

**ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ  
В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ И ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ  
МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ**

**I. 1. РАВНОВЕСНЫЕ КОНФОРМАЦИОННЫЕ И СТАТИСТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ. РАВНОВЕСНАЯ ГИБКОСТЬ**

Основным понятиям и определениям, связанным с химическим строением и физическими свойствами макромолекул, а также свойствам полимеров посвящена достаточно обширная литература; в сжатой форме эти сведения приведены в [20]. Поэтому мы ограничимся лишь минимальным кругом сведений, необходимых для последующего изложения проблем физической кинетики макромолекул.

Цепная макромолекула линейного полимера представляет собой линейную последовательность большого числа одинаковых или различающихся по химическому строению структурных элементов (мономеров, звеньев), соединенных химическими связями в единую цепь. Важнейшее свойство полимерной цепи, обеспечивающее ее конформационную и кинетическую лабильность, — способность к свободному или заторможенному вращению вокруг единичных связей. Наличие и характер внутреннего вращения, степень его заторможенности определяют специфические равновесные и релаксационные свойства разных полимеров. Фундаментальным равновесным свойством макромолекул является термодинамическая гибкость, под которой понимают способность полимерной цепи принимать множество пространственных форм — конформаций. Эта способность связана с наличием большого числа внутренних степеней свободы — углов внутреннего вращения в основной полимерной цепи.

Потенциальная энергия внутреннего вращения в полимерной цепи задается прежде всего взаимодействиями ближнего порядка, локализованными в пределах одного-двух звеньев [23–25]. Эти взаимодействия включают стерическое (ван-дер-Ваальсово) отталкивание валентно не связанных атомов и квантово-механический эффект взаимодействия связей, примыкающих к оси вращения (эффект ориентации связей).

Водородные связи в регулярных спиральных фрагментах цепей биополимеров в зависимости от шага спирали могут связывать и более далекие звенья. Природа и классификация различных видов ближнего действия и ближнего порядка — локальной конформационной микроструктуры в макромолекулах — хорошо изучены экспериментально и исследованы теоретически [23–25]. Конформационный анализ полимерных цепей составляет обширный, развитый раздел науки о полимерах.

Потенциальная энергия внутреннего вращения как функция от углов внутреннего вращения  $\varphi_j$  имеет ряд достаточно узких и глубоких локальных минимумов, разделенных потенциальными барьерами (рис. I.1).

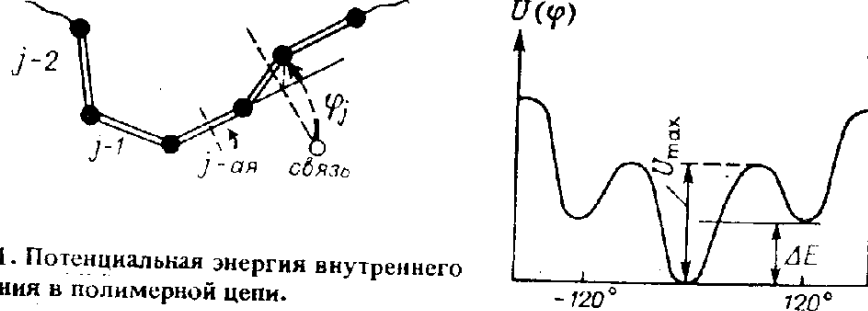


Рис. I.1. Потенциальная энергия внутреннего вращения в полимерной цепи.

Разность энергий поворотных изомеров  $\Delta E$ ; энергии активации для переходов  $U_{\max}$  и  $U_{\max} - \Delta E$ .

Даже для так называемых гибкоцепных полимеров высота потенциальных барьеров превышает среднюю энергию теплового движения  $k_B T$ . Минимумам потенциальной энергии отвечают устойчивые локальные конформации малых участков цепи — поворотные изомеры (ротамеры). В простейшей конформационной модели цепи с некоррелированными независимыми вращениями вокруг последовательных связей потенциальная энергия внутреннего вращения распадается на сумму вкладов  $U_j(\varphi_j)$  от отдельных углов:  $U = \sum_j U_j(\varphi_j)$ . В этом случае каждому углу внутреннего вращения отвечают свои минимумы потенциальной энергии и соответствующие поворотные-изомерные состояния.

В более общем случае внутренние вращения вокруг соседних связей коррелируют друг с другом, оказываются взаимосвязанными. Потенциальная энергия внутреннего вращения теперь имеет более сложный вид

$$U = \sum_j U_{j, j+1}(\varphi_j, \varphi_{j+1})$$

или в общем случае:

$$U = \sum_j U_{j, j+1, \dots, j+\alpha}(\varphi_j, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_{j+\alpha}) \text{ и т. д.}$$

Часто встречается ситуация, когда набор углов внутреннего вращения разбивается на набор сильно взаимодействующих пар углов (в синтетических полипептидах; в синдио- или изотактических карбоцепных полимерах); тогда

$$U = \sum_p U(\varphi_{2p}, \varphi_{2p+1})$$

В этом случае появляются локальные минимумы для пар углов, и понятие „поворотный изомер“ (или конформер) [26, с. 125] следует применять уже для участка цепи, включающего два угла внутреннего вращения.

Наличие в полимерной цепи набора поворотных изомеров, разделенных потенциальными барьерами, и возможность крутильных колебаний в пределах многомерной потенциальной ямы, отвечающей данному набору ротамеров, приводят к двум возможным механизмам равновесной гибкости макромолекул.

Согласно поворотной-изомерной концепции, предложенной Волькенштейном, термодинамическая гибкость класса гибкоцепных полимеров возникает за счет реализации набора разных поворотных-изомерных конформаций цепи. Поворотной-изомерной механизм может быть успешно положен в основу конформационной статистики, теории геометрических, диэлектрических и оптических свойств гибкоцепных полимеров [23–25, 27].

Явление равновесной гибкости полимерных цепей лежит в основе физического механизма высокоэластичности полимеров в каучукоподобном состоянии. Поворотной-изомерной механизм гибкости объясняет ряд закономерностей механических и термомеханических свойств полимеров, обусловленных изменением состава и перераспределением поворотных изомеров при деформации полимеров. Существование поворотной изомерии в полимерах и изменение сравнительного содержания разных изомеров при деформации было подтверждено методами инфракрасной спектроскопии в работах Волькенштейна, Никитина, Волчека и Новака (см. в [23, 24, 26]).

В макромолекулах гибкоцепных полимеров процессы поворотной изомеризации, т. е. локальные процессы конформационных перестроек для сравнительно малых участков цепей, протекают достаточно быстро (см. гл. VI). В растворах с вязкостью  $\approx 10^{-3}$  Па·с ( $\approx 1$  сПз) при комнатных температурах времена поворотной изомеризации составляют  $\approx 10^{-8}$ – $10^{-9}$  с. В длинных полимерных цепях существуют и более медленные крупномасштабные процессы, например, пульсация или растяжение цепи как целого. Эти процессы сопровождаются перераспределением поворотных изомеров и изменением их сравнительных населенностей – переходом свернутых (*gosh*-изомеров) в более вытянутые (*trans*-изомеры). Времена таких крупномасштабных конформационных перегруппировок зависят уже от молекулярной массы (степени полимеризации) и могут на несколько порядков превышать локальные времена поворотной изомеризации.

Когда говорят о проявлении поворотной-изомерного механизма равновесной гибкости полимера, то обычно подразумевают либо равновесные свойства ансамбля цепей, либо достаточно медленные квазистатистические процессы, когда характерные времена опыта или явления превышают время установления равновесного распределения по поворотным изомерам.

Потенциальные ямы, отвечающие каждому ротамеру (или всему набору ротамеров) в любой реальной полимерной цепи, конечно, не являются бесконечно узкими. Поэтому дискретное поворотной-изомерное представление – это в определенной мере упрощенное модельное

представление. Однако, как было показано Бирштейн и Птицыным [24], в макромолекулах гибкоцепных полимеров дополнительное размывание потенциального рельефа за счет крутильных колебаний не приводит к заметным изменениям конформационных свойств макромолекул (размеров, дипольных моментов) по сравнению с адекватной дискретной поворотной-изомерной моделью. Эти выводы учитывали реальную ширину потенциальных ям для разных ротамеров.

Тот факт, что поворотной-изомерной механизм объясняет равновесную статистическую гибкость и конформационные свойства определенного класса полимеров, еще не означает, что крутильные колебания вообще не играют роли в равновесных, а тем более, динамических свойствах этих полимеров. Роль крутильных (а также и еще более высокочастотных деформационных) колебаний в низкотемпературной теплоемкости полимеров отмечается в работах Трапезникова, Сочава, Готлиба, Вундерлиха и некоторых других.

Но особенно существенным оказался вклад крутильных колебаний в скорость локальных конформационных перестроек, т. е. в процессах элементарных актов самой поворотной изомеризации в полимерных цепях. Другими словами, релаксационные процессы в цепях с поворотной-изомерной механизмом равновесной гибкости оказались сцепленными с крутильно-колебательной локальной гибкостью цепи (см. раздел 1.2).

Наряду с гибкоцепными полимерами с преобладающим поворотной-изомерной механизмом равновесной гибкости существует большой класс полужестких макромолекул, у которых колебательный механизм гибкости является вообще единственным. В таких полимерах поворотная изомерия может отсутствовать из-за запретов, налагаемых их химическим строением (циклизацией), например, в лестничных полимерах, в полипарафениленах, некоторых полиимидах и др. Цепочки таких полимеров имеют одну единственную конформацию, если циклы не разделены связями, допускающими внутреннее вращение и поворотную изомеризацию. В других полимерах (типа полиалкилизотиоцианатов) поворотная изомерия блокируется сопряжением, если амидные группы сближены по цепи (например, в полибутилизотиоцианате) [28].

Наконец, в  $\alpha$ -спиралях полипептидов, в двойной спирали ДНК и в других подобных системах уникальная поворотной-изомерная конформация стабилизируется водородными связями в соответствующих „спирализующих” растворителях и в определенных интервалах температур, pH.

Во всех цепях с подавленной или полностью запрещенной поворотной изомеризацией при надлежащей длине цепи (т. е. при достаточно большой молекулярной массе) также проявится термодинамическая гибкость. Однако теперь вступает в „игру” колебательный механизм гибкости, обусловленный случайным накоплением валентно-деформационных и крутильно-колебательных локальных деформаций вдоль цепи. Заметим, что для таких жестких полимерных цепей следует учитывать накопление как крутильных, так и валентно-деформационных колебаний. Таким образом, предсказанный еще в 1937 г. Бреслером и Я. Френкелем механизм

равновесной гибкости за счет накопления малых изгибных или крутильных колебаний цепи оказался преобладающим в определенном классе полужестких цепей [29; 30, с. 431].

Наличие описанных выше механизмов гибкости приводит к тому, что достаточно длинные полимерные цепи в растворе или расплаве принимают конформации статистически свернутого клубка. Полное микроскопическое описание состояния статистического ансамбля полимерных цепей требует введения распределения всех внутренних координат цепи (углов внутреннего вращения) и координат цепи как целого (центра инерции и эйлеровых углов, описывающих ориентацию цепи).

При описании равновесных и динамических свойств полимерных цепей оказывается удобным, а в ряде случаев и необходимым, неполное, „крупнозернистое“ описание ее конформационных свойств и динамического поведения. При таком описании цепочку в целом или достаточно большие ее части (субцепи) принимают за макроскопические системы. Соответственно, макросостояние этой системы задается надлежащими макроскопическими параметрами (например, векторами длины  $\vec{h}$ , дипольного момента  $\vec{M}$ , оптической анизотропной цепи). Эти макроскопические параметры можно трактовать как динамические переменные, флуктуирующие за счет броуновского движения, можно изучать их статистические распределения и изменение во времени. Такое описание, конечно, является неполным, усредненным по всем состояниям более мелкомасштабных динамических переменных (например, углов внутреннего вращения), совместимых с заданным значением крупномасштабной макроскопической переменной.

Наиболее естественной динамической переменной для статистически свернутой цепи как целого (или длинного фрагмента цепи) является вектор длины цепи  $\vec{h}$  (рис. 1.2). Статистические свойства цепи в этом случае описываются функцией распределения  $W(\vec{h})$  по  $\vec{h}$ . Функция  $W(\vec{h})$  предполагается нормированной, так что:

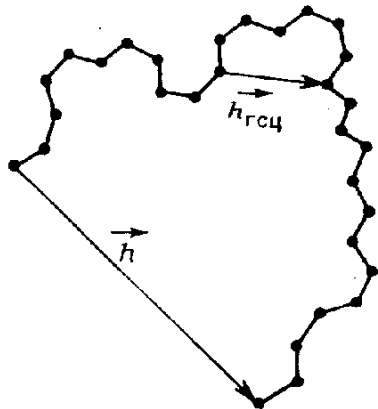
$$4\pi \int W(\vec{h}) h^2 dh = 1$$

Для гипотетической цепи, состоящей из  $N$  свободно-сочлененных элементов длиной  $A$ , распределение  $W(\vec{h})$  уже при  $N > 5-10$  оказывается гауссовым [23] в соответствии с закономерностями случайного блуждания (кроме  $h \approx h_{\max}$ ) [23]

$$W(\vec{h}) = [3/2\pi \langle h^2 \rangle]^{3/2} \exp\{-[3/2\pi \langle h^2 \rangle]^{-1/2} \vec{h}\}$$

где  $\langle h^2 \rangle$  — средний квадрат размеров цепи; для цепи из свободно-сочлененных элементов  $\langle h^2 \rangle = NA^2$ , что верно при всех  $N$  (от  $N = 1$ ).

Рис. 1.2. Векторы длины полимерной цепи  $\vec{h}$  и гауссовой субцепи  $\vec{h}_{\text{ГСС}}$ .



Модель цепи из свободно-сочлененных сегментов (модель Куна) хорошо описывает статистические свойства длинных реальных цепей и является фактически простейшей статистической моделью.

Если  $\vec{h}$  — макроскопическая переменная, то  $W(\vec{h})$  представляется как

$$W(\vec{h}) \sim \exp(-F(\vec{h})/k_B T) \quad (1.1)$$

где  $F(\vec{h})$  — гельмгольца энергия цепи с заданным  $\vec{h}$ .

Для свободно-сочлененной цепи внутренняя энергия цепи  $E = 0$  и  $F = E - TS = -TS(\vec{h})$ , где  $S$  — энтропия статистического клубка с заданной длиной  $\vec{h}$ .

Равенства

$$W = \exp[S(\vec{h})/k_B]; \quad S = S_0 - 3k_B [\langle h^2 \rangle / 2 \langle h^2 \rangle]$$

отражают энтропийную природу упругости (высокоэластичности) ансамбля длинных полимерных цепей. Макросостояния  $W(\vec{h})$  с малым  $h$  более вероятны, так как они осуществляются большим числом микросостояний — конформаций цепи, и обладают наибольшей энтропией. При растяжении образца (или ансамбля цепей) энтропия растет, возникает квазиупругая энтропийная сила:

$$\vec{f}_{\text{энтр}} = -dF/d\vec{h} = T \cdot dS/d\vec{h} = -3k_B T / \langle h^2 \rangle \cdot \vec{h}$$

Приведенные выше рассуждения можно приложить не только к полимерной цепи из многих звеньев, но и к любому достаточно длинному гауссовому фрагменту, входящему в состав длинной цепи. При растяжении такой ГСЦ возникает квазиупругая энтропийная сила

$$(\vec{f}_{\text{энтр}})_{\text{ГСЦ}} = -(3k_B T / \langle h^2 \rangle_{\text{ГСЦ}}) \vec{h}_{\text{ГСЦ}}$$

где  $\langle h^2 \rangle_{\text{ГСЦ}}$  — средний квадрат длины ГСЦ.

Квазиупругий характер внутренних сил, возникающий при деформации или ориентации полимерных цепей и их фрагментов достаточной длины, лежит в основе не только равновесных, но и релаксационных, динамических свойств макромолекул. Уравнения движения цепи на уровне ГСЦ окажутся линейными, что чрезвычайно облегчит их математическое рассмотрение и приложение к анализу различных динамических явлений.

Как следует из результатов конформационной статистики полимерных цепей, гауссова функция распределения по длинам справедлива не только для свободно-сочлененной цепи, но и для реальных цепей с близкодействием. Условие ее применимости — отсутствие объемных эффектов, т. е. взаимодействий удаленных по цепи звеньев, но оказавшихся рядом в результате микроброуновского движения.

Поскольку для длинных реальных цепей с близкодействием также справедливо гауссово распределение по  $\vec{h}$ , то сохраняются в силе и все рассуждения о квазиупругом характере силы  $\vec{f} = -dF/d\vec{h}$ . Однако теперь  $\langle h^2 \rangle$  для цепи с заторможенным внутренним вращением является

функцией температуры. Гельмгольцева энергия  $F(h)$  в показателе экспоненты уравнения (1.1) содержит энергетическую и энтропийную составляющие. Это естественно, поскольку разные поворотные изомеры могут обладать разной энергией, а при крутильно-колебательном механизме гибкости изменяется энергия крутильных колебаний. В данном случае упругость реальных полимерных цепей не является чисто энтропийной, а содержит энергетическую компоненту [23, 24]. Поэтому для реальных цепей следует говорить не об энтропийной, а в более широком смысле — статистической квазиупругой силе с эффективной силовой константой:  $K = (3k_B T / \langle h^2 \rangle)$ .

Наличие взаимодействий ближайших по цепи звеньев приводит к возникновению одномерного локального ближнего порядка на фоне статистически свернутого полимерного клубка. На коротких участках полимерной цепи возникают преимущественные конформации — плоские *транс*-участки, отрезки спиралей и др. Ориентации различных звеньев цепи в пространстве уже не являются более независимыми, подобно ориентациям сегментов в модельной свободно-сочлененной цепи. Для близких звеньев цепи характер взаимных пространственных корреляций зависит от конкретной микроструктуры цепи, определяемой химическим строением основной цепи и боковых групп, детальной природой взаимодействий.

На больших расстояниях вдоль контура цепи корреляция ориентаций разных звеньев цепи быстро ослабевает. Затухание ориентационных корреляций в цепях с близкодействием носит экспоненциальный характер в том смысле, что средний косинус угла между единичными векторами  $\vec{e}_p$  и  $\vec{e}_{p+n}$ , жестко связанными с разными звеньями цепи [23–25], убывает по показательному закону, как

$$\langle \cos(\vec{e}_p, \vec{e}_{p+n}) \rangle = \sum C_m \lambda_m^n$$

где  $C_m$  и  $|\lambda_m| < 1$  — параметры, зависящие от микроструктуры цепи.

Быстрота затухания ориентационных корреляций связана с термодинамической гибкостью полимерной цепи, отражает протяженность ближнего порядка в цепи.

Вообще, в литературе [20, т. 1, с. 614; 23–25] вводится несколько взаимосвязанных параметров, характеризующих термодинамическую гибкость полимерной цепи. Остановимся на некоторых, особенно важных для дальнейшего изложения динамических моделей полимерной цепи. Самую простую и, пожалуй, естественную меру жесткости, ввел еще Кун; связана она с понятием статистического сегмента цепи. Для реальной цепи с близкодействием средний квадрат длины гауссовой цепи из  $Z$  связей представляется в форме

$$\langle h^2 \rangle = Zl^2 \Xi + O(1, \lambda^2)$$

где  $l$  — длина связи;  $\Xi$  — фактор, зависящий от условий внутреннего вращения в цепи; слагаемое  $O(1, \lambda^2)$  описывает поправку за счет негауссовости, малую при  $Z \gg 1$ .

Для цепи с фиксированным валентным углом и независимыми внутренними вращениями

$$\Xi = (1 + \cos \alpha) / (1 - \cos \alpha) \cdot [1 + \eta] / [1 - \eta]$$

где  $\alpha$  — острый угол, дополнительный к валентному;  $\langle \cos \varphi \rangle = \eta$  — среднее значение косинуса угла внутреннего вращения  $\varphi$ , характеризующее степень заторможенности; при свободном вращении  $\eta = \langle \cos \varphi \rangle = 0$ ; при наибольшей заторможенности (жесткий *транс*-зигзаг)  $\eta \rightarrow 1$ .

Если данную реальную цепь моделировать свободно-сочлененной кунновской цепью (рис. 1.3, а), то размер сегмента модельной цепи  $A$  определит длину статистического сегмента реальной цепи, т. е. такого участка ее, который может полагаться статистически независимым от соседнего.

Для определения длины  $A$  используют условия: равенства среднеквадратичных размеров реальной и модельной цепей; равенства контурных длин реальной и модельной цепей.

Определение понятия контурной длины для реальной цепи несколько условно, поскольку оно обычно связывается с ближним порядком в преимущественной локальной конформации реальной цепи, который зачастую соответствует энергетически наиболее выгодной конформации цепи в кристалле. Так, для цепей с энергетически более выгодной *транс*-конформацией за контурную длину реальной цепи принимают длину *транс*-зигзага, а для цепей с преимущественным спиральным локальным ближним порядком — длину соответствующей регулярной спирали.

Для случая *транс*-цепи условия для определения  $A$  имеют вид:

$$\langle h^2 \rangle = NA^2 = Zl^2 \Xi \quad h_{\max} = NA = Zl \cos \alpha / 2$$

Отсюда находят длину статистического сегмента реальной цепи:  $A = [\langle h^2 \rangle / h_{\max}]$ , равную в данном случае:  $A = l(\Xi / \cos \alpha / 2)$ .

Наиболее простой мерой статистической гибкости (или жесткости) полимерной цепи может служить число связей (или мономерных звеньев) в статистическом сегменте. Поскольку в карбоцепных полимерах  $(-CH_2-CR_1R_2-)_n$  звено содержит две связи, то для них число звеньев в статистическом сегменте\*

$$s = (Z/2N) = (A/2l \cos \alpha / 2)$$

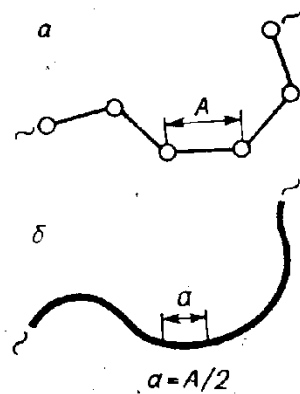
Для обычных карбоцепных полимеров  $s \approx 10$  (7–15). Такие полимеры (и, естественно, более гибкие полиоксиэтилен, полидиметилсилоксаны) принято считать гибкоцепными.

Соответственно, жесткоцепными или термодинамически жесткими следует считать цепочки, у которых  $s \approx 100$ –1000 (полиизоцианаты, лестничные, биополимеры в спиральной конформации). Заметим, что иногда в качестве меры жесткости приводят абсолютные значения  $A$  (в нм или Å). При этом предполагается, что длина звена постоянна (для карбоцепных полимеров  $2l \cos \alpha / 2 = 25,4$  нм). Тогда к гибкоцепным относят полимеры с  $A \approx 150$ –300 нм, к жесткоцепным с  $A \approx 10^3$ – $10^4$  нм.

\* Фактор  $\cos \alpha / 2$  в знаменателе обусловлен тем, что проекция звена на ось сегмента  $\sim \cos \alpha / 2$ .

Рис. 1.3. Простейшие статистические модели цепи:

*a* – свободно-сочлененная цепь; *b* – персистентная цепь.



В общем случае лучше использовать безразмерный параметр жесткости  $s$ . Действительно, в некоторых полимерах с массивными и длинными звеньями (полиимиды или полиамидокислоты) сами значения  $A$  и  $l$  могут быть велики, однако, как показывает опыт (для растворимых полиимидов и ПАК) и расчеты [31–33], эти полимеры из-за гибких шарнирных сочленений являются термодинамически гибкими и числа звеньев в статистическом сегменте оказываются малыми ( $\approx 5-7$ ).

Иногда используют другую относительную меру термодинамической жесткости цепи, равную  $\sqrt{\langle h^2 \rangle / \langle h^2 \rangle_{св. в.р.}}$ , где  $\langle h^2 \rangle_{св. в.р.}$  – средний квадрат размеров цепи при свободном вращении (но при фиксированных валентных углах). Величина  $\sqrt{\langle h^2 \rangle / \langle h^2 \rangle_{св. в.р.}} = \sqrt{A/A_{св. в.р.}}$  и по физическому смыслу определяется теми же параметрами ближнего порядка, что и величина  $s$ , т. е. зависит от фактора  $\Xi$  [20, т. 1, с. 614].

В качестве одного из наиболее часто используемых критериев термодинамической жесткости следует также назвать характеристическое отношение (Флори)  $C_n$  [25]

$$C_n = \langle h^2 \rangle_0 / Nl^2$$

среднего квадрата размеров цепи в  $\theta$ -условиях, невозмущенной объемными эффектами, к среднему квадрату размера свободно-сочлененной цепи. Под свободно-сочлененной подразумевается гипотетическая цепь, составленная из тех же связей, что и реальная, но при нефиксированных валентных углах. Для обычных карбоцепных полимеров  $C_n \approx 7-9$ , для более гибкого полиоксипропилена  $C_n \approx 4$  [25].

В теории объемных эффектов зачастую рассматривается в качестве меры жесткости цепи отношение  $A/d$ , где  $d$  – толщина полимерной цепи. Эта величина отличается от  $s$  на численный множитель  $\sim d/l$ , характеризующий форму или геометрическую анизотропию звена (здесь  $l$  – длина звена). Для цепей из не слишком анизотропных звеньев величины  $s$  и  $(A/d)$  близки.

Наряду с длиной статистического сегмента Куна в теории конформационных свойств полимерных цепей введен другой параметр жесткости (или гибкости цепи) – персистентная длина  $a$  (рис. 1.3, б). Этот параметр связан с так называемой персистентной (червеобразной) моделью полимерной цепи [20, т. 1, с. 614; 24, 25] (моделью Кратки – Порода), в которой цепная молекула представляется в виде непрерывной нити постоянной кривизны. Эта модель может быть получена из модельной цепи, состоящей из  $N$  звеньев, со свободным вращением с валентным углом  $\pi - \alpha$  и длиной связи  $l$  путем предельного перехода  $N \rightarrow \infty$ ,  $\alpha \rightarrow 0$  и  $l \rightarrow 0$ . Предельный переход осуществляется так, чтобы сохранить контурную

длину цепи  $L = Nl$ . Предел отношения  $[l(l - \cos \alpha)]_l \rightarrow 0$  называется перси-

стентной длиной  $a$  и характеризует жесткость реальной цепи, моделируемой персистентной моделью.

Персистентная модель цепи по физическому смыслу соответствует цепям с непрерывным (континуальным) колебательным механизмом термодинамической гибкости. Поэтому ее широко используют для описания жесткости на изгиб для цепей биополимеров (ДНК, спиральные полипептиды), полужестких цепей полиизоцианатов, лестничных полимеров.

Отметим, что в этой модели в явной форме вводится лишь жесткость на изгиб. В более поздних работах Кирсте [34] „построил” более общую континуальную модель цепи, в которую также ввел жесткость на закручивание. Динамические континуальные модели цепных молекул, обладающих жесткостью на изгиб и закручивание, нашли в последнее время широкое применение при изучении релаксационных свойств биополимеров [35, 36].

В персистентной модели полимерной цепи, как и в других моделях с близкодействием, угловые корреляции между ориентациями разных элементов цепи спадают по экспоненциальному закону. Так, средний косинус угла  $\theta$  между направлениями единичных векторов касательной к участку контура цепи длиной  $s$  оказывается равным:  $\langle \cos \theta(s) \rangle = \exp[-(s/a)]$ .

Для среднего квадрата размеров длинной персистентной цепи с контурной длиной  $L$  ( $L \gg a$ ) получено соотношение

$$\langle h^2 \rangle = 2La + O(a^2, \exp(-L/a))$$

откуда сразу следует связь между длиной статистического сегмента и персистентной длиной:  $A = 2a$ .

Отметим, что в силу малости амплитуд крутильных колебаний длина статистического сегмента или персистентная длина в полимерных цепях с преимущественным колебательным механизмом гибкости  $A_{\text{кол}}$  может на 2–3 порядка превышать длину статистического сегмента ( $A_{\text{п.-из}}$ ) в цепях с поворотной-изомерным механизмом гибкости. Поворотная изомерия более эффективно „сворачивает” цепь в клубок, чем крутильные, а тем более, и валентно-деформационные колебания.

Тогда, когда срабатывают оба механизма гибкости, в первом приближении можно написать (для  $A$  или  $a$ ) [37]:  $A^{-1} = A_{\text{п.-из}}^{-1} + A_{\text{кол}}^{-1}$ , что отвечает независимому действию обоих механизмов гибкости.

Наряду с приведенными выше характеристиками локальной гибкости полимерной цепи при изучении равновесных и динамических свойств макромолекул оказываются существенными более крупномасштабные, „глобальные” характеристики или меры относительной гибкости цепи как целого (или фрагмента заданной контурной длины).

Например, при анализе молекулярно-массовых зависимостей равновесных или релаксационных свойств цепи управляющим параметром

оказывается величина  $\sqrt{\langle h^2 \rangle / L}$ , т. е. относительная свернутость цепи как целого [или  $\langle h^2 \rangle / L^2$ ].

Для свободно-сочлененной модели цепи отношение  $\langle h^2 \rangle / L^2$  сводится к выражению  $(\langle h^2 \rangle / L^2) = A/L$ , а для персистентной модели цепи к соотношению вида:  $\langle h^2 \rangle / L^2 = (2/x)$ .

Параметр  $x = (L/a) = (2L/A)$  принимается за меру относительной гибкости цепи. Тогда цепи с  $x \ll 1$  следует считать жесткими (по отношению к собственному „жесткому“ элементу  $A$  или  $a$ ), цепи с  $x \gg 1$  гибкими, а цепи с  $x \approx 1$  — полужесткими.

Изложенные выше понятия и определения, связанные с равновесной термодинамической гибкостью, относятся к полимерным цепям, конформационные свойства которых определяются только взаимодействиями ближнего порядка. В реальных цепях в растворе (даже при бесконечном разбавлении) существуют объемные взаимодействия между удаленными по цепи, но случайно сблизившимися в пространстве звеньями одной и той же цепочки. Эти взаимодействия, подобные взаимодействиям частиц в реальном газе, включают:

взаимное отталкивание звеньев, которое исключает попадание их в одну ячейку пространства („эффект исключенного объема“);

притяжение на расстояниях, превышающих стерические размеры звена.

Поскольку цепочка находится в растворителе, то возникают энтропийные и энергетические эффекты, обусловленные различием гельмгольцевых энергий контактов „звено — звено“ и „звено — растворитель“. В растворителях, обладающих собственной структурой (например, в воде), возникают дополнительные (гидрофобные) эффекты, связанные с нарушением упорядоченности растворителя при растворении полимера. Конформация цепочки в целом определяется балансом взаимодействий ближнего и дальнего порядков. Лишь в так называемой  $\theta$ -точке Флори для определенного растворителя и при определенной температуре происходит взаимная компенсация всех взаимодействий дальнего порядка (отталкивания и притяжения, с учетом различий энергий контактов звеньев друг с другом и с частицами растворителя).

В этих  $\theta$ -условиях или, как говорят, в идеальном растворителе конформационные свойства цепи и ее средние квадратичные размеры  $\langle h^2 \rangle_\theta$  контролируются только взаимодействиями ближнего порядка, и длинная цепочка имеет конформацию гауссова клубка. При этом эффективный исключенный объем обращается в нуль. Термодинамический критерий  $\theta$ -точки отвечает обращению в нуль второго вириального коэффициента  $A_2$  в разложении осмотического давления раствора полимера  $\pi$  в ряд по концентрации  $C$  [20, т. 3, с. 283; 3]:

$$(\pi/C) = RT [(1/M) + A_2C + A_3C^2 + \dots + ]$$

( $M$  — молекулярная масса).

В хороших растворителях  $A_2 > 0$ . Для макромолекул в хороших растворителях преобладает отталкивание между звеньями одной и той

же цепи, контакты „полимер — растворитель“ оказываются энергетически более выгодны, чем контакты „полимер — полимер“ + „полимер — растворитель“. Полимерные цепи в хороших растворителях набухают, так что параметр, характеризующий набухание клубка:  $\alpha = [\langle h^2 \rangle / \langle h^2 \rangle_\theta]^{1/2} > 1$ . В набухших клубках происходит не увеличение размеров статистического сегмента и изотропное разбухание клубка, а возникает неоднородное разбухание клубка. При этом средний квадрат расстояния между данной парой звеньев ( $i$  и  $j$ ) изменяется по степенному закону

$$\langle r_{ij}^2 \rangle \sim l^2 |1 - p|^{-2\nu}$$

где характеристический показатель степени  $\nu > 1/2$ ; в гауссовом клубке показатель  $\nu = 1/2$ .

Другими словами, относительное разбухание  $\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle / \langle r_{ij}^2 \rangle_\theta} \sim |j - p|^{-\nu}$  растет с ростом  $|j - p|$ , что и отвечает понятию неоднородного набухания. Максимальное значение  $\nu$  в самых хороших растворителях  $\nu = 0,6$ .

Отметим, что поскольку в хороших растворителях длина статистического сегмента остается неизменной, а цепь разбухает неоднородно за счет объемных взаимодействий, то увеличение размеров цепи не связывается с изменением термодинамической жесткости. Лишь размеры (или свернутость) цепи в идеальном растворителе могут служить мерой термодинамической гибкости.

В то же время релаксационные свойства цепи в хороших растворителях окажутся зависящими не только от локальной термодинамической жесткости, но и от крупномасштабных конформационных свойств, в том числе и от закона распределения расстояний между удаленными звеньями цепи или от набора  $\langle r_{ij}^2 \rangle$ ; эта проблема обсуждается в разд. I.3 и II.3.

В плохих растворителях  $A_2 < 0$  и растворимость полимера в них ограничена; практически плохие растворители являются осадителями\*. В плохих растворителях полимерные цепи в растворе при бесконечном большом разбавлении, если воспрепятствовать их выпадению в осадок, сворачиваются в компактную глобулу.

Мы не обсуждаем проблемы подвижности внутри компактной глобулы, еще практически не рассмотренные в теории, хотя уже имеются экспериментальные данные, полученные с использованием поляризованной люминесценции и эксимерного свечения [17, 38].

Изучение закономерностей релаксационных свойств макромолекул в полуразбавленных и концентрированных растворах полимеров и в расплавах связано как с изменением конформационных характеристик отдельных макромолекул,

\* Иногда, особенно в экспериментальных работах, плохими называют хорошие растворители, у которых  $\nu < 0,6$  и приближается к значению  $\nu = 0,5$ . В иностранной литературе такие растворители называют *marginal solvents*, т. е. промежуточные растворители.

так и с появлением специфических межмолекулярных (или, точнее, межмакромолекулярных) эффектов. Некоторые необходимые сведения из современной статистической теории макромолекул в полуразбавленных растворах, развитой в трудах Эдвардса, де Жена и других авторов, излагаются ниже в связи с соответствующими динамическими проблемами; более подробно см. в работе [21].

Прежде чем перейти к изложению динамических моделей и теории релаксационных свойств макромолекул, остановимся на понятии кинетической гибкости, качественной картине молекулярного движения и основных механизмах подвижности в отдельной полимерной цепи в растворе.