УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОДИНОЧНОЙ ЦЕПИ *AB* БЛОК-СОПОЛИМЕРА С ПОДВИЖНЫМИ *B*-БЛОКАМИ

О. С. Певная, Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов

(*кафедра физики полимеров и кристаллов*)

E-mail: kram@polly.phys.msu.ru

С помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло исследовано конформационное поведение одиночной цепи *AB* блок-сополимера с подвижными гидрофобными *B*-блоками и гидрофильными *A*-звеньями. При увеличении энергии притяжения между гидрофобными звеньями наблюдалось образование «глобулы с хвостом». Проведено сравнение коллапса цепи с подвижными блоками с поведением регулярного и случайного блок-сополимеров такого же состава.

Макромолекула блок-сополимера представляет собой цепь, состоящую из последовательно связанных блоков разных типов звеньев. В качестве блок-сополимеров можно рассматривать изначально гомополимерные цепи, часть звеньев которых модифицирована благодаря образованию физических связей с низкомолекулярными или полимерными веществами. Наша работа посвящена исследованию поведения именно такого рода систем, а именно изучению конформационного поведения макромолекул, способных образовывать интерполимерные комплексы за счет достаточно слабых нековалентных взаимодействий, например водородных связей с короткими линейными цепями. Примером могут служить комплексы полиметакриловой кислоты с полиэтиленгликолем [1].

Благодаря термообратимости связей и наличию притяжения между мономерными звеньями комплекса при определенных условиях может наблюдаться внутримолекулярное фазовое расслоение. Это явление исследовалось ранее аналитически [2] и численно методом Монте-Карло [3] для случая низкомолекулярного лиганда.

В настоящей работе детально рассматриваются особенности перехода клубок–глобула, строения глобулярного состояния и влияние на них длины лиганда при помощи компьютерного моделирования. Для упрощения вычислений мы сводим задачу к следующей простой модели. Комплекс, образованный одной длинной макромолекулой и несколькими короткими цепями, мы моделируем AB блок-сополимером: гидрофобные мономерные звенья комплекса представляют собой звенья типа B, взаимодействующие с энергией притяжения ε, а гидрофильные звенья макромолекулы, не образующие связей, — звенья типа A. Возможность термообратимой ассоциации-диссоциации комплекса вводится в нашей модели путем возможности перемещения блоков по цепи.

Перемещение блоков моделируется с помощью двух механизмов:

1) перемещение всего гидрофобного блока вдоль цепи (одномерное движение);

2) перескок отдельного звена B на место ближайшего в пространстве звена A с сохранением связей в гидрофобном блоке B (трехмерное движение).

На первом этапе мы исследовали переход клубок–глобула для одиночной цепи блок-сополимера, происходящий при увеличении энергии притяжения мономерных звеньев типа B. Длина цепи принимала фиксированное значение $N = 128$, а длина n и количество m гидрофобных блоков в цепи варьировались так, что общее количество гидрофобных звеньев было постоянным ($n \times m = 64$). Размер цепи характеризовался радиусом инерции $<R_g^2> = N^{-2}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}(r_{ij})^2 \right\rangle$, где r_{ij} — расстояние между i-м и j-м звеньями цепи. При этом было проведено сравнение между конформационным поведением блок-сополимера с подвижными B-звеньями и поведением регулярного и случайного блок-сополимеров такого же состава.

Из рис. 1 следует, что при увеличении параметра ε происходит уменьшение размера цепи. При этом следует отметить, что первой коллапсирует цепь с перемещающимися блоками, а затем — случайный блок-сополимер. Цепь с равномерным распределением блоков сжимается при наибольших значениях энергии притяжения. Радиусы инерции случайного и регулярного блок-сополимеров в сколлапсированном состоянии близки по величине, в то время как цепь с перемещающимися группами обладает значительно большим размером. Это связано с различием в структуре глобулярных состояний цепей разного типа (рис. 2). Глобулы случайного и регулярного блок-сополимеров имеют одинаковое строение типа ядро–оболочка: ядро глобулы, сформированное притягивающимися звеньями B,

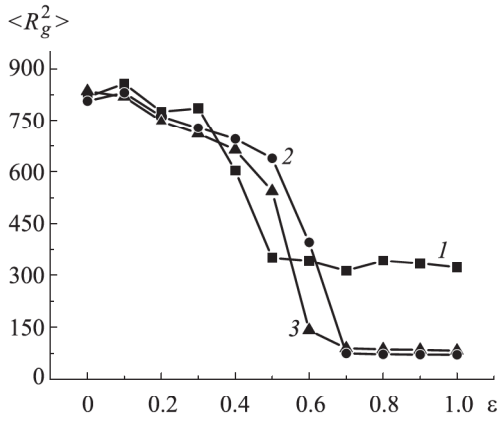

Рис. 1. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции $<R_g^2>$ блок-сополимера от ε для цепи длины $N = 128$, содержащей 13 ($m = 13$) блоков B по 5 звеньев ($n = 5$) для случайного блок-сополимера (*1*), регулярного блок-сополимера (*2*), блок-сополимера с подвижными блоками (*3*)

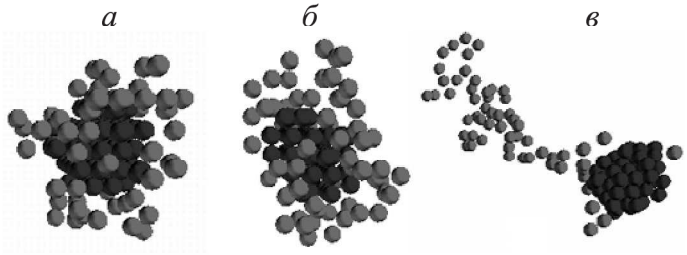

Рис. 2. Визуальное изображение глобулярного состояния блок-сополимера: со случайно распределенными гидрофобными блоками по цепи (*а*); с равномерно распределенными (*б*) и с перемещающимися по цепи блоками (*в*)

окружено оболочкой из набухших A-блоков. Если же звенья B обладают возможностью передвигаться вдоль цепи, то в процессе коллапса B-блоки объединяются вдоль по цепи, так что в глобулярном состоянии звенья A образуют длинные хвосты, а не оболочку. Цепь в конформации «глобула с хвостом» обладает такой же энергией, что и «глобула с оболочкой», однако первая является более выгодной с точки зрения конформационной энтропии.

Именно благодаря тому, что при смещении блоков часть из них объединяется в одну последовательность и их эффективная длина увеличивается, точка коллапса смещается в область более хорошего растворителя по сравнению с блок-сополимером с фиксированным положением блоков. Различие между температурой коллапса случайного сополимера и случайного блок-сополимера отмечалось в работе [4, 5].

Исследуем теперь влияние длины блоков B на конформационное поведение цепи с подвижными гидрофобными блоками. При этом зафиксируем

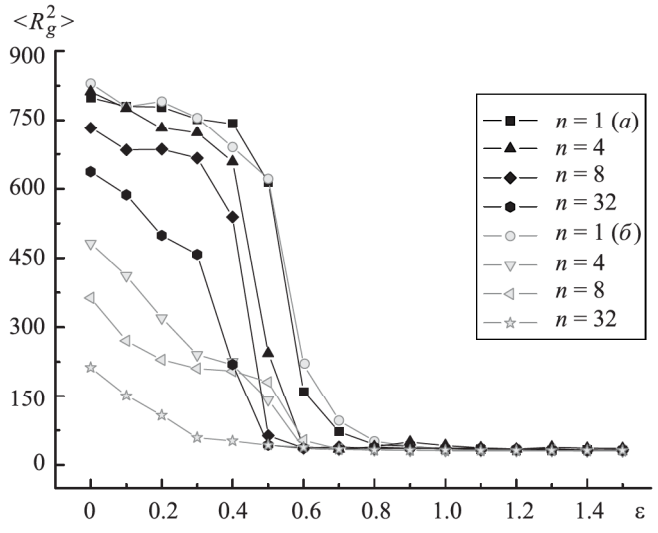

Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции $<R_g^2>$ от энергии притяжения ε для моделирования перемещения всего гидрофобного блока вдоль цепи: длина гидрофобного блока $n = 1$, 4, 8 (*а*); перемещение по одному звену: $n = 1$, 4, 8 (*б*)

общее число гидрофобных B-звеньев в цепи. На рис. 3 представлены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции системы, образованной гидрофобными блоками.

На графике представлены кривые коллапса для модели перемещения всего блока по цепи, а также для модели перемещения гидрофобных групп по механизму перекрашивания отдельного звена. При увеличении энергии притяжения между гидрофобными группами происходит уменьшение размера цепи, наблюдается образование глобулярного состояния.

Значение параметра ε, при котором происходит образование глобулярного состояния гидрофобными звеньями, растет с уменьшением длины блока B. Это связано с тем, что при уменьшении длины блока возрастает энтропийный вклад в свободную энергию цепи, связанный с движением блоков по цепи. Тем самым при образовании глобулы, когда все гидрофобные звенья оказываются объединенными в одной области цепи, наибольшими являются энтропийные потери именно в случае коротких блоков.

В случае когда моделирование осуществляется за счет перекрашивания не соседних по цепи звеньев, появляются сшивки, которые способствуют формированию более компактных конформаций в условиях хорошего растворителя, что приводит к смещению перехода в область хорошего растворителя с увеличением длины блок-сополимера.

При больших энергиях притяжения структура глобулярного состояния не зависит от механизма движения блоков: B-блоки «собираются» вместе по цепи, формируя компактную глобулу с хвостами из A-звеньев.

Литература

1. *Bailey F.E., Lundberg R.D., Callard R.W.* // J. Polym. Sci. Part A. 1964. **2**. P. 845.
2. *Dormidontova E.E., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // Makromol. Chem. Theory Simul. 1992. **1**. P. 375.
3. *Бирштейн Т.М., Ельяшевич А.М., Меленевский А.Т.* // Биофизика. 1973. **18**, № 5. С. 797.
4. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Physica A. 1998. **249**. P. 253.
5. *Oever J.M.P. van den, Leermakers F.A.M., Fleer G.J.* и др. // Phys. Rev. E. 2002. **65**. P. 041708.

Поступила в редакцию
15.02.2008