

На правах рукописи

Марков Владимир Александрович

**САМООРГАНИЗАЦИЯ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ
МАКРОМОЛЕКУЛ В РАЗБАВЛЕННЫХ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРАХ**

Специальности: 02.00.06 - высокомолекулярные соединения
01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВОТРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2009

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научные руководители:

доктор физико-математических наук
профессор, академик РАН Хохлов Алексей Ремович

доктор физико-математических наук
Василевская Валентина Владимировна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук Криксин Юрий Анатольевич,

доктор физико-математических наук Кудрявцев Ярослав Викторович,

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Защита состоится 18 ноября 2009 года в 15 ч. 30 м. на заседании Диссертационного Совета Д.501.002.01 в Московском государственном университете по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, ауд. ЮФА.

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

Автореферат разослан 16 октября 2009 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д.501.002.01 в Московском государственном университете
кандидат физико-математических наук Т.В. Лаптинская

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Амфифильные макромолекулы содержат группы, имеющие различное сродство с полярными и неполярными растворителями. Различный характер взаимодействий групп, включенных в единую цепь, с растворителем и между собой приводит к возникновению в таких макромолекулах сложных микроупорядоченных состояний и обуславливает широкое применение амфифильных макромолекул в самых различных областях.

В амфифильных макромолекулах гидрофильные и гидрофобные звенья могут чередоваться в цепи случайным образом или располагаться блоками. Более того, во многих водорастворимых макромолекулах отдельное мономерное звено может включать как гидрофильные, так и гидрофобные группы. В этом случае говорят, что макромолекула является амфифильной на уровне отдельного звена. Амфифильными, на уровне отдельного звена, являются многие синтетические водорастворимые полимеры, белки, одиночные нити макромолекул ДНК. Такой взгляд на мономерное звено позволил ввести новую двумерную классификацию веществ¹ и новую модель мономерного звена в виде гантельки из гидрофобной и гидрофильной бусинок². Исследования в рамках такой модели гибких макромолекул показали, что амфифильные макромолекулы в глобулярном состоянии способны формировать необычные дискообразные и цилиндрические

1) I.M. Okhapkin, A.A. Askadskii, V.A. Markov, E.E. Makhaeva, A.R. Khokhlov, Two-dimensional classification of amphiphilic monomers based on interfacial and partitioning properties. 2. Amino acids and amino acid residues, *Colloid Polym Sci*, 2006, v.284, pp. 575–585.

2) V.V. Vasilevskaya, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov, Conformational polymorphism of amphiphilic polymers in a poor solvent, *Macromolecules*, 2003, v.36, n.26, pp. 10103-10111.

глобулы, а в области перехода клубок – глобула принимать ожерелье – подобную структуру.

С другой стороны, многие из синтетических и природных макромолекул являются жесткоцепными, что также оказывает существенное влияние на их конформационные свойства. К примеру, макромолекулы со значительной жесткостью цепи (например, ДНК) в сколлапсированном состоянии предпочитают формировать не сферические, а тороидальные или стержнеобразные структуры.

Можно ожидать, что сочетание жесткости и амфифильности мономерных звеньев в одной цепи приведет к появлению новых конформационных состояний и существенно расширит возможности для формирования материалов с контролируемой микроструктурой.

Цель работы

Целью данной работы является исследовать процессы внутри – и межмолекулярной самоорганизации жесткоцепных, амфифильных на уровне отдельного звена, макромолекул в разбавленных и концентрированных растворах.

Научная новизна результатов

- Впервые методами численного моделирования изучены конформационные свойства амфифильных жесткоцепных гомополимеров в разбавленных и концентрированных растворах:
- Впервые построены диаграммы состояний таких макромолекул в переменных сегмент Куна – качество растворителя и показано, что вид диаграммы существенно зависит от длины цепи.
- Впервые обнаружены и описаны такие конформационные состояния как: конформация ожерелья с коллагеноподобными бусинками – мицеллами; цилиндрические глобулы с неупорядоченными и коллагеноподобными блоками; коллагеноподобные и тороидальные глобулы.

- Впервые обнаружено, что при ухудшении качества растворителя в концентрированном растворе относительно гибкие амфифильные цепи формируют отдельные глобулы, а жесткие – жгуты из нескольких переплетенных между собой нитей.

Практическая значимость работы определяется тем, что ее результаты уже применяются и перспективны для их дальнейшего использования при интерпретации и систематизации экспериментальных данных по самоорганизации амфифильных природных и имитирующих их синтетических макромолекул. Кроме того, результаты работы перспективны и с точки зрения непосредственного практического использования при создании новых функциональных и композиционных полимерных материалов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы из 130 наименований. Диссертация содержит 118 страниц текста, включая рисунки, оглавление и список литературы.

Публикации

На основе результатов данной диссертационной работы опубликовано четыре статьи в реферируемых журналах (три в международных и одна – в российском).

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены на: конференции студентов и аспирантов по химии и физике полимеров и тонких органических пленок, Солнечногорск, 2004; на Европейских полимерных конгрессах в Москве, 2005; в Порторож (Словения), 2007; Грац (Австрия), 2009; на Малом полимерном конгрессе, Москва, 2005; на днях голландской полимерной науки в (Люнтерен, Нидерланды) в 2007, 2008 и 2009 гг.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении диссертации обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по тематике работы и состоит из пяти параграфов. Первый параграф посвящен изложению сути НР модели и ее применимости для описания поведения полимеров различной статистики расположения звеньев в цепи. Вторым параграфом описывается новый тип классификации мономерных звеньев. На основе экспериментальных и теоретических исследований составлена классификация аминокислотных остатков. Третий параграф раскрывает особенности перехода клубок – глобула амфифильных, на уровне отдельного мономерного звена, макромолекул в растворах различной концентрации. В четвертом параграфе освещаются основные свойства жестких линейных полимеров. Описывается изменение морфологии цепи в зависимости от длины цепи, типа потенциала, качества растворителя. Пятый параграф освещает экспериментальные и теоретические исследования жестких амфифильных макромолекул.

Главы 2-4 содержат оригинальные результаты.

Во второй главе описана НР модель жесткого амфифильного гомополимера и метод моделирования.

Схематическое представление модели жесткоцепной амфифильной макромолекулы приведено на рис. 1. Каждое амфифильное мономерное звено – это «гантелька», состоящая из **Н** и **Р** бусинок, связанных жесткой связью фиксированной длины. «Гантельки» формируют амфифильную полимерную цепь длиной N , с основной цепью из гидрофобных бусинок **Н** и привесками

из гидрофильных бусинок **P**. Основная цепь из бусинок **H** является полугибкой с предпочтительным углом θ_0 между последовательными по цепи векторами связи. В работе были исследованы как одиночные макромолекулы, так и концентрированные растворы таких макромолекул.

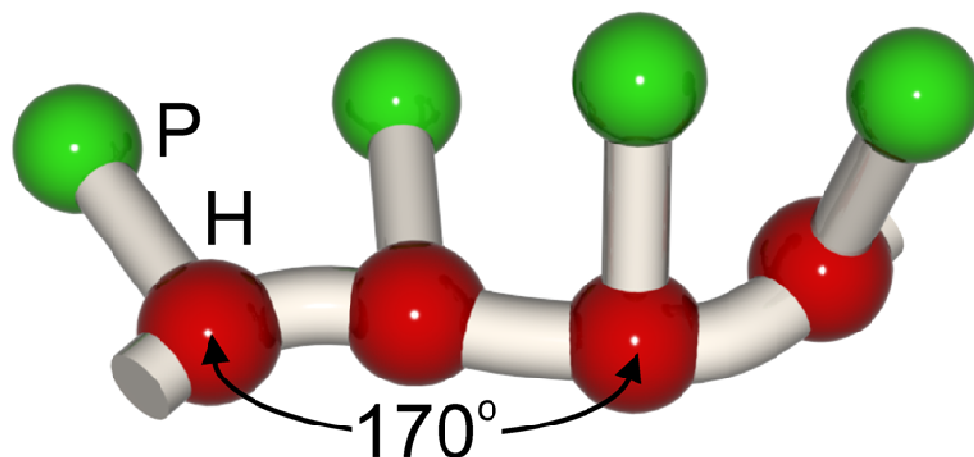


Рисунок 1. Модель жесткого амфифильного гомополимера.

Временную эволюцию системы в каждом из исследованных в данной работе случаев изучали методом молекулярной динамики. Использовался следующий набор потенциалов: Леонарда-Джонса, для описания эффекта исключенного объема, потенциал типа Юкавы для эффективного описания качества растворителя (энергетические параметры взаимодействия **H** и **P** групп: ϵ_{PP} , ϵ_{PH} , ϵ_{HH}), потенциал жесткости, накладываемый на остов (энергетический параметр ϵ_{st}).

Третья глава посвящена изучению конформационных свойств одиночных жесткоцепных амфифильных макромолекул. В ней рассмотрен переход клубок – глобула таких макромолекул, исследована зависимость свойств перехода и форма возникающих в результате коллапса глобул от жесткости макромолекулы и ее длины. Представлен детальный анализ внутримолекулярного строения глобул. Построены диаграммы состояний.

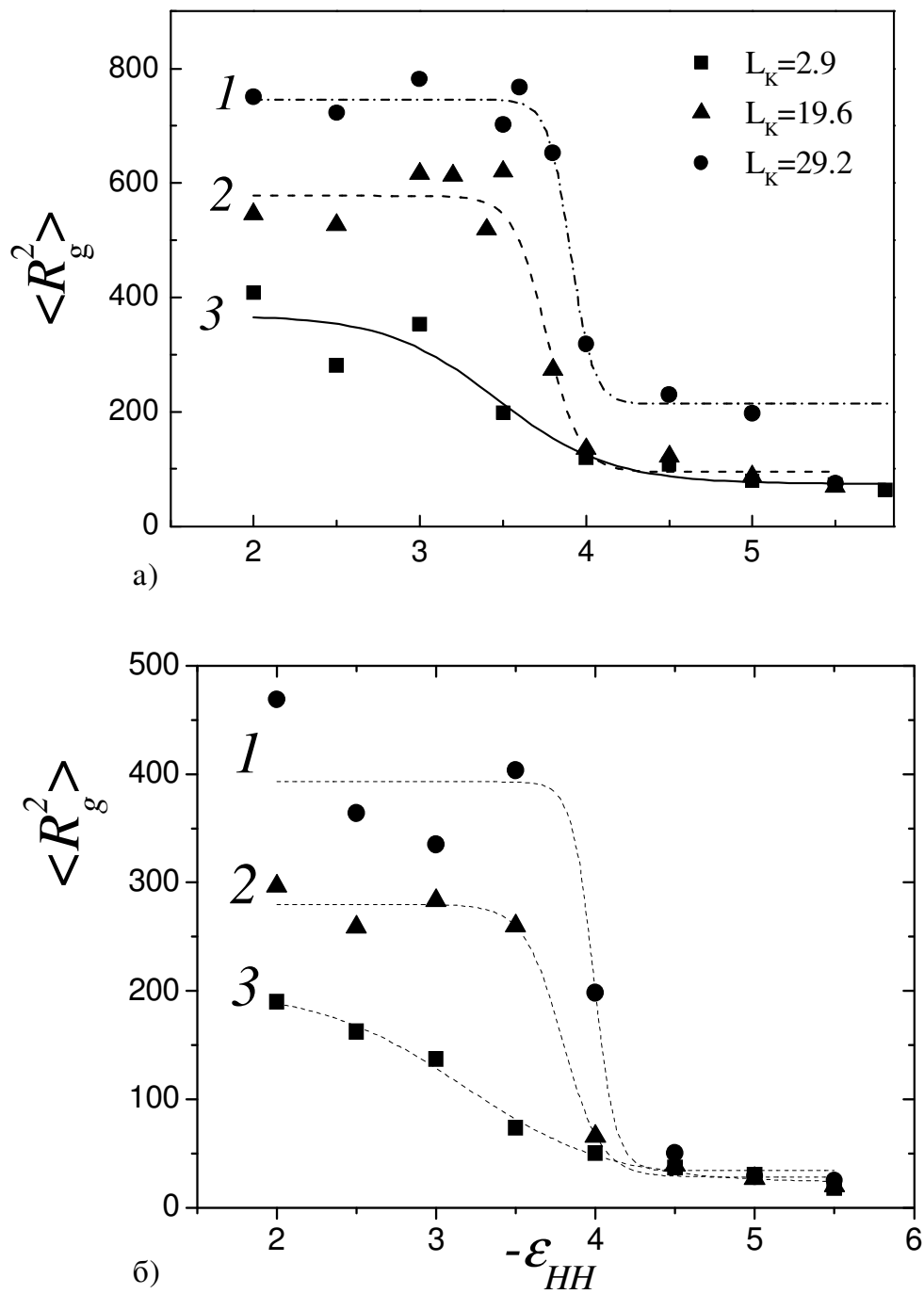


Рисунок 2. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции $\langle R_g^2 \rangle$ от качества растворителя ϵ_{HH} при $N = 128$ (а) и 256 (б) и при различных значениях сегмента Куна $L_K = 29.2$ (1), 19.2 (2) и 2.9 (3).

Для исследования конформационных свойств жесткоцепных макромолекул были изучены макромолекулы различных степеней полимеризации: $N = 64, 128, 256$ мономерных звеньев. Параметр жесткости цепи ε_{st} варьировался в пределах от 0 до $10 \text{ } \varepsilon/\text{рад}^2$, что соответствует изменению длины сегмента Куна в пределах $L_k = 2.9 \div 29.2$.

Энергетические параметры взаимодействия звеньев различного типа $\varepsilon_{PP}, \varepsilon_{HP}$ фиксировались следующим образом $\varepsilon_{PP} = 0$ и $\varepsilon_{HP} = 3$. Качество растворителя задавалось энергетическим параметром ε_{HH} , который менялся от 0 (хороший растворитель) до -5.5 (плохой растворитель). Вначале макромолекула уравнивалась в течение 2×10^6 временных шагов в состоянии клубка при $\varepsilon_{HH} = 0$. Далее методом аннилинга по энергетическим параметрам систему приводили к глобулярному состоянию в течении примерно 2×10^6 временных шагов. И в среднем за время от 2×10^6 до 5×10^6 временных шагов система полностью уравнивалась. Для анализа промежуточных конформаций систему таким же образом подводили к промежуточному состоянию и уравнивали.

На рис. 2 приведены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 от энергии взаимодействия ε_{HH} для цепей с различными значениями сегмента Куна L_K , содержащих $N = 128$ (рис. 2а) и $N = 256$ (рис. 2б) мономерных звеньев.

Общее поведение и характер переходов схожи для цепей $N = 128$ и $N = 256$. При малых значениях параметра взаимодействия $-\varepsilon_{HH}$ макромолекула образует клубок. Размеры макромолекулы тем выше, чем больше ее жесткость, т.е. значение сегмента Куна L_K . По мере ухудшения качества растворителя (увеличения параметра $-\varepsilon_{HH}$) макромолекула претерпевает переход клубок – глобула. В случае относительно гибких цепей ($L_K = 2.9$)

переход клубок – глобула осуществляется плавно, как фазовый переход второго рода (рис. 2, кривая 3а, б). Резкость перехода растет, а сам он сдвигается в область больших значений ε_{HH} по мере увеличения жесткости цепи (рис. 2, кривые 1 а, б, 2 а, б). Такое поведение согласуется с теоретическими и экспериментальными представлениями о влиянии жесткости на свойства перехода клубок – глобула обычных, не амфифильных жесткоцепных макромолекул.

Внутримолекулярное строение глобулы

Для детального изучения внутримолекулярного строения цилиндрических глобул было определено расстояние $r_l(i)$ между первым и i -ым мономерным звеном основной цепи.

На рис. 3 изображена функция $r_l(i)$, рассчитанная для полимеров в глобулярном состоянии, при различной степени жесткости, $L_K = 2.90, 8.20$, и 13.9 . Видно, что максимальное значение $r_l(i)$ для всех выбранных полимеров не превышает 25. Это означает, что размеры глобулы практически одинаковы во всех случаях выбранных параметров жесткости цепи. Для относительно гибких цепей с длиной сегмента Куна $L_K = 2.90$ и 8.20 , функция $r_l(i)$ является осциллирующей не монотонной возрастающей при увеличении номера звена i . Для более жестких цепей (когда $L_K = 13.9$), можно выделить две характерные области на рисунке 3с. Одна область (от довольно малых значений номера полимерного звена i , доходя до значения 100) характеризуется двумя пиками высотой $r_l(i) \approx 18$, а вторая (при значениях i более 100) пиками высотой $r_l(i) \approx 25$. В этих областях цепочка складывается сама с собой несколько раз. Области слабо перекрываются, и каждую из них можно рассматривать как отдельный блок.

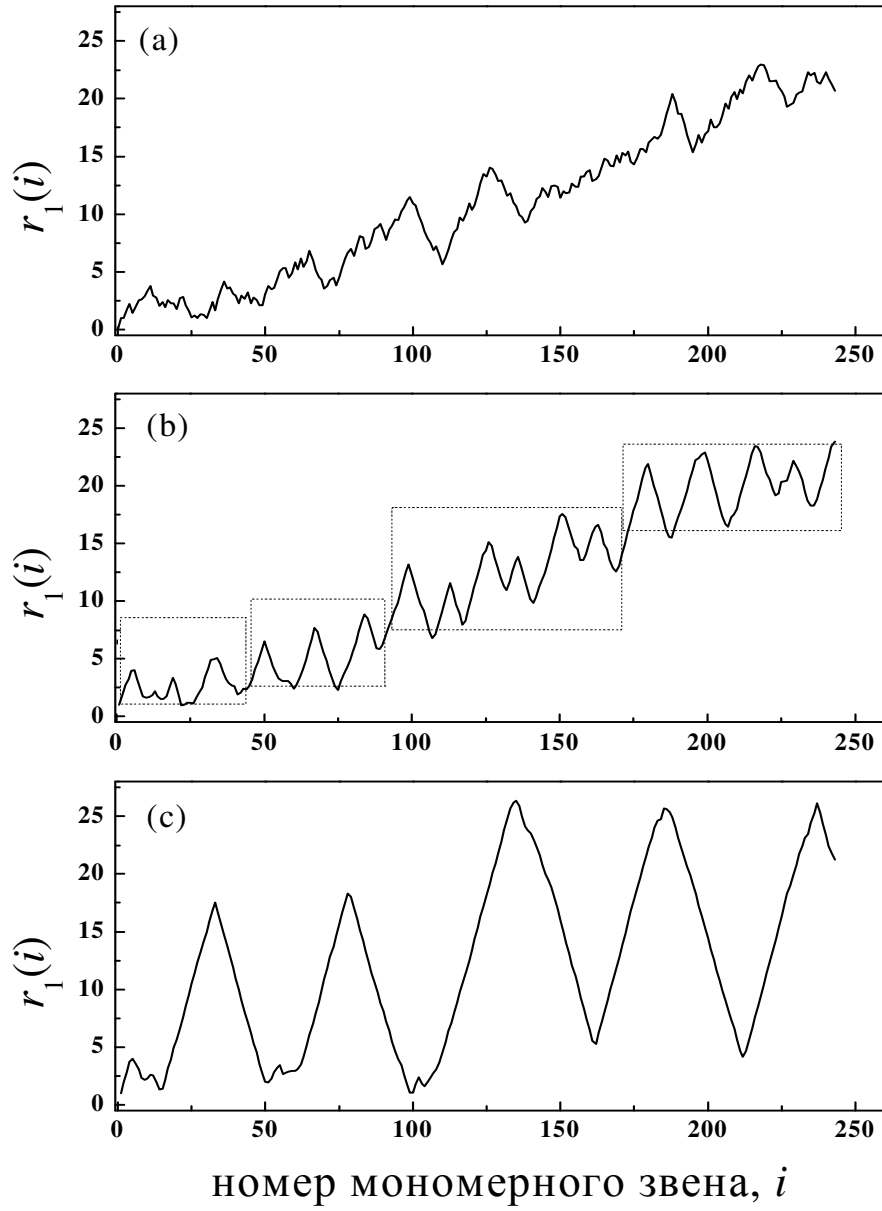


Рисунок 3. Зависимость $r_1(i)$ от номера звена i вдоль цепи при $\varepsilon_{HH} = -5.5$ при различных значениях длины сегмента Куна L_K : (a) 2.90, (b) 8.20, и (c) 13.9.

Полимерные цепочки с малой жесткостью так же могут формировать глобулы пободные блобной структуре. В действительности, из рис. 3а и 3б видно, что расстояние между первым и последним звеном цепи $r_l(256)$ по значению находится ближе к абсолютному максимуму, это означает, что концевые мономерные звенья цепи находятся на разных концах цилиндрической глобулы. Можно выделить несколько областей $r_l(i)$, где кривая флуктуирует в области некоторых средних значений. Эти средние значения растут с увеличением номера мономерного звена цепи i и могут быть аппроксимированы ступенчатой функцией. Это означает, что цепочка меняет направление распространения несколько раз, тем самым заполняя некоторую область, после насыщения которой, переходит к заполнению следующей области таким же способом. Число таких областей равняется полному числу блобов g в глобуле.

Пример разбивки глобулы на блобы на основе вышеописанной процедуры представлен на рис. 3б, где области, отвечающие блобам, выделены прямоугольниками. Соответственно, глобула, график $r_l(i)$ которой представлен на рис. 3б, состоит из четырех блобов, в случае 3с глобула состоит из двух блобов. На рис. 4 представлена зависимость числа блобов g от жесткости цепи L_k . Видно, что число блобов g полимерной цепи уменьшается с увеличением жесткости цепи. Поскольку размеры глобулы при этом не изменяются, это означает, что изменяется число блобов и их форма. Блобы становятся более продолговатыми с увеличением внутрицепной жесткости. Начиная с жесткости цепи равной $L_K \approx 19$, полимерная глобула состоит из одного блоба, в котором цепочка несколько раз складывается сама с собой. В этом случае $r_l(i)$ представляется собой зубчатую функцию с равными по величине локальными максимумами (рис. 5а).

Кривая $r_I(i)$ для тороидальной глобулы также зубчатая (рис. 5b), где максимальные значения отвечают диаметру тора. Число максимумов определяет, сколько раз цепочка сворачивается внутри тороида. Для экспериментального случая, показанного на рис. 5b, диаметр тороида равняется 12 и число круговых витков 7ми. Первые 6 витков законченные, а последний 7-ой нет. На каждый виток в среднем уходит по 38 ± 2 мономерных звена. Из сравнения формы пиков для тороидальной и цилиндрической глобул можно сказать, как цепочка меняет направление. Пики для цилиндрической глобулы более резкие, нежели для тороидальной, значит, цепочка сильнее изгибается при смене направления распространения в цилиндрической глобуле.

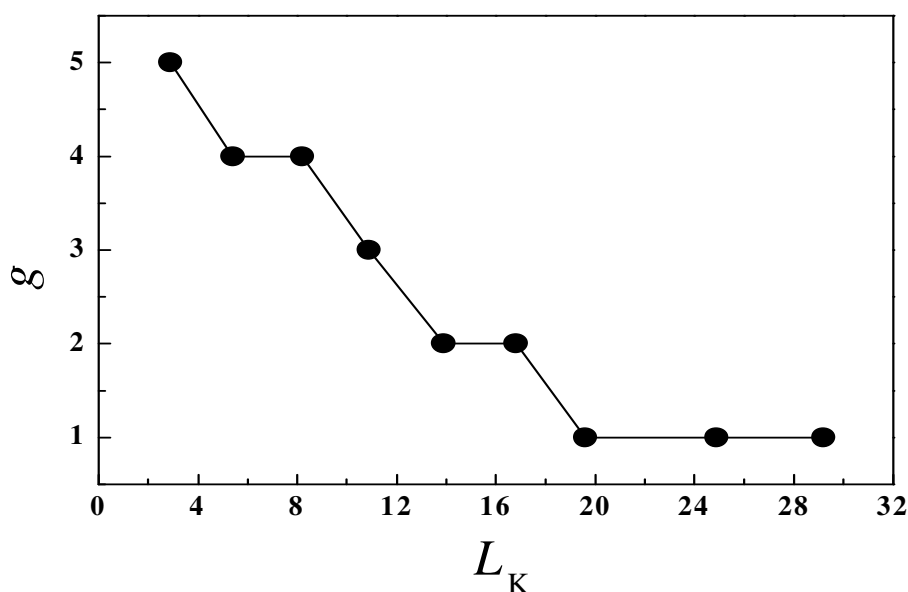


Рисунок 4. Число блоков g в амфифильной глобуле в зависимости от длины сегмента Куна L_K .

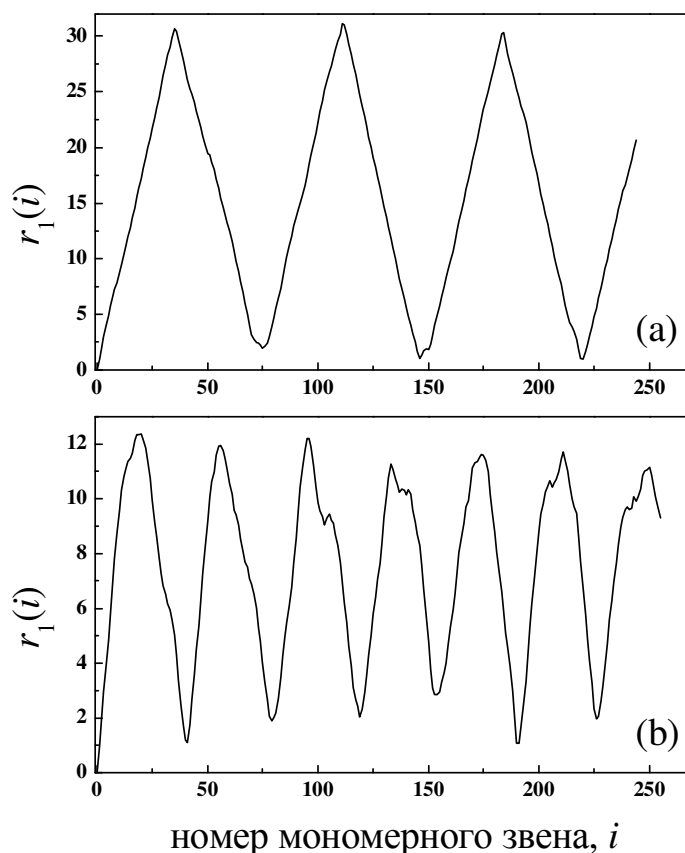


Рисунок 5. Зависимость расстояния $r_1(i)$ от номера звена i вдоль цепи при различной жесткости цепи (a) $L_K = 19.6$ и (b) $L_K = 29.2$.

Визуальный анализ: глобулы и ожерельеподобные конформации

Самым прямым способом анализа конформаций макромолекул является визуальный анализ их мгновенных снимков, которые представлены на рис. 6 а-d. Здесь разными цветами раскрашены гидрофобные звенья части полимерной цепи, относящиеся к различным блокам (при $L_K < 14$, рис. 3.10а, б) и разные участки гидрофобной части цепи свернутой макромолекулы (при $L_K = 19.6$ и 29.2 , рис. 6с, d) для более наглядного представления того, каким образом цепочка формирует ту или иную структуру. Как видно, при $L_K \lesssim 19$ формируется цилиндрическая глобула (рис. 6а, б). Блобы меняют свою форму и становятся более продолговатыми с увеличением жесткости цепи (рис. 6б).

Когда $L_K = 19.6$, цепочка состоит только из одного блока (рис. 6с). При более детальном рассмотрении снимков конформаций, было обнаружено, что при достаточно высокой жесткости цепь внутри блоков участи цепи обвиваются друг относительно друга, формируя коллагеноподобную структуру. При $L_K \gtrsim 20$ вся цепочка формирует коллагеноподобную глобулу, а при $L_K \approx 14$ коллагеноподобное упорядочение наблюдается внутри каждого из блоков.

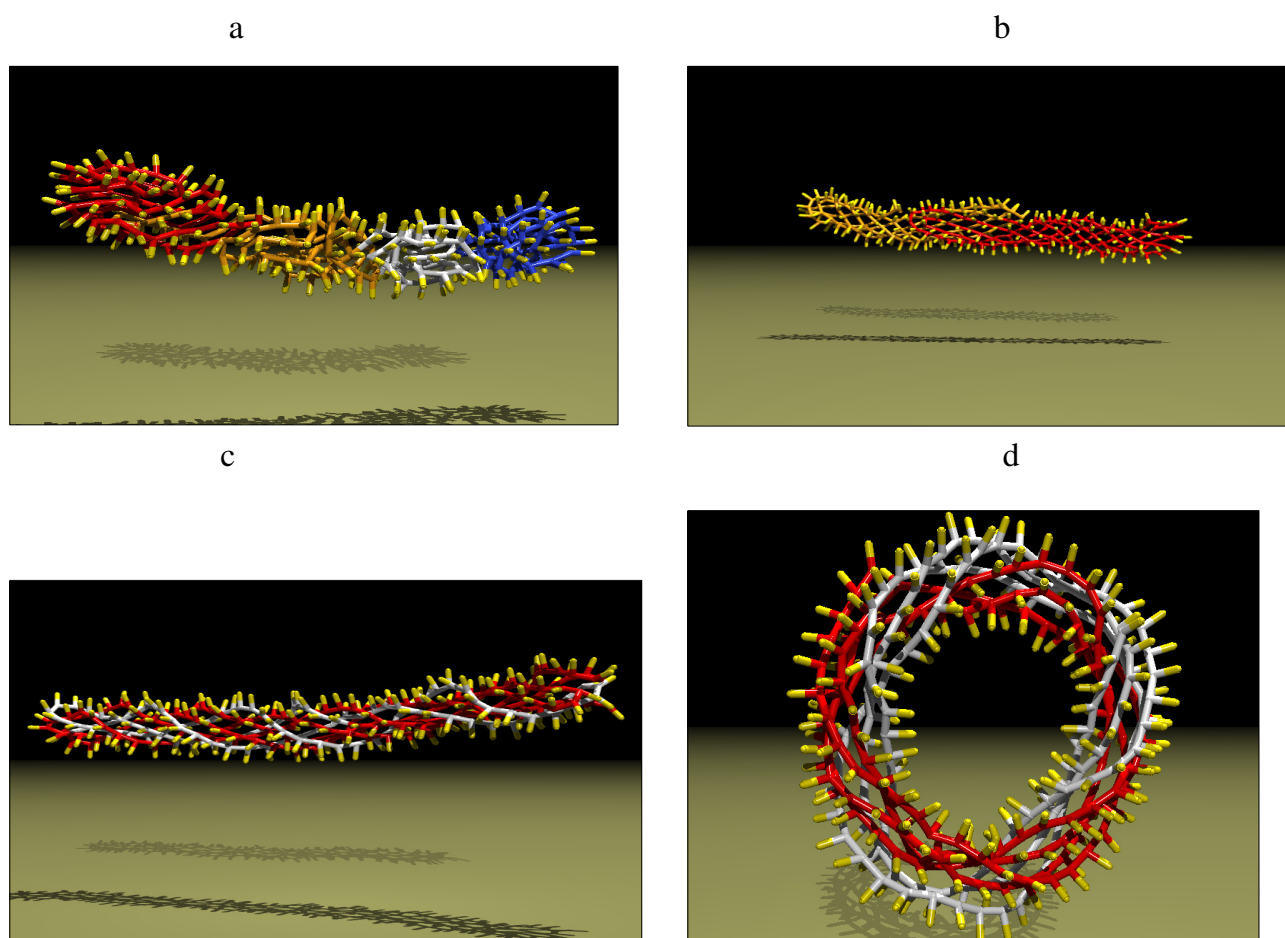


Рисунок 6. Мгновенные снимки типичных конформаций амфифильного жесткого гомополимера длиной $N = 256$ мономерных звеньев в глобулярном состоянии при различной жесткости цепи: (а) $L_K = 8.20$, (б) $L_K = 13.9$, (с) $L_K = 19.6$, и (д) $L_K = 29.2$. Гидрофильные группы раскрашены на рисунках желтым цветом, другими цветами – гидрофобные.

При $L_K > 29$ наряду с коллагеноподобной глобулой (рис. 6d) формируется тороидальная форма с сердцевинной, состоящей из гидрофобных звеньев, а на поверхности гидрофильные звенья. Отдельные витки тороида переплетены между собой, однако их зацепление равно нулю, в том смысле, что если потянуть цепочку за концы, то образуется линейная цепь без узлов.

Для цепей в два раза меньшей длины $N = 128$ мономерных звеньев наряду с вышеперечисленными глобулами наблюдались дискообразные глобулы рис. 7. Диск представлял собой конструкцию, состоящую из двух слоев образованных мономерными звеньями, таким образом, что гидрофильные части располагаются на поверхности глобулы, образуя гидрофильную оболочку. На рис. 7 гидрофобные звенья образующие разные слои раскрашены разным цветом.

Визуальный анализ показал (рис. 8), что макромолекулы с $L_K = 2.9$ и 19.2, формирующие в плохом растворителе цилиндрические глобулы, при компактизации проходят через стадию ожерелья из мицеллоподобных бусинок. В случае относительно гибких макромолекул ($L_K = 2.9$) каждая из мицелл-бусинок имеет сферическую форму (рис. 8б). Более жесткие макромолекулы ($L_K = 19.2$) образуют ожерелье из коллагеноподобных мицелл, где части цепи, входящие в каждую из мицелл, переплетаются друг с другом (рис. 8а). Коллапс таких макромолекул завершается формированием цилиндрической глобулы, в которой характер укладки цепи блобный без определенного упорядочения цепи (рис. 6а) или с коллагеноподобным упорядочением цепи (рис. 6b) внутри блока соответственно.

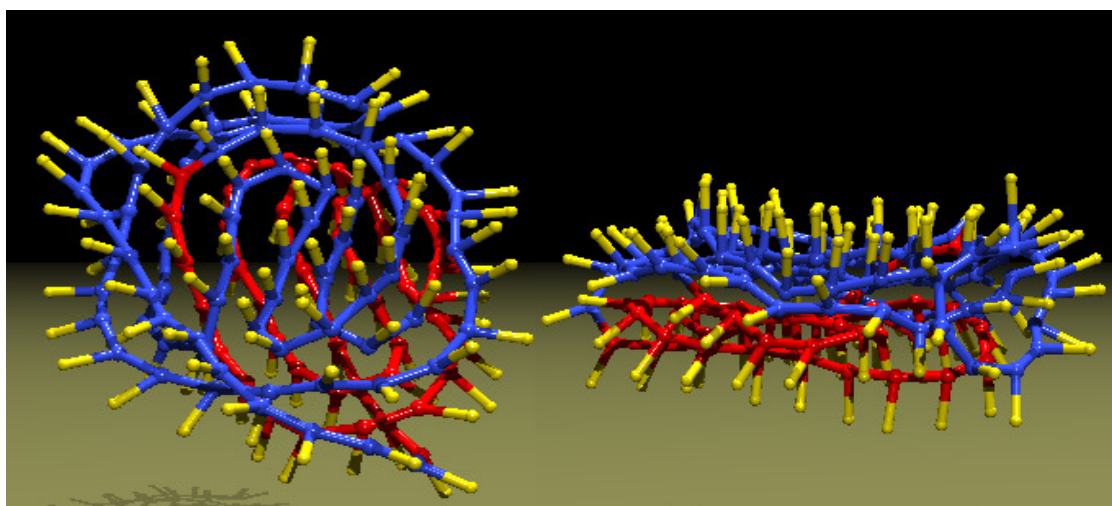
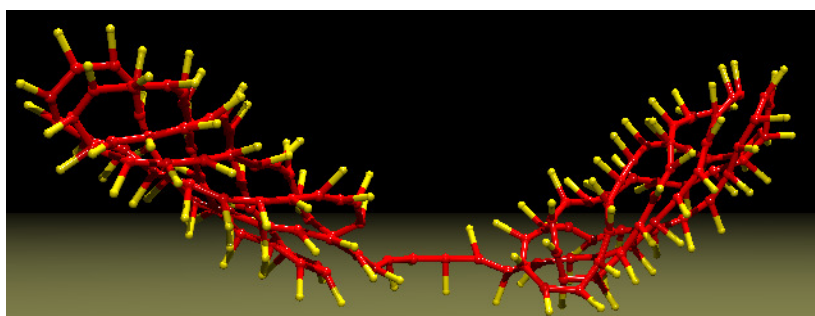
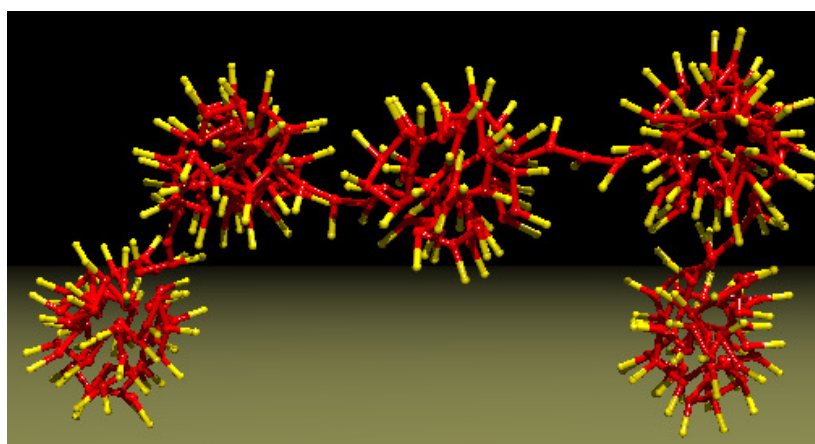


Рисунок 7. Мгновенный снимок дискообразной глобулы формированной цепью длиной $N = 128$ мономерных звеньев при жесткости $L_K = 29.2$.



а



б

Рисунок 8. Мгновенные снимки ожерелеподобных конформаций. а: $N = 128$, $L_K = 2.9$, $\epsilon_{HH} = -4.0$; б: $N = 256$, $L_K = 19.2$, $\epsilon_{HH} = -4.0$.

Диаграммы состояний

Результаты расчетов, визуального анализа и анализа формы макромолекулы суммированы на рис. 9 и 10, где представлены диаграммы состояний в переменных сегмент Куна макромолекулы L_K – энергия притяжения между гидрофобными звеньями $-\epsilon_{HH}$.

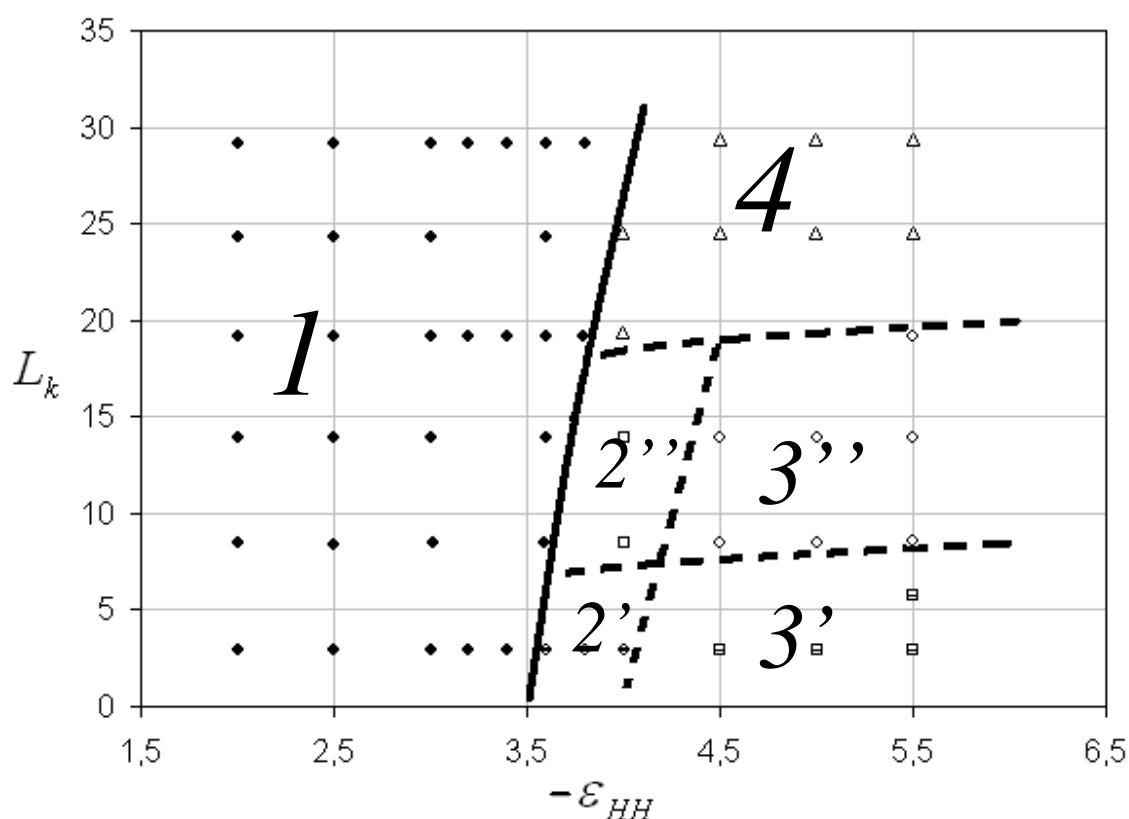


Рисунок 9. Фазовая диаграмма амфифильной макромолекулы при $N = 256$. 1 – клубковое состояние; 2 – конформация ожерелья со сферическими (2') и коллагеноподобными (2'') бусинками–мицеллами; 3 – цилиндрические глобулы с неупорядоченными (3') и коллагеноподобными (3'') блоками; 4 – область сосуществования коллагеноподобных и тороидальных структур.

На рис. 9 показана диаграмма состояний для цепи из $N = 256$ звеньев. Были выделены следующие области: 1 – клубкового состояния; 2 – конформации ожерелья со сферическими (2') и коллагеноподобными (2'') бусинками–мицеллами; 3 – цилиндрических глобул с неупорядоченными (3') и коллагеноподобными (3'') блобами; 4 – область сосуществования коллагеноподобных и тороидальных структур. Граница между клубком и глобулярным состоянием (это граница между областью 1 и сосуществующими с ней областями 2 и 4) соединяет точки максимумов на зависимостях теплоемкости от энергии притяжения ϵ_{HH} . Чтобы найти границу между областями 2 и 3 (границы между конформациями ожерелья и цилиндрической глобулы), были рассчитаны средние размеры кластеров, и граница между областями была определена как совокупность точек, где средний размер кластера становится равным полному числу звеньев основной цепи. Границу между областями 3' и 3'' (области цилиндрической глобулы с коллагеноподобным упорядочением основной цепи внутри блоба и без него) находили визуально на основе мгновенных снимков конформаций и посредством анализа зависимостей расстояний между звеньями.

С уменьшением длины цепи основная граница, разделяющая клубок и глобулярное состояние, смещается в сторону больших значений энергии притяжения гидрофобных звеньев. Граница между областями 2 и 3 остается неизменной для цепей со степенями полимеризации $N > 64$, а граница областей 2 и 4 смещается в сторону меньших значений жесткости цепи. Кроме того, в случае цепи из $N = 128$ звеньев в области 4 с коллагеноподобной и тороидальной глобулами сосуществует также дискообразная глобула.

При небольшой длине цепи ($N < 64$) в области плохого растворителя как гибкие, так и жесткие амфифильные макромолекулы формируют сферические

глобулы (рис. 10). Здесь переход клубок – глобула жестких цепей включает три последовательные стадии: клубок – дискообразная глобула – сферическая глобула. В случае относительно невысоких значений сегмента Куна макромолекула при переходе клубок – глобула, кроме перечисленных выше стадий, проходит через стадию формирования ожерелья из сферических мицелл.

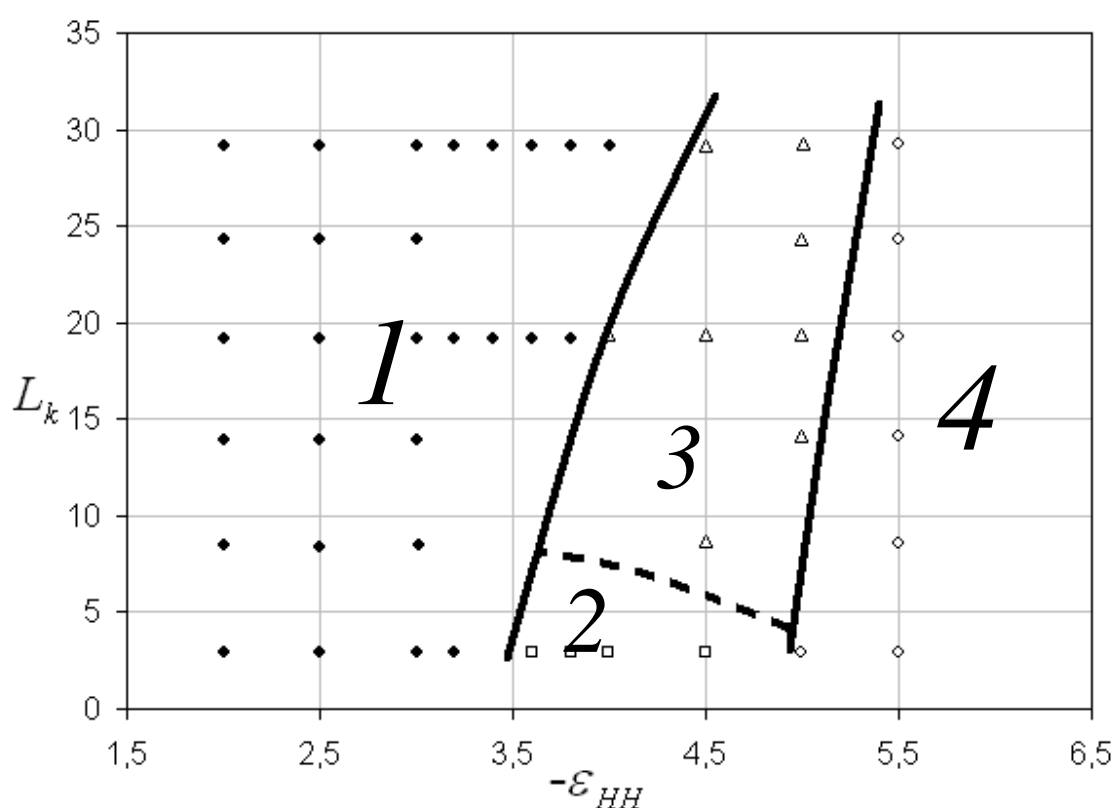


Рисунок 10. Фазовая диаграмма амфифильной макромолекулы ($N = 64$).
 1 – клубковое состояние; 2 – конформация ожерелья со сферическими блоками;
 3 – коллагеноподобная глобула; 4 – сферическая глобула.

В четвертой главе

Методом компьютерного моделирования рассмотрены конформационные свойства амфифильных жесткоцепных гомополимеров в концентрированном растворе. Оказалось, что свойства растворов таких макромолекул в плохом растворителе зависят не только от степени жесткости цепей, но также и от способа приготовления раствора.

Для изучения свойств растворов жесткоцепных амфифильных молекул n полимерных цепей были размещены в ячейке $m \times m \times m$ с периодическими граничными условиями.

Последовательность приготовления начальной конфигурации системы из нескольких макромолекул была следующей. Вначале одна цепь в клубковом состоянии ($\epsilon_{HH} = 0$) помещалась в относительно большую ячейку (размер ячейки $m = 1000$) и уравнивалась, затем энергия ϵ_{HH} медленно с шагом $\Delta\epsilon_{HH} = 5 \cdot 10^{-6}$ уменьшалась вплоть до $\epsilon_{HH} = -5.0$, так что макромолекула претерпевала переход клубок-глобула. Уравновешенные при $\epsilon_{HH} = -5.0$ глобулы клонировались и n таких глобул равномерно размещались в ячейке меньшего размера m , после чего проводились исследования. Эти исследования проводились двумя различными методами. Во-первых, определялась стабильность системы при постоянном значении энергии, при которой формировалась концентрированная система из нескольких макромолекул, для чего проводились длительные расчеты при постоянном значении параметра взаимодействия $\epsilon_{HH} = -5.0$. Во-вторых, эффективное качество растворителя вначале улучшалось (параметр ϵ_{HH} увеличивался до -2.0), так что происходил обратный переход глобула - клубок, а затем медленно с шагом $\Delta\epsilon_{HH} = 3 \cdot 10^{-6}$ система возвращалась в состояние с $\epsilon_{HH} = -5.0$ и исследовались свойства полученного раствора.

Количество цепей n , степень полимеризации макромолекул N и размеры ячейки m были одинаковыми во всех экспериментах и равнялись $n = 9$, $N = 96$,

$m = 26$. Соответственно, концентрация звеньев $C = 2Nn/m^3$ в ячейке была равна $C = 0.1$. Размер ячейки m_{semi} , при котором происходит перекрывание глобул, может быть оценен как $m_{semi} = (4\pi/3 R_{g,0.5}^3 n)^{1/3}$, где $R_{g,0.5}$ – радиус инерции одиночной макромолекулы при $\varepsilon_{HH} = -5.0$. Радиус инерции $R_{g,0.5}$, а стало быть, размер ячейки m_{semi} зависит от жесткости макромолекулы. Экспериментально было определено, что среднеквадратичный радиус инерции $R_{g,0.5}^2 = 14.2$ при $L_k = 2.9$, $R_{g,0.5}^2 = 18.4$ при $L_k = 19.6$ и $R_{g,0.5}^2 = 20.1$ при $L_k = 29.2$. А значит, размер ячейки m_{semi} , при котором происходило бы перекрывание $n=9$ глобул, равен $m_{semi} = 13; 14$ и 15 для цепей с $L_k = 2.9; 19.6$ и 29.2 , соответственно. Таким образом, вычисления проводились в ячейке, размеры которой позволяли цепям, находящимся в глобулярном состоянии свободно «плавать» в растворе, несмотря на довольно высокую концентрацию мономерных звеньев, значительно превосходящую концентрацию перекрывания клубков таких цепей.

Для каждого значения L_k при двух различных значениях параметра ε_{HH} ($\varepsilon_{HH} = -2.0$ и -5.0) были рассчитаны парная корреляционная функция $g(r)$, статический структурный фактор $S(q)$, среднее агрегационное число $\langle M \rangle$, площадь поверхности Коннолли $\langle S_c \rangle$, проведен визуальный анализ.

Анализ данных (статического структурного фактора, визуального представление результатов, среднеквадратичного отклонения $\langle \Delta R^2 \rangle$ центра масс макромолекул) показал, что если плавно увеличивать концентрацию раствора глобул, приготовленных посредством ухудшения качества растворителя в большом его избытке, то отдельные глобулы, вне зависимости от жесткости макромолекул, остаются стабильными и не агрегируют даже в концентрированных растворах (рис. 11). Положение глобул в пространстве скоррелировано относительно друг друга.

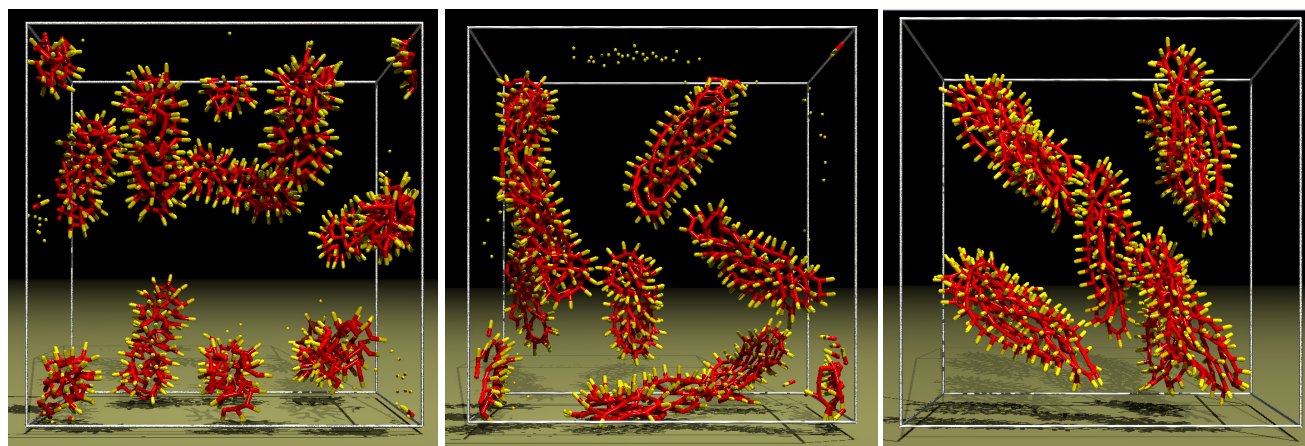


Рисунок 11. Мгновенные снимки системы концентрации C при $\epsilon_{HH} = -5$ а) $L_k = 2.9$; б) $L_k = 19.2$; в) $L_k = 29.2$

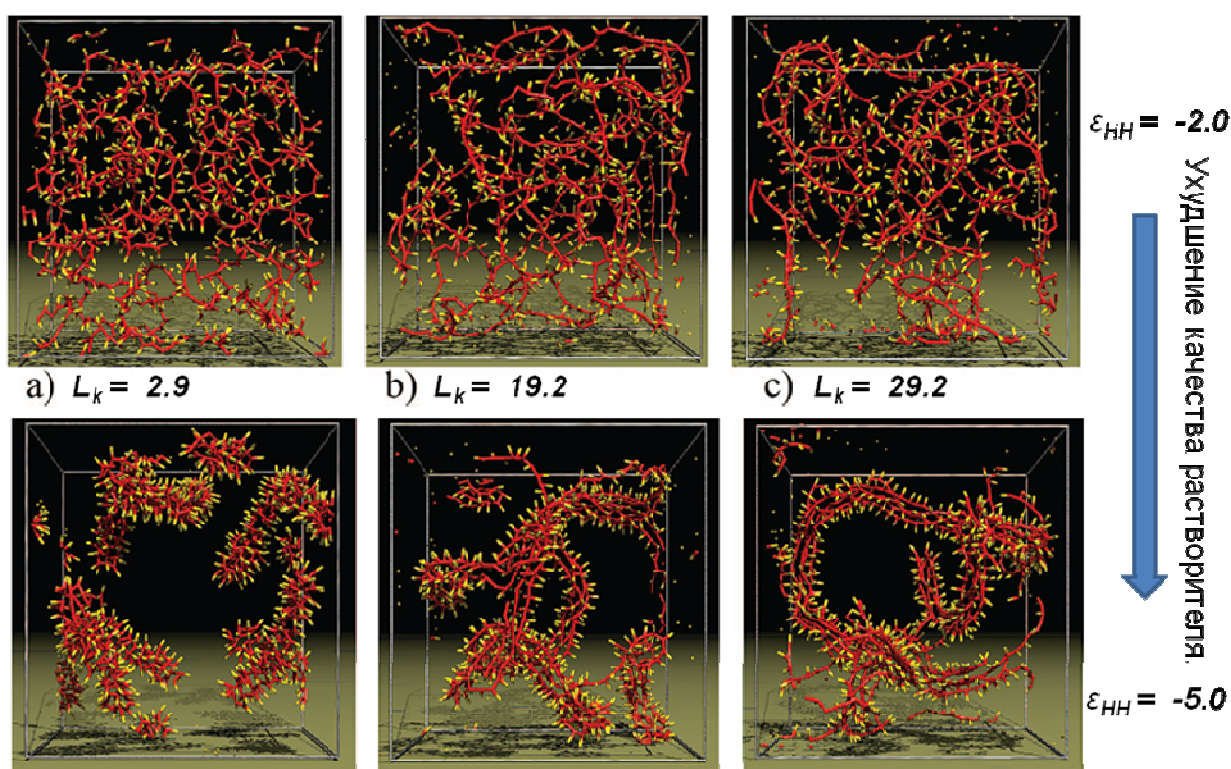


Рисунок 12. Мгновенные снимки концентрированных растворов макромолекул различных жесткостей в хорошем ($\epsilon_{HH} = -2$) и плохом ($\epsilon_{HH} = -5$) растворителе.

Если последовательно ухудшается качество растворителя для раствора жесткоцепных макромолекул, концентрация которого значительно превышает концентрацию полуразбавленного раствора, то гибкие макромолекулы образуют отдельные глобулы (рис. 12а), а жесткие макромолекулы агрегируют, формируя коллагеноподобные жгуты (рис. 12b-c). Анализ показал, что число цепей, формирующих жгут, зависит от жесткости цепи и качества растворителя, и может варьироваться вдоль жгута. Эти результаты находятся в соответствии с литературными экспериментальными данными.

Основные результаты и выводы диссертации

Методом компьютерного эксперимента были исследованы разбавленные и концентрированные растворы жесткоцепных амфифильных на уровне отдельного звена макромолекул и сделаны следующие выводы:

- Переход клубок – глобула амфифильных жесткоцепных макромолекул является фазовым переходом первого рода, он осуществляется в весьма узкой температурной области и сопровождается микроструктурированием цепи в виде ожерельеподобных конформаций со сферическими или коллагеноподобными бусинками. Точка перехода клубок – глобула таких макромолекул смещается в область более хорошего растворителя по мере увеличения степени полимеризации и уменьшения жесткости цепи.
- В плохом растворителе амфифильные макромолекулы формируют цилиндрические глобулы с блобным порядком упорядочения цепи. С ростом жесткости цепи блобы вытягиваются, их число уменьшается и при высоких жесткостях различные участки цепи внутри блоба упорядочиваются коллагеноподобным образом. Коллагеноподобные глобулы сосуществуют с

тороидальными структурами, в которых различные участки макромолекулы обвиваются друг относительно друга.

- Вид диаграммы состояний амфифильных жесткоцепных макромолекул в переменных сегмент Куна – качество растворителя существенно зависит от степени полимеризации макромолекулы.
- Свойства концентрированных растворов амфифильных макромолекул зависят от жесткости цепи и способа приготовления раствора.
- При концентрировании разбавленного раствора предварительно сформированных глобул амфифильных макромолекул, глобулы как гибких, так и жестких макромолекул не агрегируют даже при концентрациях, сравнимых с концентрациями перекрывания глобул.
- Относительно гибкие амфифильные макромолекулы формируют раствор из отдельных не агрегирующих глобул также в том случае, когда ухудшается качество растворителя их концентрированных растворов. Строение глобул в этом случае практически совпадает со строением глобул, сформированных в разбавленных растворителях, а положение таких глобул друг относительно друга упорядочено и характеризуется двумя характерными расстояниями.
- Более жесткие амфифильные макромолекулы при ухудшении качества растворителя концентрированного раствора формируют жгуты из нескольких переплетенных макромолекул, изгибающиеся на масштабах порядка размера ячейки. Число цепей, формирующих жгут, зависит от жесткости цепи и качества растворителя, и может варьироваться вдоль жгута.

Список публикаций по теме диссертации

- 1) V.V. Vasilevskaya, V.A. Markov, P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov, Semiflexible Amphiphilic Polymers: Cylindrical-Shaped, Collagenlike, and Toroidal Structures, *J. Chem. Phys.*, 2006, vol.124, p.144914.
- 2) V.A. Markov, V.V. Vasilevskaya, P.G. Khalatur, G. ten Brinke, A.R. Khokhlov, Diagram of State of Stiff Amphiphilic Macromolecules, *Macromolecular Symposia.*, 2007, v.252, p.24.
- 3) В.А. Марков, В.В. Василевская, Г. Тен Бринке, А.Р. Хохлов, Конформационные свойства жесткоцепных макромолекул: фазовая диаграмма, *Высокомолекулярные соединения А*, 2008, т.50, №6, с. 965-976.
- 4) V.V. Vasilevskaya, V.A. Markov, G. ten Brinke, A.R. Khokhlov. Self-organization in solutions of stiff-chain amphiphilic macromolecules. *Macromolecules* 2008, v.41, pp.7722-7728.
- 5) В.А. Марков, В.В. Василевская, Жесткоцепные амфифильные макромолекулы: цилиндрическая, коллагеноподобная и тороидальная конформации, VIII Конференция студентов и аспирантов 2004, Солнечногорск, 16-18 сентября 2004, № 78, с. 26.
- 6) V.A. Markov, V.V. Vasilevskaya, Semiflexible amphiphilic homopolymer: cylindrical-shaped, collagen-like and toroidal structures, European Polymer Congress, Moscow, Russia, 2005, p.202.
- 7) V.A. Markov, V.V. Vasilevskaya, G. ten Brinke, Diagram of state of stiff amphiphilic macromolecules, European Polymer Congress, Portoroz, Slovenia, 2007, p. 275.
- 8) V.A. Markov, V.V. Vasilevskaya, G. ten Brinke, A.R. Khokhlov, Semiflexible amphiphilic macromolecules: phase diagram, Dutch Polymer Days, Lunteren, The Netherlands, 2007, p. 23.
- 9) V.A. Markov, V.V. Vasilevskaya, G. ten Brinke, A.R. Khokhlov, Self assembly of amphiphilic macromolecules., Dutch Polymer Days, Lunteren, The Netherlands, 2008, p. 19.
- 10) V.A. Markov, V.V. Vasilevskaya, G. ten Brinke, A.R. Khokhlov, Self-organization in solutions of amphiphilic macromolecules, European Polymer Congress, Austria, Graz, 2009, p. 169.
- 11) V.A. Markov, V.V. Vasilevskaya, G. ten Brinke, A.R. Khokhlov, Self assembly of amphiphilic macromolecules in solution, Dutch Polymer Days, Lunteren, The Netherlands, 2009, p. 20.