энергии вблизи точки перехода  $N=64$ ,  $\sigma=0.5$ ,  $N_s=5$ ,  $N_f=2$ :  $\varepsilon = 2,03$  (1),  $\varepsilon = 2,09$  (2),  $\varepsilon = 2,10$  (3),  $\varepsilon = 2,14$  (4),  $\varepsilon = 2,18$  (5),  $\varepsilon = 2,19$  (6),  $\varepsilon = 2,22$  (7),  $\varepsilon = 2,26$  (8),  $\varepsilon = 2,30$  (9),  $\varepsilon = 2,31$  (10)

При дальнейшем увеличении энергии снова наблюдается образование двух максимумов, такое поведение системы, по-видимому, соответствует перестройкам глобулярного состояния или образованию замороженных структур, связанных с недостатками решеточной модели.

Таким образом, коллапс гребнеобразной цепи с ассоциирующими звеньями в боковых цепях сопровождается сегрегацией звеньев одного химического типа. При определенном расположении притягивающихся звеньев типа *B* наблюдается формирование нескольких глобул.

### **Основные результаты и выводы диссертации.**

1. Исследована структура нестехиометрического интерполимерного комплекса одиночной макромолекулы с более короткими цепями на основе модели *AB* блок-сополимера с подвижными *B*-блоками. Показано, что

- коллапс цепи с подвижной структурой происходит при меньших значениях энергии, чем для макромолекул случайных и регулярных сополимеров такого же состава, но с фиксированной структурой;
- в процессе коллапса происходит внутримолекулярное фазовое расслоение звеньев *A* и *B*, в результате в глобулярном состоянии наблюдается образование глобулы, состоящей из плотно упакованных звеньев типа *B*, и «хвостов» из *A*-звеньев;
- увеличение жесткости *B*-блоков приводит к смещению точки перехода в область больших значений энергии притяжения, а в глобулярном состоянии наблюдается формирование стержнеобразных структур.

2. Исследовано конформационное поведение стехиометрического комплекса блок-иономеров на основе модели гребнеобразной макромолекулы с притягивающимися *B*-звеньями основной цепи. Показано, что:



- при увеличении энергии притяжения между звеньями основной цепи наблюдается переход клубок-глобула, сопровождающийся образованием глобулы, которая состоит из ядра, сформированного звеньями основной цепи и опушки, из *A*-звеньев боковых цепей;
  - с ростом длины цепи изменяется морфология глобулярного состояния: сферическая конформация переходит в цилиндрическую, а затем в ожерельеподобную структуру, состоящую из глобул-бусинок, образованных *B*-звеньями.
3. Изучен коллапс гребнеобразной макромолекулы с функциональными группами в боковых цепях. Показано, что:
- ухудшение качества растворителя приводит к коллапсу цепи, который сопровождается сегрегацией не только звеньев разного химического типа, но и звеньев типа *A* основной и боковых цепей;
  - расположение притягивающихся групп в начале и середине боковых цепей существенно затрудняет переход в глобулярное состояние, в сколлапсированном состоянии наблюдается образование несферической глобулы.

### Список публикаций по теме диссертации

1. E.Yu. Kramarenko, O.S. Pevnaya, A.R. Khokhlov. Stoichiometric polyelectrolyte complexes as comb copolymers. *J. Chem. Phys.*, 2005, v.122(8), p.084902.
2. O.C. Певная, Е.Ю. Крамаренко, А.Р. Хохлов. Гребнеобразные макромолекулы с притягивающимися функциональными группами в боковых цепях. *Высокомолекулярное соединение. А*, 2007, т.49, №11, с.1988-1998.
3. O.C. Певная, Е.Ю. Крамаренко, А.Р. Хохлов. Конформационное поведение одиночной цепи АВ блок-сополимера с подвижными В-блоками. *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*, 2008, №4, с.53-55.

4. О.С. Певная, Е.Ю. Крамаренко. Исследование структуры гребнеобразных макромолекул со сложным строением боковых цепей методом Монте – Карло. Третья Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры – 2004”. г. Москва, Россия, 27 января – 1 февраля, 2004. Тезисы докладов, т.2, с.44.
5. О.С. Певная, Е.Ю. Крамаренко, А.Р. Хохлов. Исследование структуры гребнеобразных макромолекул: Компьютерное моделирование. Метод Монте-Карло. VIII Конференция студентов и аспирантов по химии и физике полимеров и тонких органических пленок, г. Солнечногорск, Россия, 16-17 сентября, 2004. Тезисы докладов, с.56.
6. Pevnaya O.S., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R. The structure of comb copolymer globules. International Conference Dedicated to 50<sup>th</sup> Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, May 30 – June 4, 2004. Book of Abstracts, p.41.
7. Elena Kramarenko, Olga Pevnaya, Alexei Khokhlov. Comb copolymer with a collapsing backbone. European Polymer Congress 2005, M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, June 27 – July 1, 2005, p.209.
8. О.С.Певная, Е.Ю.Крамаренко. Конформация гребнеобразных макромолекул с ассоциирующими звеньями боковых цепей. Малый полимерный конгресс, ИНЭОС, Москва, Россия Ноябрь 29 – Декабрь 1, 2005, Тезисы докладов, с. 119.
9. О.С. Певная, Е.Ю. Крамаренко. Переход клубок-глобула в гребнеобразных макромолекулах с притягивающимися звеньями в боковых цепях. Четвертая Всероссийская Каргинская конференция “Наука о полимерах 21-му веку”, Москва, Россия, 29 января – 2 февраля, 2007. Тезисы устных и стендовых докладов т.3, с.347.

10. E. Kramarenko, O. Pevnaya, A. Khokhlov. Structure of polyelectrolyte complexes between block ionomers and oppositely charged polyions. International Soft Matter Conference, Eurogress Aachen, Germany, 1-4 October, 2007. Book of Abstracts p.118.
11. E. Kramarenko, O. Pevnaya, A. Khokhlov. Structure of block ionomer complexes. Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Shanghai, China, 22-25 October, 2007, p.189.
12. О.С. Певная, Е.Ю. Крамаренко, А.Р. Хохлов. Конформационное поведение одиночной цепи блок-сополимера с мобильными гидрофобными блоками. XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломносов-2008, секция Химия, Химический факультет МГУ, Москва, Россия, Апрель 8 – 11, 2008. Тезисы докладов, с.178.