
СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 2, серия А, 2021

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

- Влияние борной кислоты на структуру и свойства боросилоксанов
*В. И. Мащенко, Н. Н. Ситников, И. А. Хабибуллина,
Д. Н. Чаусов, А. В. Шеляков, В. В. Спиридонов* 83
- Образование фибриллоподобных структур в тонких пленках
полианилина при редопировании смесью додецилбензолсульфокислоты
и *N*-метил-2-пирролидона
И. А. Лобов, Н. А. Давлеткильдеев, Д. В. Соколов, Е. Ю. Мосур 92

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

- Гибридные материалы на основе диметилбигуанида (метформина)
и сополимера *N*-винилпирролидона с диметакрилатом
триэтиленгликоля
*С. В. Курмаз, Н. В. Фадеева, А. А. Грищук, Н. С. Емельянова,
В. М. Игнатьев, Г. В. Шилов, Ю. В. Солдатова,
И. И. Файнгольд, Р. А. Котельникова* 99
- Транспортные свойства и физиологическая активность комплексов
арабиногалактана с некоторыми азотсодержащими соединениями
Л. А. Бадыкова, Р. Х. Мударисова, С. В. Колесов 110

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

- Особенности структурной организации порфиринасодержащих двойных
и тройных полимерных систем по данным рентгеновской дифракции
и атомно-силовой микроскопии
*О. В. Садыкова, А. В. Кривандин, Н. А. Аксенова, В. А. Тимофеева,
О. В. Шаталова, С. Л. Котова, А. Б. Соловьева* 117

КОМПОЗИТЫ

- Влияние размера частиц на их адгезию в композите полипропилен/SiO₂
К. З. Монахова, С. Л. Баженев, А. С. Кечекьян, И. Б. Мешков 126

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

- Особенности поведения струи полимерного раствора при электроспиннинге
А. В. Субботин 136
- Вязкоупругость растянутой полугибкой полимерной цепи
с фиксированными концами
И. П. Бородин, Н. К. Балабаев 145
-

УДК 541.64:539.2:547.1'128:546.273=325

ВЛИЯНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БОРОСИЛОКСАНОВ

© 2021 г. В. И. Машенко^{a,*}, Н. Н. Ситников^{b,c}, И. А. Хабибуллина^b,
Д. Н. Чаусов^a, А. В. Шеляков^c, В. В. Спиридонов^d

^a Московский государственный областной университет
141014 Московская обл., Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24, Россия

^b Исследовательский центр имени М.В. Келдыша
125438 Москва, Онежская ул., 8, Россия

^c Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”
115409 Москва, Каширское ш., 31, Россия

^d Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: mashchenko@genebee.msu.su

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.

После доработки 06.10.2020 г.

Принята к публикации 20.10.2020 г.

Изучены боросилоксановые материалы, полученные путем смешения и термостатирования полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами и борной кислоты. Образцы, синтезированные при комнатной температуре и при температуре выше 220°C, представляют собой непрозрачные каучукоподобные массы. Отмывка от борной кислоты приводит к получению однофазных прозрачных боросилоксанов, также обладающих каучукоподобными свойствами. Исследования проведены методами элементного анализа, динамического рассеяния света, синхронного термического анализа и поляризационной оптической микроскопии. Вязкоупругие свойства образцов охарактеризованы реологическими методами, а также способностью изготовленных из полимеров шарообразных образцов к растеканию и отскоку. Показано, что в исходном состоянии в них присутствуют микрокристаллические включения борной кислоты, которые рассеивают видимый свет. Повышенная температура синтеза и наличие непрореагировавшей борной кислоты увеличивают упругость материалов и снижают их термостабильность. Боросилоксан, полученный при повышенной температуре, содержит на порядок больше бора, чем боросилоксан, синтезированный при комнатной температуре, в то время как радиус эффективной гидродинамической сферы в 5 раз меньше в высокотемпературном боросилоксане. Реологические свойства представленных образцов различны. Эти материалы могут найти применение в многослойных самозалечивающихся и амортизирующих композитах, а также в материалах с контролируемой липкостью.

DOI: 10.31857/S2308112021020085

Устойчивый интерес, проявляемый к материалам и системам, обладающим различными “умными” свойствами, среди которых регулируемая липкость, способность к самозаживлению и диссипации энергии удара [1–3], обусловлен перспективами их практического применения в современных технологиях. С момента первого синтеза в 1943 году [4] материалы на основе соединений боросилоксана (БС) привлекают все большее внимание разработчиков и исследователей ввиду целого комплекса таких свойств.

С точки зрения молекулярной структуры боросилоксаны относятся к классу кремнийорганических соединений, содержащих группировку $R-Si-O-B=$, где R — углеводородный радикал.

Они являются продуктами реакции между органосилоксанами (преимущественно полидиметилсилоксаном) и борокислородными соединениями, чаще всего борной кислотой. В зависимости от структуры молекулы и ММ исходного органосилоксана, условий синтеза, а также от количества и свойств введенных функциональных добавок (наполнителей, пластификаторов, загустителей и т.д.) материалы на основе БС могут обладать различными механическими свойствами. Они могут находиться как в твердом, так и в жидком агрегатном состоянии, а также иметь вязкую, высокоэластичную или стеклообразную консистенцию [5].

Материалы на основе боросилоксана применяют в различных областях. Например, их активно используют в средствах спортивной защиты в качестве поглотителей ударной энергии, эффективно защищающих человека в таких экстремальных видах спорта, как мото- и велогонки, горные лыжи и других, и могут выпускать под торговой маркой ДЗО [6]. Целый ряд разработок посвящен БС, служащим для пропитки других материалов. Так, кевларовую ткань пропитывают БС, чтобы повысить ударную прочность бронежилетов и других средств защиты от пуль и осколков. Эти образцы обладают лучшими свойствами в сравнении с непропитанными кевларом и носят название “жидкая броня” [3].

Еще одним важным свойством боросилоксанов является способность быстро (подобно обычной жидкости) восстанавливать целостность при соединении разделенных частей без каких-либо следов в месте разрыва, причем разрыв может происходить как по хрупкому, так и по вязкому механизму. Такая способность БС делает его весьма перспективным материалом для различных систем с самозалечивающимися свойствами. Авторами работы [7] на основе БС и углеродных нанотрубок были созданы гибкие электропроводящие нанокомпозиты, обладающие самозалечивающимися свойствами. В работе [8] получены и исследованы боросилоксановые покрытия для защиты металла от коррозии, а в работах [9–12] БС был использован в качестве самозалечивающегося слоя в составе многослойных композитов. Также рассматривается возможность применения боросилоксана в электронике и оптической технике [13–15] в качестве антимикробного средства для механической дезинфекции кожи рук [16, 17].

Несмотря на то что уникальные свойства боросилоксанов подробно исследованы и описаны в научно-технической литературе, особенности структуры, обуславливающие комплекс вязкоупругих характеристик, до настоящего времени выступают предметом научных дискуссий [5, 18–36]. Выдвигаются предположения о сложном многофазном строении БС [2]. В пользу этого мнения свидетельствует схожесть поведения БС с дилатантными дисперсиями, называемыми в англоязычной литературе STF-материалами (Shear Thickening Fluid). Большинство исследователей STF-материалов полагают, что они загущаются из-за образования так называемых гидрокластеров [37–45], которые связываются посредством водородных связей. Ряд других ученых связывают его дилатантные свойства с водородными связями [19, 20], а в работах [21, 26, 28] показано, что донорно-акцепторные взаимодействия между бором и кислородом соседних молекул являются ключевой причиной неньютоновских свойств. В одной из последних работ [19] предполагается,

что вклад в неньютоновское поведение вносят как водородные связи, так и донорно-акцепторные взаимодействия.

Хорошо известно [4, 18, 20, 22, 26], что при длительном нагревании полидиметилсилоксана с борной кислотой при температуре выше 200°C образуется БС. Молекулярная масса такого материала обычно значительно меньше ММ исходного ПДМС, она составляет порядка от сотен до тысяч Дальтон [20, 22]. Несомненно и то, что БС образуется при взаимодействиях с борной кислотой при более низких значениях температуры при наличии у ПДМС концевых гидроксильных групп [4, 34–36]. В работе [19] продемонстрировано, что на концах силоксановых молекул вместо гидроксильных групп появляются группировки $\text{Si}-\text{O}-\text{B}(\text{OH})_2$. В структуре БС, полученного при нагревании, методом ИК-спектроскопии обнаружены группы $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$, $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ и $\text{B}-\text{OH}$ [18, 20, 22, 24]. Методами ГПХ и ИК-спектроскопии показано [20], что БС имеют надмолекулярную структуру, узлами которой выступают водородные связи, образованные на концах БС группировками $\text{Si}-\text{O}-\text{B}(\text{OH})_2$. Таким образом [18–36], наличие неньютоновских свойств у БС обусловлено нековалентными взаимодействиями между соседними молекулами. Комплекс вязкоупругих свойств ярко выражен уже при небольшом содержании бора в молекулах БС (от долей до нескольких процентов). С увеличением содержания бора растет и температура стеклования боросилоксанов [26, 27].

В работах [22, 26] показано, что неньютоновские свойства БС теряются при взаимодействии с растворителями, но проявляются вновь после высушивания образцов. Указывается также [22, 46], что гидролиз БС, полученных при повышенных значениях температуры, протекает в несколько стадий, первая из которых — гидролиз групп $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ с образованием свободной борной кислоты.

На практике для упрощения технологического процесса получения материалов на основе БС избыточную борную кислоту не удаляют из реакционной смеси после синтеза. При этом в молекулярной структуре БС присутствует как бор, так и гидроксильные группы, которые могут оказывать влияние на неньютоновские и прочие свойства материалов на основе БС.

Цель данной работы — исследовать влияние температуры синтеза и остаточной борной кислоты на структуру и свойства боросилоксанов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы соединений боросилоксана получали методом смешения компонентов ПДМС и ортоборной кислоты с выдержкой в различных условиях. В качестве исходных веществ использовали ПДМС с концевыми гидроксильными группами

марки “СКТН А” (вязкость 2 Па с, $M \sim 20 \times 10^3$) и тонкодисперсную борную кислоту марки “Б” по ГОСТ 18704-78 (содержание основного вещества 99.9%, массовая доля борного ангидрида 57.1%, средний размер частиц 75 мкм). Массовое соотношение ПДМС и борной кислоты составляло 10 : 1.

Образцы “низкотемпературного” боросилоксана (БС-НТ) получали смешением компонентов и выдерживанием в течение 24 ч при нормальных условиях. Во избежание седиментации введенных частиц борной кислоты в процессе реакции смесь периодически перемешивали. По истечении 24 ч седиментации частиц борной кислоты в БС-НТ не происходило. Образцы “высокотемпературного” боросилоксана (БС-ВТ) получали нагреванием компонентов при температуре выше 220°C в реакционном сосуде по технике, описанной в работе [47]. Для этого на дно химического стакана емкостью 100 мл помещали отмеренное количество борной кислоты и сверху наливали ПДМС. Химический стакан располагали на лабораторной плитке и нагревали в течение 24 ч. Температуру синтеза контролировали при помощи погруженного в смесь электронного термометра. В процессе синтеза наблюдали интенсивное выделение парообразных веществ. Смесь самопроизвольно перемешивалась и гомогенизировалась.

Очистку образцов БС от непрореагировавшей (“свободной”) борной кислоты проводили растворением БС в избытке этанола с последующим добавлением избытка воды, кипячением и трехкратным промыванием водно-спиртовым раствором 40%.

Анализ содержания бора в образцах, отмытых от свободной борной кислоты, осуществляли с применением спектрографа “PGS-2” (Германия), оснащенного многоканальным анализатором эмиссионных спектров производства ООО “ВМК-Оптоэлектроника” (Россия). Применяли метод добавок в трех повторных экспериментах. Источник возбуждения – непрерывная дуга переменного тока генератора “Шаровая молния ШМ-250”. Пробу массой 60 мг помещали в кратер графитового электрода квалификации о.с.ч. Измерения проводили в дуге переменного тока при силе тока в 3 А (50 Гц) в течение 15 с, затем при силе тока 20 А в течение 85 с до полного выгорания пробы. Для анализа использовали линии бора 249.6772 и 249.7723 нм. В качестве сравнения применяли линию кремния (элемент минеральной основы проб). Регистрацию и расшифровку спектров осуществляли при помощи программы “Атом 3.3”. Расчет вели по методу линейной аппроксимации.

Размер частиц определяли методом динамического светорассеяния на фотометре “ALV-5” (“ALV”, Германия), снабженном лазером He–Ne мощностью 25 мВт ($\lambda = 632.8$ нм) при угле рассеяния 90°. Автокорреляционные функции флуктуа-

ций интенсивности рассеянного света измеряли с помощью 280-канального логического коррелометра “ФотоКорр-М”. Перед измерениями образцы обеспыливали двух-трехкратным пропусканием через мембранные фильтры “Millipore” со средним размером пор 1.2 мкм. Результаты измерений обрабатывали регуляризацией по методу Тихонова. Радиус эквивалентных гидродинамических сфер рассчитывали по уравнению Стокса. В качестве растворителя использовали толуол квалификации ч.д.а.

Реологические испытания проводили на реометре “Anton Paar MCR 302” (Швейцария). Использовали ячейку типа “плоскость–плоскость” диаметром 25 мм. Образцы термостатировали при помощи элемента Пельтье при 23°C. Амплитуда относительной деформации, при которой измеряли частотные зависимости динамического модуля, составляла 0.1%.

Вязкость определяли измерением времени растекания шарика из БС массой 2 гр по поверхности стеклянной подложки. Относительное увеличение диаметра b находили по формуле:

$$b = \left(\frac{D_i}{D_0} - 1 \right) \times 100\%,$$

где D_0 , D_i – диаметр начальный и в момент времени t соответственно.

Упругие свойства образцов характеризовали с помощью измерения величины относительного упругого отскока a (%) по следующей методике. Образец БС шарообразной формы массой 2 гр сбрасывали с высоты H на плоскую стеклянную поверхность. Визуально фиксировали высоту отскока шарика h . Рассчитывали отношение высоты отскока к начальной высоте, с которой был сброшен шарик:

$$a = \frac{h}{H} \times 100\%.$$

Синхронный термический анализ (СТА) осуществляли на термоанализаторе “STA 449 F1 Jupiter” (“NETZSCH”). Микроструктуру образцов характеризовали с помощью поляризационного оптического микроскопа “ПОЛАР 3” (“Альта-ми”, Россия) в скрещенных поляризаторах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После смешения ПДМС и борной кислоты были получены образцы низкотемпературного и высокотемпературного боросилоксана, которые дополнительно подвергались очистке от свободной борной кислоты (рис. 1).

Реакция БС-НТ, протекающая при комнатной температуре, заметна сразу после смешения компонентов. Видно, что вязкость мутно-белой суспензии постепенно меняется от исходного значе-

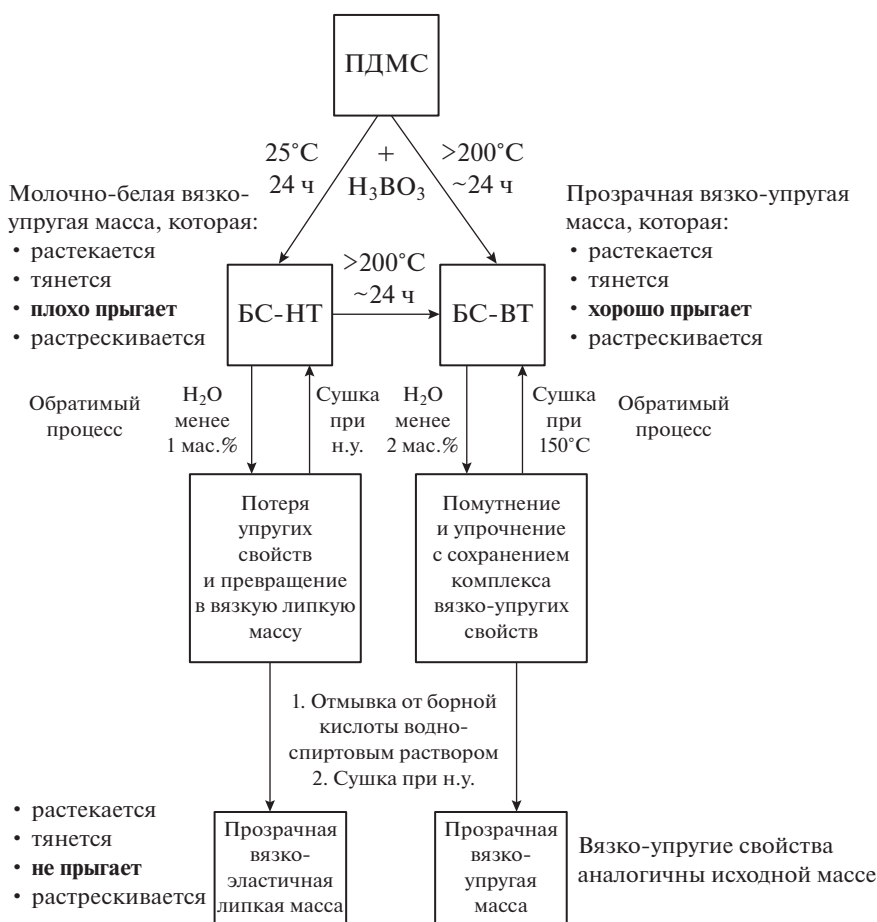


Рис. 1. Схема получения образцов БС и краткая характеристика их свойств.

ния 2 Па с до более чем 1000 Па с, это было установлено с помощью ротационного вискозиметра в одной из предыдущих работ [14]. По истечении 24 ч имела вязкоупругая масса молочно-белого цвета, из которой можно было скатать шарик или придать любую другую форму. Такая масса вытягивается в нити и растрескивается при быстром приложении нагрузки, а под воздействием силы тяжести БС-НТ растекается по поверхности подложки (рис. 2).

Следует отметить, что сделанный для сравнения образец ПДМС с метильными концевыми группами (ПМС-100) и таким же количеством борной кислоты — молочно-белая текучая суспензия со склонностью к седиментации частиц борной кислоты, не проявляющий никаких упругих свойств. Таким образом, для образцов БС, синтезируемых при комнатной температуре, необходимы гидроксильные группы в структуре исходного ПДМС.

При получении БС-ВТ вязкость реакционной смеси быстро увеличивается с повышением температуры и по достижении температуры синтеза реакция протекает бурно с выделением белых паров. Высокотемпературный боросилоксан может

быть также синтезирован нагреванием БС-НТ, так как он является промежуточным соединением БС-ВТ. Критериями полноты прохождения реакции служили: получение однородной прозрачной текучей массы без видимых вкраплений; способность к отскоку скатанного из БС-ВТ шарика; также то, что образцы не прилипали к рукам.

Образец БС-ВТ представляет собой прозрачную массу, которая быстро мутнеет на воздухе (рис. 2а). Помутневшие образцы становятся более твердыми, упругими и хрупкими, но сохраняют способность к растеканию по подложке, как и все исследованные образцы (рис. 2б).

Отмытые от борной кислоты и высушенные образцы БС — прозрачные массы с вязкоупругими свойствами, которые рвутся, растекаются и вытягиваются в нити, однако упругие свойства в БС-ВТ без борной кислоты сохраняются, а у БС-НТ без нее практически утрачиваются.

Содержание бора в образцах БС-НТ и БС-ВТ после отмывки в пересчете на концевые группы $-\text{B}(\text{OH})_2$ составило $\sim 0.30 \pm 0.15$ и 5.0 ± 2.5 мас. % соответственно. Теоретический расчет количе-

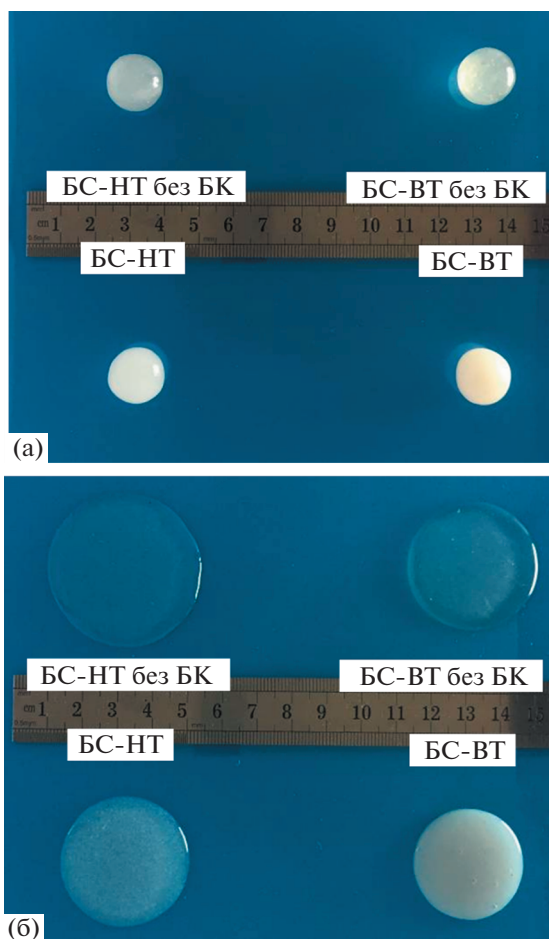


Рис. 2. Образцы БС-НТ, БС-ВТ до отмытки от борной кислоты (БК) и без нее сразу после придания шарообразной формы (а) и после растекания (б).

ства концевых групп $-\text{B}(\text{OH})_2$, присоединенных к исходному ПДМС с массой 20000 г/моль дает величину ~ 0.6 мас. %, что хорошо согласуется по порядку величины с результатами элементного анализа. Заниженное содержание бора в отмытых от борной кислоты образцах БС-НТ может быть связано как с погрешностью проведенных анализов и допущениями при расчетах, так и с частичным гидролизом БС-НТ в процессе отмытки от свободной борной кислоты.

Методом динамического рассеяния света (рис. 3) показано, что разница между ПДМС и отмытыми БС-НТ и БС-ВТ заключается в молекулярной массе молекул. Гидродинамический размер ПДМС равен 82 нм, а БС-НТ и БС-ВТ – 64 и 14 нм соответственно. Уменьшение гидродинамического размера при образовании БС-НТ, по-видимому, связано с изменением полярности исходной молекулы ПДМС за счет увеличения количества гидроксильных групп на ее концах. Гидродинамический размер БС-ВТ значительно меньше БС-НТ, что, скорее всего, вызвано разрывом свя-

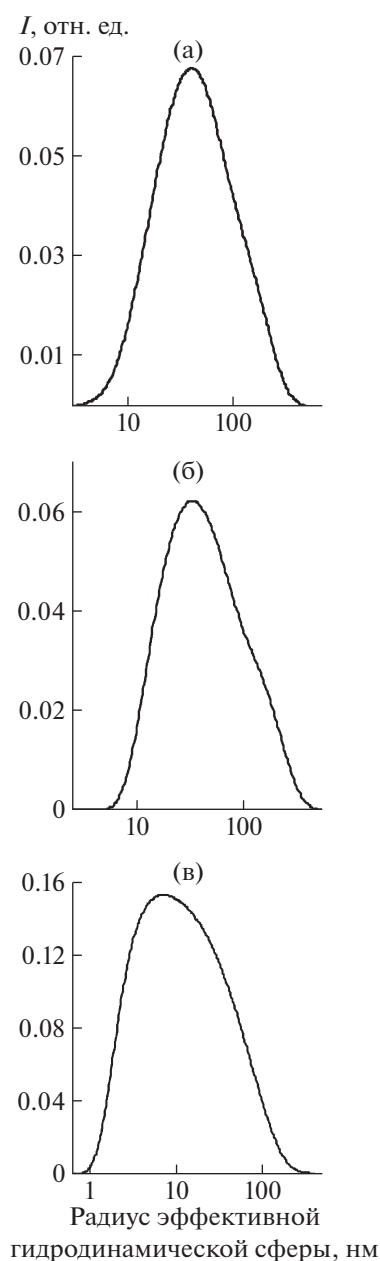


Рис. 3. Функции распределения ПДМС (а), БС-НТ (б) и БС-ВТ (в) по гидродинамическому размеру частиц: а – 41 нм, б – 32 нм, в – 7 нм.

зей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в ПДМС при нагревании в присутствии борной кислоты и, как предполагается, сопровождается встраиванием в места разрыва концевых групп $\text{Si}-\text{O}-\text{B}(\text{OH})_2$.

При исследовании образцов с помощью поляризационного оптического микроскопа в скрещенных поляризаторах было обнаружено, что исходный ПДМС, а также БС без свободной борной кислоты не демонстрируют двойное лучепреломление. В структуре БС-НТ видны частички исходной борной кислоты (рис. 4а), в то время как в

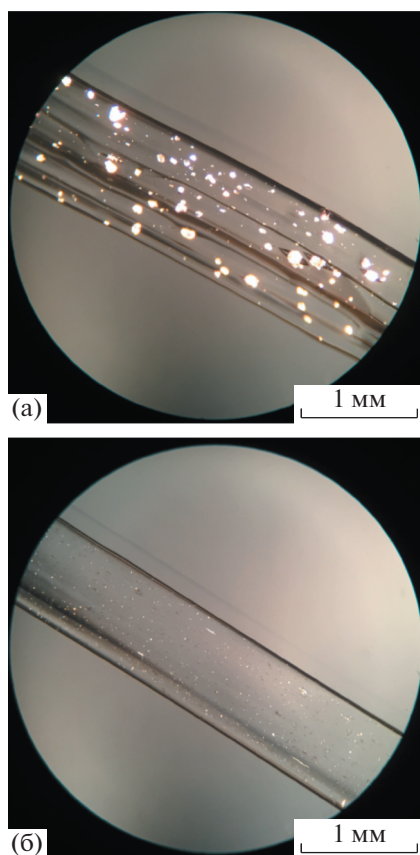


Рис. 4. Микрофотографии вытянутых образцов БС-НТ (а) и БС-ВТ (б) в скрещенных поляризаторах. Направление вытяжки совпадает с длинной осью образцов.

исходном образце БС-ВТ, не успевшем прореагировать с атмосферой, практически отсутствуют участки ДЛП (рис. 4б).

На рис. 4 по характерному чередованию темных и светлых полос хорошо просматривается направление вытяжки данных образцов, что свидетельствует об их анизотропии, обусловленной деформированием. Это служит хорошей иллюстрацией проявления высокоэластических свойств образцами БС при механических воздействиях. Со временем ориентированные образцы БС релаксируют и становятся изотропными.

Исследование исходных компонентов реакции методом СТА показало, что ПДМС полностью термостабилен до температуры 250°C (рис. 5а, кривые 1), а образец борной кислоты имеет несколько пиков на ДСК и потерю массы в диапазоне 100–190°C (кривые 2).

Наблюдаемые пики поглощения тепла на кривой ДСК и потеря массы связаны с процессами плавления борной кислоты, а также последовательным разложением ортоборной кислоты до метаборной и тетраборной. В интервале температуры от 160 до 180°C происходят процессы плавления

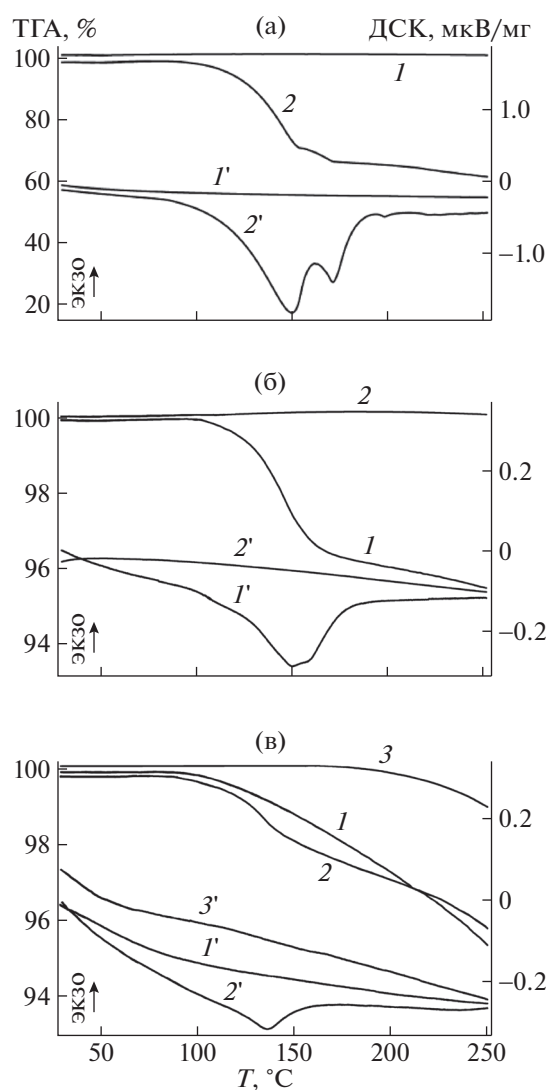


Рис. 5. Синхронный термический анализ ТГА (1–3) и ДСК (1'–3') образцов: а – ПДМС (1) и борная кислота (2); б – БС-НТ исходный (1) и БС-НТ без борной кислоты (2); в – БС-ВТ исходный (1), БС-ВТ насыщенный водой до постоянной массы при н.у. (2) и БС-ВТ без борной кислоты (3).

компонентов образовавшейся смеси. Совместное протекание процессов плавления и разложения при нагревании борной кислоты подтверждается литературными данными [48, 49].

Пик на кривой ДСК для образца БС-НТ (рис. 5б), имеющий максимум при температуре ~150°C, очевидно, обусловлен описанными выше процессами, связанными с борной кислотой, а также реакцией между ней и ПДМС. Этот пик отсутствует в образце БС-НТ без борной кислоты. Видна высокая термостабильность в рассматриваемом диапазоне температуры образца БС-НТ без борной кислоты, которая подобна исходному ПДМС (рис. 5б, кривые 2).

На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии БС-ВТ, не контактировавшего с влажной атмосферой (рис. 5в, кривые 1), отсутствуют пики, характерные для процессов с борной кислотой, хотя термостойкость образца значительно ниже, чем у БС-НТ. Это, по-видимому, обусловлено протеканием реакций, связанных с продолжающимся процессом синтеза БС и, соответственно, уменьшением молекулярной массы БС, ускоряемых остаточной борной кислотой.

На кривых 2, рис. 5в представлен образец БС-ВТ, выдержанный в атмосфере при нормальных условиях до постоянной массы. На кривой ДСК присутствует пик, а на кривой ТГА наблюдается соответствующая ему потеря массы. Ряд проверочных экспериментов методами СТА показал, что этот процесс сопровождается выделением воды, которую БС-ВТ захватывает из воздушной атмосферы. Этот процесс обратим: выдерживание образца на воздухе после прогревания опять приводит к его помутнению и набору массы (~2 мас. %). Удаление несвязанной борной кислоты из БС-ВТ приводит к тому, что образец БС-ВТ без нее становится устойчиво прозрачным на воздухе, присутствующих ранее характерных сигналов от выделения воды на СТА не наблюдается (рис. 5в, кривые 3). БС-ВТ без борной кислоты также имеет лучшую термостабильность, чем исходный БС-ВТ.

На рис. 6 представлены оптическое изображение и микрофотографии, снятые с помощью поляризационного оптического микроскопа, участка образца до и после взаимодействия с окружающей атмосферой. На микрофотографиях, сделанных в скрещенных поляризаторах, отчетливо видно ДЛП в области помутнения образца (рис. 6б, 6в).

Предполагается, что склонность к частичному гидролизу БС-ВТ влагой воздуха с характерным помутнением образцов обусловлена гидролизом метабороксилоксановых группировок с образованием свободной борной кислоты и групп $\text{Si}-\text{O}-\text{B}(\text{OH})_2$ в БС-ВТ. Наличие метабороксилоксановых группировок в БС-ВТ, полученных данным способом, отмечено в литературе [19, 20, 22, 25–27, 44]. На рис. 6в четко прослеживаются микросферолитные образования, свидетельствующие, видимо, об образовании и высаживании свободной ортоборной кислоты, гидролизованной влагой воздуха.

Данные реологических испытаний показали, что у БС-НТ в исходном состоянии частотная зависимость модуля потерь представляется нелинейной кривой (рис. 7). Зависимость модуля потерь пересекается с зависимостью модуля накопления в точке ее экстремума (точка кроссовера) при частоте 9 рад/с. Такое поведение характерно для полимерных материалов в вязко-текучем состоянии. В низкотемпературном БС в отмытом состоянии модули потерь и накопления растут с

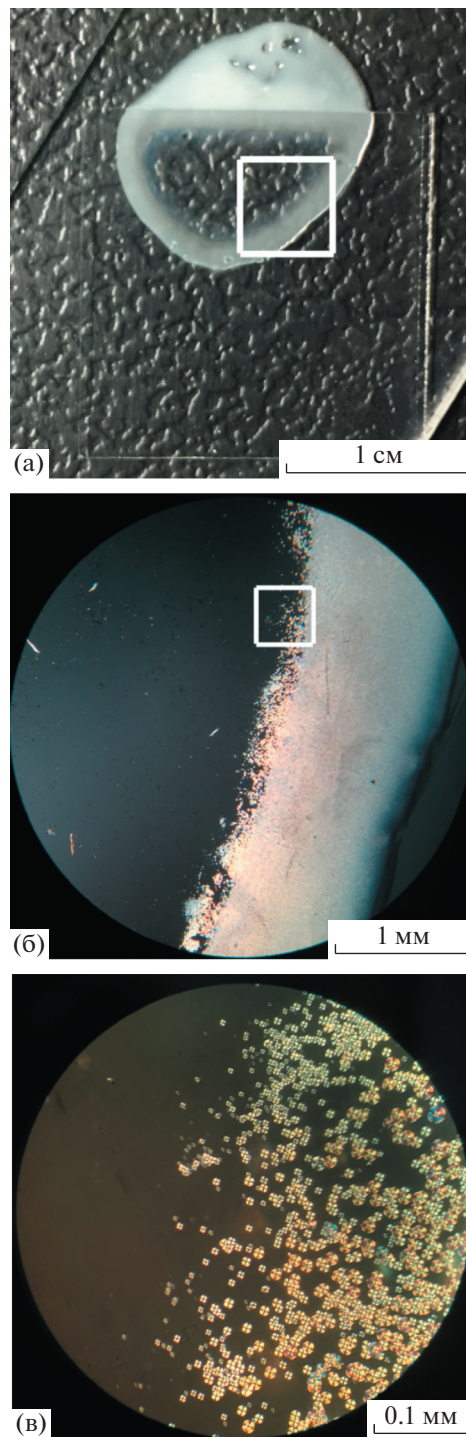


Рис. 6. а. — Оптическое изображение БС-ВТ, где часть образца находится под покровным стеклом; б, в — микрофотографии в скрещенных поляризаторах участка образца, выделенного рамкой на рис. 6а и 6б соответственно.

увеличением частоты, и точка кроссовера располагается в области 50 рад/с. Отмытый БС-НТ проявляет свойства, характерные для адгезивов [50–53]. БС-НТ, наполненный борной кислотой, демонстрирует свойства, присущие традицион-

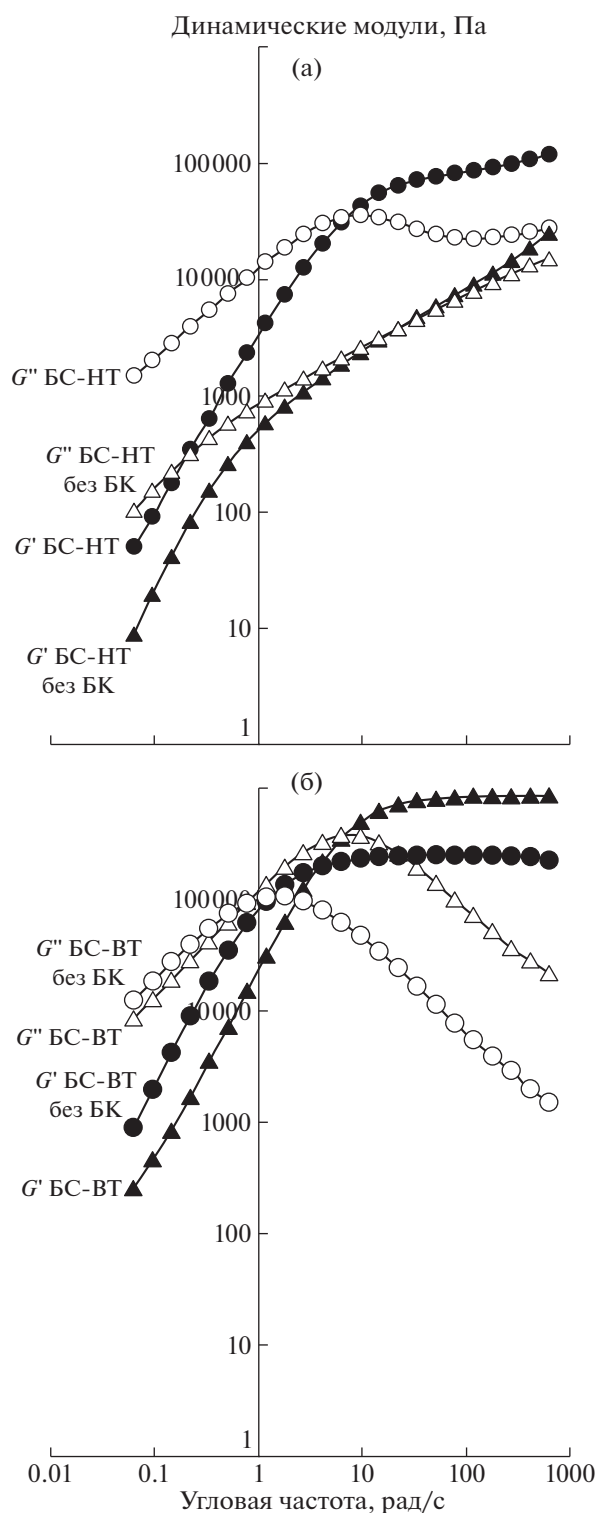


Рис. 7. Частотные зависимости модулей накопления G' и потерь G'' для образцов БС-НТ (а) и БС-ВТ (б) в исходном и отмытом состоянии.

ным полимерным материалам в вязко-текучем состоянии [54, 55].

В высокотемпературном БС в обоих случаях частотные зависимости модулей потерь и накопления имеют одинаковый характер, свойствен-

ный максвелловским жидкостям. Точка кроссовера в образце БС-ВТ в исходном состоянии, как и в исходном БС-НТ, располагается в области 9 рад/с, а в БС-ВТ в отмытом состоянии в области 2 рад/с.

В рассматриваемых диапазонах частот модуль потерь в БС-НТ растет на высоких частотах, а в БС-ВТ падает, с чем связаны худшие упругие характеристики БС-НТ. Борная кислота в БС-ВТ, скорее всего, выполняет роль усиливающего мелкодисперсного наполнителя.

Измерения растекания образцов из шарообразной формы для образцов исходных БС и БС без борной кислоты показали, что образцы без борной кислоты растекаются быстрее, чем исходные, что подтверждают представленные выше реологические исследования.

Скорость растекания БС-ВТ ниже, чем БС-НТ. Это можно объяснить тем, что несвязанная борная кислота также выступает в качестве активно-го загущающего наполнителя.

Исследования упругих характеристик образцов методом отскока шарика от подложки продемонстрировали, что образцы, наполненные борной кислотой, более упругие и лучше отскакивают от подложки. Образцы БС-ВТ без борной кислоты также подтверждают хороший отскок, в то время как образцы БС-НТ без нее практически не отделяются от подложки после удара.

Изучение упругих свойств показало, что БС-НТ и БС-ВТ в исходном состоянии, до отмытки от “несвязанной” борной кислоты, более упруги по сравнению с образцами, очищенными от нее. Величина отскока шарика БС-НТ в исходном состоянии составляет 29%, а после отмытки 0–4%. В случае образца БС-ВТ в исходном состоянии отскок составляет 88%, а после отмытки 70%.

Молекулярная масса образцов БС-ВТ меньше, а содержание бора выше, а соответственно больше и группировок $\text{Si}-\text{O}-\text{V}(\text{OH})_2$ на одну молекулу, отвечающих за водородные и донорно-акцепторные связи между молекулами. Различие вязкоупругих характеристик БС-НТ и БС-ВТ, по видимому, обусловлено тем, что плотность динамической сетки зацеплений, образованной нековалентными взаимодействиями, выше в случае БС-ВТ.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-18095 (мк)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boval'dinova K.A., Sherstneva N.E., Fel'dshtein M.M., Moskalets A.P., Khokhlov A.R. // *Polymer Science B*. 2019. V. 61. № 4. P. 458.
2. Алешина А.Л., Шибяев А.В., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Докл. РАН. Сер. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 491. С. 64.

3. Xu C., Wang Y., Wu J., Song S., Cao S., Xuan S., Jiang W., Gong X. // *Comp. Sci. Technol.* 2017. V. 153. P. 168.
4. McGregor R.R., Warrick E.L. Pat. 2431878A USA. 1943.
5. Borisov S.N., Voronkov M.G., Lukewitz E.Ya. *Organo-element Compounds. Derivatives of Inorganogens.* Leningrad: Publishing House "Chemistry", 1966.
6. Palmer R.M., Green P.C. Pat. 7,381460 USA. 2008.
7. Wu T., Chen B. // *ACS Appl. Mater. Int.* 2016. V. 8. № 36. P. 24071.
8. Puneet P., Vedarajan R., Matsumi N. // *Electrochem. Commun.* 2018. № 93. P. 1.
9. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Мащенко В.И., Ризаханов Р.Н. // *Перспективные материалы.* 2018. № 2. С. 5.
10. Sitnikov N.N., Khabibullina I.A., Mashchenko V.I., Rizakhanov R.N. // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2018. V. 9. № 5. P. 785.
11. Sitnikov N.N., Mostovaya K.S., Khabibullina I.A., Mashchenko V.I. // *Videoscience: Network J.* 2019. V. 2. № 14. P. 1.
12. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Мащенко В.И., Шеляков А.В., Мостовая К.С., Высотина Е.А. // *Перспективные материалы.* 2020. № 4. С. 11.
13. Ермакова М.В., Мащенко В.И., Чаусова О.В., Соломатин А.С., Волосникова Н.И., Чаусов Д.Н. // *Жидк. кристаллы и их практич. использование.* 2019. V. 19. № 4. С. 61.
14. Mashchenko V.I., Sitnikov N.N., Khabibullina I.A., Ermakova M.V., Chausov D.N., Chausova O.V. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. № 1309. P. 012026.
15. Mashchenko V.I., Solomatina A.S., Shashkova Yu.O., Belyaev V.V. // *Bull. of the Moscow Region State University.* 2017. № 2. P. 34.
16. Мащенко В.И., Медведева И.В., Молоканова Ю.П. // *Вестн. Московского гос. обл. ун-та. Сер. Естественные науки.* 2015. № 2. С. 18.
17. Мащенко В.И., Алексеев А.Н., Картавенко Т.В., Оленин А.В. Пат. 2473216 Россия. 2013.
18. Моцарев Г.В., Соболевский М.В., Розенберг В.Р. *Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны.* М.: Химия, 1990.
19. Tang M., Wang W., Xu D., Wang Z. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. № 49. P. 12582.
20. Liu Z., Picken S.J., Besseling N.A.M. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. № 14. P. 4531.
21. Li X., Zhang D., Xiang K., Huang G. // *Synth. RSC Adv.* 2014. V. 4. № 62. P. 32894.
22. Зинченко Г.А., Милешкевич В.П., Козлова Н.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1981. Т. 23. № 6. С. 1282.
23. Гридина В.Ф., Клебанский А.Л., Дорофеев Л.П., Крупнова Л.Е. // *Высокомолек. соед. А.* 1967. Т. 9. № 9. С. 1946.
24. Грубер В.Н., Клебанский А.Л., Козлова Н.В., Кузьмина Е.В., Круглова Г.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1972. Т. 14. № 7. С. 1638.
25. Лобков В.Д., Клебанский А.Л., Коган Э.В. // *Высокомолек. соед.* 1967. Т. 9. № 5. С. 1099.
26. Митрофанов Л.А., Сидорович Е.А., Карлин А.В., Марей А.И. // *Высокомолек. соед. А.* 1969. Т. 11. № 4. С. 782.
27. Грубер В.Н., Клебанский А.Л., Круглова Г.А., Кузьмина Е.В., Сидорович Е.А., Мокроусова Л.Я., Павлов Г.Н., Марей А.И. // *Высокомолек. соед. А.* 1972. Т. 14. № 7. С. 1476.
28. Грубер В.Н., Клебанский А.Л., Дегтева Т.Г., Кузьминский А.С., Михайлова Т.А., Кузьмина Е.В. // *Высокомолек. соед.* 1965. Т. 7. № 3. С. 462.
29. Ахмед-заде К.А., Закревский В.А., Митрофанов Л.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1975. Т. 17. № 9. С. 661.
30. Соколова М.А., Зинченко Г.А., Карташова Г.Г., Поддубный И.Я., Милешкевич В.П. // *Высокомолек. соед. А.* 1983. Т. 25. № 1. С. 3.
31. Рейхсфельд В.О., Ханходжаева Д.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1967. Т. 9. № 3. С. 638.
32. Гридина В.Ф., Клебанский А.Л., Дорофеев Л.П., Крупнова Л.Е., Козлова Н.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1969. Т. 11. № 2. С. 426.
33. Зацепина Т.И., Бродский М.Л., Фролова Е.А., Трапезников А.А., Грубер В.Н., Круглова Г.А. // *Высокомолек. соед.* 1970. Т. 12. № 11. С. 2559.
34. Khelevina O.G., Malyasova A.S. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. № 4. P. 480.
35. Khelevina O.G. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. № 2. P. 277.
36. Modell J., Thuresson S. Pat 7,862894 USA. 2006.
37. Farr R.S., Melrose J.R., Ball R.C. // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 55. № 6. P. 7206.
38. Talreja K., Chauhan I., Ghosh A., Majumdar A., Butola B.S. // *RSC Adv.* 2017. № 7. P. 49787.
39. Li D., Wang R., Liu X., Fang S., Sun Y. // *Polymers.* 2018. № 10. P. 1356.
40. Ye F., Zhu W., Jiang W., Wang Z., Chen Q., Gong X., Xuan S. // *J. Nanopart Res.* 2013. № 15. P. 2122.
41. Barnes H.A. // *J. Rheol.* 1989. № 33. P. 329.
42. Bergenholtz J., Brady J.F., Vicic M. // *J. Fluid Mech.* 2002. V. 456. P. 239.
43. Chatterjee V.A., Dey P., Verma S.K., Bhattacharjee D., Biswas I., Neogi S. // *Mater. Res. Express.* 2019. № 6. P. 075702.
44. Li M., Lyu B., Yuan J., Dong C., Dai W. // *Int. J. Machine Tools Manufact.* 2015. V. 94. P. 88.
45. Bosco A., Calado V., Maia J. // *Mater. Res.* 2019. V. 22. № 5. P. 1.
46. Wang G., Liu X., Mi C., Fan H., Xu B., Bai X. // *Pigment Resin Technol.* 2018. V. 47. № 4. P. 308.
47. Мащенко В.И., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А. Пат. 2714203 Россия. 2019.
48. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L., Lidin R.A. *Chemical Properties of Inorganic Substances.* Moscow: Publishing House "Chemistry", 2000.
49. Tkachev K.V., Plyshevsky Yu.S. *Technology of Inorganic Compounds of Boron.* Leningrad: Publishing House "Chemistry", 1983.
50. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения.* М.: Академия, 2010.
51. Borodulina T., Bermesheva E., Smirnova N., Ilyin S., Brantseva T., Antonov S. // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2014. V. 28. № 16. P. 1629.
52. Brantseva T., Antonov S., Kostyuk A., Ignatenko V., Smirnova N., Korolev Y., Ilyin S. // *Eur. Polym. J.* V. 76. P. 228.
53. Pocius A.V. *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction.* Munchen: Hanser Publishers, 2002.
54. Малкин А.Я. *Основы реологии.* СПб.: ЦОП "Профессия", 2018.
55. Malkin A.Y., Ilyin S.O., Arinina M.P., Kulichikhin V.G. // *Coll. Polym. Sci.* 2017. V. 295. № 4. P. 555.

УДК 541.64:547.541

ОБРАЗОВАНИЕ ФИБРИЛЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОЛИАНИЛИНА ПРИ РЕДОПИРОВАНИИ СМЕСЬЮ ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И N-МЕТИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА

© 2021 г. И. А. Лобов^{а,*}, Н. А. Давлеткильдеев^а,
Д. В. Соколов^а, Е. Ю. Мосур^а

^а Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
644024 Омск, пр. Карла Маркса, 15, Россия

*e-mail: LI__87@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 15.10.2020 г.

Исследованы особенности морфологии и свойств тонких пленок полианилина, редопированного смесью додецилбензолсульфокислоты и N-метилпирролидона. Пленки имеют развитую морфологию, образованную хаотично распределенными фибриллоподобными структурами. Показано, что формирование развитой морфологии сопровождается увеличением концентрации допанта, ростом удельной электропроводности пленки и уменьшением ширины запрещенной зоны полимера. Формирование фибриллярной структуры пленки полианилина объясняется протеканием процесса самосборки взвешенных в растворе допированных молекул полианилина.

DOI: 10.31857/S2308112021020073

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наметилась тенденция к замене традиционных неорганических элементов в электронных устройствах на электропроводящие полимеры [1, 2]. По своим электронным характеристикам данные полимеры близки к полупроводникам, но в отличие от них физико-химические свойства полимеров можно варьировать в более широком диапазоне. Начальные характеристики полимера задаются на стадии синтеза путем контроля таких параметров, как температура, время синтеза, соотношение реагентов, наличие органических и неорганических добавок и других [1, 3, 4]. Дальнейшая модификация полимера возможна на последующих стадиях его подготовки для целевого использования.

Полианилин – один из наиболее исследуемых проводящих полимеров, основными достоинствами которого являются достаточно низкая стоимость и простота синтеза [5]. Особо следует отметить возможность сравнительно легкого управления электронными свойствами данного полимера, что можно реализовать и на стадии его синтеза, и на последующем этапе. В первом случае осуществляется синтез полимера при различных условиях полимеризации (рН, соотношение окислитель/мономер, потенциал электрода, тем-

пература синтеза и т.д.) и создание композитов с органическими или неорганическими наполнителями (оксидами металлов, углеродными материалами). Во втором случае можно провести редопирование и повторное допирование полимера, а также последующее (ex-situ) формирование композитов полианилина путем смешивания готового полимера с наполнителями различной природы.

В качестве допантов полианилина могут выступать неорганические и органические кислоты. При синтезе полимера чаще всего используется соляная кислота как наиболее дешевый и технологически простой вариант, а комплексы полианилина с органическими кислотами формируют при повторном допировании уже готового полимера. Допирование органическими кислотами приводит к образованию более прочных комплексов полимер–кислота, которые демонстрируют повышенную термостабильность и электропроводность [6].

Продукт полимеризации анилина – электропроводящая эмералдиновая соль (ЭС-ПАНИ). Синтезированное вещество является не растворимым и не плавким, что значительно осложняет его дальнейшее использование. Дедопирование ЭС-ПАНИ в форму эмералдинового основания

(ЭО-ПАНИ) влечет удаление кислоты из полимера, который становится растворимым в ряде растворителей и способным к нанесению на поверхность в виде пленок. Результатом последующего допирования служит электропроводящая форма полимера, при этом в зависимости от состава допанта и условий допирования структура и свойства ПАНИ могут быть различными [7]. Понимание механизмов, приводящих к модификации электронных свойств ПАНИ при таком допировании, дает возможность управлять характеристиками полимера для использования в различных приложениях.

На сегодняшний день имеются работы, посвященные допированию ПАНИ кислотами в присутствии растворителей [8–10]. В этих работах порошок ЭО-ПАНИ, органическая кислота и полярный растворитель смешивали между собой в разных пропорциях. Пленки ПАНИ, осажденные из таких растворов, обладали проводимостью до 10^3 См/см. Авторы связывают это с образованием более делокализованного катион-радикала. Известны также работы, в которых показано, что присутствие растворителя при допировании ПАНИ не всегда положительно влияет на конечный продукт. В работе [11] было выявлено, что ЭО-ПАНИ, растворенный в *N*-метилпирролидоне, не может быть эффективно допирован слабой кислотой 6-циано-2-нафтолом, в то время как высушенная пленка ЭО-ПАНИ легко ею допируется. Объяснить это можно формированием водородной связи между растворителем и полимером, препятствующей процессу допирования. Таким образом, присутствие растворителя при допировании как правило улучшает электронные характеристики полимера. Однако работы в этом направлении немногочисленны и недостаточны для понимания механизма роста проводимости полимера.

Цель настоящей работы — изучить влияние растворителя в составе допирующей смеси на основе органической кислоты на изменение морфологии и электронных свойств тонких пленок ЭО-ПАНИ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза ПАНИ использовали окислительную полимеризацию анилина персульфатом аммония (ПСА) в водном растворе соляной кислоты HCl. Предварительно готовили два раствора с эквимольным соотношением мономера анилина и ПСА: первый раствор содержал 3 мл анилина, 25 мл 3 моль/л HCl и 40 мл изопропилового спирта; второй — 7.5 г ПСА и 15 мл 3 моль/л HCl. Полученные растворы охлаждали до 0°C в ледяной бане и оставляли там на время проведения реакции полимеризации (2 ч), для осуществления которой к раствору анилина по каплям добавляли

раствор окислителя при постоянном перемешивании. В ходе экзотермической реакции происходило выпадение густого черно-зеленого осадка полимера. Осадок пропускали через воронку Бюхнера, отмывали раствором 3 моль/л HCl, ацетоном и абсолютным этиловым спиртом, а затем сушили на воздухе при комнатной температуре.

Так как, в результате описанного выше процесса сформировался полианилин в нерастворимой форме эмералдиновой соли соляной кислоты, поэтому его переводили в форму эмералдинового основания — дедопировали в водном растворе аммиака 1% в течение 24 ч. ЭО-ПАНИ растворяли в *N*-метил-2-пирролидоне (МП), после чего наносили методом центрифугирования в виде тонких пленок на подложки SiO₂/Si, кварц и CaF₂ для исследования методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифракции, УФ-вид- и ИК-спектроскопии. Повторное допирование пленок осуществляли водным раствором додецилбензолсульфокислоты (ДБСК) и ее смеси с МП (соотношение 1 : 2 по объему). Продолжительность допирования составляла 30 мин. Далее образцы отмывали дистиллированной водой и абсолютным этиловым спиртом, затем высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Для проведения сравнительного анализа в работе использовали три типа образцов: пленки исходного ЭО-ПАНИ, редопированные пленки ЭС-ПАНИ/ДБСК : H₂O и ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП.

Морфологию образцов изучали на атомно-силовом микроскопе “MFP-3D SA” (“Asylum Research”). Применяли кантеливеры серии “Golden NSG01” (NT-MDT SI) с резонансной частотой 150 кГц и типичным радиусом закругления зонда 10 нм. Измерения проводили на воздухе в полуконтактном режиме сканирования.

Для определения структурных особенностей полученных пленок использовали метод рентгеновской дифракции. Измерения выполняли на дифрактометре “Bruker D8 Advance” (Cu-Kα источник излучения с $\lambda = 1.54$ Å). Диапазон измерения углов 2θ от 10° до 70°, скорость сканирования 0.05 град/сек.

Спектры инфракрасного пропускания пленок регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра “VERTEX 70” (“Bruker”). Спектры оптического пропускания снимали на спектрофотометре “UV-VIS 2501PC” (“Shimadzu”). Пропускание T пересчитывали в коэффициент поглощения α в соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T},$$

где d — толщина пленки, измеряемая интерферометрическим методом до и после редопирования для каждого образца.

Оптическую ширину запрещенной зоны пленок ПАНИ находили согласно теории Тауца, в соответствии с которой коэффициент поглощения в области края поглощения и ширина запрещенной зоны для прямых разрешенных переходов связаны выражением

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$

Здесь $h\nu$ — энергия фотона, B — коэффициент пропорциональности, E_g — ширина запрещенной зоны.

Для определения удельной проводимости пленок ЭС-ПАНИ/ДБСК при комнатной температуре применяли стандартный четырехзондовый метод измерения поверхностного электрического сопротивления. Измерение проводили на цифровом носителе удельного сопротивления 13 МП-0.5-001 с использованием измерительной головки с четырьмя линейно расположенными вольфрамовыми зондами с золотым покрытием. Поверхностное сопротивление пленок устанавливали на основе уравнения, применяемого для случая, когда толщина пленки много меньше расстояния между зондами:

$$R = \frac{\pi U}{\ln 2 I}$$

Удельную электропроводность пленок определяли в соответствии с выражением

$$\sigma = 1/(\alpha R d),$$

где α — поправочный коэффициент, учитывающий соотношение длины, ширины пленки и расстояния между зондами; d — толщина пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные АСМ-изображения исследуемых пленок. На вставках показаны изображения с большим увеличением, демонстрирующие гранулярную морфологию пленок, структурным элементом которых является макромолекулярная глобула (гранула) ПАНИ. На основе анализа АСМ-изображений были определены следующие параметры пленок: средний размер гранул и среднеквадратичная шероховатость поверхности. Пленка ЭО-ПАНИ (рис. 1а) имеет гранулярную морфологию со средней шероховатостью 18.3 нм и средним размером гранул 161 ± 33 нм. Поверхность допированной пленки ЭС-ПАНИ/ДБСК : H_2O (рис. 1б) сохранила морфологию, характерную для ЭО-ПАНИ, но ее средняя шероховатость уменьшилась до 5.8 нм, а средний размер гранул увеличился до 227 ± 48 нм. Пленка ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП (рис. 1в) имеет развитую фибриллоподобную морфологию, средняя шероховатость составляет 22.3 нм. На рис. 1в видно, что гранулы полимера сгруппированы в хаотически распределенные фибриллярные струк-

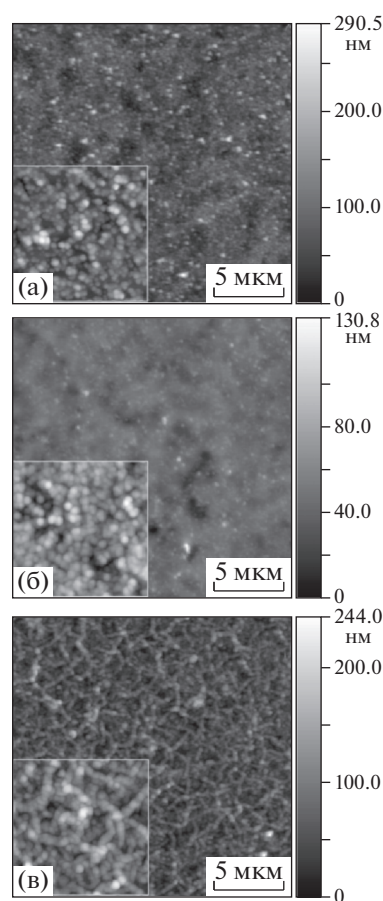


Рис. 1. АСМ-изображения пленок ЭО-ПАНИ (а), ЭС-ПАНИ/ДБСК : H_2O (б) и ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП (в).

туры толщиной 300–500 нм, при этом средний размер гранул возрос до 266 ± 40 нм. Таким образом, допирование пленок ЭС-ПАНИ смесью кислоты и растворителя дает развитую структурированную морфологию пленок. Данный эффект не удается получить при допировании раствора полимера. Пленки, высаженные из таких смесей, либо не имеют структурных особенностей, либо повторяют исходную морфологию ПАНИ (ввиду слабой растворимости) [12, 13].

Толщина исследованных пленок имела значения от 0.6 до 8.0 мкм, но после обработки допирующими смесями, как правило, она уменьшалась на 10–30%. Несмотря на то что комплекс ПАНИ–ДБСК значительно увеличивает размер гранул после допирования, уменьшение толщины пленок связывается с частичным переходом полимера в допирующую смесь.

На рис. 2 приведены типичные ИК-спектры для пленок всех трех типов. Положение основных пиков (1590 , 1500 , 1300 , 1160 cm^{-1}) в спектрах ПАНИ соответствует литературным данным [14, 15]. Характерные полосы вблизи 1590 и 1500 cm^{-1} связа-

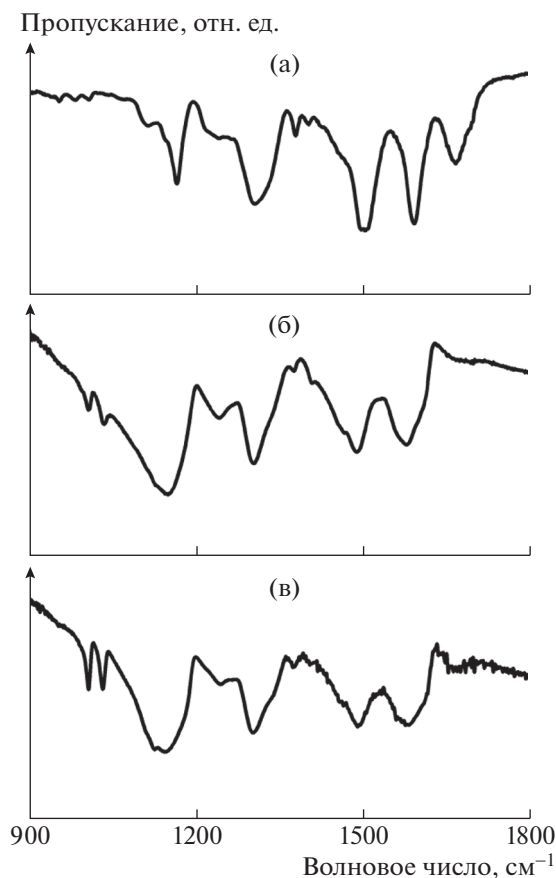


Рис. 2. ИК-спектры пропускания пленок ЭО-ПАНИ (а), ЭС-ПАНИ/ДБСК : H_2O (б) и ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП (в).

ны с деформациями $\text{C}=\text{C}$ в хинондииминных и бензольных кольцах, пики при 1300 см^{-1} ассоциируются с различными колебаниями $\text{C}-\text{N}$. Пики вблизи 1160 и 1670 см^{-1} относятся к колебаниям $\text{C}=\text{N}$ в хинондииминном кольце [16, 17].

Особенностью спектров редопированных пленок ПАНИ является появление полос ~ 1030 и 1000 см^{-1} , ассоциируемых с колебаниями $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ и $\text{S}-\text{O}$ в молекулах ДБСК [18, 19]. Интенсивности пиков, связанных с ДБСК, в пленках ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП значительно выше, чем в ЭС-ПАНИ/ДБСК : H_2O . Такая разница свидетельствует о большем содержании молекул сульфокислоты в пленках при допировании смесью кислоты и растворителя. Действительно, наличие *N*-метил-2-пирролидона приводит к растворению верхних слоев пленки и разрыхлению нижних. Это улучшает доступ большой молекулы ДБСК в полимерный слой. Интенсивность и положение остальных пиков не изменяются, что свидетельствует о сохранении молекулярной структуры полимера при редопировании.

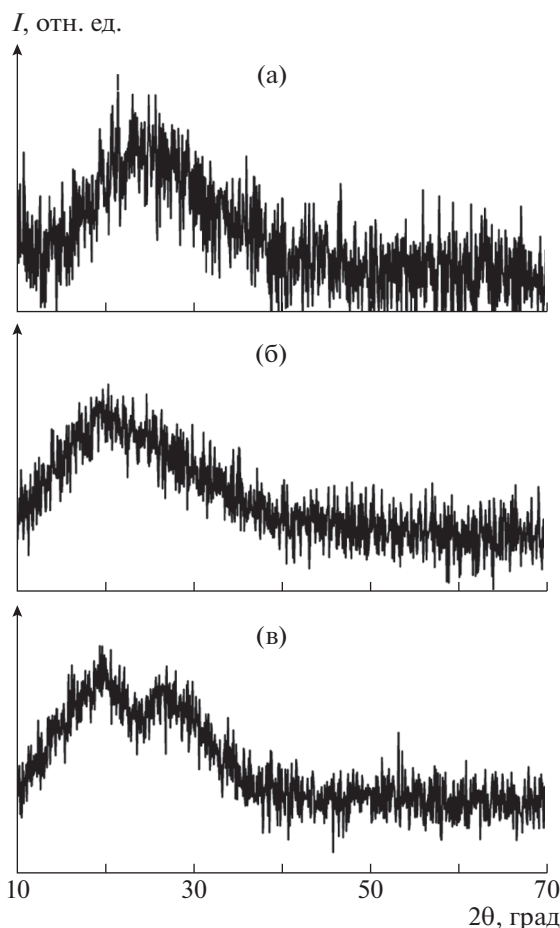


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции пленок ЭО-ПАНИ (а), ЭС-ПАНИ/ДБСК : H_2O (б) и ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП (в).

Полианилин можно назвать полукристаллическим по своей природе, он может находиться как в кристаллической фазе, где полимерные цепи параллельны и упорядочены в плотноупакованный массив, так и в аморфной фазе. На рис. 3 показаны спектры рентгеновской дифракции исследуемых пленок. Из дифрактограмм пленок ЭО-ПАНИ, ЭС-ПАНИ/ДБСК : H_2O и ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП видно, что они имеют максимумы около $2\theta = 20^\circ$ и 25° , которые связывают с периодичностью параллельной и перпендикулярной упаковки полимерной цепи [20, 21]. Наличие широких пиков указывает на присутствие значительной доли аморфной фазы. Допирование полианилина ДБСК приводит к увеличению кристалличности полимера [21], что подтверждается появлением в спектрах образцов полосы при $2\theta = 20^\circ$. Наличие двух разрешаемых пиков на дифрактограмме образца ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП свидетельствует о более высокой степени кристалличности полимера.

Оптические спектры поглощения были записаны в диапазоне длины волн от 200 до 1000 нм (рис. 4, вставки). В спектрах пленок ЭО-ПАНИ наблюдаются два характерных для этой формы полимера максимума при 330 и 625 нм. Для редопированных пленок имеются пики при 330, 425 нм и в области ~800 нм. Полоса поглощения при 330 нм свойственна для всех форм ПАНИ и обусловлена электронными π - π^* -переходами в фенильных кольцах, связанных с амино- и иминогруппами. Пики поглощения при 425 нм и в области 800 нм встречаются только в электропроводящих формах ПАНИ и взаимодействуют с полярон- π^* -переходами и π -полярон-переходами соответственно. Положение этих пиков не зависит от способа допирования. Ранее в работах [22, 23] было показано, что оптические спектры растворенного ПАНИ зависят от используемого растворителя. Однако при формировании пленок из этих растворов, различия в положении пиков нивелируются.

Ширина запрещенной зоны E_g образцов определялась графическим методом путем экстраполяции линейного участка зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ (рис. 4) на ось абсцисс, где α – коэффициент поглощения, а $h\nu$ – энергия фотона, $h\nu = (1240/\lambda)$ эВ.

Для ЭО-ПАНИ ширина запрещенной зоны равна 3.20 эВ, что согласуется с литературными данными [24]. При допировании значение E_g уменьшается (2.82 и 2.49 эВ для ЭС-ПАНИ/ДБСК : H_2O и ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП соответственно). Уменьшение ширины запрещенной зоны связано с образованием дополнительных электронных состояний в полимере. Вероятная причина роста числа состояний в ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП рассмотрена ниже.

С одной стороны, нарушение морфологической однородности пленки ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП должно отразиться на ее электропроводности отрицательно. С другой стороны, наличие структурных особенностей в полианилине повышает электропроводность [13]. Так, проводимость вдоль отдельной структурной единицы полимера может быть на несколько порядков выше, чем в слое [25]. В дополнении к этому, более высокое содержание ДБСК как источника носителей заряда и рост степени кристалличности полимера должно увеличить электропроводность пленки. Удельная электрическая проводимость пленок ЭС-ПАНИ/ДБСК : H_2O и ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП, измеренная четырехзондовым методом, составляет в среднем 50 и 80 См/см соответственно. Значит, несмотря на морфологическую неоднородность пленки, рост содержания кислоты и наличие фибриллоподобной структуры приводит к увеличению проводимости пленки ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП.

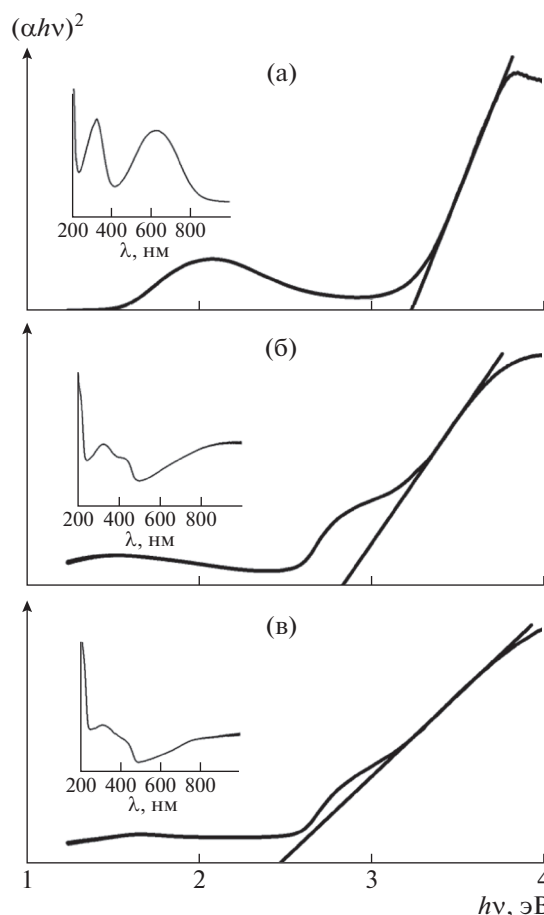


Рис. 4. Спектры поглощения пленок ЭО-ПАНИ (а), ЭС-ПАНИ/ДБСК : H_2O (б) и ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП (в) в координатах $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$. Ширина запрещенной зоны $E_g = 3.24$ (а), 2.82 (б) и 2.49 (в). На вставках показаны измеренные спектры пропускания пленок.

Процесс легирования пленки ЭО-ПАНИ водным раствором ДБСК можно описать следующим образом. ПАНИ в форме эмералдинового основания является гидрофобным [26]. Макромолекулы полимера плотно упакованы и могут содержать небольшое количество связанной воды. ПАНИ не растворяется в воде, поэтому вода в допирующей смеси не разрыхляет пленку, а действует как транспортная среда для молекул кислоты. Протонирование пленки включает собственно химическую реакцию и диффузионные процессы [27]. В ходе реакции возникает связь протона с атомом азота на иминном сегменте ЭО-ПАНИ, а в результате диффузии протон и противоион кислоты проникают в пленку. Однако проникновение довольно большой молекулы ДБСК затруднено как внутрь не разрыхленной молекулы ПАНИ, так и вглубь плотно упакованной полимерной пленки. В таком случае изменение морфологии пленки возможно только за счет уве-

личения размера макромолекул полимера при образовании комплексов с кислотой и последующего их смещения из исходного положения вследствие возникшего механического напряжения. Это предположение подтверждается данными, полученными методом АСМ.

При допировании пленки смесью ДБСК и МП одновременно протекают два процесса: растворение ЭО-ПАНИ и образование электропроводящих комплексов ДБСК-ПАНИ. Растворение подразумевает набухание пленки вследствие проникновения растворителя в макромолекулы полимера с последующей сольватацией. Растворитель, разрывая макромолекулы ПАНИ, способствует лучшему проникновению в них молекул ДБСК. Рост количества молекул кислоты в составе комплекса ПАНИ-ДБСК увеличивает концентрацию носителей заряда и число электронных состояний в полимере в целом, что подтверждается полуторакратным возрастанием удельной проводимости и значительным сужением запрещенной зоны ПАНИ в пленке ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП. Более высокая концентрация молекул кислоты в пленке ЭС-ПАНИ/ДБСК : МП, чем в ЭС-ПАНИ/ДБСК : H_2O также подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Процесс допирования ДБСК снижает способность ПАНИ к растворению, однако это не происходит мгновенно. Постепенное изменение цвета пленки от синего до зеленого (цвет связан с уровнем допирования) в процессе допирования можно наблюдать визуально в течение нескольких минут. Для снижения скорости допирования важно использовать достаточно большую молекулу кислоты, такую как ДБСК в данном эксперименте. Макромолекулы верхних слоев пленки, успевшие раствориться до допирования, отделяются от нее и переходят в раствор, где и происходит их допирование. С ростом концентрации допированных макромолекул ПАНИ в приповерхностной области раствора они начинают взаимодействовать между собой и собираться в фибриллоподобные структуры. Центрами роста таких структур могут выступать как отдельные макромолекулы ПАНИ в растворе с последующим их осаждением на поверхность пленки, так и допированный нерастворенный верхний слой пленки. Остается неясным вопрос: почему формируются волокна, а не другие надмолекулярные структуры, например глобулы. Здесь необходимо проведение дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые показана возможность трансформации исходно неструктурированной тонкой пленки ЭО-ПАНИ в высокопроводящую пленку с развитой фибриллоподобной морфологией, путем воздействия на нее смесью органиче-

ской кислоты и растворителя. Тонкие пленки допированного ПАНИ редопировали смесями ДБСК : H_2O и ДБСК : МП. При использовании первой смеси изменений в морфологии пленок не наблюдалось. При редопировании смесью ДБСК : МП пленки ПАНИ приобретают развитую структурированную морфологию, образованную хаотически распределенными фибриллярными структурами толщиной 300–500 нм. Показано, что изменение морфологии пленки сопровождается увеличением содержания допанта и ростом удельной электропроводности до 80 См/см. Предложен возможный механизм редопирования пленок ПАНИ смесью ДБСК : МП. Суть его заключается в том, что растворитель способствует проникновению кислоты как в макромолекулы полимера, так и в объем пленки. Использование достаточно большой молекулы кислоты позволяет снизить скорость допирования, сдвигая баланс в сторону преобладания процесса растворения ПАНИ. Формирование фибриллярной структуры пленки возможно за счет процесса самосборки взвешенных в растворе допированных молекул ПАНИ.

Работа выполнена по госзаданию Омского научного центра Сибирского отделения РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер АААА-А17-117041210227-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xing J., Liao M., Zhang C., Yin M., Li D., Song Y. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 14030.
2. Iqbal S., Ahmad S. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 60. P. 53.
3. Noskov Y., Mikhaylov S., Coddeville P., Wojkiewicz J.-L., Pud A. // *Synthetic Metals*. 2016. V. 217. P. 266.
4. Wang H., Yi S., Pu X., Yu C. // *ACS Appl. Mater. Int.* 2015. V. 7. P. 9589.
5. Tanguy N.R., Thompson M., Yan N. // *Sensors Actuat. B*. 2018. V. 257. P. 1044.
6. Jelmy E.J., Ramakrishnan S., Rangarajan M., Kothurkar N.K. // *Bull. Mater. Sci.* 2013. V. 36. № 1. P. 37.
7. Horta-Romarís L., González-Rodríguez M.V., Lasagabáster A., Rivadulla F., Abad M.-J. // *Synth. Met.* 2018. V. 243. P. 44.
8. Ghosh S. // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 226. P. 344.
9. MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // *Synth. Met.* 1994. V. 65. № 2–3. P. 103.
10. Izumi C.M.S., Rodrigues D.C., Temperini M.L.A. // *Synth. Met.* 2010. V. 160. P. 2552.
11. Das D., Datta A., Contractor A.Q. // *J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 118. № 45. P. 12993.
12. Taş R., Gülen M., Can M., Sönmezoğlu S. // *Synthetic Metals*. 2016. V. 212. P. 75.
13. Krukiewicz K., Katunin A. // *Synthetic Metals*. 2016. V. 214. P. 45.

14. *Trchová M., Morávková Z., Šeděnková I., Stejskal J.* // Chemical Papers. 2012. V. 66. № 5. P. 415.
15. *Trchová M., Stejskal J.* // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. № 10. P. 1803.
16. *Lin Y.-W., Wu T.-M.* // Comp. Sci. Technol. 2009. V. 69. P. 2559.
17. *Ibrahim M., Koglin E.* // Acta Chim. Slov. 2005. V. 52. P. 159.
18. *Karaoğlu N., Bindal C.* // Eng. Sci. Technol. Int. J. 2018. V. 21. P. 1152.
19. *Kabomo T.M., Scurrrell M.S.* // Polym. Adv. Technol. 2016. V. 27. P. 1195.
20. *Ayad M., Zaghlol S.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 204–206. P. 79.
21. *Ashokan S., Ponnuswamy V., Jayamurugan P., Chandrasekaran J., Subba Rao Y.V.* // Superlatt. Microstructures. 2015. V. 85. P. 282.
22. *Dubey R., Dutta D., Yadav V.K., Shami T.C., Rao K.U.B.* // Synthetic Metals. 2010. V. 160. № 15–16. P. 1627.
23. *Majidi M.R., Kane-Maguire L.A.P., Wallace G.G.G.* // Polymer. 1996. V. 37. № 2. P. 359.
24. *Chutia P., Kumar A.* // Physica. B. 2014. V. 436. P. 200.
25. *Tao Y., Li J., Xie A., Li S., Chen P., Ni L., Shen Y.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 84. P. 12757.
26. *Junaid A.S., Shaochun T., Xiangkang M.* // Scientific Reports. 2017. V. 7. P. 4403.
27. *Wan M., Yang J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. № 3. P. 399.

УДК 541.64:547(39+495)

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛБИГУАНИДА (МЕТФОРМИНА) И СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ДИМЕТАКРИЛАТОМ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2021 г. С. В. Курмаз^{а,*}, Н. В. Фадеева^а, А. А. Гришук^а, Н. С. Емельянова^а, В. М. Игнатьев^а, Г. В. Шилов^а, Ю. В. Солдатова^а, И. И. Файнгольд^а, Р. А. Котельникова^а

^а Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. академика Семенова, 1, Россия

*e-mail: skurmaz@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.07.2020 г.

После доработки 25.09.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

Получены и охарактеризованы в водных средах и в твердом состоянии гибридные материалы на основе метформина — лекарственного препарата широкого спектра действия и разветвленного амфифильного сополимера N-винилпирролидона и диметакрилата триэтиленгликоля с мольным соотношением сомономеров 80 : 20 и среднечисловой молекулярной массой 1.96×10^5 . Установлено, что в водных буферных растворах они существуют в виде наноструктур, поведение и динамические параметры которых зависят от концентрации метформина, сополимера и температуры. С помощью квантово-химического моделирования показано, что группы NH_2 метформина образуют водородную связь по карбонильной группе N-винилпирролидона, сложноэфирной и простой эфирной группам диметакрилата. Из данных электронной абсорбционной спектроскопии определена эффективная константа связывания метформина с сополимером. Обнаружено, что полимерная композиция с 20 мас. % метформина оказывает ингибирующее действие на ключевой фермент сорбитолового пути метаболизма глюкозы — альдозоредуктазу.

DOI: 10.31857/S230811202102005X

ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности лекарств и биологически активных соединений является важной задачей современной фармакологии и медицинской химии. Одним из способов ее решения является включение молекул биологически активных соединений в наносистемы с заданной структурой и свойствами, например в дендримеры [1, 2]. Молекулы биологически активных соединений обладают уникальной способностью образовывать надмолекулярные структуры за счет гидрофобных и электростатических взаимодействий, водородных связей и вследствие инкапсулирования в полости дендримера [3, 4]. Дендримеры считаются идеальными в качестве систем доставки благодаря трехмерной глобулярной структуре, нанометровым размерам, монодисперсности, липофильности и способности легко проникать в клетку [5]. Однако их синтез является многоступенчатым; к тому же дендримеры, содержащие первичные аминогруппы и имеющие положительно заряженную оболочку, весьма токсичны для клеток [6] и нуждаются в дополнительной функционализации.

В связи с этим были разработаны многочисленные амфифильные полимеры с гиперразветвленной структурой [7–10], которые, несмотря на нерегулярность и несовершенство архитектуры, обладают такими ценными свойствами, как высокая растворимость, низкая вязкость раствора и большая плотность функциональных групп на периферии макромолекулы. Механизмы их самоорганизации в растворе разнообразны, и такие полимеры являются отличными предшественниками для создания гибридных наноструктур [11, 12]. Их значение как носителей биологически активных соединений для фармакологических целей растет [10]; они обеспечивают пролонгированное действие лекарств, изменяют их распределение в организме и снижают токсичность. Полимеры с разветвленной структурой могут быть синтезированы поликонденсацией [13], полимеризацией с раскрытием цикла [14], псевдоживой полимеризацией [15, 16], методами “click” химии [17], радикальной сополимеризацией моно- и дивинильных мономеров в присутствии агентов каталитической [18] или обычной [19] передачи цепи (the “Strathclyde methodology”).

“Strathclyde methodology” — один из самых простых и эффективных методов получения разветвленных сополимеров из коммерческих виниловых мономеров. Радикальная сополимеризация таких мономеров, контролируемая агентом передачи цепи, позволяет создавать точки разветвления с использованием полифункциональных мономеров как разветвляющих агентов. Таким методом были синтезированы амфифильные сополимеры с разветвленной структурой, реагирующие на изменение температуры или pH среды [20–22]. Метод позволяет получать сополимеры с необходимыми характеристиками (мономерный состав, молекулярная масса и степень разветвления) в течение 3–5 ч с выходом, близким к 100%. Проблема недостаточного контроля ММР образующихся сополимеров и композиционной неоднородности при сополимеризации мономеров с различной реакционной способностью может быть решена путем фракционирования [23]. Для получения композиционно однородного сополимера с узким ММР, безусловно, более эффективной является RAFT-сополимеризация мономеров [24]. Однако существуют проблемы выбора подходящего RAFT-агента, условий реакции, низкой конверсии мономеров, длительности процесса, а также включения RAFT-агента в полимерные цепи и его влияния на токсичность полимера.

Ранее нами была синтезирована линейка амфифильных сополимеров N-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатами различного строения в присутствии 1-декантиола — агента передачи цепи [25]. В отсутствие передатчика цепи при определенных мольных соотношениях реагентов также могут быть получены амфифильные сополимеры ВП [26], которые существуют в полярных средах в виде отдельных макромолекул с гидродинамическим радиусом ~4–5 нм и их агрегатов нанометрового размера, обладают низкой цитотоксичностью и проникают в клетки, доставляя молекулы гидрофобного биологически активного соединения [26]. В сополимеры ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) были успешно инкапсулированы фуллерен C₆₀ [27], флуоресцентный маркер тетрафенилпорфирилат цинка (П) [28], биядерные тетранитрозильные комплексы железа [29] и органические комплексы платины (IV) [30, 31] с противоопухолевой активностью.

Было сделано предположение, что сополимеры ВП разветвленного строения также могут служить платформами для гидрофильных биологически активных соединений, например N,N-диметилбигуанидина гидрохлорида (метформин — МЕТ), который используется в течение многих десятилетий для лечения сахарного диабета второго типа [32]. Помимо гликемического контроля он обладает противомикробными [33], противо-

вирусными [34], и противовоспалительными эффектами, влияет на секрецию желудочной кислоты [35], активирует аденозинмонофосфат-активированную протеинкиназу, что приводит к снижению скорости роста опухоли [36], воздействует на определенные типы раковых клеток и онкогенов как *in vivo*, так и *in vitro* [37–39]. Однако в связи с низкой липофильностью метформина существует проблема его биодоступности, которая может быть решена путем получения его липофильных производных или включения в амфифильные наноносители, способные проникать в клетки. Предполагается, что включение гидрофильного МЕТ в амфифильный полимерный носитель позволит повысить его биодоступность и соответственно понизить дозу лекарства при сохранении эффективного контроля уровня сахара в крови. Более того, в комбинированной форме метформин может выступать ингибитором каталитической активности альдозоредуктазы и тем самым препятствовать развитию диабетических осложнений сосудистого характера.

Цель настоящего исследования — получение гибридных материалов на основе МЕТ и амфифильного сополимера ВП с содержанием звеньев ДМТЭГ ~20 мол. %, характеристика материалов в растворах и в твердом состоянии комплексом физико-химических методов, включая квантово-химическое моделирование, а также исследование их влияния на каталитическую активность альдозоредуктазы в гомогенате печени мышей *in vitro*. В работах [30, 31] установлено, что данный сополимер не оказывает существенного влияния на жизнеспособность клеток HeLa A172 во всех исследованных концентрациях, является биосовместимым, способен проникать в клетки и доставлять активное вещество. Предварительные результаты показывают, что в мягких условиях сополимеры ВП–ДМТЭГ гидролизуются по связи С–О олигомерного блока диметакрилата; в живом организме этот процесс может быть активирован ферментами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВП (“Alfa Aesar”) очищали от ингибитора NaOH (0.1%) перегонкой в вакууме. ДМТЭГ (“Aldrich”, 95%) применяли без дополнительной очистки. В работе использовали метформин гидрохлорид (“Aldrich”) — кристаллический порошок с температурой плавления полиморфной модификации 224.1 °C (теплота плавления 54.8 кДж/моль).

Сополимер ВП–ДМТЭГ получали радикальной сополимеризацией в толуоле из мономерной смеси мольного состава 100 : 5 по методике [26]. В ходе сополимеризации происходило фазовое разделение, в результате которого одна из фракций сополимера ВП–ДМТЭГ осаждалась из реакционной смеси. Ее отделяли от раствора путем

фильтрации, промывали толуолом, гексаном и сушили на воздухе и в вакууме до постоянной массы. Эта фракция сополимера была взята для получения гибридных материалов. Линейный ПВП синтезировали в толуоле радикальной полимеризацией, инициированной ДАК, в тех же условиях, что и сополимер.

Состав сополимера рассчитывали из данных элементного анализа, который проводили на приборе "Vario cube" Elementar GmbH. Содержание С, Н и N в сополимере составляло 60.9, 8.4 и 7.7% соответственно. Мольное содержание звеньев ВП и ДМТЭГ в сополимере, найденное из данных элементного анализа, составляло 80.4 и 19.6%.

Молекулярную массу сополимера определяли с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии с использованием двух детекторов: рефрактометра и светорассеяния по методике [26]. Среднемассовая молекулярная масса сополимера ВП–ДМТЭГ оказалась равной 1.96×10^5 .

Гибридные материалы на основе МЕТ и сополимера получали по следующей методике. Готовили раствор МЕТ в бидистилляте (5 мг/мл) и растворы сополимера ВП–ДМТЭГ в изопропиловом спирте с концентрацией 3.7 и 1.5 мг/мл. Помещали 4 мл раствора сополимера в бюкс и добавляли по каплям раствор МЕТ при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Содержание МЕТ в расчете на сополимер варьировали от 5 до 40 мас. %. Гибридные структуры на основе линейного ПВП приготавливали аналогичным образом, используя раствор ПВП в изопропиловом спирте (3.7 мг/мл) и раствор МЕТ в воде (5 мг/мл). Изопропиловый спирт и воду удаляли из системы при комнатной температуре и сушили материал в вакууме. Полимерные пленки, содержащие МЕТ, растворяли в 4 мл водного буферного раствора PBS (137 mM NaCl, 2.68 mM KCl, 4.29 mM Na_2HPO_4 , 1.47 mM KH_2PO_4 , pH 6.8).

Спектры поглощения буферных растворов наноструктур МЕТ – (со)полимер записывали на спектрофотометре "СПЕКС ССП-705-1". Измерения проводили в кварцевых кюветах толщиной 0.2 см. Из спектральных данных определяли эффективную константу связывания МЕТ с сополимером по методу [40]. Для этого в 4 мл раствора сополимера или ПВП в изопропиловом спирте (0.37 мг/мл) добавляли по каплям при постоянном перемешивании 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 и 0.40 мл раствора МЕТ в бидистилляте (0.5 мг/мл). После удаления изопропилового спирта и воды к пленкам добавляли водный буферный раствор (4 мл) и записывали спектры поглощения полученных растворов. Строили зависимости $1/(D - D_0)$ от $1/[\text{МЕТ}]$, где D – оптическая плотность полосы поглощения МЕТ в присутствии сополимера или ПВП в буферном растворе при длине волны

230 нм, D_0 – оптическая плотность буферного раствора сополимера при данной длине волны. Зависимости были аппроксимированы уравнением первой степени. Отношение отсечения к тангенсу угла наклона соответствовало эффективной константе связывания МЕТ с (со)полимером.

Исследование динамического рассеяния света водными растворами наноструктур МЕТ выполняли на угле детектирования 90° на установке "Photocor Compact" ("Photocor Instruments Inc.", США), оснащенной диодным лазером с длиной волны 654 нм. Измерения проводили после фильтрации водных растворов через микропористый фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Перед измерениями вials с растворами термостатировали в течение ~15 мин. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения DynaLS v. 2.8.3. Результаты эксперимента представляли в виде характерных времен корреляционных функций рассеянного света и распределения частиц по коэффициентам диффузии. Используя уравнение Эйнштейна–Стокса $D = kT/6\pi\eta R$, где k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены дисперсные частицы, рассчитывали гидродинамический радиус частиц R_h .

Динамическую вязкость буферных растворов (со)полимеров и наноструктур МЕТ–(со)полимер измеряли на вискозиметре Штабингера SVM 3000 при 20°C . Для каждого раствора проводили от трех до шести измерений, результаты которых усредняли. Строили зависимость динамической вязкости η растворов наноструктур от содержания в них МЕТ.

Квантово-химические расчеты выполняли в рамках теории функционала плотности с полной оптимизацией геометрии исходных молекул и их комплексов в программе Gaussian 09 [41]. В качестве метода и базиса использовали гибридный функционал TPSSh [42] и базисный набор 6-311++G**//6-31G*. Влияние растворителя учитывали с помощью модели поляризуемого континуума. Для оптимизации геометрии сополимера и полученных продуктов были взяты три мономерных звена сополимера. Расчеты показали отсутствие мнимых частот и, следовательно, все оптимизированные структуры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии.

ИК-спектры порошков МЕТ, сополимера и полимерных композиций после их сушки в вакууме регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на приборе FTIR "Bruker α " в интервале $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, число сканирований – 16.

Термические свойства МЕТ, сополимера и полимерных композиций исследовали методами

ТГА и ДСК. Измерения проводили с помощью синхронного термического анализатора “STA 409C LUXX NETZSCH” (Германия, 2006) в аргоне при скорости нагревания 5 град/мин. Температуру стеклования композиций полимер–МЕТ измеряли на приборе “Mettler Toledo” при скорости нагревания 5 град/мин.

Каталитическую активность альдозоредуктазы определяли по методике, описанной в работе [43]. Печень мышей гомогенизировали в натрий фосфатном буфере (pH 6.2) с использованием гомогенизатора “DAIHAN Scientific HG-15D”. Массовое соотношение печень : буфер составляло 1 : 10. Гомогенат печени центрифугировали в течение 30 мин при 9000 об/мин и температуре 4°C на центрифуге “Ohaus FC5515R”. Затем отбирали супернатант образца, содержащий фермент альдозоредуктазу. В спектрофотометрическую кювету помещали 0.3 мл супернатанта, 0.2 мл 1мМ D,L-глицеральдегида и 0.2 мл исследуемого вещества. Объем реакционной пробы доводили до 1 мл натрий-фосфатным буфером (pH 6.2). Контрольная проба не содержала исследуемых соединений. Реакцию инициировали добавлением 0.2 мл 0.1 мМ никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФН). Активность альдозоредуктазы анализировали спектрофотометрически по изменению поглощения НАДФН при 340 нм в течение 5 мин на спектрофотометре “Agilent Cary 60”.

Концентрацию белка в супернатанте печени мышей определяли по методу Лоури [44]. Активность фермента рассчитывали по формуле

$$A = (D_1 - D_2)/(t \times 6.22 \times [\text{мг белка}]),$$

где D_1 – оптическая плотность образца в начале эксперимента; D_2 – оптическая плотность образца через время t ; t – время эксперимента, мин; 6.22 – коэффициент миллимолярной экстинкции НАДФН при 340 нм; [мг белка] – содержание белка в пробе. Активность альдозоредуктазы в отсутствие ингибитора считали за 100%. Статистическую обработку проводили при помощи программы Microsoft Office Excel. Достоверность результатов определяли по t -критерию Стьюдента. Различия между средними значениями считали достоверными, если уровень значимости был более 95% ($p < 0.05$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная фракция сополимера ВП–ДМТЭГ (Дополнительный материал, рис. Д1а) представляла собой не растворимый в толуоле продукт радикальной сополимеризации. Из-за высокой реакционной способности метакрилового мономера на начальной стадии преимущественно полимеризуется ДМТЭГ [25]. По мере его расходования увеличивается вклад ВП в реакцию поли-

меризации. После полимеризации диметакрилата образуется полимерная структура с боковыми двойными связями, по которым присоединяются ПВП-цепи различной длины (Дополнительный материал, рис. Д1б). Основная фракция сополимера ВП–ДМТЭГ имела более высокое содержание метакрилатных звеньев (19.6 мол. %), чем фракция, растворимая в толуоле. Как следствие, в ее ИК-спектре (Дополнительный материал, рис. Д2а) имелись отдельные полосы поглощения метакрильной группы $\text{C}=\text{O}$ при $\nu = 1721 \text{ см}^{-1}$ и группы $\text{C}=\text{O}$ лактамного цикла звеньев ВП при частоте $\sim 1660 \text{ см}^{-1}$. В области $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ наблюдалась широкая полоса поглощения валентных колебаний воды, связанной водородной связью с сополимером.

В ИК-спектре сополимера полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям подвешенных $\text{C}=\text{C}$ -связей ДМТЭГ, не обнаружены. В спектре ЯМР ^1H (Дополнительный материал, рис. Д2б) кроме сигналов, относящихся к звеньям ВП при $\delta = 3.0\text{--}4.0$, 1.4–2.4 и 3–4 м.д., имелись слабые сигналы протонов CH_3 -группы ДМТЭГ при $\delta \sim 0.9$ м.д. В области $\delta = 4\text{--}5$ м.д. можно было выделить слабые сигналы протонов непрореагировавших метакрильных групп. Таким образом, остаточная ненасыщенность в сополимере была незначительной, поскольку основная часть подвешенных связей $\text{C}=\text{C}$ расходовалась в реакции межмолекулярного сшивания, ведущей к появлению боковых ответвлений в полимерных цепях.

На разветвленный характер макромолекул указывают ММР, смещенное в область высоких значений M_w (Дополнительный материал, рис. Д3а) по сравнению с ММР линейного ПВП, и высокая среднемассовая ММ. Доказательством их разветвленной природы также могут служить зависимости M_w от элюэнтного объема V_R (Дополнительный материал, рис. Д3б). В диапазоне V_R от 5 до 8 мл при одном и том же значении V_R элюируются макромолекулы с высокой плотностью упаковки полимерных цепей вследствие разветвленного строения.

Сополимер состоит из мономерных звеньев, сильно отличающихся по полярности. Амфифильный характер сополимера определяет его растворимость в полярных (вода, спирты) и в малополярных (хлороформ, ТГФ, ацетон и т.д.) растворителях. Методом динамического рассеяния света исследовали поведение сополимера в изопропиловом спирте и водном буферном растворе. Из зависимости интенсивности рассеяния света I от концентрации полимера в изопропиловом спирте и буферном растворе были определены критические концентрации агрегатообразования сополимера, равные 7 и 2 мг/мл соответственно. Таким образом, спирт является лучшим раство-

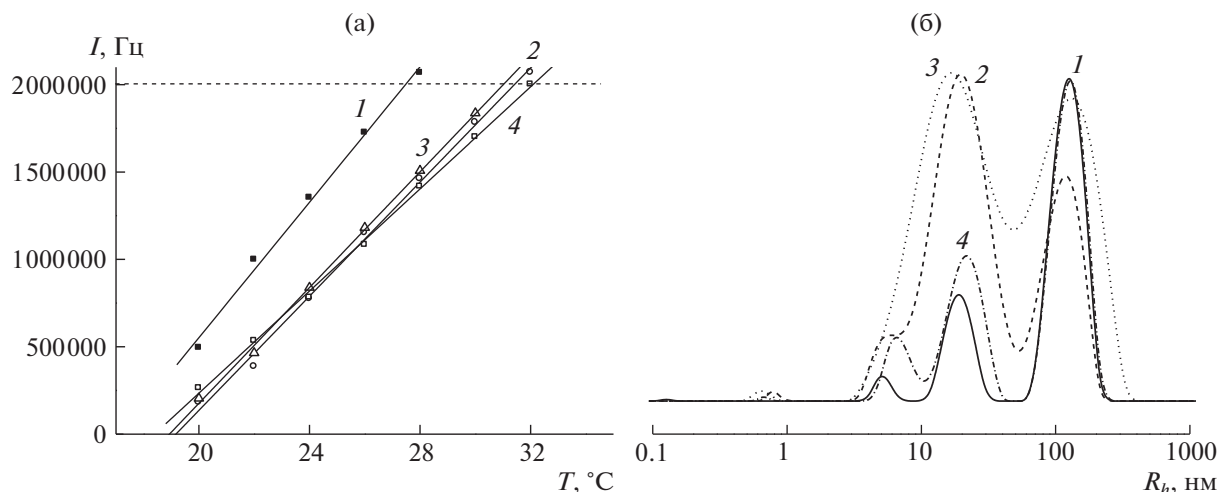


Рис. 1. Зависимости $I(T)$ (а) и распределения интенсивности рассеяния света по размерам частиц для водных буферных растворов сополимера ВП–ДМТЭГ (1) и гибридных структур на основе сополимера, содержащих 10 (2), 20 (3) и 40 мас. % МЕТ (4) (б). Распределения нормированы на высоту пика. $T = 20^\circ\text{C}$. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

рителем для сополимера, чем вода и, как следствие, агрегация макромолекул наблюдается при более высокой концентрации. На рис. Д4 (Дополнительный материал) приведены распределения интенсивности I рассеяния света по размерам частиц в спиртовых и водных буферных растворах сополимера. В спиртовом растворе сополимера (рис. Д4а, кривая 1) имеется два типа частиц с гидродинамическим радиусом около 3 и 20 нм, соответствующих изолированным макромолекулам и их агрегатам. С увеличением концентрации сополимера размер агрегатов возрастает до 30 нм. На рис. Д4б видно, что в сильно разбавленном водном буферном растворе распределение по размерам представляет собой широкий пик с максимумом при $R_h = 77$ нм. По мере увеличения концентрации сополимера распределение становится более узким, и основной вклад в рассеяние света вносят частицы с $R_h \approx 45$ нм. Таким образом, при сопоставимой концентрации сополимера в изопропиловом спирте и воде размеры полимерных частиц заметно различаются.

Формирование гибридных наноструктур МЕТ и их поведение в буферных растворах

С учетом данных динамического рассеяния света о размерах полимерных частиц гибридные наноструктуры МЕТ получали в спиртовом растворе сополимера (3.7 мг/мл). Известно [45], что вода, ДМСО и этанол являются хорошими растворителями для МЕТ, а ацетон, пропанол-1 и другие высшие спирты — плохими. При добавлении водного раствора МЕТ в термодинамически плохой для него растворитель молекулы МЕТ захватываются полимерными частицами.

Доказательством наличия наноструктур МЕТ в водных буферных растворах могут служить данные динамического рассеяния света. На рис. 1а приведены зависимости интенсивности рассеяния света I от температуры для водных растворов сополимера и гибридных наноструктур на его основе с различным содержанием МЕТ. Для водного раствора сополимера интенсивность рассеяния света линейно возрастает с повышением температуры и при $\sim 28^\circ\text{C}$ достигает значения 2×10^6 Гц, предельного допустимого для корректной оценки гидродинамического радиуса R_h рассеивающих центров. При этом вследствие агрегации рассеивающих центров раствор сополимера начинает опалесцировать. Зависимости $I(T)$ для водных растворов гибридных наноструктур лежат ниже, чем для исходного сополимера. Температура достижения критического значения I для них составляет $31\text{--}32^\circ\text{C}$, т.е. выше на $3\text{--}4$ градуса. Модификация оболочки полимерных частиц гидрофильными молекулами МЕТ приводит к увеличению их растворимости и совместимости с водой. Следует отметить, что зависимости $I(T)$ для всех водных растворов наноструктур практически совпадают, несмотря на увеличение количества МЕТ в растворе. Такой характер зависимостей $I(T)$ может быть связан с инкапсулированием молекул МЕТ, т.е. их проникновением во внутренние полости полимерных частиц.

На рис. 1б видно, что кривая динамического рассеяния света для исходного сополимера является полимодальной, на ней присутствуют три пика при $R_h \sim 5$, 19 и 125 нм. При введении 10 и 20 мас. % МЕТ интенсивности первого и второго пиков заметно возрастают и, по-видимому, МЕТ

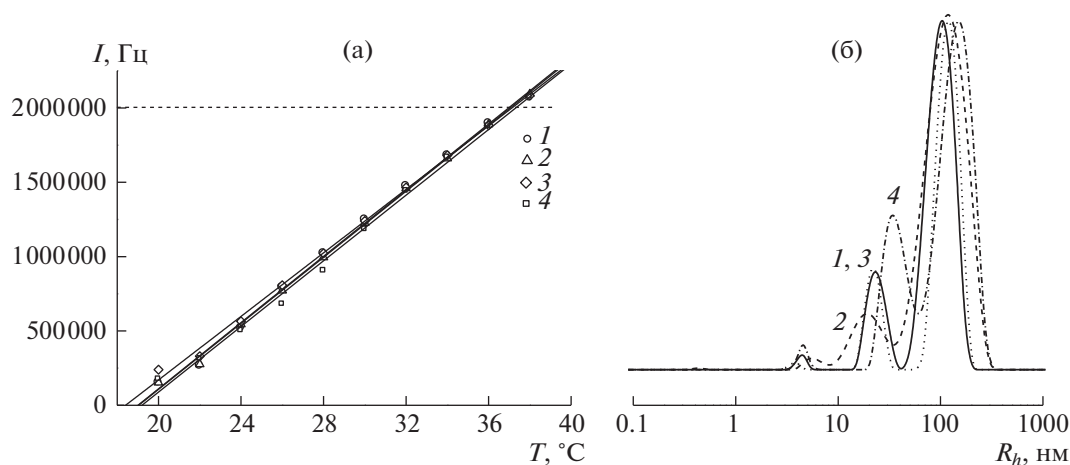


Рис. 2. Зависимости $I(T)$ для водных буферных растворов гибридных структур, содержащих 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 40 мас. % МЕТ (4) (а), а также соответствующие распределения интенсивности рассеяния света по размерам частиц при $T = 24^\circ\text{C}$ (б). Концентрация сополимера 1.5 мг/мл.

сначала связывается с отдельными макромолекулами и их малыми агрегатами. При увеличении содержания МЕТ до 40 мас. % интенсивность второго пика понижается, а интенсивность третьего — становится близкой к интенсивности пика сополимера. С повышением температуры пики сополимера и наноструктур смещаются в область более высоких значений R_h , в ряде случаев плохо разделяются (Дополнительный материал, рис. Д5). Таким образом, динамические характеристики гибридных наноструктур в водных буферных растворах зависят от содержания МЕТ в полимерных частицах и температуры.

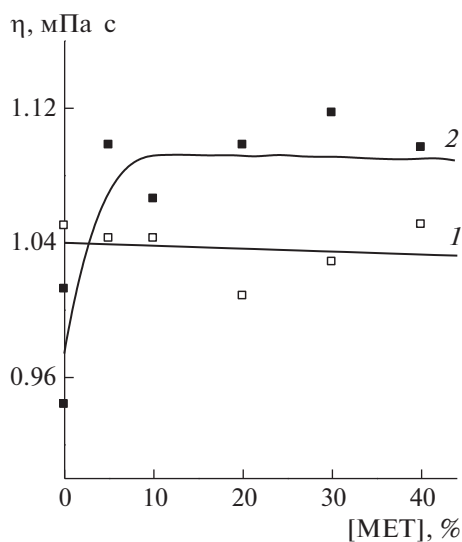


Рис. 3. Зависимости динамической вязкости водных растворов от концентрации МЕТ для гибридных структур МЕТ на основе сополимера (1) и линейного ПВП (2). $T = 20^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведены данные динамического рассеяния света для буферных растворов гибридных наноструктур с различным содержанием МЕТ, полученных при концентрации сополимера 1.5 мг/мл. Зависимости $I(T)$ для этих систем совпадают (рис. 2а). Температура, при которой интенсивность рассеяния света достигает порогового значения 2×10^6 Гц, составляет 38°C , т.е. на 6 градусов выше, чем у водных растворов гибридных наноструктур, полученных в более концентрированном растворе. Из рис. 2б следует, что при комнатной температуре распределение интенсивности света по размерам частиц для водных растворов гибридных наноструктур является полимодальным. Значения R_h в максимуме основных пиков составляют около 20 и 100 нм для наноструктур с 10% МЕТ и увеличиваются до 40 и 150 нм при содержании МЕТ 40%. С повышением температуры растет вклад в рассеяние света частиц с размером 30–40 нм (Дополнительный материал, рис. 6).

В пользу механизма инкапсулирования МЕТ в полимерные частицы могут свидетельствовать данные вискозиметрии. На рис. 3 приведены зависимости динамической вязкости от концентрации МЕТ для водных растворов гибридных наноструктур на основе сополимера (3.7 мг/мл) и линейного ПВП (3.7 мг/мл). Видно, что динамическая вязкость водных растворов наноструктур на основе сополимера не зависит от содержания в них МЕТ и определяется исключительно характеристиками сополимера. При введении 5 мас. % МЕТ в ПВП вязкость раствора заметно возрастает по сравнению с вязкостью исходного полимера, и далее практически не зависит от концентрации МЕТ. Несмотря на то, что вязкость у линейного полимера ($M_w = 46 \times 10^3$) ниже, чем у

сополимера, кривая для него (кривая 2) расположена выше, чем кривая для наноструктур на основе сополимера. Это может быть обусловлено присутствием в растворе надмолекулярных структур, образованных в результате адсорбции МЕТ на полимерных клубках.

Согласно расчетам, эффективные константы связывания МЕТ с сополимером и ПВП составляют 2.3×10^3 и 0.36×10^3 л/моль соответственно. Больше значение константы связывания для наноструктур МЕТ–сополимер может быть обусловлено наличием дополнительных центров связывания – атомов кислорода простой эфирной связи в олигомерном блоке $-(CH_2-CH_2-O-)_3$ звеньев ДМТЭГ.

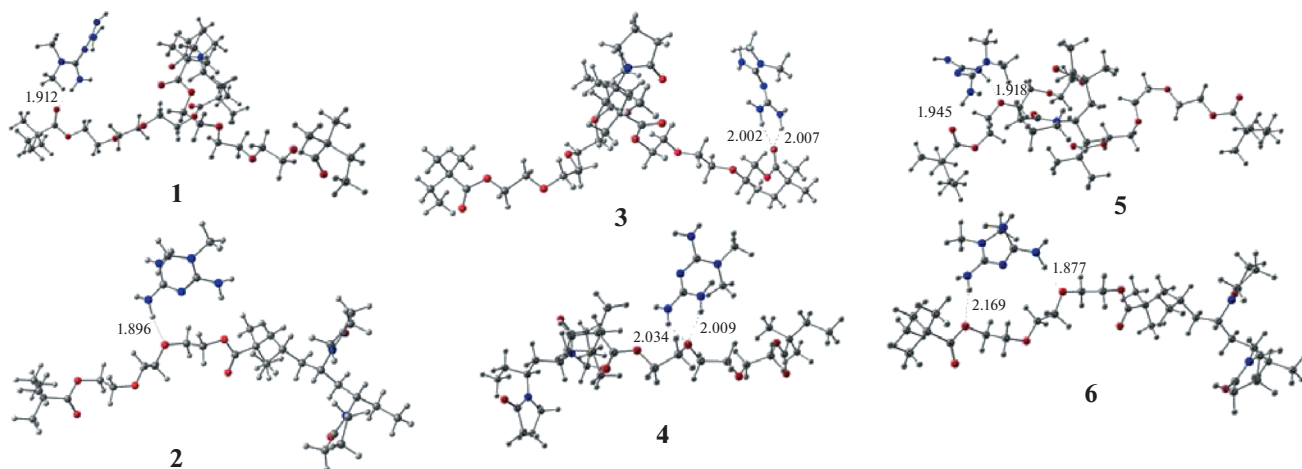
Важная информация о поведении (со)полимеров и наноструктур МЕТ на их основе в водных буферных растворах была получена при анализе спектров поглощения, записанных через 2 месяца. Так, в спектре водного раствора ПВП через 2 месяца появилась слабая по интенсивности полоса поглощения при 270 нм. Согласно литературным данным [46], ей сопутствует слабая полоса при длине волны 440 нм, которая связана с переносом заряда при образовании комплексов пирролидинового кольца с молекулами воды. По-видимому, со временем водородная связь между молекулами воды и группами $C=O$ лактамного цикла в ПВП упрочняется и возможен перенос заряда, в результате которого суммарный заряд на молекулах воды становится отрицательным. По-

хожие изменения происходят и в спектре поглощения водного раствора сополимера ВП–ДМТЭГ. Со временем также появляется полоса поглощения при длине волны 250 нм. Однако в водных растворах наноструктур эти полосы поглощения не наблюдаются, что может быть обусловлено замещением воды молекулами МЕТ.

Структура комплексов сополимер–МЕТ по данным квантово-химического моделирования

Для квантово-химического моделирования структуры комплексов МЕТ и сополимера использовали последовательность из трех звеньев ДМТЭГ–ВП–ДМТЭГ и ДМТЭГ–ВП–ВП. В работе [47] рассматривалась оптимизированная геометрия участка ВП–ВП–ВП и структуры его комплексов с молекулами МЕТ. Расчеты показали, что МЕТ может координироваться за счет групп NH_2 моно- и бидентатно по карбонильной группе звеньев ВП; в случае бидентатной координации – за счет одной, соседних, либо удаленных групп NH_2 . Наиболее энергетически выгодной и прочной является структура с координацией соседних NH_2 -групп МЕТ по карбонильным кислотам ВП-фрагмента.

Оказалось, что МЕТ может также координироваться по сложноэфирной и простой эфирной группе ДМТЭГ за счет групп NH_2 . Структуры комплексов с разным типом координации МЕТ приведены ниже.



Возможна его монодентатная координация по сложноэфирной (1) и простой эфирной (2) группе, бидентатная координация соседних NH_2 -групп МЕТ (3, 4), а также координация с образованием мостиков удаленными группами NH_2 между сложноэфирной, простой эфирной группами (5) и между двумя сложноэфирными группами (6).

Таким образом, МЕТ способен связываться по различным функциональным группам не только ВП, но и звеньев ДМТЭГ. Так как все расчеты проведены для водных растворов, необходимо учесть молекулы воды как потенциальные реагенты, также способные образовывать водородные связи с рассматриваемыми функциональными группами сополимера. Было найдено, что для всех рассмотренных вариантов координации вы-

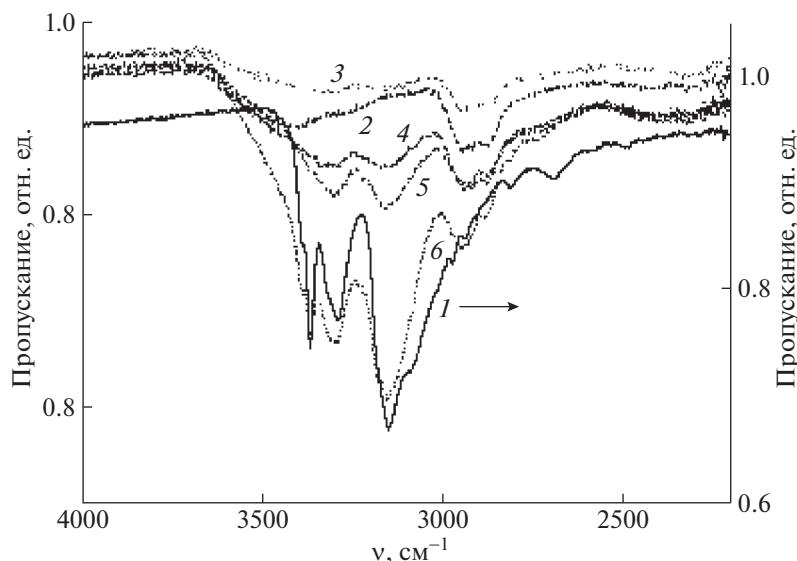


Рис. 4. ИК-спектры МЕТ (1), сополимера ВП–ДМТЭГ (2), а также композиций на основе сополимера, содержащих 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40 мас. % МЕТ (6).

теснение воды из тех же положений молекулой МЕТ энергетически выгодно, хотя энергия такого процесса невелика 1.5–4.5 ккал/моль.

Физико-химические свойства полимерных композиций МЕТ

Полимерные композиции МЕТ обладали более низкой растворимостью в хлороформе по сравнению с исходным сополимером. Так, при растворении композиции с 20% МЕТ (1 мг/мл) получали коллоидные растворы с заметной опалесценцией. ИК-спектры сополимера и полимерных композиций МЕТ в области 3600–3000 см⁻¹ существенно отличаются (рис. 4). В ИК-спектрах композиций имеются широкие полосы поглощения с максимумами при ~3290 и 3150 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям NH-групп МЕТ [48]; с увеличением содержания МЕТ растет поглощение в данной области. Узкая полоса поглощения МЕТ при частоте 3370 см⁻¹ полностью отсутствует в композициях, содержащих 10–30 мас. % МЕТ, что свидетельствует о его связывании с сополимером. Полоса поглощения МЕТ в составе композиции при частоте ~3150 см⁻¹ существенно ослабляется, что также обусловлено взаимодействием его групп NH с сополимером. Обращает на себя внимание уменьшение интенсивности полосы поглощения в области валентных колебаний групп OH воды в композиции МЕТ, что может быть связано с вытеснением воды молекулами МЕТ из сополимера. В композиции, содержащей 40 мас. % МЕТ, наблюдается характерная для свободного МЕТ узкая полоса при частоте 3370 см⁻¹.

МЕТ представляет собой кристаллическое соединение полиморфной модификации, которое плавится в диапазоне температур от 224 до 232°C [49]. На рис. 5 приведены кривые ДСК для МЕТ, исходного сополимера и полимерных различного состава. Узкий пик плавления с минимумом при $T = 225^\circ\text{C}$ соответствует плавлению свободного МЕТ. На кривых ДСК для композиций МЕТ имеются эндотермические пики при $T > 170^\circ\text{C}$. Их интенсивность зависит от концентрации МЕТ в полимерной матрице. Интенсивность пика при 220°C является максимальной при содержании МЕТ в полимерной матрице 30 и 40%. Эти пики могут быть связаны как с разрушением полимерных комплексов МЕТ, так и с плавлением агрегатов МЕТ различных размеров.

На рис. 6 показаны кривые ТГА для МЕТ, сополимера и композиций разного состава. Кристаллический МЕТ термически стабилен в широком диапазоне температур и начинает заметно терять массу лишь при температуре более 230°C. Выше данной температуры он разлагается, потеря массы составляет около 80% при 400°C. Видно, что исходный сополимер ВП–ДМТЭГ теряет массу уже при низких температурах, что связано с испарением воды; потеря массы составляет более 10% при 100°C. Основная потеря массы сополимером происходит при температуре выше 400°C. Полимерные композиции, содержащие 20 и 30% МЕТ, имеют близкую термическую стабильность до 260°C, которая выше, чем у исходного сополимера. С увеличением температуры термическая стабильность композиций снижается по сравнению с таковой у сополимера, оставаясь существенно более высокой, чем у МЕТ. При темпера-

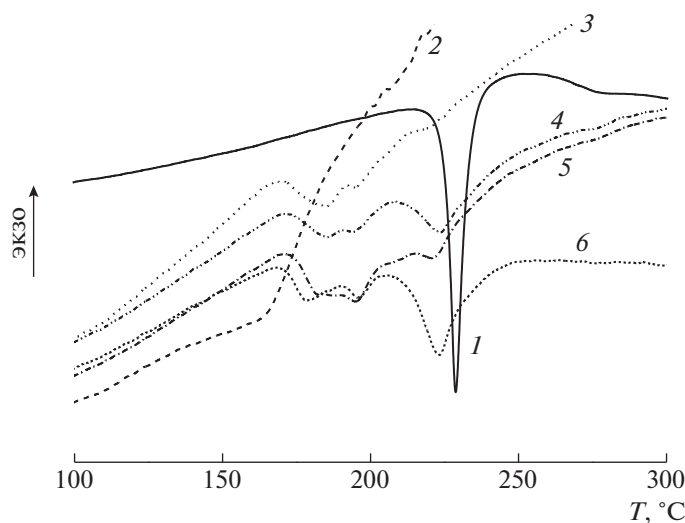


Рис. 5. Кривые ДСК для МЕТ (1), сополимера ВП–ДМТЭГ (2), а также композиций на основе сополимера, содержащих 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40 мас. % МЕТ (6).

туре выше 400°C потеря массы у полимерных композиций МЕТ ниже, чем у исходного сополимера.

Данные РСА также позволяют сделать вывод о характере распределения МЕТ в композиции на основе сополимера ВП–ДМТЭГ (рис. 7). На дифрактограмме кристаллического МЕТ имеются узкие пики в области 10°–40° с интенсивным рефлексом около 22° [48]. На дифрактограмме композиции, содержащей 20 мас. % МЕТ (рис. 7, кривая 1), широкий пик представляет собой суперпозицию близко расположенных пиков с максимумами при 17° и 19°, обусловленных присут-

ствием МЕТ в полимерной матрице. Кристаллическая фаза МЕТ не обнаружена, и МЕТ, скорее всего, молекулярно диспергирован в полимерной матрице или образует фазовые области малого размера. Следует отметить, что на дифрактограмме сополимера с высоким содержанием ДМТЭГ имеется интенсивный рефлекс при 18° (рис. 8, кривая 2), в то время как на дифрактограмме сополимера с низким содержанием ДМТЭГ (рис. 7, кривая 3) присутствуют два максимума при 12° и

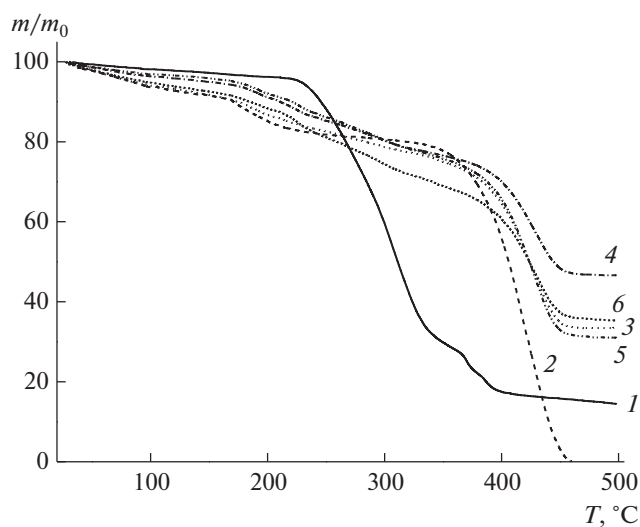


Рис. 6. Кривые ТГА для МЕТ (1), сополимера ВП–ДМТЭГ (2), а также композиций на основе сополимера, содержащих 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40 мас. % МЕТ (6).

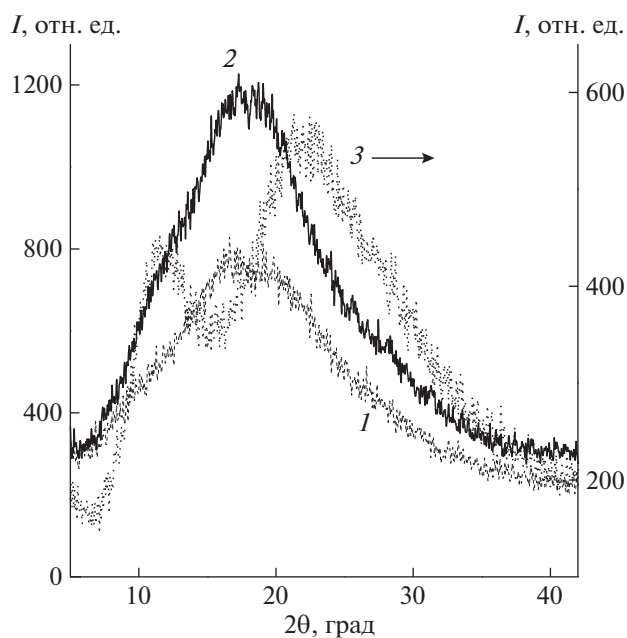


Рис. 7. Дифрактограммы для композиции на основе сополимера ВП–ДМТЭГ (1) и сополимера ВП–ДМТЭГ (2, 3). Содержание звеньев ДМТЭГ в сополимере 20 (1, 2) и 5 мол. % (3).

Таблица 1. Влияние МЕТ, сополимера и композиции сополимер–МЕТ на каталитическую активность альдозоредуктазы в гомогенате печени мышей *in vitro*

Соединение	Активность альдозоредуктазы	
	мкМ НАДФН мин ⁻¹ мг ⁻¹ белка	%
МЕТ	12.45 ± 1.40	98 ± 7.8
Сополимер	13.33 ± 1.25	104.7 ± 6.1
Композиция	9.80 ± 2.30	77 ± 6.1

Примечание. Концентрация МЕТ, сополимера, композиции сополимер–МЕТ равна 5×10^{-5} моль/л. Контрольная проба – супернатант печени мышей (0.15 мл), D,L-глицеральдегид (0.2 мл, 1 мМ), НАДФН (0.2 мл, 0.1 мМ), натрий-фосфатный буфер (рН 6.2) имела активность альдозоредуктазы 12.73 ± 1.90 мкМ НАДФН мин⁻¹ мг⁻¹ белка (100 ± 6.2%).

~21°, связанные с межмолекулярной интерференцией и внутримолекулярной интерференцией на пирролидоновых кольцах как в ПВП [46]. Смещение пика в сторону меньших углов в сополимере с высоким содержанием ДМТЭГ указывает на увеличение среднего внутримолекулярного расстояния между лактамными циклами звеньев ВП.

МЕТ оказывает заметное влияние на температуру стеклования сополимера, которая была определена в ДСК-экспериментах при третьем сканировании образцов после полного удаления воды. На кривых ДСК композиций наблюдали две ступеньки изменения теплоемкости. Ступенька в низкотемпературной области была слабо выраженной, и отвечающая ей температура стеклования T_{c1} связана, по-видимому, с размораживанием подвижности разветвленных цепей. Вторая температура стеклования T_{c2} , по-видимому, обусловлена подвижностью линейных цепей ПВП. С увеличением содержания МЕТ от 0 до 40% значение T_{c1} возрастало от 50 до 61°C, а величина T_{c2} , наоборот, снижалась от 172 до 150°C. Это позволяет сделать предположение о распределении МЕТ в наноструктурах на основе сополимера. При содержании МЕТ, равном 5–20%, его молекулы, вероятно, локализованы в оболочке полимерной частицы, образованной линейными цепями ПВП. При более высоких концентрациях молекулы МЕТ проникают во внутренние полости частицы, образуя физические сшивки между разветвленными цепями.

Влияние полимерной композиции МЕТ на каталитическую активность альдозоредуктазы

Гипергликемия при сахарном диабете второго типа индуцирует усиление интенсивности сорбитолового пути метаболизма глюкозы, ферментативной мишенью которого является альдозоредуктаза. Это приводит к накоплению в клетках

сорбитола [50], НАДН/НАД⁺ (никотинамидадениндинуклеотид, восстановленная форма/никотинамидадениндинуклеотид, окисленная форма) редокс-дисбалансу, истощению НАДФН (никотинамидадениндинуклеотидфосфат, восстановленная форма), снижению уровня глутатиона, усилению окислительного стресса и развитию диабетических осложнений [51]. В связи с патологической ролью сорбитолового пути в развитии микро- и макрососудистых нарушений [52] актуальным является поиск ингибиторов АР.

В работе изучали влияние МЕТ и полимерных композиций МЕТ на каталитическую активность альдозоредуктазы в гомогенате печени мышей *in vitro* (табл. 1). МЕТ снижает содержание глюкозы в крови и резистентность организма к инсулину [53]. Однако, как видно из полученных данных, он не влияет на каталитическую активность альдозоредуктазы. В то же время полимерная композиция ингибирует ее каталитическую активность *in vitro* на 23%, что потенциально способствует терапевтическому действию МЕТ на осложнения сахарного диабета второго типа. Полученный результат указывает на необходимость дальнейшего изучения действия данной полимерной композиции *in vivo*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе впервые получены и охарактеризованы в водных растворах и в твердом состоянии новые гибридные материалы на основе МЕТ и амфифильного сополимера ВП–ДМТЭГ с содержанием ДМТЭГ 20 мол. %. Обнаружено, что полимерная композиция с 20 мас. % МЕТ снижает каталитическую активность альдозоредуктазы в гомогенате печени мышей *in vitro* в 1.3 раза по сравнению с контрольными образцами. Включение МЕТ в состав биосовместимого наноносителя позволит увеличить его способность проникать через клеточные мембраны и эффективность как лекарственного препарата широкого спектра действия, в том числе для терапии сахарного диабета второго типа и вызываемых им осложнений.

Работа выполнена по теме государственного задания АААА-А19-119071890015-6 (№ 0089-2019-0014) и Программы РАН “Основы высоких технологий и использование особенностей наноструктур в науках о природе”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mandal A.K. // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2020.
2. Kalomiraki M., Thermos K., Chaniotakis N.A. // Int. J. Nanomed. 2016. V. 11. P. 1.
3. Singh J., Jain K., Mehra N.K., Jain N.K. // Artific. Cells Nanomed. Biotechnol. 2016. V. 44. P. 1626.

4. Lombardo D. // Biochem. Res. Int. 2014. V. 837651. P. 1.
5. Kannan R.M., Nance E., Kannan S., Tomalia D.A. J. Int. Med. 2014. V. 276. P. 579.
6. Agrawal A., Kulkarni S. // Int. J. Res. Dev. Pharm. Life Sci. 2015. V. 4. P. 1700.
7. Gao C., Yan D. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 183.
8. Smeets N.M.B. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. P. 2528.
9. Paleos C.M., Tsiourvas D., Sideratou Z., Tziveleka L.-A. // Exp. Opin. Drug Deliv. 2010. V. 7. P. 1387.
10. Zeng X., Zhang Y., Wu Z., Lundberg P., Malkoch M., Nyström A.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2011. V. 50. P. 280.
11. Zhou Y., Yan D. // Chem. Commun. 2009. V. 9. P. 1172.
12. Zhou Y., Huang W., Liu J., Zhu X., Yan D. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 4567.
13. Voit B.I., Lederer A. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 5924.
14. Tonhauser C., Schüll C., Dingels C., Frey H. // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. № 9. P. 1094.
15. Vogt A.P., Sumerlin B.S. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 7368.
16. Wang Z., He J., Tao Y., Yang L., Jiang H., Yang Y. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 7446.
17. Malkoch M., Schleicher K., Drockenmüller E., Hawker C.J., Russell T.P., Wu P., Malkoch M., Schleicher K., Drockenmüller E., Hawker C.J., Russell T.P., Wu P., Fokin V.V. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 3663.
18. Smeets N.M.B., Freeman M.W., McKenna T.F.L. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 6701.
19. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Stark A.T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41. P. 6027.
20. Luzon M., Boyer C., Peinado C., Corrales T., Whittaker M., Tao L., Davis T.P. // J Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. P. 2783.
21. Chambon P., Chen L., Furzeland S., Atkins D., Weaver J.V.M., Adams D.J. // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 941.
22. Besenius P., Slavin S., Vilela F., Sherrington D.C. // React. Funct. Polym. 2008. V. 68. P. 1524.
23. Kurmaz S.V., Obraztsova N.A., Perepelitsina E.O., Shilov G.V., Anokhin D.V., Pechnikova E.V. // Materials Today Commun. 2015. V. 4. P. 130.
24. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Aust. J. Chem. 2012. V. 65. P. 985.
25. Kurmaz S.V., Pyryaev A.N. // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 1–2. P. 1.
26. Kurmaz S.V., Obraztsova N.A., Balakina A.A., Terent'ev A.A. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 2097.
27. Kurmaz S.V., Obraztsova N.A., Kabachkov E.N. // Colloid Polym. Sci. 2016. V. 294. P. 2087.
28. Kurmaz S.V., Gak V.Yu., Kurmaz V.A., Konev D.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 329.
29. Kurmaz S.V., Rudneva T.N., Sanina N.A. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 73.
30. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Fedorov B.S., Kozub G.I., Emel'yanova N.S., Kurmaz V.A., Manzhos R.A., Balakina A.A., Terentyev A.A. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 22.
31. Kurmaz S.V., Sen' V.D., Kulikov A.V., Konev D.V., Kurmaz V.A., Balakina A.A., Terent'ev A. A. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 1769.
32. Pala L., Rotella C.M. // J. Endocrinol. Invest. 2014. V. 37. P. 497.
33. Thomas L., Russell A.D., Maillard J.Y. // J. Appl. Microbiol. 2005. V. 98. P. 533.
34. Denys A., Machlanski T., Bialek J., Mrozicki S. // Praeventivmedizin. 1977. V. 164. P. 85.
35. Pinelli A., Trivulzio S., Pojaga G., Rossoni G. // Pharmacol. Res. 1996. V. 34. P. 225.
36. Zhou G., Myers R., Li Y., Chen Y., Shen X., Fenyk-Melody J., Wu M., Ventre J., Doeber T., Fujii N. // J. Clin. Invest. 2001. V. 108. P. 1167.
37. Akinyeye T., Matsumura S., Wang X., Wu Y., Schaffer E.D., Saxena A., Yan W., Logan S.K., Li X. // Carcinogenesis. 2013. V. 34. P. 2823.
38. Lonardo E., Cioffi M., Sancho P., Sanchez-Ripoll Y., Trabulo S.M., Dorado J., Balic A., Hidalgo M., Heeschen C. // PLoS One. 2013. V. 8. P. 76518.
39. Shank J.J., Yang K., Ghannam J., Cabrera L., Johnston C.J., Reynolds R.K., Buckanovich R.J. // Gynecol. Oncol. 2012. V. 127. P. 390.
40. Connors K.A. Binding Constants: the Measurement of Molecular Complex Stability. New York: Wiley, 1987.
41. Frisch M.J., Trucks G., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R., Morokuma L.K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian 09, Revis. B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.
42. Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 146401.
43. Abdel Motal A., El-Askary H., Crockett S., Kunert O., Sakr B., Shaker S., Grigore A., Albulescu R., Bauer R. // Phytomedicine. 2015. V. 22. P. 829.
44. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. // J. Biol. Chem. 1951. V. 193. P. 265.
45. Benmessoud I., Koutchoukali O., Bouhelassa M., Nouar A., Veesler S. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 451. P. 42.
46. Lebedeva T.L., Fel'dshtein M.M., Kuptsov S.A., Platé N.A. // Polymer Science A. 2000. V. 42. № 9. C. 1504.
47. Игнатьев В.М., Емельянова Н.С., Фадеева Н.В., Курмаз С.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 5. С. 173.
48. Rebitski E.P., Aranda P., Darder M., Carraro R., Ruiz-Hitzky E. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 3185.
49. Childs S.L., Chyall L.J., Dunlap J.T., Coates D.A., Stahly B.C., Stahly G.P. // Cryst. Growth Des. 2004. V. 4. P. 441.
50. Yan L. // Anim. Model. Exp. Med. 2018. V. 1. № 1. P. 7.
51. Zheng H., Wu J., Jin Z., Yan L.-J. // Biochem. Insights. 2016. V. 9. P. 1.
52. International Diabetes Federation. Diabetes Atlas. Brussels, 2017.
53. Stage T.B., Brosen K., Christensen M.M. // Clin. Pharmacokinet. 2015. V. 54. P. 811.

УДК 541(49+64):547.458

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА С НЕКОТОРЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2021 г. Л. А. Бадыкова^{а,*}, Р. Х. Мударисова^а, С. В. Колесов^а

^а Уфимский институт химии УФИЦ Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71, Россия

*e-mail: badykova@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 19.10.2020 г.

Исследованы диффузионно-транспортные свойства комплексов на основе арабиногалактана и его окисленных форм с азотсодержащими соединениями — 5-аминосалициловой кислотой, 4-аминосалициловой кислотой и гидразидом изоникотиновой кислоты в условиях, моделирующих биологические среды. Комплексообразование поли- и олигосахаридов с лекарственными веществами приводит к созданию пролонгированных лекарственных форм. На динамику высвобождения лекарств из комплексов оказывает влияние природа полисахаридной матрицы и молекулярная масса. Наибольшим пролонгирующим действием обладают комплексы на основе исходного арабиногалактана.

DOI: 10.31857/S2308112021020012

Полимеры природного происхождения широко используют в качестве потенциальных носителей лекарственных соединений [1–4]. Модификация природных полисахаридов лекарственными веществами является перспективным и рациональным способом получения полимерных систем с пролонгированным действием, т.е. систем с контролируемой скоростью высвобождения препарата [5–13]. Растительный полисахарид арабиногалактан (АГ) обладает высокой биологической активностью и может выступать как нетоксичный носитель для различных фармацевтических соединений [14–17]. Иммобилизация на макромолекуле арабиногалактана лекарственных препаратов позволяет получить производные этого полисахарида для направленного транспорта биологически активных соединений в различных системах, включая живой организм [18, 19]. Поскольку полимерная матрица во многом определяет скорость и степень высвобождения лекарственного препарата, высокомолекулярная природа АГ создает возможность регулирования фармакокинетики иммобилизованных лекарств [20, 21].

Арабиногалактаны представляют собой высоковетвленные макромолекулы с главной цепью, состоящей из 1 → 3 связанных β-D-галактопиранозных остатков, большинство из которых несет боковые ответвления при С-6. Боковые це-

пи содержат 3,6-ди-О- и 6-О-замещенные остатки β-D-галактопиранозы и 3-О-замещенные остатки β-L-арабинофуранозы, а концевыми невосстанавливающими остатками являются β-D-галактопираноза, β-D-арабинофураноза и β-L-арабинопираноза [22, 23].

Для получения модифицированных соединений на основе полисахарида помимо арабиногалактана в настоящей работе были использованы его окисленные формы: высокомолекулярная (АГ_{ВМ}) и низкомолекулярная (АГ_{НМ}), которые представляют собой продукты окислительной функционализации и деградации биополимера под действием системы H₂O₂ + O₂ [24].

В качестве лекарственных соединений были выбраны следующие азотсодержащие соединения: 5-аминосалициловая кислота (5-АСК), обладающая противовоспалительной и противоязвенной активностью, а также 4-аминосалициловая кислота (4-АСК) и гидразид изоникотиновой кислоты (ГИНК), являющиеся противотуберкулезными препаратами.

Целью работы явилось изучение кинетики транспорта физиологически активных комплексов арабиногалактана и его окисленных форм с азотсодержащими соединениями в условиях, моделирующих биологические среды.

Таблица 1. Характеристики образцов арабиногалактана и его окисленных фракций

Полимер	Состав, %					$M \times 10^{-3}$
	С	Н	О	Гексозы	Уроновые кислоты	
АГ	40.18	7.49	52.33	71.8	4.70	38.5
АГ _{ВМ}	38.75	7.24	54.01	46.3	12.0	22.1
АГ _{НМ}	37.64	6.21	56.15	20.0	76.0	4.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали арабиногалактан с молекулярной массой 38.5×10^3 (ЗАО “Аметис”, Россия; ТУ 9325-008-70692 152-08). Азотсодержащие соединения 5-АСК и 4-АСК – квалификации ч.д.а., ГИНК – фармакопейной чистоты применяли без дополнительной очистки.

УФ-спектры водных растворов снимали в кварцевых кюветах длиной 1 см на спектрофотометре “UV-VIS Specord M-40” в области 220–350 нм. Для контроля pH растворов использовали pH-метр “АНИОН 4100”. Углерод, водород и азот определяли на анализаторе марки “EUKO EA-3000”.

Спектры ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре “Bruker AM-300” (рабочая частота 75.47 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMODXN. Применяли растворы арабиногалактана 3–5% в D_2O , внутренний стандарт ТМС. Спектры записывали при температуре 25°C с задержкой между импульсами 15 с.

Окислительную функционализацию водно-пероксидных растворов АГ молекулярным кислородом проводили в стеклянном реакторе барботажного типа. Водные растворы АГ с концентрацией 10% обрабатывали перекисью водорода 10%-ной концентрации при 90°C (H_2O_2 – квалификации о.с.ч.). Время реакции 6 ч, объем реакционной смеси составлял 10 мл. В результате окисления АГ выделены две фракции. Окисленную высокомолекулярную фракцию отделяли от низкомолекулярной осаждением ацетоном. Низкомолекулярную фракцию выделяли из надосадочной жидкости путем отгонки ацетона и воды с последующей сушкой продукта в вакууме. Структура выделяемых фракций АГ была подробно изучена в работе [25]. Характеристики образцов представлены в табл. 1.

Анализ спектра ЯМР ^{13}C высокомолекулярной фракции показывает, что фракция состоит из структурных фрагментов не подверженных окислению моносахаридных звеньев и заметного количества фрагментов, содержащих карбоксильные группы. Синглетные сигналы при $\delta_{\text{C}} = 177$ –180 м.д., соответствующие карбоксильному атому углерода (табл. 2), указывают на наличие уроновых кислот в различных структурных фрагментах

продукта частичного окисления арабиногалактана. Наиболее интенсивными являются сигналы концевых галактопирануроновых остатков.

Значительное понижение интенсивности сигналов концевых галактопиранозных групп, появление интенсивных характеристичных сигналов атомов С(5) 75.2 м.д. и С(6) 178.9 м.д. показывают, что окислению подвергаются атомы С(6) концевых β -Galp-(1 → групп. Уменьшение интенсивностей сигналов тризамещенного → 3.6)- β -Galp-(1 → звена [широких дублетных при 106.4 м.д. атома С(1) и 84.2 м.д. атома С(3) и триплетного атома 68.5 – С(6)] появление узких дублетных сигналов при $\delta_{\text{C}} = 106.0$; 83.7 и 75.1 м.д. и синглетного сигнала 178.6 м.д. указывают на то, что при окислении АГ происходит также деструкция основной цепи полисахарида с отрывом боковых цепей и образованием → 3)- β -GalpA-(1 → галактоуроновых звеньев.

В спектрах ЯМР ^{13}C низкомолекулярной фракции по сравнению с высокомолекулярной наблюдали понижение интенсивностей сигналов атомов моносахаридных остатков и рост интенсивностей сигналов уроновых кислот.

Методика получения комплексов: полисахарид или олигосахарид в количестве 5.5 основноль растворяли в 20 мл воды. Соответствующую кислоту в количестве 5.5 ммоль перемешивали в 20 мл воды и доводили pH до 7.0. К раствору полисахарида при интенсивном перемешивании и комнатной температуре прикапывали раствор кислоты. Реакцию проводили в течение 3 ч. Далее продукт выделяли осаждением этиловым спиртом, переосаждали из воды в спирт, осадок отделяли и промывали 3 раза спиртом, затем диэтиловым эфиром и высушивали под вакуумом.

Кинетику высвобождения комплексов из капиллярного волокна изучали при температуре 25 и 38°C следующим образом. Капиллярное полиамидное волокно ($l = 30$ см, $d = 0.9$ мм), хорошо набухающее в водных средах, через микрошприц наполняли раствором соответствующего комплекса (50 мкл) или индивидуального лекарственного соединения и помещали в пробирку, наполненную 10 мл физиологического раствора (водный раствор NaCl 0.9%), pH 7.3–7.4. Концен-

Таблица 2. Спектральные данные окисленных форм арабиногалактана (δ_C , м.д.; D₂O; DSS; $T = 30^\circ\text{C}$)

Образец	Фрагмент	Химические сдвиги δ_C , м.д.					
		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
АГ _{ВМ}	β -GalpA-(1→	105.9	71.9	73.7	72.2	75.2	178.9
	β -Galp-(1→	105.3	72.6	74.1	71.3	71.3	63.7
	→3.6)- β -Galp-(1→	106.4	71.6	84.5	69.1	74.9	68.5
	→6)- β -Galp-(1→	105.8	72.3	73.4	71.0	74.6	70.5
	→3)- β -GalpA-(1→	106.0	72.5	83.7	73.0	75.1	178.6
	-L- β -Arap-(1→	99.1	71.3	71.0	71.8	64.7	—
АГ _{НМ}	β -GalpA-(1→	105.9	71.8	73.8	72.1	75.2	179.5
	β -Galp-(1→	105.3	72.7	74.6	71.8	71.1	63.7
	→3.6)- β -Galp-(1→	106.5	71.8	84.4	69.0	74.8	68.6
	→6)- β -Galp-(1→	105.7	72.6	73.4	71.1	74.6	70.4
	- β -Arap-(1→	99.4	71.6	70.8	73.4	64.7	—
	→3)-Ara	95.2	70.1	74.6	70.8	65.9	—

трация растворов составляла 0.1 моль/л в пересчете на лекарственное соединение. Для определения количества комплекса отобранную пробу физиологического раствора анализировали на приборе “Specord M-40” при соответствующей длине волны для каждого комплекса и индивидуального лекарственного соединения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что прием традиционных лекарственных препаратов не пролонгированного действия связан с колебанием уровней концентрации лекарственного вещества в плазме крови, сначала концентрация резко возрастает, а затем медленно падает. Терапевтически активная концентрация сохраняется примерно в течение 2–3 ч, после чего происходит значительное понижение концентрации препарата [26]. Такие перепады приводят к вредным побочным эффектам. Для оптимизации терапии и уменьшения побочных эффектов используют лекарственные формы с пролонгируемым высвобождением. Полагали, что иммобилизация выбранных физиологически активных азотсодержащих соединений в полимерные матрицы (АГ, АГ_{ВМ}, АГ_{НМ}) позволит обеспечить плавный и равномерный профиль высвобождения действующего вещества, создавая необходимую концентрацию в плазме крови в течение определенного времени, тем самым повышая эффективность терапии.

Как было показано ранее [27], при взаимодействии арабиногалактана и его окисленных фракций с 5-АСК, 4-АСК и ГИНК происходит образование молекулярных комплексов состава 1 : 1, т.е. на одно дисахаридное звено арабиногалактана приходится одна молекула лекарственного веще-

ства. Содержание азотсодержащих соединений в полученных комплексах составило 0.04–0.05 для АГ, 0.1–0.2 для АГ_{ВМ} и 0.5–0.6 моль/осново-моль полимера для АГ_{НМ}. Реакция протекает по карбоксильным группам поли- и олигосахаридов и аминогруппам лекарственных соединений.

С целью оценки возможности пролонгирования действия азотсодержащих препаратов, иммобилизованных на АГ, методом УФ-спектроскопии была исследована кинетика высвобождения из капиллярного полиамидного волокна комплексов АГ и его окисленных фракций в модельные биологические среды.

Эффективность высвобождения оценена по накоплению комплекса в физиологическом растворе, в который была помещена полиамидная капиллярная трубка, имитирующая кровеносный сосуд. По данным УФ-спектроскопии следует, что во всех отбираемых пробах индивидуальные лекарственные соединения присутствуют исключительно в виде комплекса с полимерными матрицами. Как известно, у 5-АСК, 4-АСК и ГИНК характерный максимум поглощения обнаруживается при $\lambda = 330, 266$ и 263 нм. Комплексообразование приводит к сдвигу полосы поглощения, у соответствующих выделенных комплексов длина волны сдвигается до 315 – $317, 270$ и 250 нм соответственно, что и наблюдается при спектроскопии растворов с высвободившимися продуктами. Следовательно, из волокна происходит диффузия именно комплекса, а не лекарственного вещества. В табл. 3 представлены результаты диффузии синтезированных соединений.

Как видно, индивидуальные азотсодержащие соединения диффундируют из волокна на 70–95% примерно за 2.5–4.5 ч, а комплексы в количестве 60–92% обнаруживаются в модельной сре-

Таблица 3. Сравнительные характеристики высвобождения комплексов

Соединение	Время, ч	Количество выделившегося комплекса, %	$T, ^\circ\text{C}$	λ , нм
АГ + 5-АСК	72.0	70	25	317
АГ + 5-АСК	60.0	72	38	316
АГ _{ВМ} + 5-АСК	48.0	87	25	315
АГ _{ВМ} + 5-АСК	30.0	86	38	315
АГ _{НМ} + 5-АСК	24.0	92	25	315
АГ _{НМ} + 5-АСК	19.0	88	38	315
5-АСК	4.5	95	25	330
АГ + 4-АСК	24.0	66	25	270
АГ _{ВМ} + 4-АСК	24.0	68	25	270
АГ _{НМ} + 4-АСК	18.0	87	25	270
4-АСК	2.5	90	25	266
АГ + ГИНК	48.0	60	25	250
АГ _{ВМ} + ГИНК	49.0	68	25	250
АГ _{НМ} + ГИНК	18.0	86	25	250
ГИНК	2.5	70	25	263

де в течение 18–72 ч. В среднем наибольшим пролонгирующим действием ожидаемо обладают комплексы на основе исходного АГ и АГ_{ВМ}.

Содержание лекарственного препарата в полимерном комплексе оказывает влияние на его высвобождение (на примере системы АГ+ 5-АСК). Как показано на рис. 1, наиболее оптимальным является мольный состав АГ : 5-АСК = 1 : 1, т.е. стехиометрическое соотношение. При сравнении

кривых выхода комплексов с соотношениями больше и меньше стехиометрических видно, что его высвобождение происходит быстрее.

Было обнаружено, что при 38°С скорость выхода возрастает примерно на 30–40%; она также зависит и от химической природы лекарственного препарата. Так, 5-АСК и комплексы 5-АСК с полисахаридами демонстрируют более выражен-

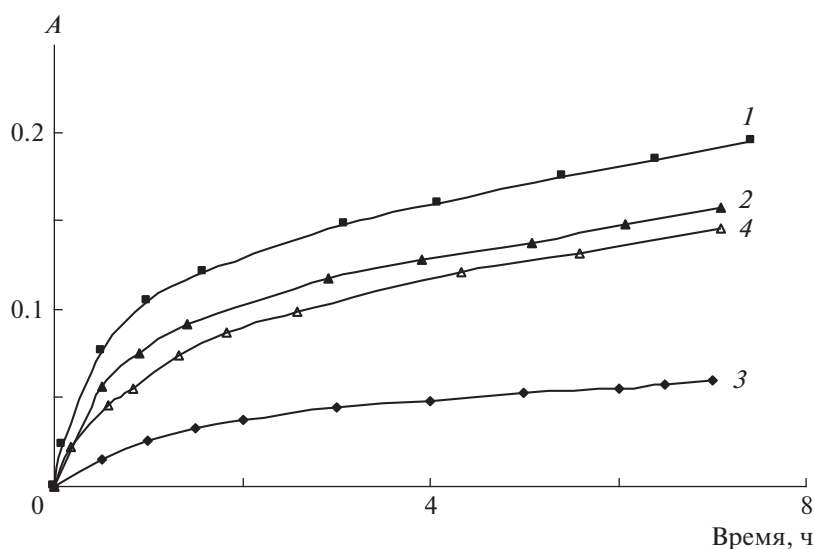


Рис. 1. Динамика выхода комплексов АГ + 5-АСК из волокна при 25°С. Соотношение АГ : 5-АСК = 1.0 : 0.1 (1), 1.0 : 0.5 (2), 1 : 1 (3) и 1 : 3 (4). А — оптическая плотность раствора.

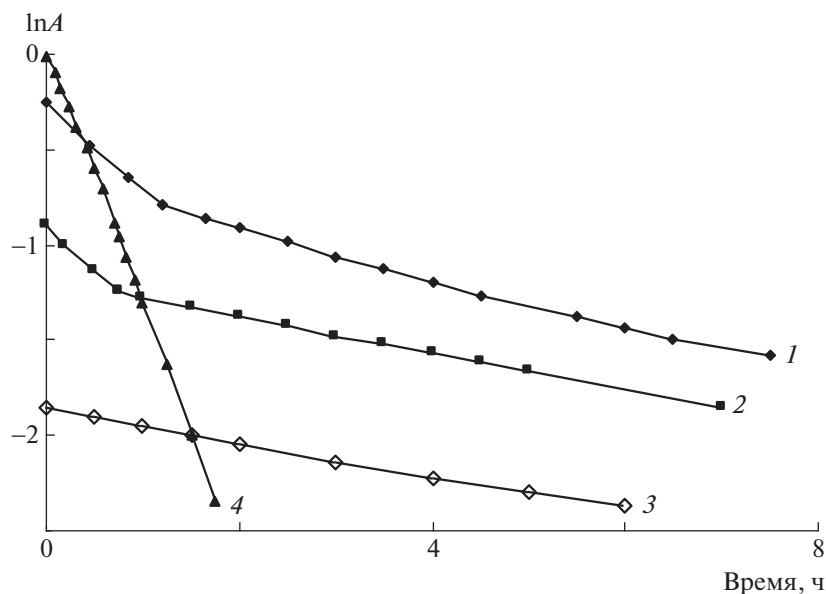


Рис. 2. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых выделения 5-АСК и комплексов АГ + 5-АСК из капиллярного волокна при 25°C: 1 – АГ + 5-АСК, 2 – АГ_{ВМ} + 5-АСК, 3 – АГ_{НМ} + 5-АСК, 4 – 5-АСК. Ось ординат: $\ln A = \ln[A]_0 - \ln[A]_t$.

ный эффект пролонгирования по сравнению с 4-АСК и ГИНК.

Хорошо известно, что высвобождение лекарственных соединений из химически стабильных полимерных систем (каким является полиамидное волокно) происходит по диффузионному механизму [28, 29]. Поэтому эффективную константу скорости диффузии комплексов находили путем графического анализа уравнения:

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k_{\text{эф}} t,$$

где $[A]_t$ – текущая оптическая плотность раствора в момент времени t , $[A]_0$ – максимальная оптическая плотность раствора, $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости выделения комплексов.

Типичные логарифмические анаморфозы кинетических кривых выделения индивидуальных веществ и комплексов представлены на рис. 2. Видно, что индивидуальные лекарственные препараты диффундируют через волокно по закону процесса первого порядка и на логарифмических анаморфозах наблюдается линейная зависимость с высоким коэффициентом корреляции R .

Из трансформаций кинетических кривых диффузии комплексов на основе АГ и АГ_{ВМ} следует, что высвобождение комплексов в модельные среды протекает в два этапа с разной скоростью (рис. 2). Первый этап характеризуется более интенсивным увеличением концентрации комплекса в модельной системе. Далее происходит постепенное высвобождение оставшегося количества комплекса.

На начальной стадии эффективная константа скорости диффузии значительно выше по сравнению с $k_{\text{эф}}$ на более глубокой стадии. Определенные значения эффективных констант скорости диффузии начального участка для комплексов на основе АГ и АГ_{ВМ} лежат в пределах от 1.52×10^{-3} до $3.45 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. На втором участке значения изменяются от 6.57×10^{-4} до $9.27 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

У комплексов АГ + 5-АСК с различным содержанием кислоты начальная скорость диффузии для всех соотношений практически одинаковая (составляет $\sim (3.0\text{--}3.2) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), на второй стадии высвобождения при соотношении компонентов в комплексе АГ : 5-АСК равном 1 : 0.1 и 1 : 0.5 значение $k_{\text{эф}}$ уменьшается в ~ 5 раз. При избытке 5-АСК (1 : 3) скорость снижается в 2 раза.

В случае АГ_{НМ} анаморфозы кинетических кривых линейны и не содержат излома. Изломы на кинетических кривых можно связать с полидисперсностью арабиногалактана. Исходный АГ имеет, согласно работе [30], молекулярно-массовое распределение 1.6–2.3. Высокомолекулярная фракция окисленного арабиногалактана должна иметь наиболее вероятное ММР вследствие случайного механизма разрыва цепей при окислении. В обоих случаях комплексы на их основе будут содержать низкомолекулярные фракции. Видимо, на начальной стадии процесса происходит диффузия комплексов с наименьшими молекулярными массами, и поэтому наблюдается относительно высокая скорость выделения. На более глубоких стадиях процесса экспериментально

Таблица 4. Туберкулостатическая активность арабиногалактана и его окисленных фракций с 4-АСК и ГИНК

Соединение	Доза, мкг/мл	Количество колоний
АГ	5	0–20
АГ _{ВМ}	5	20–100
АГ _{НМ}	5	20–100
АГ + 4-АСК	5	0
АГ _{ВМ} + 4-АСК	5	0–20
АГ _{НМ} + 4-АСК	5	0
4-АСК	5	0–20
АГ + ГИНК	1	0–20
АГ _{ВМ} + ГИНК	1	0–20
АГ _{НМ} + ГИНК	1	0–20
ГИНК	1	0–20
Контроль	—	<100

проявляется диффузия более высокомолекулярных фракций комплексов.

В пользу данного предположения свидетельствуют следующие факты. Во-первых, $k_{эф}$ для комплекса на основе АГ_{НМ} является величиной одного порядка с $k_{эф}$ на начальной стадии процесса для комплексов на основе АГ и АГ_{ВМ}. Во-вторых, различаются значения энергии активации исследуемых процессов. Для комплекса АГ_{ВМ} + 5-АСК на начальной стадии диффузии $E_{акт} = 51.4$ кДж/моль, а на глубокой стадии $E_{акт} = 72.8$ кДж/моль. В системе АГ_{НМ} + 5-АСК $E_{акт} = 28.6$ кДж/моль. Видимо, чем меньше молекулярная масса и размеры комплексов, тем ниже энергия активации диффузии.

Противотуберкулезная активность арабиногалактана и его окисленных фракций с 4-аминосалициловой кислотой и гидразидом изоникотиновой кислоты была определена в опытах *in vitro* с использованием культур микобактерий *Mycobacterium tuberculosis* человеческого типа методом серийных разведений с использованием плотной яичной среды Левенштейна–Йенсена, к которой (перед свертыванием) были добавлены исследуемые соединения. Суспензия культур была приготовлена по бактериальному стандарту мутности 500 млн микробных тел в миллилитре (5 единиц). Эффект оценивался по количеству выросших колоний в пробирках (табл. 4).

В результате испытаний установлено, что арабиногалактан обладает противотуберкулезной активностью на уровне свободного препарата, окисленные фракции лишь частично угнетают рост микроорганизмов. Комплексы АГ + 4-АСК и АГ_{НМ} + 4-АСК полностью подавляют рост куль-

тур микобактерий, даже нечувствительных к свободному 4-АСК. Комплексы на основе АГ и его окисленных фракций с ГИНК обладают активностью на уровне свободного препарата.

Проверка биологической активности исследуемых комплексов с 5-АСК продемонстрировала высокую противоязвенную и противовоспалительную активность полученных образцов [31].

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что комплексы АГ и его окисленных форм с 5-АСК, 4-АСК и ГИНК позволяют значительно пролонгировать действие лекарственных препаратов, создавая и поддерживая оптимальную концентрацию терапевтических средств.

Установлено, что динамика диффузии комплексов АГ определяется в основном характеристиками полисахаридной матрицы — ее молекулярной массой.

Авторы выражают благодарность Х.К. Аминеву и Г.С. Хамидуллиной за помощь в исследовании биологической активности полученных соединений.

Анализы выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Химия” Уфимского института химии и Регионального центра коллективного пользования уникальным оборудованием “Агидель” Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

Работа подготовлена в рамках выполнения программы Фундаментальных научных исследований государственных академий на 2013–2020 гг. (Гос. задание № АААА-А20-120012090024-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arifkhodzhaev A.O. // Chem. Natural Compounds. 2000. V. 36. № 3. P. 229.
2. Zashikhina N.N., Yudin D.V., Tarasenko I.I., Osipova O.M., Korzhikova-Vlakh E.G. // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 1. P. 43.
3. Efimova A.A., Trosheva K.S., Krasnikov E.A., Krivtsov G.G., Yaroslavov A.A. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 6. P. 737.
4. Shilova S.V., Tret'yakova A.Y., Barabanov V.P. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 1. P. 39.
5. Ovodov Yu.S. // Russ. J. Bioorganic Chem. 1998. V. 24. № 7. P. 423.
6. Shilman M.I. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 9. P. 884.
7. Martinho N., Damge Ch., Pinto Reis C. // J. Biomater. Nanobiotechnol. 2011. V. 2. № 5. P. 510.
8. Philippova O.E., Korchagina E.V. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 7. P. 552.
9. Бочков П.О., Колыванов Г.Б., Литвин А.А., Жердев В.П., Шевченко Р.В. // Фармакокинетика и фармакодинамика. 2016. № 1. С. 3.
10. Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Kudryashova E.V. // Russ. J. Bioorganic Chem. 2017. V. 43. № 5. P. 487.

11. *Khakamov T.Sh., Feoktistov D.V., Badykova L.A., Kornilaev P.G., Shavaleev R.R., Mudarisova R.Kh.* // Russ. J. Applied Chem. 2013. V. 86. № 9. P. 1417.
12. *Селютин О.Ю., Поляков Н.Э., Метелева Е.С., Душкин А.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 5. С. 549.
13. *Coviello T., Matricardi P., Marianecchi C., Alhaique F.* // J. Controll. Release. 2007. V. 119. № 1. P. 5.
14. *Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А.* // Химия раст. сырья. 2003. № 1. С. 27.
15. *Хвостов М.В., Толстикова Т.Г., Борисов С.А., Душкин А.В.* // Биоорг. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 563.
16. *Grischenko L.A., Parshina L.N., Larina L.I., Novikova L.N., Trofimov B.A.* // Carbohydr. Polym. 2015. V. 115. P. 294.
17. *Ganenko T.V., Tantsyrev A.P., Khutsishvili S.S., Vakulskaya T.I., Sukhov B.G., Trofimov B.A., Sapozhnikov A.N., Fadeeva T.V.* // Russ. J. General Chem. 2015. V. 85. № 2. P. 477.
18. *Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Bryzgalov A.O., Dushkin A.V., Tolstikov G.A.* // Dokl. Biological Sci. 2010. V. 433. № 1. P. 247.
19. *Mudarisova R.Kh., Badykova L.A., Novoselov I.V.* // Russ. J. General Chem. 2018. V. 88. № 12. P. 2572.
20. *Khvostov M.V., Borisov S.A., Tolstikova T.G., Dushkin A.V., Tsyrenova B.D., Chistyachenko Yu.S., Polyakov N.E., Dultseva G.G., Onischuk A.A., An'kov S.V.* // Eur. J. Drug Metabolism Pharmacokinetics. 2017. V. 42. № 3. P. 431.
21. *Mudarisova R.Kh., Badykova L.A., Azamatova G.A., Aznabaev M.T., Islamova R.M.* // Russ. J. Applied Chem. 2013. V. 86. № 4. P. 606.
22. *Karacsonyi S., Kovacik V., Alfoldi J., Kubackova M.* // Carbohydr. Res. 1984. V. 134. № 2. P. 265.
23. *Антонова Г.Ф., Усов А.И.* // Биоорг. химия. 1984. Т. 10. № 12. С. 1664.
24. *Borisov I.M., Shirokova E.N., Babkin V.A., Tolstikov G.A., Monakov Yu.B.* // Dokl. Chem. 2002. V. 383. № 4–6. P. 117.
25. *Borisov I.M., Zimin Yu.S., Monakov Yu.B., Shirokova E.N., Mudarisova R.Kh., Muslukhov R.R., Medvedeva S.A., Tolstikov G.A.* // Russ. Chem. Bulletin. 2004. № 2. P. 318.
26. *Farmer K.C.* // Clin. Ther. 1999. V. 21. № 6. P. 1074.
27. *Mudarisova R.Kh., Badykova L.A.* // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 2. P. 106.
28. *Ainaoui A., Vergnaud J.M.* // Comput. Theor. Polym. Sci. 2000. V. 10. № 5. P. 383.
29. *Martinelli A., D'Ilario L., Francolini I., Piozzi A.* // Int. J. Pharm. 2011. V. 407. № 1–2. P. 197.
30. *Медведева Е.Н., Федорова Т.Е., Ванина А.С., Рохин А.В., Еськова Л.А., Бабкин В.А.* // Химия раст. сырья. 2006. № 1. С. 25.
31. *Mudarisova R.Kh., Shirokova E.N., Badykova L.A., Borisov I.M., Tolstikova T.G., Sorokina I.V., Dolgikh M.P., Monakov Yu.B.* // Pharm. Chem. J. 2005. V. 39. № 8. P. 418.

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2021 г. О. В. Садыкова^{а,*}, А. В. Кривандин^б, Н. А. Аксенова^{а,с}, В. А. Тимофеева^а,
О. В. Шаталова^б, С. Л. Котова^{а,с}, А. Б. Соловьева^а

^а *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия*

^б *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия*

^с *Институт регенеративной медицины. Сеченовский университет
119048 Москва, ул. Трубецкая, 8, Россия*

**e-mail: olga280794hasanova@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 19.10.2020 г.

Методами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии исследована структура образцов полимерных порфиринасодержащих фотосенсибилизирующих систем с разным содержанием тринатриевой соли хлорина е6 (Хе6Na), альгината натрия и поливинилпирролидона. Образцы представляли собой пленки, полученные испарением водных растворов, содержащих в разных пропорциях эти соединения. Методом рентгеновской дифракции установлено, что в двухкомпонентных пленках Хе6Na–альгинат натрия формируется отдельная фаза первого вещества и фаза второго с такой же структурой, как в однокомпонентных пленках этого полимера. Вместе с тем, в двухкомпонентных пленках Хе6Na–поливинилпирролидон и трехкомпонентных пленках Хе6Na–альгинат натрия–поливинилпирролидон, судя по данным рентгеновской дифракции, основная часть Хе6Na не образует отдельной фазы, но при этом наблюдается изменение структуры поливинилпирролидона по сравнению с однокомпонентными пленками этого полимера. Также с помощью данного метода показано, что в пленках, содержащих альгинат натрия и поливинилпирролидон, эти полимеры образуют две отдельные фазы. Такой вывод следует и из данных атомно-силовой микроскопии. Существенного влияния Хе6Na на структуру поверхности пленок, полученных на основе альгината натрия, поливинилпирролидона и их смеси, методом атомно-силовой микроскопии выявлено не было.

DOI: 10.31857/S2308112021020103

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем антимикробной фотодинамической терапии – интенсивно развивающегося в последние годы метода лечения локализованных инфекций – является создание эффективных фотосенсибилизирующих систем, вводимых в патогенные ткани и продуцирующих при фотовозбуждении активные формы кислорода, обладающие цитотоксической активностью. Фотосенсибилизаторы (ФС) в таких системах должны иметь способность проникать через клеточные стенки микроорганизмов, обычно труднопроходимые для антибактериальных агентов [1]. Одним из путей улучшения проникновения ФС в клетки патогенов является создание конъюгатов фотосенсибилизаторов с поликатионами. Так, обработка

дейтеропорфирина поликатионным пептидом полимиксином В помогает проникновению такого комплекса через мембрану грамотрицательных бактерий [2], а применение конъюгатов анионных красителей (фталоцианинов) с катионным полилизинном способствует повышению их антимикробной фотодинамической активности [3]. В качестве поликатионных носителей для ФС используют полисахариды, в частности хитозан, что наряду с повышением проницаемости для ФС клеточных стенок микроорганизмов позволяет снижать их исходную токсичность [4, 5]. При этом обычно ФС связан с полимером-носителем химической или ионной связью.

Ранее было показано, что при лечении модельных ран у крыс методом фотодинамической тера-

пии применение в качестве ФС совместных растворов димегина (динатриевая соль 3,8-ди(1-метоксиэтил)-дейтеропорфирина IX) с амфифильным полимером (плюроником F127 или поливинилпирролидоном (ПВП)) и хитозаном повышало эффективность лечения. В частности, при такой терапии полностью устранялись геморрагические осложнения, обычно возникающие при фотодинамической терапии [6]. Интересно отметить, что хитозан в модельных процессах фотоокисления органических субстратов в водных растворах полностью подавлял фотокаталитическую активность димегина в отсутствие плюроника, которая могла быть восстановлена при введении в систему этого амфифильного полимера.

Для установления природы влияния указанных полимерных компонентов на фотосенсибилизирующую активность полимерсодержащих фотосенсибилизирующих систем в водных средах были использованы методы оптической и флуоресцентной спектроскопии [7–12], а также ЯМР ^1H -спектроскопии [12, 13]. Так, методом спектроскопии ЯМР ^1H установлено образование водородных связей и наличие гидрофобных взаимодействий в системе ФС–ПВП, которые, по-видимому, приводят к дезагрегации молекул ФС в водном растворе и, соответственно, к увеличению фотокаталитической активности этого вещества. В работе [14] было изучено взаимодействие хлориновых ФС с ПВП методом ЯМР ^1H -спектроскопии с использованием двумерных методик, а также установлены места предпочтительной локализации ФС в структуре носителя. В работе [15] методами динамического светорассеяния, спектрофотометрии и флуоресцентной спектроскопии была исследована агрегация заряженных хлориновых ФС в воде и водном растворе ПВП. Показано, что при минимальных концентрациях ПВП происходит разрушение крупных (200–300 нм) агрегатов ФС. При этом, согласно спектрам поглощения, агрегаты небольшого размера не разрушаются полностью даже при 100-кратном мольном избытке полимерного ПАВ.

Однако при исследовании методом ЯМР ^1H -спектроскопии растворов смеси двух полимеров (ПВП и хитозана) возникли трудности в описании структуры этих полимеров. Причиной тому послужило сильное уширение пиков спектров ЯМР ^1H для таких растворов, затрудняющее их расшифровку. Поэтому был применен следующий “косвенный” подход. При испарении водных растворов, содержащих полимерные компоненты и ФС, получали пленки, структуру которых изучали методами АСМ и рентгеновской дифракции [16–18], на основании чего делали выводы о структурной организации полимерных макромолекул и об их взаимодействии с молекулами ФС в водных растворах. При этом исходили

из того, что в водных растворах полимерсодержащих ФС-систем слабыми межмолекулярными взаимодействиями может реализоваться определенная взаимная координация фрагментов макромолекул и их координация относительно молекул ФС, которые могут найти свое отражение в структуре пленок, сформированных из таких растворов.

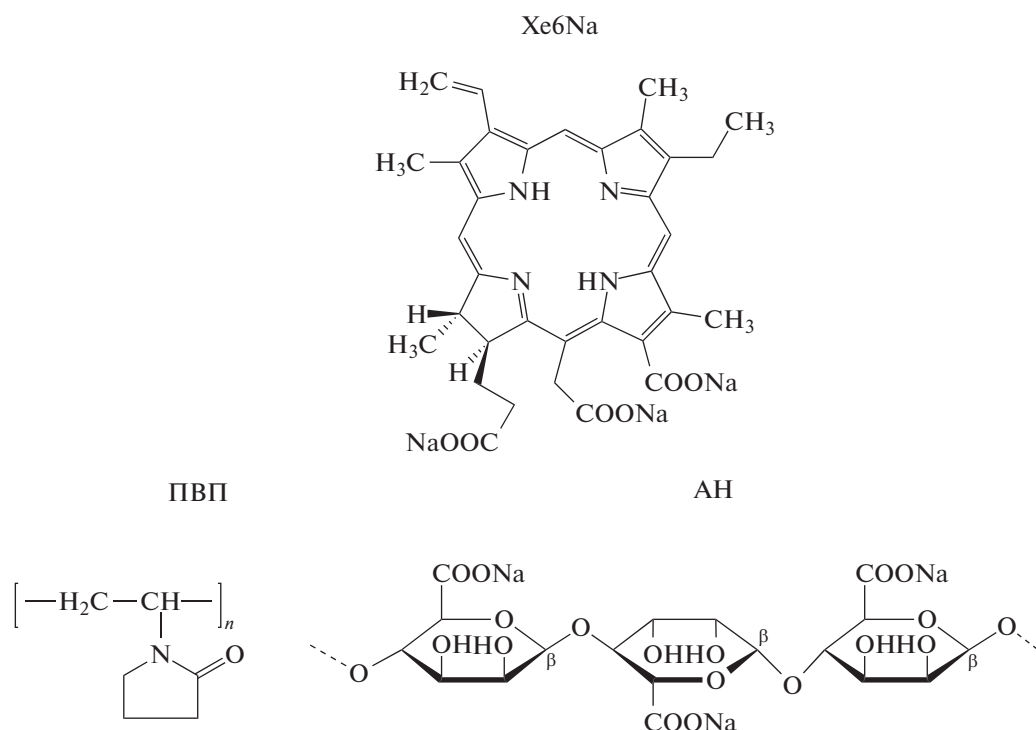
В частности, при изучении методом рентгеновской дифракции структуры пленок, полученных испарением водных растворов, содержащих плюроник F-127 и хитозан в разных соотношениях, было показано, что в присутствии хитозана плюроник, в зависимости от его концентрации в растворе, либо образовывал отдельную фазу (при содержании более 25 мас. %), либо (при меньшем содержании) растворялся в фазе хитозана [17]. Это означает, что между двумя полимерами возникали те или иные межмолекулярные взаимодействия. Методом АСМ было установлено, что в тройных системах димегин–плюроник–хитозан ФС локализовался в фазе плюроника, и при этом в дендритоподобной структуре плюроника формировались наноразмерные структурные образования, возможно, представлявшие собой комплексы плюроника с димегином [16, 18]. Формирование таких структур ранее наблюдали методом АСМ при введении тетрафенилпорфирина в плюроники [19]. Таким образом, на основе анализа изменяющейся надмолекулярной структуры полимеров можно полагать, что амфифильный полимер взаимодействует и с ФС, солибилизируя его и повышая его активность в присутствии хитозана, приводя тем самым к стабилизации всей системы.

В настоящей работе указанный выше подход к выявлению особенностей межмолекулярных взаимодействий в полимерных фотокаталитических системах в растворах, основанный на исследовании структуры пленок, полученных из таких растворов, использован для изучения фотокаталитической системы на основе тринатриевой соли хлорина еб, поливинилпирролидона и альгината натрия. Такая система проявляет высокую фотосенсибилизирующую активность как в модельном процессе фотоокисления органического субстрата в водной среде, так и при лечении модельных ран у крыс [12, 20]. При этом полианионный альгинат натрия, в отличие от хитозана, повышает активность ФС в генерации синглетного кислорода и в отсутствие амфифильного полимера. Если в систему дополнительно вводится амфифильный полимер (плюроник F127, поливинилпирролидон), то активность ФС возрастает существенно больше, чем от суммарного эффекта влияния каждого из полимеров [12]. Для исследования структуры пленок были использованы методы рентгеновской дифракции и АСМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали фотосенсибилизатор хлорин е6 (Хе6) компании “Frontier Scientific” (Великобритания) в виде его водорастворимой тринатриевой соли (Хе6Na), поливинилпирролидон (“Dr. Theodor Schuchardt”, Германия) с $M_w = 40 \times 10^3$ и альгинат натрия (АН) фирмы “Sigma-Aldrich” (США)

с $M_w = (15-19) \times 10^4$. Для получения Хе6Na порошок Хе6 растворяли в водном растворе гидрокарбоната натрия (соотношение Хе6 : $\text{NaHCO}_3 = 2 : 1$ по массе). Полимеры в исходном состоянии представляли собой порошки. Структурные формулы использованных веществ представлены ниже.



Пленки для исследования методом рентгеновской дифракции получали высушиванием на подложке из полиэтилена в течение 4–5 суток водных растворов, содержащих в разных пропорциях Хе6Na, ПВП и АН (толщина пленок ~50–100 мкм). Массовое соотношение компонентов составляло: в двойных системах Хе6Na : ПВП = 3 : 1, Хе6Na : полимер = 1 : 5 и 1 : 10, АН : ПВП = 1 : 2 и 1 : 1; в тройных системах Хе6Na : АН : ПВП = 1.5 : 5.0 : 10.0 и 1.5 : 5.0 : 5.0.

Исследование структуры пленок методом рентгеновской дифракции выполняли в Центре рентгенодифракционного анализа Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН на рентгеновском дифрактометре с координатным детектором, описание которого приведено в работе [21] (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, расстояние образец–детектор 105 мм, ширина рентгеновского пучка в плоскости образца и ширина окна детектора 4 мм). Интенсивность рентгеновского рассеяния измеряли “на просвет” в интервале значений модуля дифракционного вектора $0.04 \text{ nm}^{-1} < S < 4.5 \text{ nm}^{-1}$ ($S = 2\sin \theta / \lambda$, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излуче-

ния). В экспериментально измеренные значения интенсивности рассеяния образцами $I_{\text{эксп}}$ вводили поправку на интенсивность фонового рассеяния (в нашем случае это в основном интенсивность рассеяния воздухом). Для этого измеряли интенсивность фонового рассеяния без образца $I_{\text{фон}}$ и для каждого образца измеряли коэффициент поглощения рентгеновского излучения K_{abs} . “Чистую” интенсивность рассеяния образцом $I_{\text{обр}}$ (без вклада фонового рассеяния) получали как $I_{\text{обр}} = K I_{\text{эксп}} - I_{\text{фон}}$. При сравнении дифрактограмм полимерных пленок с дифрактограммами аналогичных пленок, содержащих добавки Хе6Na, значения интенсивности нормировали по интенсивности дифракционного максимума при $S \sim 2.5 \text{ nm}^{-1}$.

Методом АСМ исследовали структуру поверхности пленок, полученных на слюде испарением при комнатной температуре в боксе в течение 12–15 ч водных растворов АН, ПВП, АН–ПВП, Хе6Na–АН, Хе6Na–ПВП и Хе6Na–АН–ПВП*¹.

¹ Эксперименты по АСМ выполнены студенткой 6 курса Московского физико-технического института А.С. Павловой.

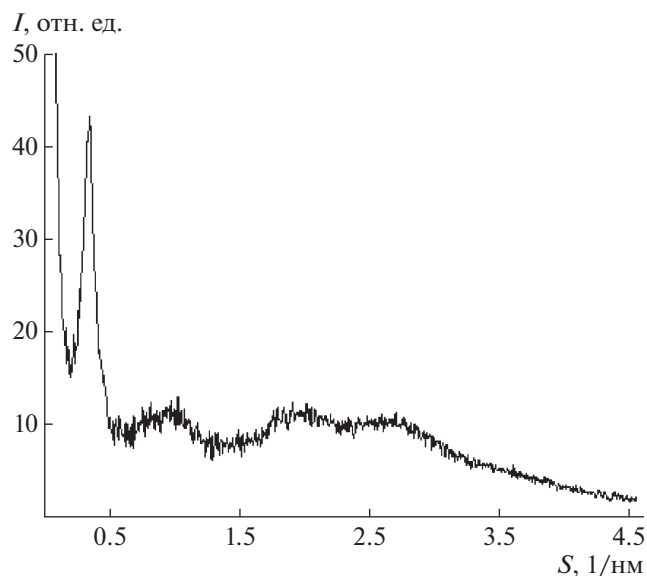


Рис. 1. Дифрактограмма пленки Хе6Na : ПВП = 3 : 1. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Массовое соотношение компонентов составляло: в двойных системах Хе6Na : полимер = 1 : 5, АН : ПВП = 1 : 2; в тройной системе Хе6Na : АН : ПВП = 1 : 5 : 5. Толщина пленок ≤ 10 нм.

Применяли сканирующий зондовый микроскоп “Solver P47” производства “NT-MDT” (Россия, г. Зеленоград). Изображения фрагментов поверхности образцов исследуемых пленок получали в режимах топографии в полуконтактной моде. Все измерения осуществляли кантилеверами серии “etalon HA-NC” с жесткостью 3.5–12.0 Н/м и резонансной частотой 140–235 кГц (радиус закругления 10 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская дифракция

О структурном состоянии Хе6Na, АН и ПВП в пленках, полученных из растворов смеси этих веществ, можно судить по данным рентгеновской дифракции.

В пленках, сформированных из раствора Хе6Na или из раствора, содержащего полимерные составляющие и избыточное количество Хе6Na, образуется низкоупорядоченная фаза Хе6Na с характерным дифракционным максимумом высокой интенсивности, лежащим при $S \approx 0.3 \text{ нм}^{-1}$. На рис. 1 приведена одна из таких дифрактограмм для пленки Хе6Na : ПВП = 3 : 1, содержащей избыточное количество Хе6Na и небольшое количество ПВП. Дифракционный максимум при $S \approx 0.3 \text{ нм}^{-1}$ использован для идентификации фазы Хе6Na в многокомпонентных пленках, получен-

ных на основе полимеров с незначительными добавками Хе6Na.

В пленках Хе6Na–АН, судя по наличию дифракционного максимума при $S \approx 0.3 \text{ нм}^{-1}$, в широком диапазоне содержаний Хе6Na образуется упорядоченная фаза Хе6Na. Для примера на рис. 2 приведена дифрактограмма пленки Хе6Na : АН = 1 : 10, содержащей 10% Хе6Na от массы АН (кривая 1). Интенсивность дифракционного максимума $S \approx 0.3 \text{ нм}^{-1}$, а следовательно, и содержание упорядоченной фазы Хе6Na в пленках Хе6Na–АН прямо пропорциональны содержанию в них Хе6Na. Такой максимум наблюдался и для пленок Хе6Na–АН, в которых содержание Хе6Na было в несколько раз ниже, чем в пленке Хе6Na : АН = 1 : 10. Это показывает, что даже в пленках Хе6Na–АН с низким содержанием Хе6Na образуются включения отдельной фазы Хе6Na.

Дифракционные кривые для пленки Хе6Na : АН = 1 : 10 и пленки АН в области дифракционных максимумов АН (при $S > 1 \text{ нм}^{-1}$) практически совпадают (рис. 2, кривые 1 и 2). Значит, присутствие в таких пленках Хе6Na не оказывает существенного влияния на структуру АН. На основании того, что структура АН в присутствии Хе6Na не меняется и Хе6Na образует в пленках Хе6Na–АН отдельную фазу, можно заключить, что в растворах, из которых были получены эти пленки, Хе6Na не взаимодействует с АН.

Иная картина структурообразования составляющих прослеживается для пленок на основе ПВП с добавками Хе6Na (были исследованы пленки Хе6Na : ПВП с соотношением 1 : 10 и 1 : 5). На рис. 3 (кривая 1) приведена дифрактограмма пленки Хе6Na : ПВП = 1 : 10. Видно, что дифракционный максимум при $S \sim 0.3 \text{ нм}^{-1}$ для этой пленки имеет очень незначительную величину. Это свидетельствует о том, что основная часть Хе6Na в такой пленке не образует отдельной фазы.

Вместе с тем, интенсивность первого дифракционного максимума ПВП ($S \approx 1.3 \text{ нм}^{-1}$) для пленок Хе6Na–ПВП и ПВП заметно отличается (рис. 3). По-видимому, это отражает изменение структуры ПВП в пленках в присутствии Хе6Na. Можно полагать, что такое изменение структуры ПВП в пленках происходит в результате взаимодействия ПВП с Хе6Na в растворах, из которых были получены эти пленки. Возможно, Хе6Na в молекулярном или мелкодисперсном виде связывается в растворе с ПВП и при образовании из этого раствора пленок входит в виде дефектов в полимерную фазу ПВП. За счет наличия таких дефектов могут уменьшаться размеры областей когерентного рассеяния ПВП в пленках, причем неодинаково в разных направлениях, и вследствие этого может происходить уменьшение интенсив-

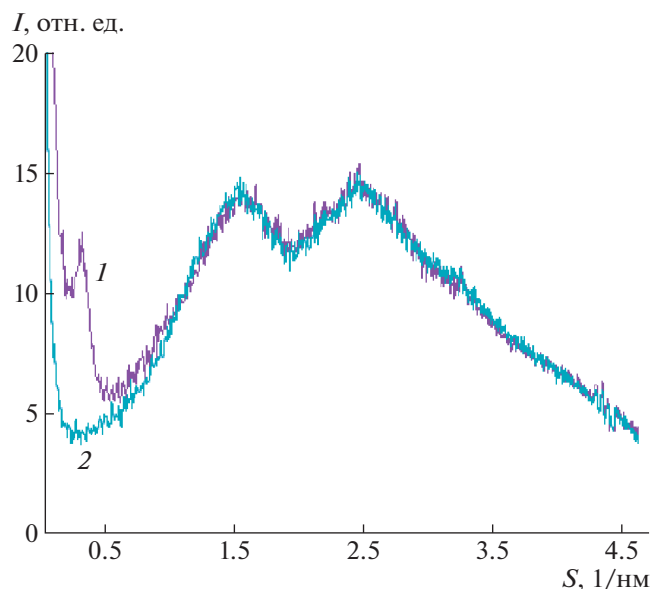


Рис. 2. Дифрактограммы пленок Хе6Na : АН = 1 : 10 (1) и АН (2).

ности одного из дифракционных максимумов этого полимера.

Результаты проведенного рентгенодифракционного исследования трехкомпонентных пленок Хе6Na : АН : ПВП с соотношением 1.5 : 5.0 : 10.0 и 1.0 : 5.0 : 5.0 похожи на результаты, представленные для пленок Хе6Na–ПВП. Дифрактограмма пленки Хе6Na : АН : ПВП = 1.5 : 5.0 : 10.0 показана на рис. 4 (кривая 1). Для исследованных трехкомпонентных пленок Хе6Na–АН–ПВП дифракционный пик при $S \approx 0.3 \text{ нм}^{-1}$, характерный для упорядоченной фазы Хе6Na, не выявляется или имеет незначительную величину, но при этом наблюдается уменьшение интенсивности дифракционного пика ПВП при $S \approx 1.3 \text{ нм}^{-1}$ по сравнению с пленкой ПВП. Значит, в таких трехкомпонентных пленках, как и в пленках Хе6Na–ПВП, почти не образуется включений отдельной упорядоченной фазы Хе6Na, но происходит некоторое изменение структуры ПВП по сравнению с пленками ПВП, не содержащими Хе6Na.

Следует отметить, что несмотря на одинаковое содержание Хе6Na в пленках Хе6Na : АН : ПВП = 1.5 : 5.0 : 10.0 и Хе6Na : ПВП = 1.0 : 10.0, судя по их дифрактограммам (рис. 4 и 5, кривые 1), в пленке Хе6Na–АН–ПВП не происходило никакого образования включений упорядоченной фазы Хе6Na, тогда как в пленке Хе6Na–ПВП, по видимому, все-таки содержалось небольшое количество такой фазы. На основании этого можно полагать, что присутствие полианиона АН способствует более эффективному связыванию Хе6Na с ПВП в растворе.

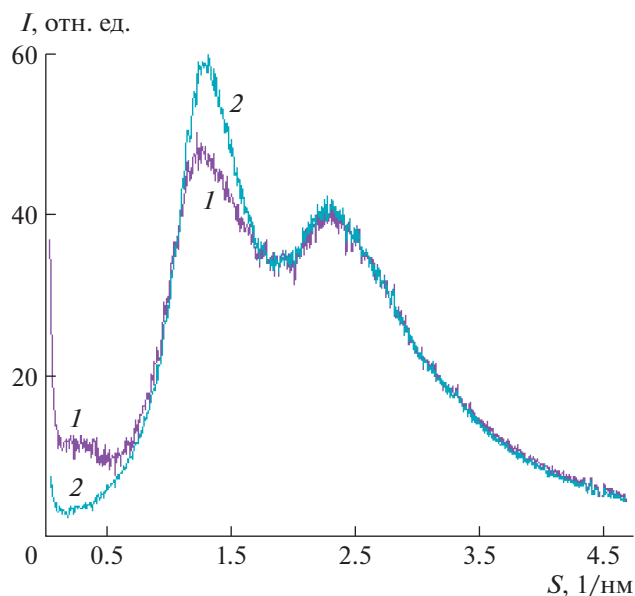


Рис. 3. Дифрактограммы пленок Хе6Na : ПВП = 1 : 10 (1) и ПВП (2).

Взаимодействие между Хе6Na и ПВП в растворе подтверждается и данными, полученными ранее методом спектроскопии ЯМР ^1H [12, 13]. В этом исследовании было установлено образование водородных связей и наличие гидрофобных взаимодействий в системе Хе6Na–ПВП (в присутствии Хе6Na были видны сдвиги сигналов протонов метиленовых групп гидрофильных пирролидоновых фрагментов ПВП в слабом поле), которые, скорее всего, приводят к дезагрегации молекул Хе6Na в водном растворе и к увеличению фотокаталитической активности этого вещества.

Исследования методом спектроскопии ЯМР ^1H были проведены и для тройной системы Хе6Na–АН–ПВП [12]. В присутствии двух полимеров наблюдались более сильные сдвиги спектров ПМР по сравнению с двойными системами Хе6Na–ПВП. Было выдвинуто предположение, что в такой тройной системе протекает дальнейшая дезагрегация молекул Хе6Na, в результате чего периферийные заместители в этих молекулах начинают испытывать более сильное экранирующее влияние полимеров. Вероятно, вследствие этого в такой системе и происходит увеличение фотокаталитической активности Хе6Na в 2 раза, что больше суммы эффектов двойных систем Хе6Na–ПВП и Хе6Na–АН. Полученные данные рентгеновской дифракции для тройной системы Хе6Na–АН–ПВП подтверждают это предположение.

Присутствие АН в тройной системе, скорее всего, не оказывает воздействия на Хе6Na. В то же время, в растворе для двойной системы Хе6Na–АН прослеживается некоторое повышение фото-

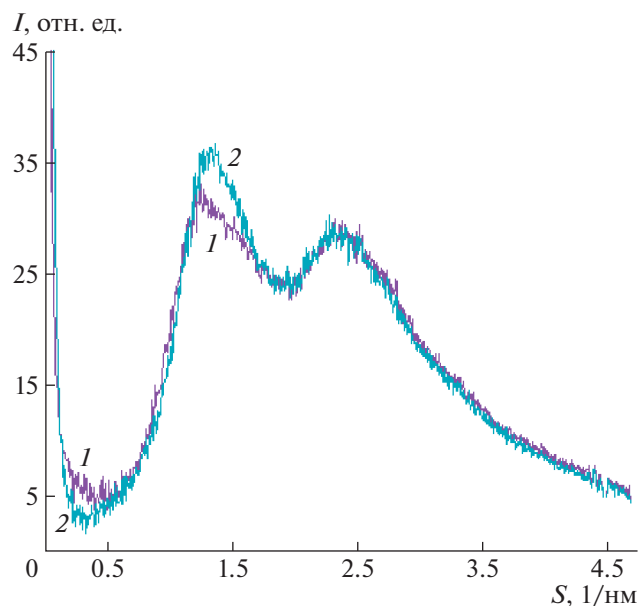


Рис. 4. Дифрактограммы пленок ХебNa : АН : ПВП = 1.5 : 5.0 : 10.0 (1) и АН : ПВП = 1 : 2 (2).

каталитической активности [12]. Возможно, это свидетельствует о существовании альтернативного механизма влияния АН на кинетику фотоокисления, не связанного с образованием комплексов ФС–АН. В частности, это может быть влияние полианиона АН ($M_w \sim 20 \times 10^4$) на состояние водной фазы, приводящее к появлению областей

микрогетерогенности с пониженным содержанием ХебNa и триптофана, что влечет повышение локальной концентрации обоих компонентов вне этих областей и, как следствие, возрастание скорости процесса фотоокисления.

Заслуживает внимания вопрос, образуют ли АН и ПВП в пленках, содержащих оба этих полимера, одну смешанную полимерную фазу или они присутствуют в таких пленках в виде двух отдельных фаз. Для ответа на этот вопрос было проведено сравнение экспериментальной и модельной кривых интенсивности рентгеновского рассеяния для пленки АН : ПВП = 1 : 2 (рис. 5). Модельная интенсивность (кривая 4) была получена сложением экспериментальных значений интенсивности пленок АН и ПВП, взятых с весами, равными содержанию этих полимеров в пленке АН : ПВП = 1 : 2.

Экспериментальная и модельная кривые интенсивности (рис. 5, кривые 3 и 4) весьма близки в области больших углов рассеяния (при S больше $\sim 0.5 \text{ нм}^{-1}$). Вместе с тем, в области малых углов рассеяния (при S меньше $\sim 0.25 \text{ нм}^{-1}$) экспериментальная интенсивность рассеяния такой пленкой (кривая 3) во много раз больше экспериментальных значений интенсивности рассеяния отдельными полимерными составляющими такой пленки (кривые 1, 2) и модельной интенсивности (кривая 4). Близкие значения экспериментальной и модельной интенсивности в области больших углов рассеяния и значительно более

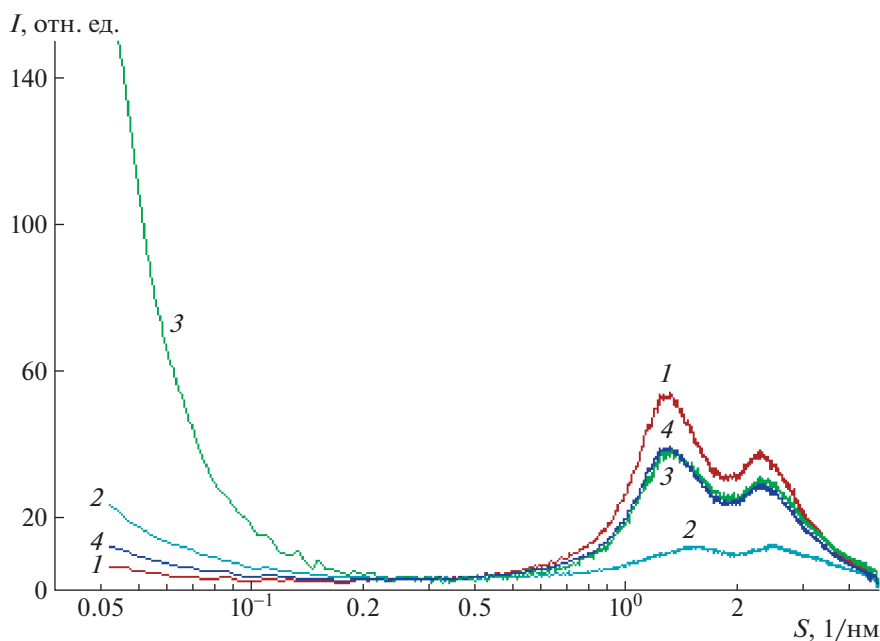


Рис. 5. Экспериментальные дифрактограммы пленок АН (1), ПВП (2), АН : ПВП = 1 : 2 (3) и модельная дифрактограмма пленки АН : ПВП = 1 : 2 (4), полученная сложением экспериментальных дифрактограмм пленок АН и ПВП. Логарифмический масштаб по оси абсцисс.

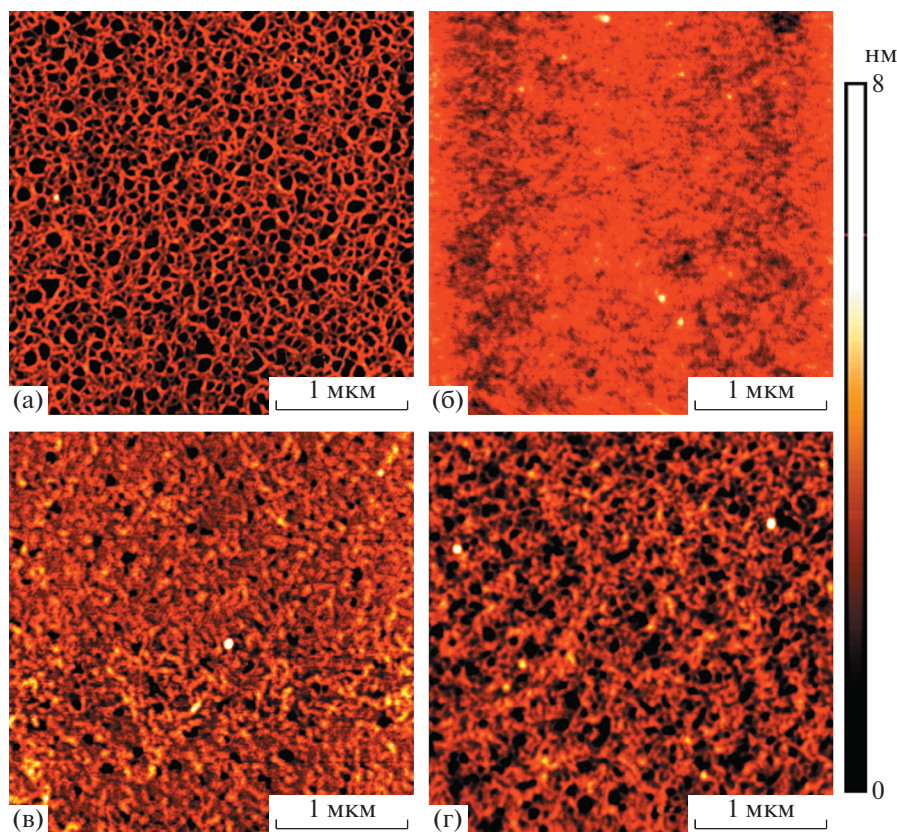


Рис. 6. Топография тонких пленок АН (а), ПВП (б), АН : ПВП = 1 : 2 (в) и Хе6Na : ПВП : АН = 1 : 5 : 5 (г).

высокая экспериментальная интенсивность по сравнению с модельной интенсивностью в области малых углов рассеяния свидетельствуют о существовании двух отдельных полимерных фаз АН и ПВП в исследованной пленке. Причиной высокой экспериментальной интенсивности малоуглового рассеяния для пленки, состоящей из смеси ПВП и АН, может быть межфазный контраст плотности этих полимеров и(или) структурные дефекты на границе раздела их фаз.

Атомно-силовая микроскопия

Методом АСМ были исследованы тонкие пленки (порядка нескольких нанометров), полученные на слюде из растворов ПВП и АН, а также из растворов их двойных и тройных смесей, содержащих и не содержащих Хе6Na. Пленки АН имеют сетчатую трехмерную структуру (рис. 6а), состоящую из отдельных тонких волокон полимера. В работе [22] тоже показано, что АН при формировании пленки из раствора образует трехмерную сетку, состоящую из волокон, сложенных из отдельных цепей полимера. ПВП образует сплошные пленки, состоящие из визуально бесструктурных глобул полимера (рис. 6б). Введение Хе6Na не влияет на вид топографии пленок

АН и ПВП, что свидетельствует о равномерном распределении фазы Хе6Na в полимерной фазе на масштабах, сравнимых с размерами волокон АН и глобул ПВП. По-видимому, включения отдельной фазы Хе6Na в пленках, выявленные методом рентгеновской дифракции, имеют значительно более мелкие размеры и поэтому не видны на изображениях пленок Хе6Na–АН, полученных методом АСМ. Нельзя также исключать, что в силу значительных различий в толщине пленок, изученных методом рентгеновской дифракции и АСМ, процессы структурообразования в этих пленках могут отличаться и молекулы Хе6Na в пленках, исследованных методом АСМ, могут равномерно распределяться в полимерной матрице АН без образования отдельной упорядоченной фазы Хе6Na.

Как показывает исследование методом АСМ топографии поверхности пленок смеси ПВП и АН, структура поверхности таких пленок представляет собой суперпозицию структур, образованных отдельными полимерами (рис. 6в). Сетчатая волокнистая структура АН заполняется фазой ПВП, при этом отдельные участки волокон АН хорошо различимы. Подобное фазовое разделение в пленках АН–ПВП, полученных поливом из раствора, было выявлено ранее методами СЭМ и

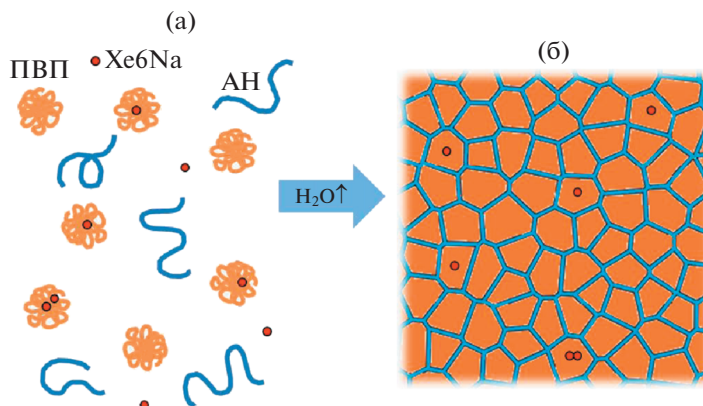


Рис. 7. Схема образования пленки (а) и раствора (б) тройной системы Хе6Na–ПВП–АН.

АСМ [23–25], причем было показано, что сетчатая структура АН, заполненная сплошной фазой ПВП, сохраняется и в толстых пленках (порядка десятков микрон). Это свидетельствует о том, что ПВП и АН не образуют общую фазу в пленках, что согласуется с приведенными выше данными рентгеновской дифракции о двухфазной структуре пленок АН–ПВП.

Введение Хе6Na в тонкую пленку смеси АН–ПВП по данным АСМ не оказывает влияния на укладку полимерных цепей в такой пленке (рис. 6г), как и в случае пленок, образованных одним из этих полимеров.

Схема образования из раствора и строения пленки тройной системы Хе6Na–ПВП–АН, которая может быть предложена на основании совокупных данных рентгеновской дифракции и АСМ, представлена на рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью изучения особенностей взаимодействия фотосенсибилизатора хлорина е6 и полимеров в многокомпонентных фотокаталитических системах методами рентгеновской дифракции и АСМ исследована структура пленок, полученных из водных растворов тринатриевой соли хлорина е6, альгината натрия и поливинилпирролидона при разных пропорциях этих составляющих.

Результаты рентгенодифракционного исследования показали, что Хе6Na в пленках на основе АН образует отдельную упорядоченную фазу и не влияет на структуру АН. Это свидетельствует о том, что в растворах, из которых были получены такие пленки, Хе6Na не взаимодействует с АН. В пленках на основе ПВП и смеси ПВП–АН не происходит образования отдельной упорядоченной фазы Хе6Na или такая фаза может присутствовать лишь в незначительных количествах. В таких пленках возникают изменения в структуре

ПВП по сравнению с однокомпонентными пленками этого полимера. Можно полагать, что в пленках, в состав которых входит ПВП, основная часть Хе6Na находится в виде неупорядоченных мелкодисперсных включений или в молекулярно-дисперсном виде. Это наряду с изменениями структуры ПВП в таких пленках свидетельствует о взаимодействии Хе6Na с ПВП в растворах, из которых были получены эти пленки.

Взаимодействие АН и ПВП в растворах, видимо, не происходит, так как, согласно данным рентгеновской дифракции и АСМ, в пленках, содержащих оба полимера, наблюдается образование двух отдельных фаз указанных полимеров, имеющих такую же структуру, как в однокомпонентных пленках этих полимеров.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ 0082-2019-0012, 01201253305, АААА-А20-120021190043-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malik Z., Hanania J., Nitzan Y. // Photochem. Photobiol. 1990. V. 5. P. 281.
2. Nitzan Y., Gutterman M., Malik Z., Ehrenberg B. // Photochem. Photobiol. 1992. V. 55. № 1. P. 89.
3. Polo L.R., Segalla A., Bertoloni G., Jori G., Schaffner K., Reddi E. // Photochem. Photobiol. 2000. V. 59. № 1–3. P. 152.
4. Susan M., Baldea I., Senila S., Macovei V., Dreve S., Ion R.M., Cosgarea R. // Int. J. Dermatology. 2011. V. 50. I. P. 280.
5. Fontana C.R., dos Santos D.S. j., Bosco J.M., Spolidorio D.M., Marcantonio R.A.C. // Drug Delivery. 2008. V. 15. № 7. P. 417.
6. Solovieva A.B., Kardumyan V.V., Aksenova N.A. // Scientific Reports. 2018. V. 8. № 8042. P. 1.
7. Горюх Ю.А., Аксенова Н.А., Соловьева А.Б., Ольшевская В.А., Зайцев А.В., Лагутина М.А., Лузгина В.Н., Миронов А.Ф., Калинин В.Н. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 959.

8. *Aksenova N.A., Kardumyan V.V., Glagolev N.N., Shashkova V.T., Matveeva I.A.* // J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 8. P. 1486.
9. *Аксенова Н.А., Савко М.А., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И., Тимашев П.С., Кузьмин П.Г., Шафеев Г.А., Соловьева А.Б.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 1. С. 1.
10. *Kardumyan V.V., Aksenova N.A., Chernyak A.A., Glagolev N.N., Volkov V.I., Solovyova A.B.* // Laser Phys. 2015. V. 25. № 4. P. 046002.
11. *Zhientaev T.M., Melik-Nubarov N.C., Litmanovich E.A., Aksenova N.A., Glagolev N.N., Solovyova A.B.* // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 5. P. 502.
12. *Соловьева А.Б., Хасанова О.В., Аксенова Н.А., Черняк А.В., Волков В.И., Тимофеева В.А., Тимашев П.С.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1870.
13. *Aksenova N.A., Oles T., Sarna T., Glagolev N.N., Chernjak A.V., Volkov V.I., Kotova S.L., Melik-Nubarov N.S., Solovieva A.B.* // Laser Phys. 2012. V. 22. № 10. P. 1642.
14. *Marianne Hädener, Ilche Gjuroski, Julien Furrer, Martina Vermathen* // J. Phys. Chem. 2015. 119. P. 12117.
15. *Батов Д.В., Кустов А.В., Кручин С.О., Макаров В.В., Березин Д.Б.* // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60. № 3. С. 461.
16. *Aksenova N.A., Timofeeva V.A., Rogovina C.Z., Timashov P.S., Glagolev N.N., Solovieva A.B.* // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 2. P. 67.
17. *Шаталова О.В., Аксенова Н.А., Соловьева А.Б., Кривандин А.В., Роговина С.З., Сидохин Ф.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 5. С. 50.
18. *Timofeeva V.A., Solovieva A.B., Misurkin P.I.* // Imag. Microscopy. 2010. V. 12. № 3. P. 26.
19. *Kotova S.L., Timofeeva V.A., Belkova G.V., Aksenova N.A., Solovieva A.B.* // Micron. 2012. V. 43. № 2–3. P. 445.
20. *Solovieva A.B., Rudenko T.G., Shekhter A.B., Glagolev N.N., Spokoinyi A.L., Fayzullin A.L., Aksenova N.A., Shpichka A.I., Kardumyan V.V., Timashev P.S.* // Photochem. Photobiol. B. 2020. IPF 4.067.
21. *Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N., Shatalova O.V., Kotova C.L., Beliaev V.E.* // Polymer. 2003. V. 44. № 19. P. 5789.
22. *Decho A.W.* // Carbohydr. Res. 1999. V. 315. P. 330.
23. *Abdelghany A.M., Oraby A.H., Farea M.O.* // Physica B. 2019. V. 560. P. 162.
24. *Liakos I., Rizzello L., Bayer I.S., Pompa P.P., Cingolani R., Athanassiou A.* // Carbohydr. Polyme. 2013. V. 92. № 1. P. 176.
25. *Caykara T., Demirci S., Eroglu M.S., Guven O.* // J. Polym. Sci. B. 2006. V. 44. № 2. P. 426.

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:546.284

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ИХ АДГЕЗИЮ В КОМПОЗИТЕ ПОЛИПРОПИЛЕН/ SiO_2

© 2021 г. К. З. Монахова^а, С. Л. Баженов^{б,*}, А. С. Кечекьян^а, И. Б. Мешков^а

^а Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

^б Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com

Поступила в редакцию 30.05.2020 г.

После доработки 05.08.2020 г.

Принята к публикации 19.08.2020 г.

Исследовано влияние размера частиц на механические характеристики двуосно-ориентированного композита полипропилен/ SiO_2 . Материал ориентирован в плоскости, при помощи сдавливания двух пластин сплава свинец—олово с помещенной между ними пленкой композита. Деформирование было определено составом пластин, что позволило получить материал с низкими степенями ориентации. Ориентированный композит сохранял пластичность, характерную для полипропиленовой матрицы. После двуосной ориентации ненаполненного ПП обнаружено снижение предела текучести при последующем растяжении примерно на 40%. Уменьшение размера частиц изменяло их адгезионное поведение при растяжении. Крупные частицы размером около 20 мкм при растяжении отслаивались от ПП. Напротив, наночастицы размером 200 и 500 нм не отслаивались даже при пластическом деформировании композита. В результате, наночастицы усиливали термопласт, как наночастицы сажи резину. Выведен энергетический критерий отслоения, объясняющий увеличение напряжения отслаивания при уменьшении размера частиц.

DOI: 10.31857/S2308112021010065

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что жесткие частицы вводят в термопластичные полимеры для увеличения модуля упругости, придания электропроводности, магнитных свойств, повышения теплостойкости, снижения горючести и т.д. [1–9]. Основным недостатком наполненных полимеров является их хрупкость, не характерная для исходных полимерных матриц [10–12]. После наполнения разрывная деформация полимера снижается до ста раз. Степень наполнения, при которой композит становится хрупким, определяется его способностью к деформационному упрочнению [12].

Механическое поведение наполненного полимера зависит от размера частиц. Крупные частицы размером более 10 мкм являются концентраторами напряжения, инициирующими появление микротрещин [13, 14]. В результате, наполненный полимер ведет себя хрупко. Очень мелкие частицы размером около одного микрона также способствуют переходу к хрупкому разрушению [11].

Считается, что оптимальные деформационные свойства наполненные полимеры имеют при размере неорганических частиц около 10 мкм.

Поведение частиц в композите зависит от их адгезии к матрице. Частицы не очень хорошо связаны с неполярными ПЭВП и ПП, отслаиваясь от них уже на упругой стадии деформирования. Как следствие, предел текучести композитов на их основе ниже, чем у исходного полимера. В полярном ПЭТФ адгезия частиц выше, и предел текучести композитов равен пределу текучести матрицы [12]. При наполнении ПЭВП было замечено, что при уменьшении размера частиц до 1 мкм уменьшается и доля частиц, отслаивающихся до достижения предела текучести [11].

Ориентацию в качестве метода повышения жесткости и прочности полимеров применяют уже более полувека [15–19]. Однако ориентированные композиты обладают еще одним важным достоинством — они остаются пластичными и при высоких степенях наполнения [20–22]. Охрупчивание композитов обусловлено образованием шейки в матричном полимере [23]. Ориентация подавляет образование шейки, способствуя тому, что ориентированные композиты становятся пластичными, в отличие от неориентированных. Такое поведение имеет общий характер и наблюдается как в случае микро-, так и наночастиц [24]. Ориенти-

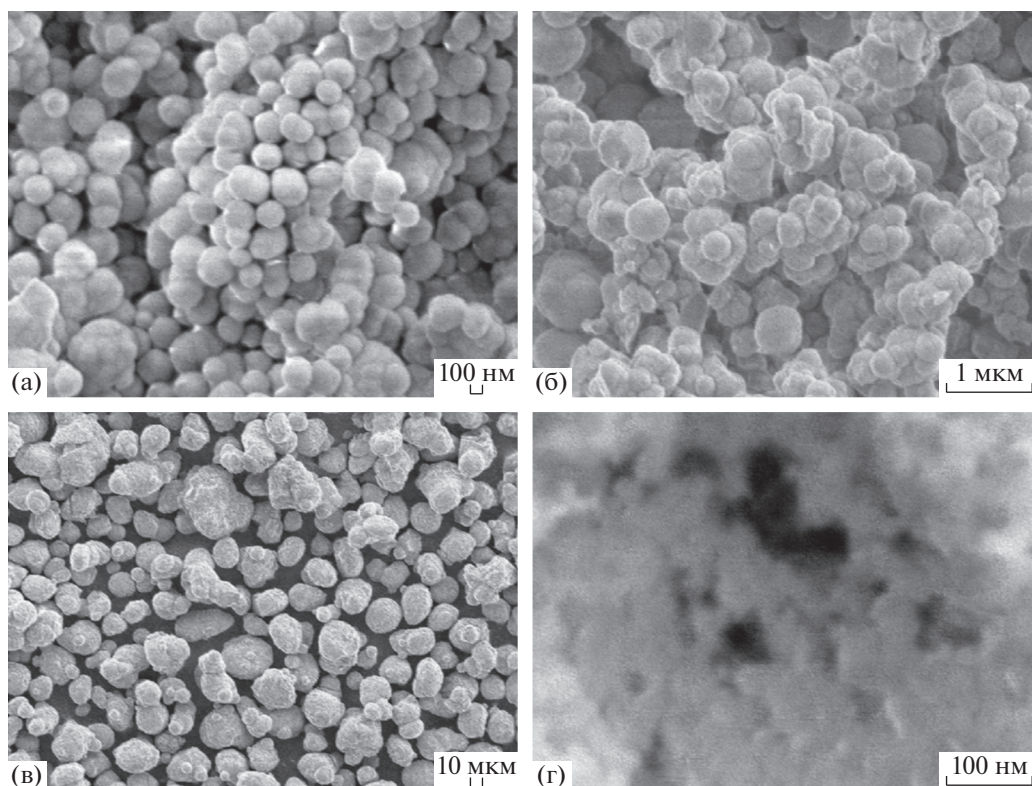


Рис. 1. РЭМ-изображения синтезированных в работе частиц SiO_2 размером ~ 200 (а) и ~ 500 нм (б), а также частиц “Sil-pearl” размером 15–20 мкм (в) и аэросила ~ 30 нм (г).

рованные композиты пластичны даже в случае графеноподобных нанопластин [25].

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния размера частиц на механические характеристики двусло-ориентированного композита ПП/ SiO_2 . Важно, что особенностью ПП является высокая склонность к охрупчиванию при введении частиц.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для наполнения применяли частицы SiO_2 четырех типов, различающихся размером. Наночастицы диаметром 150–200 нм и 0.5–1.0 мкм синтезировали по методике, описанной W. Stöber с соавторами [26]. Также использовали промышленный аэросил с размером частиц ~ 10 –30 нм и пористые частицы “Sil-pearl” размером 15–20 мкм [27].

На рис. 1 продемонстрированы РЭМ-изображения частиц с различным диаметром. Так, частицы размером 150–200 нм представляют собой неидеальные шары (рис. 1а). На рис. 1б видны шары диаметром ~ 0.3 мкм, сросшиеся в частицы размером 0.5–1.0 мкм. Частицы “Sil-pearl” (рис. 1в) похожи на шары неправильной формы, а частицы

аэросила разрешены плохо, и видны лишь их размытые контуры размером ~ 30 нм (рис. 1г).

Матрицей служил изотактический полипропилен марки “PP H030 GP/3” производства Общества с ограниченной ответственностью “Тобольск-Полимер” (Россия). Показатель текучести расплава ПП определяли по ГОСТ 11645, при температуре 230°C и нагрузке 2.16 кг он составляет 3.0 г/10 мин. Предел прочности и нижний предел текучести равны 30.5 и 26.0 МПа соответственно. Отношение этих показателей составляет 1.17, что свидетельствует о слабом деформационном упрочнении полимера и, как следствие, склонности к хрупкому разрыву при введении наполнителя [12].

Композиты получали смешением гранул ПП и частиц SiO_2 на микрокомпаундере “Даса” с рабочим объемом 4 см^3 с двумя коническими шнеками. Смесь помещали внутрь ограничительного кольца высотой 100 мкм, разогревали до 205°C и прессовали при давлении 21 МПа, достаточном для вытекания избытка материала. Скорость охлаждения ~ 15 град/мин.

На рис. 2 проиллюстрирована ориентация пленок. Круглый пленочный образец толщиной 100 мкм помещали между двумя плоскими дисками толщиной 2 мм из сплава свинец—олово с мас-

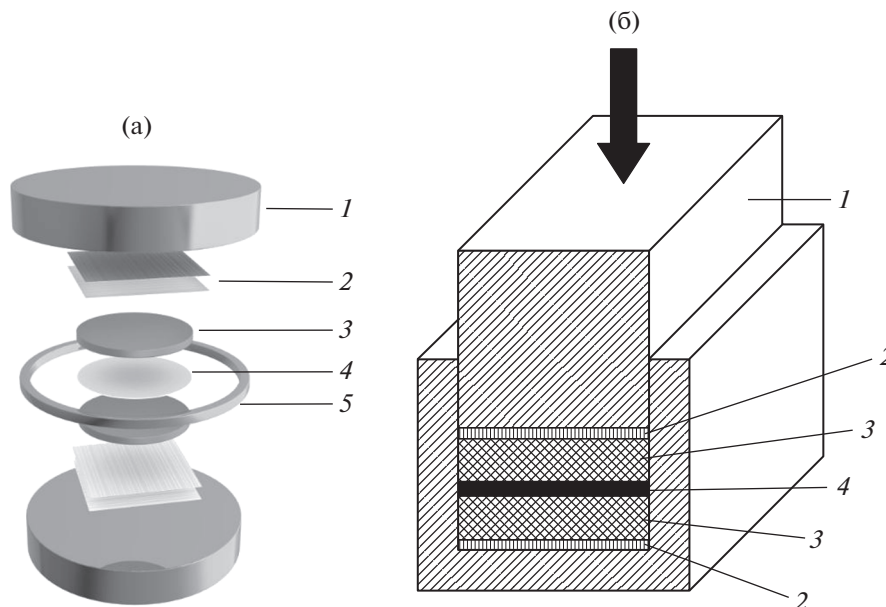


Рис. 2. а – Метод 2D-ориентации пленок композита: 1 – стальная плита, 2 – две пленки тефлона, 3 – диск из сплава свинец–олово, 4 – ориентируемый композит, 5 – стальное ограничительное кольцо; б – метод одноосной ориентации: 1 – плунжер, 2 – две пленки тефлона, 3 – сплав свинец–олово, 4 – ориентируемый композит.

совым соотношением 1 : 1 и сдавливали двумя полированными стальными плитами (рис. 2а). Между дисками из сплава и плитами прессы располагали две тефлоновые пленки. Деформация сэндвича, состоящего из двух свинцовых пластин и зажатой между ними тонкой пленки композита, определялась более толстым металлом. Поэтому композит течет однородно вместе с металлом, что позволяет избежать геометрической неустойчивости его деформирования. Деформацию металла изменяли, используя набор ограничительных стальных колец различной высоты h . После двукратного уменьшения толщины окружность на поверхности композитного образца оставалась окружностью, радиус которой увеличивался в 1.4 раза. Это свидетельствует об изотропии ориентации в плоскости образца и сохранении объема композита.

Деформация сжатия определялась высотой ограничительного кольца. Степень деформации характеризовали изменением диаметра:

$$\Lambda = D/D_0,$$

где D_0 – начальный диаметр круглого образца. Толщина ориентированных пленок составляла h_0/Λ^2 , $h_0 = 100$ мкм.

Для сравнения результатов плоскостной и осевой ориентации использовали второй способ ориентации (рис. 2б). В этом случае сэндвич металл–композит сжимали в прессе так, что его ширина не изменялась, а длина увеличивалась за счет уменьшения толщины. Деформацию огра-

ничивали стальными стержнями различной высоты (на рисунке не показаны), а степень деформации характеризовали изменением суммарной толщины сэндвича:

$$\Lambda = h_0/h$$

Здесь h_0 – начальная толщина трехслойного сэндвича. Начальная толщина одноосно-ориентированных пленок составляла h_0/Λ мкм.

Образцы в форме полосок шириной 3 мм и длиной 20 мм вырезали из ориентированных пленок с помощью ножа и растягивали в универсальной испытательной машине “Shimadzu Autograph AGS 20 kN10” со скоростью 5 мм/мин. Полученные результаты усредняли после испытания пяти образцов.

Структуру материала исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) высокого разрешения “JSM-7001F” фирмы “JEOL”.

Инженерное напряжение σ находили делением приложенной силы на начальную площадь образца $\sigma = F/A_0$. При деформации сечение образца уменьшается, и для учета этого использовали также истинное напряжение Σ , определяемое делением приложенной силы на текущую площадь образца $\Sigma = F/A$. Порообразованием полипропилена [28–30] при растяжении пренебрегали, поскольку увеличение объема не превышало 20% при удлинении образца вдвое и истинное напряжение описывали формулой:

$$\Sigma = F/A = \sigma(1 + \epsilon),$$

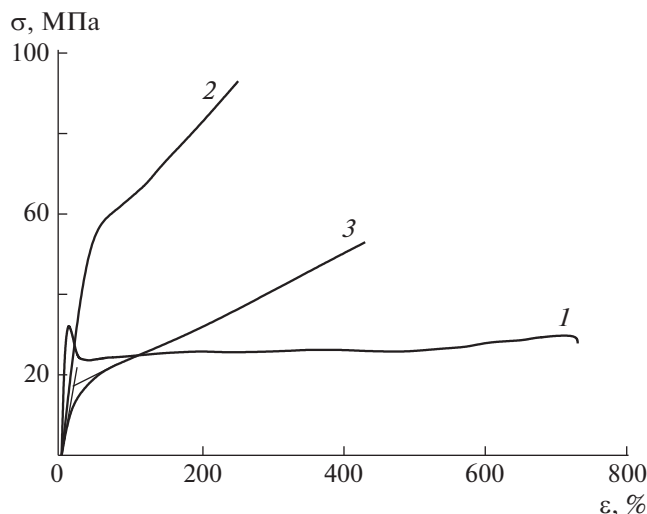


Рис. 3. Деформационные кривые инженерное напряжение σ –деформация ϵ неориентированного (1), а также одноосно-ориентированного (2) и 2D-ориентированного ПП (3) со степенью деформации $\Lambda = 2.5$ и 2.2 соответственно.

где $\epsilon = \Delta L/L_0$ – инженерная деформация (ΔL и L_0 – удлинение и начальная длина образца соответственно). Истинное напряжение учитывает уменьшение сечения образца при пластическом течении. При наличии пор эта формула описывает среднее напряжение в полимере, а не истинное.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ненаполненный полипропилен

На рис. 3 показано влияние ориентации на диаграммы растяжения инженерное напряжение σ –деформация ϵ ненаполненного ПП. Неориентированный полимер (кривая 1) имеет выраженный предел текучести 32.3 МПа. Деформационное упрочнение полимера слабое, и деформация при разрыве имеет разброс от 700 до 1000%. В ориентированном полимере (кривые 2 и 3) шейка не образовывалась, течение полимера было однородным и имелось заметное упрочнение. После осевой вытяжки в $\Lambda = 2.5$ раза (кривая 2) предел текучести увеличился до 56 МПа, что можно объяснить молекулярной ориентацией полимера.

Предел текучести 2D-ориентированного ПП (кривая 3) характеризуется по пересечению линейной части и второй линейной части деформационной кривой. Эти прямые пересекаются в точке $\sigma = 17.3$ МПа и $\epsilon = 17\%$. Деформация значительная, поэтому необходимо учесть уменьшение поперечного сечения образца, полагая, что при растяжении объем не изменится. Истинное напряжение текучести оценивается как $\Sigma = 17.3 \times 1.17 = 20.2$ МПа. Предел текучести исходного

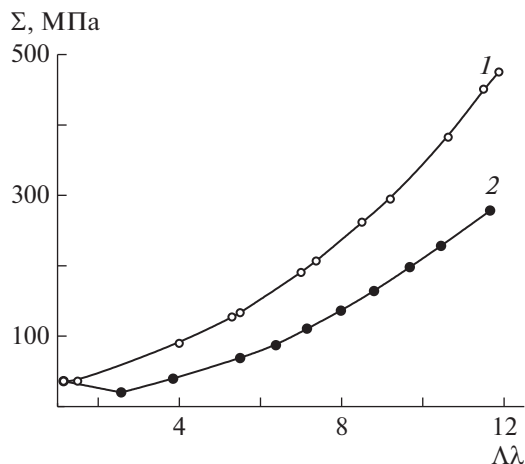


Рис. 4. Зависимость истинного напряжения Σ от произведения степени предварительной ориентации Λ на степень вытяжки λ для одноосно-ориентированного (1) и 2D-ориентированного (2) ПП.

образца достигается при $\epsilon = 10\%$, и аналогично можно получить $\Sigma_0 = 32.3 \times 1.10 = 35.5$ МПа. После 2D-ориентации предел текучести снизился на 43%. Таким образом, плоскостная вытяжка ПП привела к значительному снижению предела текучести. Эффект неожиданный, поскольку интуитивно ожидалось, что будет происходить упрочнение, как при одноосной вытяжке. Модуль упругости до и после плоскостной вытяжки равнялся 520 и 480 МПа соответственно. После 2D-ориентации наблюдается небольшое снижение жесткости полимера.

На рис. 4 приведены зависимости истинного напряжения Σ от произведения степени предварительной ориентации Λ на степень вытяжки λ для одноосно- и двuosно-ориентированного ПП. Произведение $\Lambda\lambda$ – общая степень холодной вытяжки при предварительной ориентации и последующем осевом растяжении при испытании. Это произведение определяет степень растяжения макромолекул, на макроуровне – всего полимера. При одноосном удлинении можно сразу вытянуть полимер в 4 раза, можно и в два приема – вдвое, а потом еще раз вдвое. Предполагается, что конечные свойства должны быть одинаковыми. Напряжение текучести зависит от способа ориентации. В одноосно-ориентированном материале напряжение выше, чем в 2D-ориентированном. Дополнительная вытяжка в перпендикулярном направлении приводит к снижению напряжения текучести. Отметим, что предел текучести на кривой 2 возвращается к исходному значению только при $\Lambda\lambda = 3.8$.

Неориентированные композиты

Деформационное поведение композитов, содержащих 1% частиц различного размера, продемонстрировано на рис. 5а. Все неориентированные композиты, за исключением наполненного крупными частицами размером 20 мкм, пластичны, причем в случае частиц размером 200 нм удлинение при разрыве достигает ~1000%. (Диаграмма деформирования материала, наполненного наночастицами размером 500 нм, практически такая же, поэтому не приведена.) Эти материалы разрушаются при распространении шейки, что предшествует охрупчиванию при дальнейшем увеличении содержания наполнителя [12]. При размере частиц 20 мкм композит рвется хрупко. Частицы размером больше некоторого критического значения, определяемого вязкостью разрушения полимера, инициируют рост трещин [13, 14]. Для ПП критический размер составляет ~20 мкм [13], и такое поведение естественно.

При повышении содержания частиц до 10% (рис. 5б) все композиты разрушаются при формировании шейки. В результате, деформация при разрыве падает в ~50–100 раз. Наибольшую деформацию при разрыве сохраняют композиты с наночастицами размером 200 нм.

Показано влияние размера частиц на модуль упругости неориентированного композита ПП/SiO₂ со степенью наполнения $\phi = 10$ об. %:

Размер частиц, мкм	Чистый ПП	0.15	0.5	20.0
Модуль упругости, МПа	550	860	620	570

Модуль композита выше, чем у матрицы. Происходит снижение модуля упругости при размере частиц 20 мкм. Влияние размера частиц на модуль упругости полистирола, наполненного частицами стекла, было обнаружено авторами работы [31]. Эффект объясняется изменением морфологии полимера вблизи поверхности частиц. К снижению модуля упругости может привести и частичное отслоение частиц до достижения предела текучести, что типично для неполярных ПП и ПЭВП, имеющих слабую адгезию к неорганическим наполнителям размером ~10 мкм [11].

Модуль упругости композита описывают множеством формул, которые при небольших степенях наполнения предполагают довольно близкие значения. Например, можно использовать эмпирическую формулу Гута–Смолвуда $E = E_m(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2)$ или формулу Эйлера–Ван–Дийка [32]. Они предсказывают увеличение модуля на 31–39% при $\phi = 0.1$, что близко к формуле Эйнштейна [33], описывающей вязкость жидкости, содержащей коллоидные включения сферической формы $\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) = 1.25$. Связано это с тем, что уравнения теории упругости похожи на уравнения, описывающие ламинарное течение жидкости.

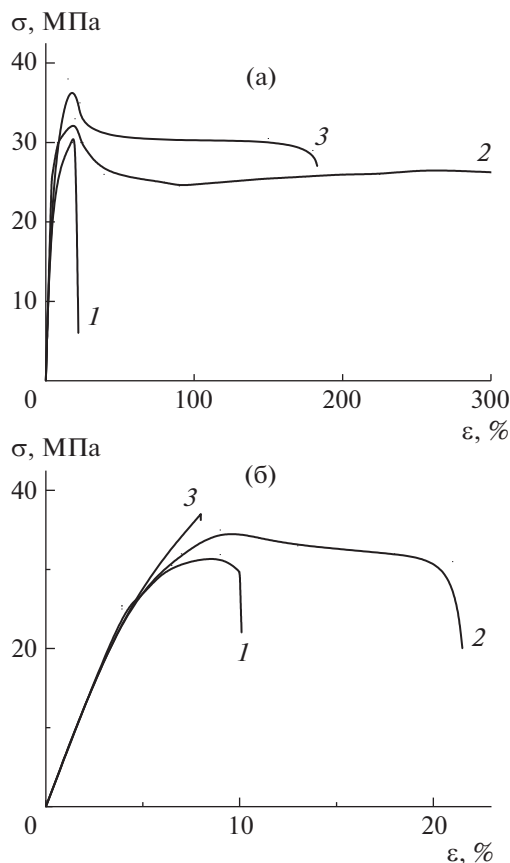


Рис. 5. Диаграммы деформирования инженерное напряжение σ –деформация ϵ композитов, содержащих 1 (а) и 10% (б) частиц размером 20 мкм (1), 200 нм (2) и аэросил (3).

Ориентированные композиты

На рис. 6 продемонстрировано влияние размера частиц на деформационное поведение 2D-ориентированных ПП и композитов ПП/SiO₂ 10% при $\Lambda = 2.2$. Все ориентированные композиты пластичны. Напряжение текучести зависит от размера частиц. В случае микрочастиц диаметром 20 мкм при небольших деформациях напряжение выше, чем в чистом ПП. Частицы усиливают полимер, что возможно только при наличии адгезионной связи. При увеличении деформации наклон кривой деформирования снижается, и напряжение становится ниже, чем в ненаполненном ПП. Это свидетельствует об отслоении частиц от матрицы. В ориентированном композите частицы не инициируют рост трещин. Критический размер частиц, вблизи которых образуется ромбовидная микротрещина, определяется трещиностойкостью матрицы [13, 14]: $D_c = \frac{G_{lc}}{\sigma_y(\lambda - 1)}$, где G_{lc} – вяз-

кость разрушения полимера, σ_y – его предел текучести, λ – степень удлинения при растяжении.

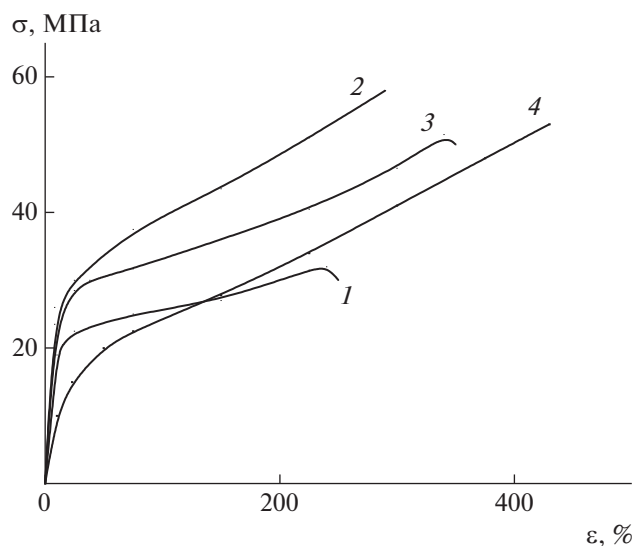


Рис. 6. Диаграмма деформирования инженерное напряжение σ –деформация ϵ композита ПП/SiO₂ 10% при размере частиц 20 мкм (1), 200 нм (2) и аэросил (3); для сравнения приведена диаграмма ненаполненного ПП (4). Степень предварительной 2D-ориентации $\Lambda = 2.2$.

Пластичность композита на основе микрочастиц размером 20 мкм свидетельствует об увеличении вязкости разрушения в результате ориентации.

Иначе ведут себя композиты на основе наночастиц размером 200 нм. В отличие от микрочастиц, наночастицы усиливают полимер даже при пластическом течении. Это означает, что они не отслаиваются вплоть до разрушения и ведут себя аналогично наночастицам сажи в резине. Увеличение предела текучести в результате введения наночастиц отмечали и раньше [34–37], но мы наблюдаем упрочнение даже при развитом пластическом течении композита. В случае частиц аэросила напряжение вначале выше, чем в полимере, но при больших деформациях наклон кривой уменьшается, что свидетельствует, видимо, об агрегации частиц. Лучшие механические свойства имеют композиты, наполненные частицами диаметром ~ 200 нм. Поэтому, если содержание частиц не отмечено особо, ниже приводятся свойства именно этого композита.

Влияние степени ориентации

Влияние степени предварительной 2D-ориентации на диаграммы напряжение σ –деформация ϵ ПП/SiO₂ 1% при диаметре частиц ~ 200 нм показано на рис. 7. Для сравнения приведена диаграмма неориентированного композита, в котором распространялась шейка вплоть до разрыва. Неориентированный композит вел себя как ненаполненный ПП. При степени предварительного де-

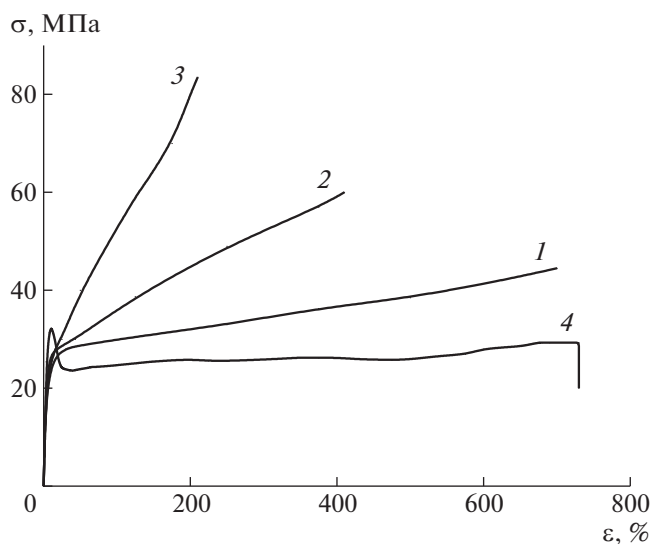


Рис. 7. Диаграмма деформирования инженерное напряжение σ –деформация ϵ 2D-ориентированного композита ПП/SiO₂ 1% при $\Lambda = 1.5$ (1), 2.2 (2) и 3.3 (3); для сравнения приведена кривая неориентированного композита $\Lambda = 1$ (4).

формирования $\Lambda = 1.5$ шейка не появлялась, и течение композита было однородным. Наклон кривых $\sigma(\epsilon)$ при увеличении Λ возрастает вследствие молекулярной ориентации и деформационного упрочнения полимера.

Также можно наблюдать снижение предела текучести в 2D-ориентированных композитах (27–28 МПа) по сравнению с неориентированными композитами (33–35 МПа). Предел текучести снизился на $\sim 20\%$, что заметно ниже, чем в ненаполненном ПП. Тем не менее снижение предела текучести после плоскостной ориентации заметно и в композите.

Сравнение 2D-одноосной ориентации

На рис. 8 показано влияние способа предварительной ориентации Λ на диаграммы напряжение σ –деформация ϵ ПП, наполненного частицами SiO₂ диаметром 200 нм. Для сравнения приведена диаграмма ненаполненного ПП. Частицы усиливают полимер, причем увеличение их содержания от 1 до 10% приводит лишь к небольшому усилению композита. В одноосно-ориентированном композите напряжение заметно выше, чем в 2D-ориентированном материале. Такое же поведение наблюдается и в ненаполненном ПП.

Влияние степени ориентации Λ на предел прочности σ^* ПП/SiO₂ 1% при одноосной и двуосной ориентации показано на рис. 9. Наклон кривой 1 равен 32.5 МПа, что близко к прочности неориентированного композита 31.5 МПа. Таким образом, при одноосной ориентации прочность

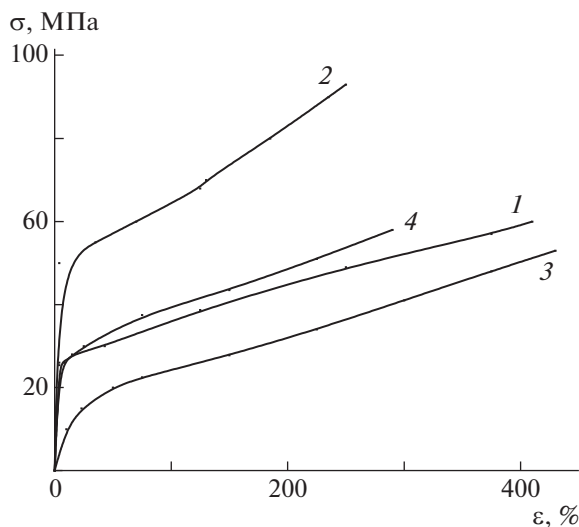


Рис. 8. Диаграмма деформирования инженерное напряжение σ –деформация ε композита ПП/SiO₂ 1% при 2D-ориентации $\Lambda = 2.2$ (1) и одноосной ориентации $\Lambda = 2.5$ (2). Для сравнения приведена диаграмма деформирования для чистого ПП при 2D-ориентации $\Lambda = 2.2$ (3) и композита ПП/SiO₂ 10% при 2D-ориентации $\Lambda = 2.2$ (4).

равна прочности неориентированного композита, умноженной на степень ориентации Λ , что типично и для ненаполненных полимеров [22]. Композит ведет себя аналогично матрице. Если предварительно растянуть композит в Λ раз, а потом довести до разрыва, растянув еще в λ раз, то его прочность в расчете на начальное сечение равна прочности исходного материала. Однако поведение предварительно ориентированного композита имеет важное отличие от поведения неориентированного материала. В таком композите не образуется шейка, поэтому он не охрупчивается. В случае плоскостной ориентации (кривая 2) прочность ниже, чем при одноосном растяжении.

Наполненные нанокомпозиты ведут себя во многом аналогично микрокомпозитам. Например, 2D-ориентация всего лишь до $\Lambda = 1.5$ позволяет получить пластичный композит ПП/SiO₂ вне зависимости от содержания частиц. Однако есть и принципиальные отличия, причем существенные. Отметим два неожиданных результата.

Первый результат, 2D-ориентирование полимера приводит к снижению предела текучести чистого ПП на ~40%. Интуитивно ожидалось, что должно происходить упрочнение, как при осевой вытяжке, а не размягчение материала. Попробуем объяснить этот эффект.

Полипропилен является аморфно-кристаллическим полимером с температурой стеклования примерно -15°C [38], а степень кристалличности ~60% [25]. После плоскостной деформации сетка

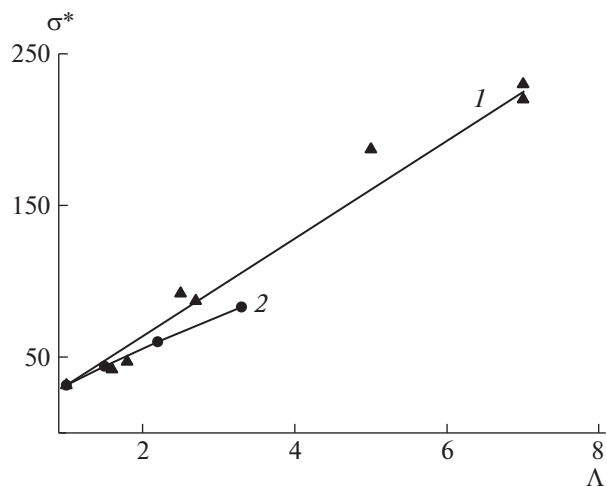


Рис. 9. Влияние степени предварительной ориентации Λ на предел прочности σ^* одноосно- (1) и 2D-ориентированного композита ПП/SiO₂ 1% (2). Диаметр частиц 200 нм.

зацеплений аморфной фазы растягивается, но кристаллиты не позволяют напряжению полностью отрелаксировать. Сетка зацеплений растянута, что компенсируется сжатием кристаллической фазы. В результате, макронапряжения отсутствуют. Но кристаллическая фаза сжата, и при последующем растяжении материала его течение описывается критерием Треска [39]:

$$\tau = \frac{\sigma_I - \sigma_{II}}{2}, \quad (1)$$

где I — ось растяжения, II — перпендикулярное направление в плоскости образца. Величина σ_{II} отрицательная, и поэтому течение начинается при растягивающем напряжении $\sigma_I = \sigma_y - |\sigma_{II}|$. Снижение предела текучести объясняется растяжением сетки зацеплений аморфной фазы, появляющимся при 2D-ориентации полимера. При последующем растяжении поперечное напряжение сжатия приводит к снижению предела текучести. Напротив, при одноосной ориентации эти же значения напряжения приводят к возрастанию предела текучести, т.е. деформационному упрочнению. По своей структуре ПП аналогичен разогретому асфальту, состоящему из вязкого битума и гравия. Если резиновую цилиндрическую трубу наполнить асфальтом под давлением, растянув трубу, то предел текучести асфальта при продольном растяжении снизится, поскольку растянутая труба будет выдавливать асфальт в осевом направлении.

При горячей 2D-ориентации пленки этот эффект наблюдаться не должен, поскольку в этом случае будет происходить релаксация растяжения сетки. Этот вопрос требует дальнейшего исследования. Видимо, обнаружить эффект удалось бла-

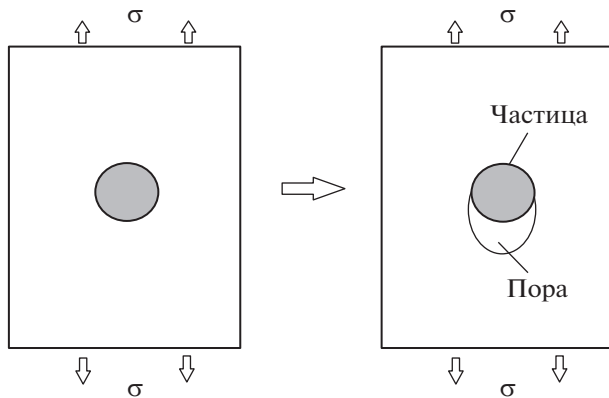


Рис. 10. Отслоение адгезионно-связанной частицы от матрицы под нагрузкой и образование поры.

годаря применению новой методики холодной 2D-ориентации.

Второй новый результат состоит в обнаружении различного характера адгезии частиц разного размера. Микрочастицы размера ~ 20 мкм при растяжении отслаиваются от матрицы и ослабляют ее. Как правило, это происходит на стадии упругого деформирования, т.е. до достижения пика текучести. В результате, предел текучести снижается. Если же матрица полярная и частицы имеют высокую адгезию с микрочастицами, то они отслаиваются в процессе пластического течения. Наночастицы размером 200 нм (см. рис. 7, кривые 2 и 3) проявляют себя принципиально иначе и усиливают полимер даже при пластическом течении. Они ведут себя аналогично наночастицам сажи в резине.

Для объяснения влияния размера частиц на их отслоение применим энергетический подход. Рассмотрим одну шарообразную частицу радиусом R , адгезионно-связанную с упругой матрицей. При отслоении частицы в процессе растяжения матрица вблизи частицы разгружается (рис. 10), и энергия упругой деформации уменьшается. Отслоение приводит также к образованию новой поверхности, что требует энергии. Отслоение частицы энергетически выгодно, если уменьшается общая энергия системы. Предположим, что частица отслаивается от матрицы на половину своей площади, как показано на рис. 10. Площадь половины шара $S = \frac{2}{3}\pi R^2$ и энергия отслоения равна:

$$W_d = \frac{2\pi}{3} GR^2 \quad (2)$$

Здесь G – энергия образования одного квадратного метра новой поверхности, т.е. вязкость адгезионного разрушения.

Теперь определим изменение упругой энергии при отслоении жесткой шарообразной частицы от упругого матричного материала. Энергия полимера с адгезионно-связанной частицей найдена ранее в рамках теории упругости. Воспользуемся решением Кернера, который из упругой энергии рассматриваемой задачи определил модуль упругости композита, наполненного шарообразными частицами. При этом взаимодействие упругих частиц не учитывалось, что соответствует большому расстоянию между ними. Полученное решение имеет вид [32]:

$$E_c = \frac{E_f A_k + B_k}{E_m A_k + B_k} E_m \quad (3)$$

$$A_k = \frac{\phi}{(7 - 5\mu)E_m + (8 - 10\mu)E_f} \quad (4)$$

$$B_k = \frac{1 - \phi}{15(1 - \mu)}, \quad (5)$$

где ϕ – объемная доля частиц, E_m и μ – модуль упругости и коэффициент Пуассона матрицы и E_f – модуль упругости частиц. Для $\phi \ll 1$ линейным разложением (3) в ряд получаем:

$$E_c = \frac{A_k(E_f - E_m)}{B_k} E_m \quad (6)$$

В этой формуле A_k пропорционально ϕ , а влиянием доли частиц на B_k в линейном приближении можно пренебречь:

$$E_c = \left[1 + \frac{15(1 - \mu)(E_f - E_m)}{(7 - 5\mu)E_m + (8 - 10\mu)E_f} \phi \right] E_m \quad (7)$$

или

$$E_c = (1 + \alpha\phi) E_m \quad (8)$$

Здесь $\alpha = \frac{15(1 - \mu)(E_f - E_m)}{(7 - 5\mu)E_m + (8 - 10\mu)E_f}$ – константа.

После отслоения частицы модуль упругости также описывается формулой (7), но в этом случае $E_f = 0$ – модуль упругости поры. Аналогично, записываем

$$E_c = (1 - \alpha_p\phi) E_m, \quad (9)$$

где $\alpha_p = -\frac{15(1 - \mu)}{(7 - 5\mu)}$ – константа. Определим изменение упругой энергии при отсутствии внешней работы, т.е. при постоянной деформации. Плотность упругой энергии $\rho = \varepsilon^2 E_c / 2$ и уменьшение упругой энергии ΔU_e при отслоении частицы равно $\Delta U_e = (\alpha - \alpha_p)\phi\Omega$, где Ω – объем материала с частицей. Произведение $\phi\Omega$ – это объем частицы

$\frac{4}{3}\pi R^3$ и полное изменение энергии при отслоении частицы равно:

$$\Delta U = -\frac{2\pi R^3(\alpha - \alpha_p)\varepsilon^2 E_m}{3} + \frac{2\pi}{3}GR^2 \quad (10)$$

Для ПП $E_m = 0.55$ ГПа и $\mu = 0.36$ [40], а для кварца $E_f = 70$ ГПа [41]. На рис. 11 представлена зависимость параметров α , $-\alpha_p$ и разницы $\alpha - \alpha_p$ от коэффициента Пуассона матрицы μ при $E_m = 0.55$ ГПа и $E_f = 70$ ГПа. В интервале $\mu = [0, 0.5]$ разность $\alpha - \alpha_p$ очень близка к четырем. Считая $\alpha - \alpha_p = 4$, получаем:

$$\Delta U = -\frac{8\pi R^3\varepsilon^2 E_m}{3} + \frac{2\pi}{3}GR^2 \quad (11)$$

Энергетически отслоение возможно, если уменьшается общая энергия системы. Переходя от деформации к напряжению, из условия $\Delta U < 0$ имеем:

$$\sigma > \sqrt{\frac{E_m G}{4R}} \quad (12)$$

Это условие аналогично критерию Гриффита [42], описывающему начало роста трещины. Критерий отслоения записывается в виде

$$R > \frac{E_m G}{4\sigma^2} \quad (13)$$

Согласно (13), при данном напряжении σ частицы размером меньше критического значения отслоиться не могут. Напротив, крупные частицы могут отслаиваться. Критический размер частиц равен

$$R^* = \frac{E_m G}{4\sigma^2} \quad (14)$$

Энергия адгезионного разрушения пары стекло–ПП неизвестна. Она зависит от того, происходит ли пластическая деформация вблизи поверхности разрушения. На микро- и тем более наноуровне вкладом пластических деформаций в работу разрушения можно пренебречь. Вязкость разрушения можно оценить из вязкости разрушения стекла, равной 6 Дж/м^2 [43]. Очевидно, для пары стекло–ПП эта энергия в разы меньше. Считая, что G лежит в пределах от 1 до 6 Дж/м^2 , можно оценить критический размер как 0.14 – 0.80 мкм . Заметим, что при значительном пластическом деформировании для оценки условий отслоения в качестве σ нужно использовать истинное растягивающее напряжение Σ , которое значительно возрастает при больших деформациях (см. рис. 4).

Для несжимаемой матрицы $\mu_m = 1/2$ и при $E_m \ll E_f$ $E_c = \left(1 + \frac{5}{2}V\right)E_m$, что совпадает с форму-

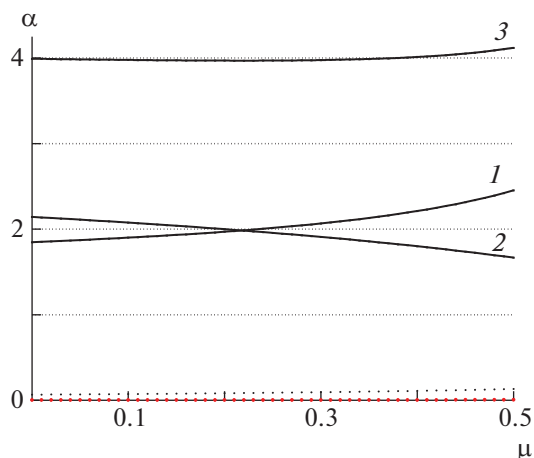


Рис. 11. Зависимость параметров α (1), $-\alpha_p$ (2) и разности $\alpha - \alpha_p$ (3) от коэффициента Пуассона матрицы μ .

лой Эйнштейна для вязкости жидкости, наполненной сферическими частицами [30].

В данной работе был использован новый метод холодной ориентации, состоящий в деформировании пленки композита между двумя толстыми пластинами сплава свинец–олово, когда деформация композита определялась деформацией сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, уменьшение размера частиц изменяет их адгезионные характеристики под нагрузкой. Частицы размером около 20 мкм в процессе деформирования отслаиваются от полимерной матрицы. Иначе ведут себя наночастицы размером 100 – 200 нм , которые не отслаиваются даже при пластическом деформировании композита вплоть до разрушения.

Двуосная ориентация приводит к снижению предела текучести ПП примерно на 40% и примерно на 20% в композитах, содержащих нанокompозиты размером 0.15 – 1.0 мкм .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
2. Курин С.В., Шафигуллин Л.Н., Ляхно А.В., Бобрышев А.А. Полимерные композиты с высокими упругопрочностными характеристиками. Пенза: ПГУАС, 2016.
3. Guseva M., Gerasin V., Shklyaruk B. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 34. P. 43819.
4. Castillo J., Lozano T., Garcia R., Morales-Zamudio L., López-Barroso J., Lafleur P.G., Karami S., Sanchez-Valdes S., Martínez-Colunga G., Rodríguez F., Perez-Be-rumen C., Flores S., García A. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 10. P. 48258.

5. *Seaglar J., Rousseau C.-E.* // Mater. Sci. Eng. C. 2015. V. 49. № 1. P. 727.
6. *Nadirov K.S., Zhantasov M.K., Bimbetova G.Z., Sadyrbayeva A.S., Orynbasarov A.K., Sarsenbayev K.A., Yesentayeva A.A., Sakibayeva S.A., Issayeva R.A., Shingisbayeva Z.A.* // J. Pipeline Systems Eng. Practice. 2020. V. 11. № 1. P. 04019048.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)PS.1949-1204.0000430](https://doi.org/10.1061/(ASCE)PS.1949-1204.0000430)
7. *Nikzad M., Masood S.H., Sbarski I.* // Mater. Design. 2011. V. 32. № 6. P. 3448.
8. *Quillt J., Smith M.K., Zhou T.* // Appl. Comp. Mater. 2018. V. 25. P. 1205.
9. *Comptom B.G., Lewis J.A.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 5930.
10. *Точин В.А., Шупак Е.Н., Туманов В.В., Кулачинская О.Б., Гай М.И.* // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 635.
11. *Тополкараев В.А., Товмасын Ю.М., Дубникова И.Л., Петросян А.И., Мешкова И.Н., Берлин Ал.Ал., Гомза Ю.П., Шилов В.В.* // Механика композит. материалов. 1987. № 4. С. 616.
12. *Bazhenov S.L., Fillers* // Plast. Additives Comp. 1998. P. 252.
https://doi.org/10.1007/978-94-011-5862-6_28
13. *Bazhenov S.L., Serenko O.A., Dubnikova I.L., Berlin A.A.* // Dokl. Phys. 2003. V. 48. № 11. P. 640.
14. *Serenko O.A., Bazhenov S.L., Nasrullaev I.N., Berlin Al.A.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 1. P. 49.
15. *Allison S.W., Ward I.M.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 18. P. 1151.
16. *Ward I.M.* The Mechanical Properties of Solid Polymers. New York: Wiley, 1984.
17. *Roesler J., Harders H., Baeker M.* Mechanical Behavior of Engineering Materials. New York: Springer, 2007.
18. *Osswald T.A., Menge G.* Materials Science of Polymers for Engineers. München: Hanser Verlag, 2003.
19. *Турецкий А.А., Баранов А.О., Чвалун С.Н., Ерина Н.А., Зубов Ю.А., Прут Э.В., Бакеев Н.Ф., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2141.
20. *Serenko O.A., Obolonkova E.S., Bazhenov S.L., Efimov A.V., Volynskii A.L., Nasrullaev I.N.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 8. P. 773.
21. *Serenko O.A., Goncharuk G.P., Bazhenov S.L., Efimov A.V.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 1. P. 44.
22. *Tyunkin I.V., Bazhenov S.L., Kechekyan A.S., Efimov A.V., Timan S.A.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 8. P. 715.
23. *Bazhenov S.L., Grinev V.G., Kudinova O.I., Novokshonova L.A.* // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 5. P. 549.
24. *Kechek'yan P.A., Kechek'yan A.S., Bazhenov S.L.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 3. P. 373.
25. *Efimov A.V., Nedorezova P.M., Bazhenov S.L., Palaznik O.M., Grokhovskaya T.E., Polshikov S.V.* // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 3. P. 260.
26. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* // J. Coll. Int. Sci. 1968. V. 26. P. 62.
27. [fafcf97c053985395c7221a8e7af0c18](https://doi.org/10.1007/978-94-011-5862-6_28)
28. *Lazzeri A., Thio Y.S., Cohen R.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. P. 925.
29. *Pawlak A., Galeski A.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 2839.
30. *Lu Y., Wang Y., Chen R., Zhao J., Jiang Z., Men Y.* // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 5799.
31. *Vollenberg P.H.T., de Haan J.W., Van de Ven J.M., Heikens D.* // Polymer. 1989. V. 30. № 9. P. 1656.
32. *Курин С.В., Шафигуллин Л.Н., Лахно А.В., Бобрышев А.А.* Полимерные композиты с высокими упруго-прочностными характеристиками. Пенза: ПГУАС, 2016.
33. *Einstein A.* // Ann. Physik. 1906. V. 19. P. 289.
34. *Liu H.Y., Wang G.T., Mai Y.W., Zeng Y.* // Composites. B. 2011. V. 42. № 8. P. 2170.
35. *Chen C., Justice R.S., Schaefer D.W., Baur J.W.* // Polymer. 2008. V. 49. № 17. P. 3805.
36. *Mahrholz T., Stängle J., Sinapius M.* // Composites. A. 2009. V. 40. № 3. P. 235.
37. *Islam M.S., Masoodi R., Rostami H.* // J. Nanoscience. 2013. V. 2013. Article ID 275037.
38. *Чирков Н.М., Пирогов О.М.* Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. С. 208. Т. 3.
39. *Реслер И., Хардерс Х., Бекер М.* Механическое поведение конструкционных материалов. Долгопрудный: Интеллект, 2011.
40. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Poisson%20Table.html>
41. *Кадобнова Н.В., Братковский А.М.* Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 46.
42. *Griffith A.A.* // Proceedings of the 1-th Intern. Conf. on Applied Mechanics. Holland: Delft, 1924. P. 55.
43. *Hatty V., Kahn H., Heuer A.H.* // J. Microelectromech. Systems. 2008. V. 17. № 4. P. 943.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СТРУИ ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА ПРИ ЭЛЕКТРОСПИННИНГЕ

© 2021 г. А. В. Субботин^{a,b,*}

^a Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр. 29, Россия

^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр. 31, Россия

*e-mail: subbotin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2020 г.

Методом численного анализа уравнения баланса сил и реологического уравнения модели конечно растяжимых цепей исследована динамика заряженной струи при электроспиннинге полимерного раствора, а также ориентация макромолекул в струе. В относительно слабых электрических полях струя всегда остается прямолинейной, тогда как в сильных полях прямолинейный участок струи имеет конечную длину, после чего движение струи становится неустойчивым. Такое поведение обусловлено конкуренцией между инерционными и вязкоупругими силами, причем вязкоупругость доминирует в сильных полях. Установлено, что полимерные цепи в струе сильно вытягиваются вдоль потока.

DOI: 10.31857/S2308112021020127

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в сильных электрических полях мениски растворов полимеров испускают тонкие струйки, из которых после испарения растворителя формируется волокно [1–3]. Это явление широко используют для получения разнообразных волокнистых материалов, которые нашли применение в медицине, катализе, при создании фильтров и в других областях [3, 4]. Эксперименты показывают, что течение струи под действием электрического поля характеризуется большой скоростью растяжения, которая превышает обратное время релаксации макромолекул, и может сопровождаться фазовым переходом с образованием в ней нитевидных структур [5–7]. Также происходит ориентация макромолекул вдоль оси струи. Ориентация наблюдается и в образующихся на коллекторе нановолокнах [8–10]. Это согласуется с общей картиной поведения растворов полимеров при механическом растяжении, включающем фазовое расслоение и образование волокон [11–15]. Одним из механизмов расслоения растворов при растяжении является изменение баланса между притяжением и отталкиванием макромолекул в результате их ориентации потоком [16–18]. Такой же механизм должен работать и при электроспиннинге.

При типичных условиях проведения процесса электроспиннинга раствор медленно вытекает из сопла электрода и принимает форму конусообразного мениска, вершина которого испускает тонкую струю (рис. 1). Согласно теории Тейлора, стабилизация конусообразного мениска обеспечивается действием нормальной электростатической силы и капиллярной силы [19]. Однако статический конус с углом при вершине 98.6° , который был найден Тейлором, не может испустить струю. Эксперименты показывают, что существует достаточно широкий разброс значений угла [20], и вопрос о предсказании формы мениска пока остается открытым.

Важную роль в поведении струи играет переходная область между конусом и струей. В данной области происходит изменение механизма течения зарядов вдоль струи, а также меняется баланс действующих сил [1, 21–23]. Кроме того, эта область характеризуется максимальной скоростью деформации раствора [24–26].

Полный электрический ток в системе конус–струя включает в себя ток ионов в объеме I_b , который приводит к зарядению свободной поверхности жидкости, ток поверхностных ионов I_s , вызываемый действием поля, и поверхностный конвективный ток I_c , обусловленный потоком жидкости: $I = I_b + I_s + I_c$. Внутри мениска преоб-

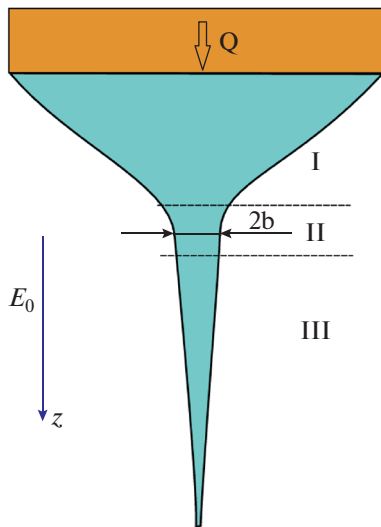


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая процесс истечения струи из конусообразного мениска (область I) при электроспиннинге. Радиус переходной области II равен b . В области III происходит струйное течение. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ладает объемный ток, тогда как в струе он в основном определяется поверхностным током проводимости или конвективным током. В области перехода $I_b \approx I_c$ или $I_b \approx I_s$.

Следуя аргументам Тейлора, плотность свободного электрического заряда σ_f на поверхности струи в зоне перехода находится из баланса капиллярной и нормальной электростатической сил: $\sigma_f \sim (\gamma\epsilon_0/b)^{1/2}$, где γ — поверхностное натяжение, b — радиус переходной области (ϵ_0 — проницаемость вакуума) [1, 2]. Такой заряд создает локальное поле напряженности $E \sim \sigma_f/\epsilon_0$. Наряду с этим полем на жидкость действует поле E_0 , создаваемое электродами. Если электрическое поле внутри переходной зоны в основном определяется поверхностными зарядами, а ток в струе обусловлен конвекцией, то радиус переходной зоны равен $b = b_1 \sim (Q\epsilon_0/K)^{1/3}$. При этом электрический ток изменяется как $I \approx 2I_b \sim (\gamma KQ)^{1/2}$ [21]. Здесь Q — объемный расход жидкости, K — коэффициент электропроводности. Когда электрическое поле в переходной зоне становится порядка внешнего поля, $E \approx E_0$, возникает другой режим, в котором радиус переходной зоны и электрический ток задаются выражениями $b = b_2 \sim \left(\frac{Q}{KE_0}\right)^{2/7} (\gamma\epsilon_0)^{1/7}$ и $I \sim (\gamma\epsilon_0)^{2/7} (KE_0)^{3/7} Q^{4/7}$ соответственно [27]. При заданном поле E_0 и большом расходе радиус переходной зоны равен b_2 , а при

малых расходах — b_1 . Дальнейшее уменьшение расхода жидкости приводит к уменьшению конвективного тока, так что при очень маленьком расходе жидкости радиус переходной зоны определяется условием $I_b \approx I_s$ и равен $b = b_3 \sim (\mu/K)^{2/3} (\gamma\epsilon_0)^{1/3}$ [28, 29]. Здесь μ — подвижность поверхностных зарядов. Ток изменяется как $I \sim e\gamma\mu$, где e — единичный заряд [28].

В большинстве режимов электроспиннинга электрический ток в основном состоит из объемного тока I_b и конвективного тока I_c , тогда как поверхностный ток проводимости I_s относительно невелик. Динамика струи в данном случае определяется балансом тангенциальной электрической силы, с одной стороны, и капиллярной, вязкоупругой и инерционной силами, с другой. Вклад нормальной электрической силы становится несущественным. Это следует из того обстоятельства, что поверхностная плотность заряда струи понижается с уменьшением радиуса струи a как $\sigma_f \sim aI/Q$ [19]. Таким образом, нормальная электрическая сила, действующая на единицу площади свободной поверхности, $F_n \sim \sigma_f^2/\epsilon_0 \propto a^2$, также уменьшается. В то же время давление Лапласа γ/a внутри струи увеличивается и больше не может компенсироваться нормальным электрическим давлением: оно компенсируется за счет действия касательной электрической силы. Чтобы обеспечить плавное изменение баланса сил в переходной зоне, нормальная и тангенциальная составляющие электрической силы, отнесенные к единице площади поверхности, и давление Лапласа должны быть величинами одного порядка. Для устойчивого истечения струи вязкоупругие и инерционные силы не должны превышать капиллярные силы в переходной зоне.

Форма струи была исследована как теоретически [27, 29–34], так и с помощью различных экспериментальных методов [26, 35, 36]. Анализ уравнения баланса сил показал, что при доминировании тангенциальной электрической силы и капиллярной силы радиус струи уменьшается с расстоянием z как $a(z) \propto z^{-1}$. Аналогичное поведение получается из баланса тангенциальной электрической и вязкой сил [27]. При переходе от вязких сил к вязкоупругим, предсказано другое поведение, $a(z) \propto z^{-1/2}$ [35]. Наконец, баланс электрических и инерционных сил дает $a(z) \propto z^{-1/4}$ [30].

Важной проблемой является определение условий устойчивости струи при электроспиннинге. Данному вопросу посвящено большое число работ [37–44]. Основные теоретические результаты получены с использованием метода линейного анализа устойчивости. При этом струя моделируется длинным заряженным цилиндром.

Были рассмотрены случаи как аксиально-симметричных [41, 42], так и изгибных возмущений цилиндрической струи [43, 44].

В настоящей работе на основе численного анализа уравнения баланса электрической, капиллярной, вязкоупругой и инерционной сил и определяющего уравнения модели FENE-P (конечно растяжимой нелинейной упругости) [45], описывающей реологическое поведение раствора полимерных цепей, исследована динамика заряженной струи и ориентация макромолекул в струе. Используемый подход позволяет изучить роль конечной растяжимости в динамике струи при сильном растяжении цепей.

УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ СТРУИ

Рассмотрим аксиально-симметричную струю полимерного раствора, выпускаемую коническим мениском в направлении оси z (рис. 1). Предполагается, что электроды создают электрическое поле напряженности E_0 в направлении z . Поскольку радиус струи $a(z)$ медленно меняется с расстоянием, $\left|\frac{da}{dz}\right| \ll 1$, ее поведение можно описать в приближении тонкого тела [31–34]. В стационарном режиме скорость потока в струе и скорость растяжения струи представляются следующим образом:

$$v_z = \frac{Q}{\pi a^2(z)}, \quad \dot{\epsilon} = \frac{dv_z}{dz} \approx -\frac{2Q}{\pi a^3} \frac{da}{dz} \quad (1)$$

Здесь Q — объемный расход жидкости. Далее будем использовать следующие физические параметры: раствор полимера характеризуется плотностью ρ и поверхностным натяжением γ . Электропроводность ионов в растворе равна K .

Модель FENE-P широко применяется при исследовании динамики растяжения полуразбавленных растворов полимеров [46, 47]. Она также позволяет учитывать конечную растяжимость полимерных клубков. Будем полагать, что полимерные цепи имеют полную длину L и длину сегмента a_s , так что полное число сегментов в цепи равно $N = L/a_s \gg 1$. Зависимость силы растяжения цепи $\mathbf{f}$ от расстояния между ее концами $\mathbf{R}$ описывается нелинейным законом $\mathbf{f}(\mathbf{R}) = \frac{3k_B T}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0} \frac{\mathbf{R}}{1 - \mathbf{R}^2/L^2}$, где k_B — постоянная Больцмана, T — температура и $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0 = a_s^2 N = a_s^2 N$. Раствор характеризуется модулем упругости G и временем релаксации τ , а вязкость находится из скейлинговой формулы $\eta \approx G\tau$. В случае полуразбавленных растворов без зацеплений $\tau \propto N^2$ (время Рауза) и $G = nk_B T$, где n — концентрация цепей.

Реологическое уравнение FENE-P модели формулируется в терминах тензора $\mathbf{A} = \langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle$, где угловые скобки обозначают усреднение по конформациям всех цепей. Тензор напряжений определяется формулой

$$\boldsymbol{\Sigma} = G \frac{\mathbf{A}/R_0^2 - \mathbf{I}}{1 - \text{tr}\mathbf{A}/L^2}, \quad (2)$$

где тензор конформаций $\mathbf{A}$ удовлетворяет уравнению

$$\tau \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A} - (\nabla \mathbf{v})^T \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \nabla \mathbf{v} \right] + \frac{\mathbf{A} - R_0^2 \mathbf{I}}{1 - \text{tr}\mathbf{A}/L^2} = 0, \quad (3)$$

в котором $R_0^2 = \frac{1}{3} \langle \mathbf{R}^2 \rangle_0$, а $\mathbf{v}$ — поле скоростей, причем градиенты скорости равны

$$(\nabla \mathbf{v})_{ij} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i}, \quad (\nabla \mathbf{v})_{ij}^T = \frac{\partial v_i}{\partial x_j}, \quad i, j = 1, 2, 3$$

Продольное электрическое поле E_z , действующее на струю, включает в себя внешнее поле E_0 и поле зарядов конусообразного мениска E_c , $E_z = E_0 + E_c$. Вклад от мениска на масштабах больше радиуса переходной зоны b (как правило $b < 100$ мкм) можно представить в виде [19–21]

$$E_c(z) \approx \kappa \sqrt{\frac{\gamma}{\epsilon_0(b+z)}} \equiv \frac{E^*}{\sqrt{1+z/b}} \quad (4)$$

Здесь численный коэффициент κ зависит от угла при вершине конуса, а $z = 0$ соответствует точке перехода между конусом и струей: $E_c(0) = E^* = \kappa \sqrt{\frac{\gamma}{\epsilon_0 b}}$. Очевидно, что формула (4) перестает быть справедливой на масштабах, превышающих размер мениска. В этой области поле в основном определяется электродами. Формула для суммарного поля E_z дает правильное поведение вблизи переходной зоны и на бесконечности и будет использована для оценки поля вдоль всей струи.

Электрический ток, проходящий через струю, определяется выражением

$$I \approx I_c + I_b \approx 2\pi a \sigma_f v_z + \pi a^2 K E_z, \quad (5)$$

где σ_f — поверхностная плотность заряда, а токи $I_b = I_b(z)$ и $I_c = I_c(z)$ зависят от z . В точке перехода конуса в струю $I_b(0) = I_c(0) = I/2$. Радиус струи находится из уравнения баланса сил [28]

$$a^2 \frac{d}{dz} (\gamma C - F_n) + \frac{d}{dz} [a^2 (\rho v_z^2 + \Sigma_{rr} - \Sigma_{zz})] = 2a F_z \quad (6)$$

($C \equiv 1/a$ — общая кривизна поверхности ($a(0) = b$)). Как уже отмечалось во Введении, вклад нормаль-

ной компоненты электрической силы F_n в общий баланс сил в струе относительно мал, поэтому в дальнейшем мы его опускаем. Касательная компонента поля, действующая на единицу площади поверхности струи, определяется стандартным образом:

$$F_z = \sigma_f E_z \quad (7)$$

Будем предполагать, что величина тока известна, следовательно, поверхностную плотность заряда σ_f можно выразить через ток используя формулу (5). Исключая напряжения из уравнения (6) по формуле (2) и учитывая, что $\gamma \frac{dC}{dz} \approx -\frac{\gamma}{a^2} \frac{da}{dz}$, имеем

$$\begin{aligned} \frac{da}{dz} \left(\gamma + \frac{2\rho Q^2}{\pi^2 a^3} \right) + G \frac{d}{dz} \left[\frac{a^2 (A_{zz} - A_{rr}) / R_0^2}{1 - (A_{zz} + 2A_{rr}) / L^2} \right] = \\ = -\frac{E_z a^2}{Q} (I - \pi a^2 K E_z) \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь компоненты конформационного тензора удовлетворяют уравнению (3). Выражения (8) и (3) запишем в безразмерном виде с помощью подстановки

$$a = b^* \bar{a}, \quad z = \ell \bar{z}, \quad A = \bar{A} R_0^2, \quad (9)$$

где $b^* = \gamma / G$ и $\ell = \frac{Q\tau}{\pi b^{*2}} = \frac{Q\eta G}{\pi \gamma^2}$ – внутренние масштабы длины. После некоторых преобразований, получаем

$$\frac{d\bar{A}_{zz}}{d\bar{z}} + \frac{4\bar{A}_{zz} d\bar{a}}{\bar{a} d\bar{z}} + \frac{\bar{a}^2 (\bar{A}_{zz} - 1)}{1 - \delta (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr})} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{d\bar{A}_{rr}}{d\bar{z}} - \frac{2\bar{A}_{rr} d\bar{a}}{\bar{a} d\bar{z}} + \frac{\bar{a}^2 (\bar{A}_{rr} - 1)}{1 - \delta (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr})} = 0 \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{a}}{d\bar{z}} \left[1 + \frac{\omega}{\bar{a}^3} - \frac{2\bar{a} (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr})}{1 - \delta (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr})} - \right. \\ \left. - \frac{4\delta \bar{a} (\bar{A}_{zz} - \bar{A}_{rr})^2}{(1 - \delta (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr}))^2} \right] = \frac{\bar{a}^4 (\bar{A}_{zz} - \bar{A}_{rr}) (1 - 3\delta)}{(1 - \delta (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr}))^3} - \\ - \chi \bar{a}^2 \psi(\bar{z}) \left(1 - \frac{\bar{a}^2 b^{*2} \psi(\bar{z})}{2b^2 \psi(0)} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

В приведенных уравнениях обозначения следующие:

$$\begin{aligned} \delta = \frac{R_0^2}{L^2} = \frac{1}{3N}, \quad \chi = \frac{\eta I E_0}{\pi \gamma^2}, \\ \omega = \frac{2\rho Q^2}{\pi^2 \gamma b^{*3}} = \frac{2\rho Q^2 G^3}{\pi^2 \gamma^4}, \\ \psi(\bar{z}) = 1 + \frac{E^*}{E_0} \frac{1}{\sqrt{1 + \ell \bar{z} / b}} \end{aligned} \quad (13)$$

Численное решение системы уравнений (10)–(12) будет проведено для цепей с числом сегментов $N = 600$ и $N = 2000$ и с отношением $E^*/E_0 = 2$. Для цепей с $N = 600$ сегментами используем такие значения параметров: $\chi = 2$, $\omega = 0.0095$, $b/b^* = 1/\sqrt{20}$, $\ell/b = 0.2$. Для цепей с числом сегментов $N = 2000$ – $\chi = 3$, $\omega = 0.003$, $b/b^* = 1/\sqrt{40}$, $\ell/b = 0.1$. Указанные величины получены из реальных значений параметров электроспиннинга [1]. При выборе значений параметров мы также исходили из того, что решения уравнений (10)–(12) описывают бесконечно длинную прямолинейную струю.

Далее напряженность внешнего поля увеличивается в v раз, $E_0 \rightarrow v E_0$. При расчетах полагали $v = 2$. После увеличения поля радиус переходной зоны b и поле в переходной зоне E^* изменяются так: $b \rightarrow \beta b$, $E^* \rightarrow E^* / \sqrt{\beta}$. Коэффициент β находится из равенства объемного и конвективного тока

в точке перехода: $\pi \beta^2 b^2 K (v E_0 + E^* / \sqrt{\beta}) = \frac{2Q\sigma_f^*}{\beta b}$, где

$\sigma_f^* \approx \epsilon_0 E^* / \sqrt{\beta}$. Используя последнее равенство для $v = 1$ и произвольного v , можно получить уравнение на β :

$$v \beta^{7/2} - 1 + \frac{E^*}{E_0} (\beta^3 - 1) = 0 \quad (14)$$

Таким образом, значения параметров в формулах (10)–(12), которые зависят от внешнего поля, изменяются следующим образом: $\chi \rightarrow \chi v / \beta^{3/2}$, $E^*/E_0 \rightarrow (E^*/E_0) / (v \beta^{1/2})$, $\bar{a}(0) \rightarrow \bar{a}(0) \beta$, $\ell/b \rightarrow (\ell/b) / \beta$. В точке $z = 0$ конформация полимерных цепей предполагается гауссовой, $\bar{A}_{zz}(0) = \bar{A}_{rr}(0) = 1$, а радиус струи равен $\bar{a}(0) = b/b^*$. Для приведенных значений параметров сила инерции и вязкоупругая сила в переходной зоне сопоставимы с капиллярной силой. Дифференциальные уравнения (10)–(12) с начальными условиями решались с использованием метода Рунге–Кутты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношения (10)–(12) позволяют также найти ориентацию цепей в зависимости от координаты $\bar{z}$, характеризуемой параметром порядка $s = \sqrt{(A_{zz} - R_0^2)/L} = \sqrt{\delta (\bar{A}_{zz} - 1)}$, который меняется в пределах $0 \leq s \leq 1$. Для сильно вытянутых цепей $s \approx R_z/L$, где R_z – размер цепи вдоль оси струи [16–18].

Расчеты показывают возможность существования двух режимов поведения струи, переход между которыми происходит при изменении ве-

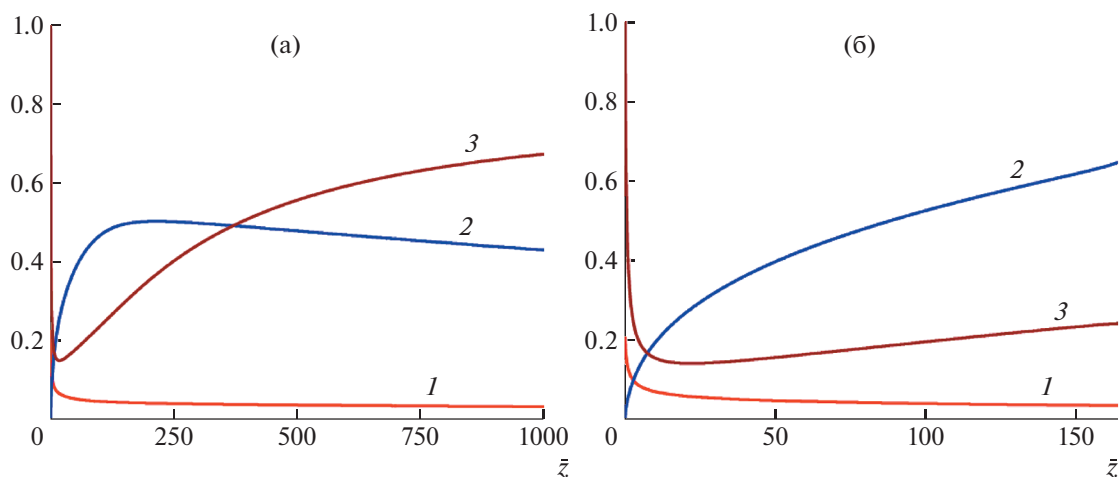


Рис. 2. Зависимость радиуса струи $\bar{a}$ (1), параметра порядка s (2) и компоненты $\bar{A}_{rr}$ (3) тензора конформаций от координаты $\bar{z}$ вдоль оси струи для $N = 600$. $\omega = 0.0095$. а – режим I, б – режим II.

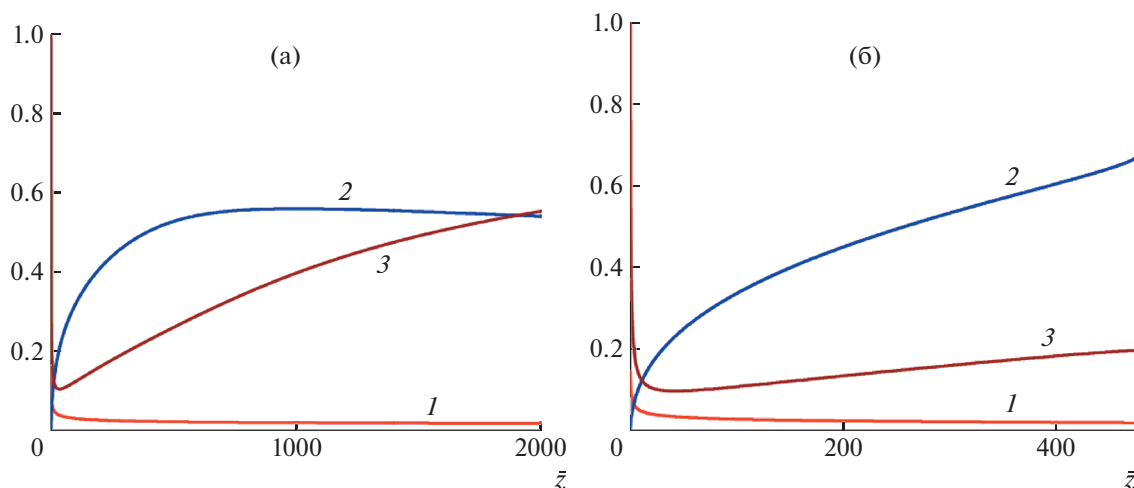


Рис. 3. Зависимость радиуса струи $\bar{a}$ (1), параметра порядка s (2) и компоненты $\bar{A}_{rr}$ (3) тензора конформаций от координаты $\bar{z}$ вдоль оси струи для $N = 2000$. $\omega = 0.003$. а – режим I, б – режим II.

личины внешнего электрического поля в ν раз ($\nu = 2$). В слабых полях струя остается прямолинейной и бесконечно длинной (режим I). Графики функций $\bar{a}(\bar{z})$, $s(\bar{z})$, $\bar{A}_{rr}(\bar{z})$ для $N = 600$ и $N = 2000$ показаны на рис. 2а и рис. 3а соответственно. Радиус струи монотонно уменьшается, а параметр порядка $s(\bar{z})$ сначала возрастает вдоль оси струи и после достижения максимального значения начинает убывать. Компонента $\bar{A}_{rr}(\bar{z})$ тензора конформаций также ведет себя немонотонно: сначала уменьшается, а затем растет к равновесному значению, соответствующему состоянию клубка. Такое поведение свидетельствует о протекании процессов релаксации цепей после их растяжения и продольного сжатия. Интересно

отметить, что релаксация поперечного размера макромолекул начинается раньше, чем продольного.

После увеличения напряженности поля в 2 раза поведение струи качественно изменяется: струя остается прямолинейной только на конечном отрезке (режим II). На конце отрезка ее поведение становится сингулярным, $\frac{d\bar{a}}{d\bar{z}} \rightarrow -\infty$. Поведение функций $\bar{a}(\bar{z})$, $s(\bar{z})$, $\bar{A}_{rr}(\bar{z})$ в данном случае показано на рис. 2б и рис. 3б. Параметр порядка монотонно увеличивается вдоль оси струи и достигает максимального значения на конце прямолинейного участка. Радиус струи уменьшается. Функция $\bar{A}_{rr}(\bar{z})$ сначала убывает, а затем растет.

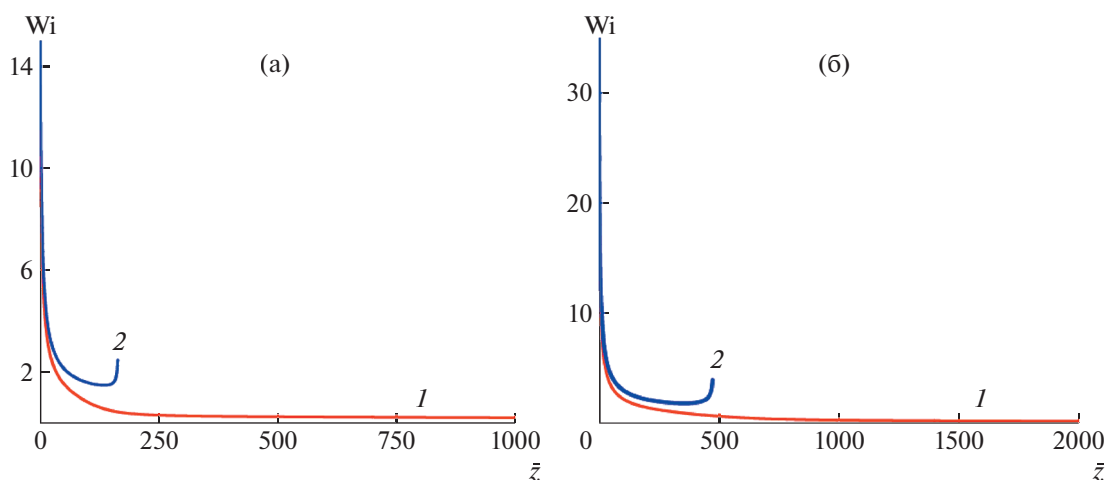


Рис. 4. Зависимость числа Вейссенберга Wi от координаты $\bar{z}$. а: $N = 600$, $\omega = 0.0095$; б: $N = 2000$, $\omega = 0.003$. Кривая 1 соответствует бесконечно длинной прямолинейной струе, кривая 2 – струе с ограниченным прямолинейным участком.

Появление сингулярности связано с конечной растяжимостью цепей и математически это происходит за счет обращения в ноль суммы в скобках в левой части уравнения (12). Движение струи после прохождения точки сингулярности должно быть неустойчивым: наиболее вероятный сценарий – изгибание струи. Очевидно, что приближение тонкого тела перестает здесь работать.

Для более детального анализа динамики струи была рассмотрена зависимость числа Вейссенберга $Wi = \dot{\epsilon}\tau = \frac{2}{\bar{a}^3} \left| \frac{d\bar{a}}{d\bar{z}} \right|$ от координаты $\bar{z}$ (рис. 4), величины $\bar{A}_{zz}^{1/4}$ от $1/\bar{a}$ (рис. 5), и скорости потока $\bar{v}_z(\bar{z}) = \frac{v_z \tau}{\ell} = \frac{1}{\bar{a}^2}$ от $\bar{z}^{1/2}$ (рис. 6). Расчеты показывают, что число Вейссенберга в переходной зоне велико, $Wi \gg 1$, что согласуется с экспериментом [3–5]. Затем оно начинает уменьшаться по мере удаления от переходной зоны (рис. 4а, б). Падение значений Wi всегда происходит в режиме I, когда электрическое поле слабое (рис. 4, кривые 1). Однако после увеличения напряженности внешнего поля в 2 раза (режим II) картина качественно другая и уменьшение числа Вейссенберга сменяется его быстрым ростом (рис. 4, кривые 2). Это связано с приближением к точке сингулярности. При этом число Вейссенберга всегда больше единицы, $Wi > 1$.

При больших числах Вейссенберга ($Wi > 1$) раствор должен деформироваться упруго. Для проверки этого факта рассмотрели зависимость величины $\bar{A}_{zz}^{1/4}$ от $1/\bar{a}$, которая при упругом деформировании (область высокоэластичности) должна быть линейной. Действительно, если внутри переходной зоны взять маленький участок

струи длины $\Delta\bar{z}_0$ и объема $\pi\bar{a}_0^2\Delta\bar{z}_0$, то в силу сохранения объема его длина после перемещения на

некоторое расстояние составляет $\Delta\bar{z} = \frac{\bar{a}_0^2}{\bar{a}^2} \Delta\bar{z}_0$, где $\bar{a}$ – текущий радиус. Таким образом, продольный размер полимерных цепей увеличивается в $\bar{a}_0^2/\bar{a}^2$ раз [24]. Поскольку $\bar{A}_{zz}$ пропорциональна квадрату продольного размера цепи, должна быть справедлива оценка $\bar{A}_{zz} \approx \bar{a}_0^4/\bar{a}^4$. На рис. 5 видно, что функция $\bar{A}_{zz}^{1/4}$ зависит от $1/\bar{a}$ практически линейно, как в режиме I до момента достижения цепями максимальной длины (кривые 1), так и в режиме II (кривые 2). Таким образом, параметр порядка изменяется по закону $s \approx \bar{a}_0^2 \sqrt{\delta}/\bar{a}^2$.

При упругой деформации раствора, когда цепи еще не слишком сильно растянуты, вязкоупругие силы меняются практически так же, как и силы инерции, но с противоположным знаком. Это следует из левой части уравнения (12), где второе и третье слагаемые в скобках показывают одинаковую зависимость от радиуса струи $\sim 1/\bar{a}^3$. Очевидно, что четвертое слагаемое, которое также обусловлено вязкоупругостью, должно быть относительно малым. Такое поведение влияет и на скорость потока в струе. Зависимость безразмерной скорости от расстояния показана на рис. 6. Видно, что в режиме II (кривые 2) скорость практически линейно зависит от координаты, а в режиме I (кривые 1) можно выделить две области, в которых скорость меняется практически линейно с координатой, однако наклон линий разный. Это связано с тем обстоятельством, что в близкой к переходной зоне области инерция частично компенсируется вязкоупругостью, тогда как в

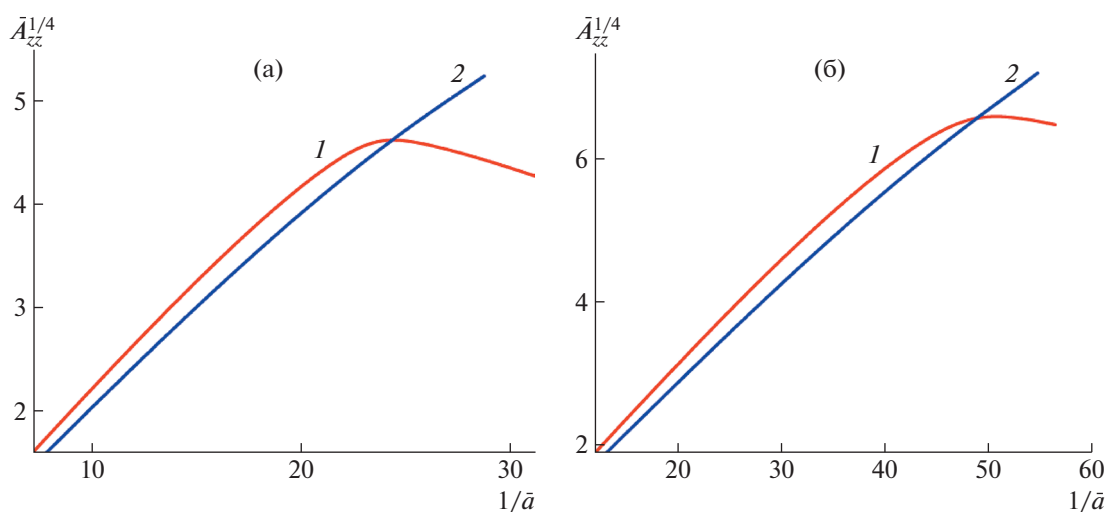


Рис. 5. Зависимость величины $\bar{A}_{zz}^{1/4}$ от $1/\bar{a}$. а: $N = 600$, $\omega = 0.0095$; б: $N = 2000$, $\omega = 0.003$. Кривая 1 соответствует бесконечно длинной прямолинейной струе, кривая 2 – струе с ограниченным прямолинейным участком.

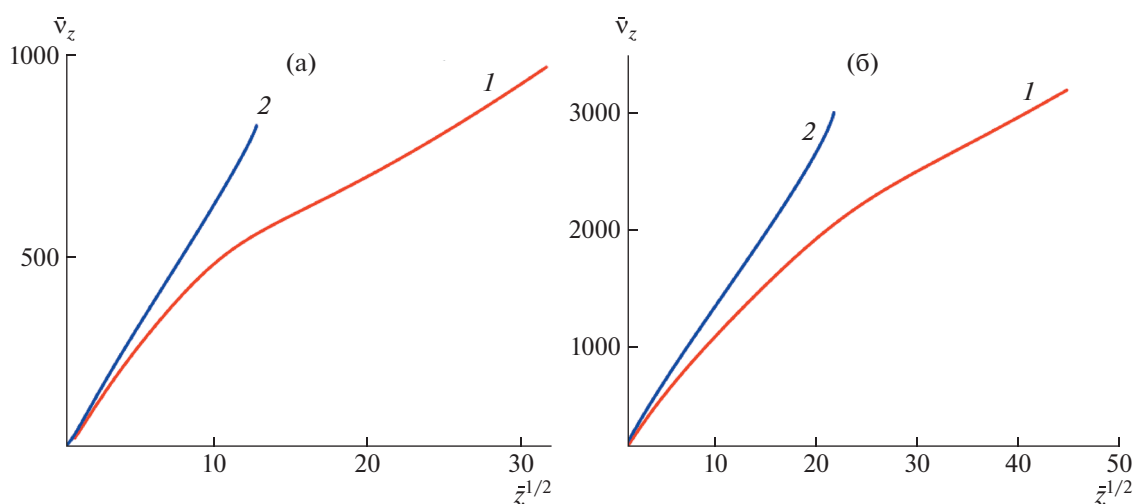


Рис. 6. Скорость струи в зависимости от $\sqrt{\bar{z}}$. а: $N = 600$, $\omega = 0.0095$; б: $N = 2000$, $\omega = 0.003$. Кривая 1 соответствует бесконечно длинной прямолинейной струе, кривая 2 – струе с ограниченным прямолинейным участком.

дальней зоне вклад вязкоупругих сил относительно мал. Таким образом, скорость и радиус струи изменяются примерно так: $\bar{v}_z(\bar{z}) \propto \bar{z}^{1/2}$ и $\bar{a}(\bar{z}) \propto \bar{z}^{-1/4}$, что согласуется с зависимостями скорости от осевой координаты, полученными экспериментально [35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование изменений конформаций полимерных цепей в струе методом численного анализа уравнения баланса сил и реологического уравнения модели конечно растяжимых цепей

(FENE-P) позволило установить связь между ориентацией цепей и динамикой струи, а также проанализировать роль нелинейной вязкоупругости, связанной с конечной длиной макромолекул, и ее корреляцию с капиллярными силами и силами инерции. Показано, что полимерные цепи в струе могут сильно вытягиваться вдоль оси растяжения. Обнаружен новый тип неустойчивости струи, который отличается от неустойчивости Рэлея, а также от осесимметричной и неосесимметричной неустойчивостей, возникающих из-за отталкивания между зарядами на поверхности струи [1, 2, 41–44]. При фиксированном объеме расхода жидкости такая неустойчивость по-

является при увеличении напряженности внешнего поля, когда число Вейссенберга $Wi > 1$ и раствор находится в области высокоэластичности. В данном режиме полимерные цепи монотонно растягиваются до некоторого максимального значения, после чего их дальнейшее растяжение становится невозможным, а струя больше не может оставаться прямолинейной. При этом число Вейссенберга изменяется немонотонно: сначала уменьшается, а затем начинает расти. Такое поведение согласуется с экспериментально полученной в работе [36] зависимостью скорости растяжения от аксиальной координаты. Ориентационный параметр порядка, определяемый как отношение продольного размера цепочки к ее контурной длине, монотонно увеличивается вдоль оси струи как $s \approx \bar{a}_0^2 \sqrt{\delta/\bar{a}^2} \propto (z/N)^{1/2}$ и достигает максимального значения на конце прямолинейного участка струи. Дальнейшее движение струи становится неустойчивым, и она начинает изгибаться: при этом происходит релаксация полимерных цепей.

В относительно слабых электрических полях роль инерции является определяющей, и струя всегда остается прямолинейной. В таком режиме ориентационный параметр порядка меняется вдоль струи немонотонно: сначала он повышается до некоторого максимального значения (число Вейссенберга уменьшается до $Wi \sim 1$), а затем понижается. Уменьшение параметра порядка обусловлено релаксацией полимерных цепей и характеризуется временем Пауза. Таким образом, динамика роста и релаксации параметра порядка замедляется с увеличением ММ полимера.

Переход от прямолинейной струи к струе, в которой возникает изгибная неустойчивость (whipping) с увеличением напряженности внешнего электрического поля, экспериментально исследовали, например, при электроспиннинге 2%-ных водных растворов ПЭО [48, 49] и концентрированных растворов полистирола в диметилформамиде [50]. На основе полученных результатов можно предположить, что причина изгибной неустойчивости прямолинейной струи в сильных полях может быть связана не только с отталкиванием между зарядами на ее поверхности [1, 43], но и с ее высокоэластичностью и ориентацией макромолекул вдоль оси струи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-19-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reneker D.H., Yarin A.L., Zussman E., Xu H.* // Adv. Appl. Mech. 2007. V. 41. P. 43.
2. *Lauricella M., Succi S., Zussman E., Pisignano D., Yarin A.L.* // Rev. Mod. Phys. 2020. V. 92. № 3. P. 035004.
3. *Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 8. P. 5298.
4. Energy Harvesting Properties of Electrospun Nanofibers / Ed. By J. Feng, T. Lin. Bristol: IOP Publ., 2020.
5. *Wang C., Hashimoto T.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 12. P. 4502.
6. *Wang Y., Wang C.* // Macromol. Mater. Eng. 2019. V. 304. № 9. P. 1900281.
7. *Wang C., Hashimoto T., Wang Y., Lai H.-Y., Kuo C.-H.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 18. P. 7876.
8. *Kakade M.V., Givens S., Gardner K., Lee K.H., Chase D.B., Rabolt J.F.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 10. P. 2777.
9. *Richard-Lacroix M., Pellerin C.* // Macromolecules. 2015. V. 48. № 13. P. 4511.
10. *Wang Z., Sun B., Lu X., Wang C., Su Z.* // Macromolecules. 2019. V. 52. № 24. P. 9639.
11. *Bazilevskii A.V., Voronkov S.I., Entov V.M., Rozhkov A.N.* // Sov. Phys. Dokl. 1981. V. 26. № 4. P. 333.
12. *Sattler R., Gier S., Eggers J., Wagner C.* // Phys. Fluids. 2012. V. 24. № 2. P. 023101.
13. *Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Tereshin A.K., Antonov S.V., Malkin A.Ya.* // J. Polym. Sci., Phys Ed. 2015. V. 53. № 8. P. 559.
14. *Malkin A.Ya., Semakov A.V., Skvortsov I.Yu., Zaton-skikh P., Kulichikhin V.G., Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 20. P. 8231.
15. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Subbotin A.V., Kotomin S.V., Malkin A.Ya.* // Polymers. 2018. V. 10. № 8. P. 856.
16. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // J. Polym. Sci., Phys Ed. 2016. V. 54. № 11. P. 1066.
17. *Semenov A.N., Subbotin A.V.* // J. Polym. Sci., Polym Phys. 2017. V. 55. № 7. P. 623.
18. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Polymer Science C. 2018. V. 60. № 1. P. 106.
19. *Fernández de la Mora J.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 2007. V. 39. P. 217.
20. *Fernández de la Mora J.* // J. Fluid Mech. 1992. V. 243. P. 561.
21. *Fernández de la Mora J., Loscertales I.G.* // J. Fluid Mech. 1994. V. 260. P. 155.
22. *Higuera F.J.* // J. Fluid Mech. 2003. V. 484. P. 303.
23. *Gañán-Calvo A.M.* // J. Fluid Mech. 2004. V. 507. P. 203.
24. *Han T., Yarin A.L., Reneker D.H.* // Polymer. 2008. V. 49. № 6. P. 1651.
25. *Yu J.H., Fridrikh S.V., Rutledge G.C.* // Polymer. 2006. V. 47. № 13. P. 4789.
26. *Wang Y., Hashimoto T., Li C.-C., Li Y.-C., Wang C.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2018. V. 56. № 4. P. 319.
27. *Reznik S.N., Zussman E.* // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. № 2. P. 026313.
28. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Proc. Roy Soc. London. A. 2015. V. 471. № 2182. P. 20150290.
29. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // JETP Lett. 2015. V. 102. № 12. P. 815.

30. Kirichenko N., Petryanov-Sokolov I.V., Suprun N.N., Shutov A.A. // Sov. Phys. Dokl. 1986. V. 31. № 6. P. 611.
31. Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner M.P. // Phys. Fluids. 2001. V. 13. № 8. P. 2221.
32. Feng J.J. // Phys. Fluids. 2002. V. 14. № 11. P. 3912.
33. Carroll C.P., Joo Y.L. // Phys. Fluids. 2006. V. 18. № 5. P. 053102.
34. Subbotin A., Kulichikhin V.G. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 2. P. 211.
35. Helgeson M.E., Grammatikos K.N., Deitzel J.M., Wagner N.J. // Polymer. 2008. V. 49. № 12. P. 2924.
36. Greenfeld I., Fezzaa K., Rafailovich M.H., Zussman E. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 8. P. 3616.
37. Reneker D.H., Yarin A.L. // Polymer. 2008. V. 49. № 10. P. 2387.
38. Zhakin A.I. // Phys. Usp. 2013. V. 56. № 2. P. 141.
39. Wang C., Cheng Y.-W., Hsu C.-H., Chien H.-C., Tsou S.-Y.J. // Polym. Res. 2011. V. 18. № 1. P. 111.
40. Shenoy S.L., Bates W.D., Frisch H.L., Wnek G.E. // Polymer. 2005. V. 46. № 10. P. 3372.
41. Carroll C.P., Joo Y.L. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2008. V. 153. № 2–3. P. 130.
42. Deshwar D., Chokshi P. // Polymer. 2017. V. 131. P. 34.
43. Reneker D.H., Yarin A.L., Fong H., Koombhongse S. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 9. P. 4531.
44. Shariatpanahi S.P., Bonn D., Ejtehad M.R., Zad A.I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2016. V. 54. № 11. P. 1036.
45. Larson R.G., Desai P.S. // Annu. Rev. Fluid Mech. 2015. V. 47. P. 47.
46. Bazilevskii A.V., Rozhkov A.N. // Dynamics of Capillary Breakup of Elastic Jets, Fluid Dynamics. 2014. V. 49. № 6. P. 827.
47. Szabo P., McKinley G.H., Clasen C. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2012. V. 169–170. № 2. P. 26.
48. Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., Rutledge G.C. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. № 8. P. 1149.
49. Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., Rutledge G.C. // Polymer. 2001. V. 42. № 25. P. 9955.
50. Xin Y., Reneker D.H. // Polymer. 2012. V. 53. № 19. P. 4254.

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ РАСТЯНУТОЙ ПОЛУГИБКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ С ФИКСИРОВАННЫМИ КОНЦАМИ

© 2021 г. И. П. Бородин^{а,*}, Н. К. Балабаев^б

^а Костромской государственный университет
156005 Кострома, ул. Дзержинского, 17, Россия

^б Институт математических проблем биологии Российской академии наук –
филиал Института прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук
142290 Московская область, Пущино, ул. проф. Виткевича, 1, Россия

*e-mail: bip2004@mail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 22.09.2020 г.

Принята к публикации 27.10.2020 г.

Методом молекулярной динамики и аналитически исследованы закономерности затухания временных корреляционных функций флуктуаций тензора микроскопических напряжений, характеризующих вязкоупругие свойства, для статически растянутых цепей из упругих звеньев с жесткостью на изгиб. Рассмотрены цепи с персистентной длиной меньше контурной и степенью растяжения почти до разрыва. В области больших растяжений, где возникают искажения локальной структуры цепи, затухание корреляционных функций описывается модифицированной моделью Рауза, состоящей из субцепей с анизотропными жесткостями, зависящими от равновесного растяжения цепи. Это позволяет определить времена релаксации и модули сильно растянутых цепей, что необходимо при изучении прочности полимерных сеток. Сформулировано аналитическое соотношение для корреляционных функций, учитывающее вклад поперечных изгибных флуктуаций, согласующееся при малых растяжениях с результатами компьютерного моделирования. Изменение корреляционных функций с растяжением длинных полугибких цепей качественно сходно с таковым для гибких цепей, но существенно отличается количественно.

DOI: 10.31857/S2308112021020024

ВВЕДЕНИЕ

Исследование вязкоупругих свойств растянутых полимерных цепей важно с точки зрения характеристики прочности полимерных материалов. Так, показано [1–3], что скорость распространения микротрещин в полимерных сетках определяется временами релаксации и модулями сильно растянутых цепей и фрагментов сетки, близких к вершине трещины.

В связи с изучением вязкоупругости сильно растянутых цепей предложены различные подходы, учитывающие конечную растяжимость цепей. Например, рассматривалась модель цепи из блоков, находящейся под действием растягивающей силы [4–6]. Проведено компьютерное моделирование и разработана теоретическая модель для описания динамики свободносочлененной цепи из жестких звеньев во внешнем дипольном поле, т.е. цепи, растянутой за концы [7]. В работе [8] динамика растянутой цепи анализировалась с учетом массы сегментов, упругая энергия которых задавалась потенциалом FENE, учитывающим конечную растяжимость. Показано, что в

области предельных растяжений учет массы сегментов цепи может дать существенный вклад в вязкоупругие свойства полимеров.

В работах [9, 10] представлена модифицированная модель Рауза, в которой флуктуации субцепей, образующих растянутую цепь, являются гауссовыми, а коэффициенты упругости субцепей различны в направлениях вдоль оси растяжения цепи и перпендикулярно к ней и зависят от степени равновесного растяжения цепи. С использованием этой модели были вычислены частотные зависимости модулей сдвига растянутых полимерных цепей и сеток [11], которые находятся в качественном согласии с экспериментальными данными [12].

В настоящей работе рассматриваются цепи, обладающие жесткостью на изгиб. Такие полугибкие цепи, их растровые и сетки обладают равновесными и неравновесными механическими свойствами, существенно отличающимися от свойств гибких цепей и их ансамблей (см., например, работы [13, 14]). Интерес к полугибким по-

лимерам обусловлен, в частности, их важной ролью в биологии.

В релаксационном спектре нерастянутой цепи с жесткостью на изгиб появляются времена релаксации, дисперсионная зависимость которых в отличие от раузовских времен имеет вид $\tau_k \sim k^{-4}$ [15]. Такая зависимость характерна для малых изгибных колебаний упругого стержня около вытянутой конфигурации и приводит для нерастянутых цепей к релаксационному модулю сдвига $G(t) \sim t^{-3/4}$ [13, 16, 17]. Модуль изгиба полугибкой цепи обратно пропорционален температуре, и равновесная зависимость сила–растяжения для нее существенно отличается от таковой для свободносочлененной цепи [13, 18].

В неравновесных процессах существенную роль играют временные корреляционные функции (**ВКФ**), через которые выражаются коэффициенты переноса и другие величины, характеризующие свойства неравновесных систем [19]. Основной вклад в вязкоупругость связан с ВКФ флуктуаций микроскопического тензора напряжений, определяющих вязкость системы, релаксационные модули, модуль потерь и неравновесную часть модуля накопления.

К примеру, модуль потерь статически одноосно растянутой полимерной сетки, на которую наложена малоамплитудная деформация, осциллирующая с частотой ω , определяется соотношением [20]

$$E''(\omega, \lambda) = \omega \int_0^{\infty} dt E(t, \lambda) \cos \omega t$$

Здесь λ – кратность статического растяжения сетки, $E(t, \lambda)$ – релаксационный модуль сетки

$$E = \frac{N_c}{k_B T V} \left[K_{zzzz} + \frac{1}{2} K_{xxxx} + \frac{1}{2} K_{xxyy} - 2K_{zzxx} \right],$$

Z – ось растяжения, N_c – число цепей в сетке, $K_{\alpha\beta\mu\nu}$ – ВКФ, определяемые как

$$K_{\alpha\beta\mu\nu}(t, \lambda) = \langle J_{\alpha\beta}(t) J_{\mu\nu}(0) \rangle_{\lambda} - \langle J_{\alpha\beta}(t) \rangle_{\lambda} \langle J_{\mu\nu}(0) \rangle_{\lambda}, \quad (1)$$

где $\alpha, \beta, \mu, \nu = \{x, y, z\}$, угловые скобки означают усреднение по статистическому распределению, равновесному при данном λ , $J_{\alpha\beta}$ – компоненты микроскопического тензора напряжений.

В работе [20] зависимость модуля потерь статически растянутой сетки гибких цепей от λ изучалась вплоть до растяжений, близких к разрыву, в области частот, где $E'' \sim \omega^{1/2}$ (гауссова область [21]). При умеренных и больших λ величина E'' растет, что объясняется конечной растяжимостью цепей. При еще больших растяжениях деформация цепей определяется повышением их внутренней энергии в связи с удлинением ориентированных сегментов. Вследствие этого проис-

ходит падение E'' с увеличением λ , что ведет к появлению максимума на кривых $E'' - \lambda$, положение и высота которого определяются структурой сетки.

Поведение модуля потерь сетки при растяжении обусловлено закономерностями затухания ВКФ флуктуаций микроскопического тензора напряжений отдельных статически растянутых гибких цепей, изучавшихся в работах [22, 23] методом молекулярной динамики и аналитически. При моделировании в них была принята простая модель цепи из свободносочлененных упругих звеньев, способных растягиваться и сжиматься по гармоническому закону относительно некоторой средней длины [24]. Такие звенья иногда называют “френкелевскими пружинами” [25]. Эта модель позволяет описывать возникающие при растяжениях, близких к разрывным, искажения локальной структуры, определяемой длиной связей, валентными и двухгранными углами, потенциалами внутреннего вращения и т.п. Оказалось, что результаты моделирования затухания ВКФ флуктуаций микроскопического тензора напряжений гибкой цепи хорошо описываются модифицированной моделью Рауза вплоть до предельных растяжений, близких к разрывному.

Здесь мы рассмотрим закономерности затухания ВКФ флуктуаций микроскопического тензора напряжений статически растянутой цепи из упругих звеньев с жесткостью на изгиб. При вычислении ВКФ отдельной цепи усреднение в выражении (1) будет производиться по распределению, равновесному при данном относительном растяжении цепи $u = \langle h_z \rangle_{eq} / N l_0$, где h_z – проекция вектора между концами цепи на ось ее растяжения, N – число звеньев в цепи, l_0 – равновесная длина недеформированного звена. В отличие от модели цепи из жестких звеньев в модели из упругих звеньев относительное растяжение цепи u может превышать единицу.

Затухание ВКФ флуктуаций тензора микроскопических напряжений статически растянутой цепи с жесткостью на изгиб исследовано методом молекулярной столкновительной динамики [26]. Помимо этого рассмотрены теоретические модели для описания затухания ВКФ при малых и больших растяжениях полугибкой цепи, которые сопоставляются с результатами моделирования.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Рассмотрим модель дискретной персистентной цепи из N растяжимых звеньев, эффективная потенциальная энергия которой может быть представлена в следующей форме [27]:

$$W = \frac{A}{2 l_0} \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{t}_{i+1} - \mathbf{t}_i)^2 + \frac{K l_0^2}{2} \sum_{i=1}^N \epsilon_i^2 + W_d$$

Здесь первое слагаемое — энергия изгиба: $\mathbf{t}_i$ — единичный вектор вдоль направления i -го звена, A — жесткость на изгиб; второе слагаемое — сумма энергий деформаций звеньев: $\epsilon_i = \frac{l_i - l_0}{l_0}$, l_i — флуктуирующая длина i -го звена, K — коэффициент продольной жесткости звеньев; вид третьего слагаемого (W_d) зависит от того, рассматривается ли цепь с фиксированными концами или цепь, к концам которой приложена постоянная сила. При моделировании цепи с фиксированными концами концевые частицы (1 и $N + 1$) связаны гармоническими пружинами нулевой длины с неподвижными точками $\mathbf{r}_1^0$ и $\mathbf{r}_{N+1}^0$, расположенными на оси Z на расстоянии d . В этом случае [22]

$$W_d = \frac{1}{2} K_d [(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0)^2 + (\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_{N+1}^0)^2]$$

Таким образом, расстояние между неподвижными точками $d = |\mathbf{r}_1^0 - \mathbf{r}_{N+1}^0|$ характеризует растяжение цепи.

Введем безразмерные переменные в выражение для энергии цепи W . Так как персистентная длина цепи $l_p = A/k_B T$ [28], то $A/l_0 = k_B T p$, где k_B — постоянная Больцмана, отношение $p = l_p/l_0$ — локальная мера жесткости на изгиб, не зависящая от длины цепи. Безразмерный коэффициент продольной жесткости звеньев будет $K_e = Kl_0^2/k_B T$. Выражение для энергии цепи W принимает вид

$$W = \frac{1}{2} k_B T \left(p \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{t}_{i+1} - \mathbf{t}_i)^2 + K_e \sum_{i=1}^N \epsilon_i^2 \right) + W_d \quad (2)$$

Движение частиц описывается уравнениями Ньютона, которые включают взаимодействие частиц с виртуальной средой (столкновительным термостатом) [26]:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial W}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_k \mathbf{f}_{i,k} \cdot \delta(t - t_{i,k}),$$

где $i = 1, 2, \dots, N + 1$; $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i -й частицы цепи; $\delta(t)$ — дельта функция Дирака; $\mathbf{f}_{i,k}$ — стохастический импульс силы, действующей на i -ю частицу цепи со стороны виртуальной частицы термостата в случайный момент времени $t_{i,k}$ (k — очередной номер столкновения i -й частицы цепи с виртуальной частицей термостата).

Термостат, в котором находится цепь, представляется равновесным идеальным газом, виртуальные частицы которого имеют массу m_0 , а их скорости подчиняются распределению Максвелла при заданной температуре T . Точечные столкновения частиц цепи с виртуальными частицами термостата генерируются с помощью случайного пуассоновского процесса со средней частотой столкновений ν .

Коэффициент трения частицы цепи в столкновительной среде определяется из рассмотрения парных столкновений с частицами термостата и дается соотношением [26]

$$\zeta = \frac{2\nu m_0}{(m + m_0)} \quad (3)$$

Параметры термостата m_0 , ν связаны с вязкостью среды, причем ВКФ, получаемые при моделировании, не должны зависеть от этих параметров после перенормировки единицы времени [22]. В качестве основных единиц при моделировании были взяты единицы длины $[L]$, массы $[M]$ и энергии $[E]$. Для единицы времени справедливо соотношение $t_0 \equiv [t] = [L]([M]/[E])^{0.5}$. Моделирование проводили при следующих значениях параметров: длина звена $l_0 = 1$, массы виртуальной частицы термостата и частиц цепи $m_0 = m = 1$, температура $T = 1/k_B$, частота столкновений $\nu = 10$. Согласно выражению (3), для коэффициента трения получаем значение $\zeta = 10$.

Константа K , определяющая жесткость связи, может принимать значения от 100 до 1000 [29]. В данной работе полагали, что $K = 100$. Отметим, что изменение упругой постоянной K_d не влияет сколько-нибудь заметно на результаты моделирования, что продемонстрировано в работе [22], где K_d изменялась в 5 раз. В указанной работе считали, что $K_d = K$. В принятой системе единиц $K_e = K = K_d$.

Рассматривались цепи с персистентной длиной, меньшей их контурной длины: $l_p < Nl_0 = L$. Например, для типичных параметров молекулы ДНК $l_p \sim 50$ нм, $L \lesssim 1$ м [13]. Параметр p принимал значения 0; 5; 10; 20 для цепей с числом звеньев $N = 25, 50, 100$.

Программное обеспечение осуществляло параллельные вычисления траекторий ансамбля независимых полимерных цепей (10^2 – 10^3 цепей) с независимыми начальными условиями (координатами и скоростями частиц) на временном интервале 10^7 шагов. Полученные результаты включали усреднение как по траектории каждой из цепей, так и по всему ансамблю цепей.

При вычислении ВКФ микроскопического тензора напряжений рассматривали времена, на которых в пространстве импульсов устанавливается равновесие. Это означает, что мы пренебрегли кинетической частью микроскопического тензора напряжений. Соответственно выражение для него имеет вид [30]

$$J_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N+1} r_{i\alpha} F_{i\beta}, \quad (4)$$

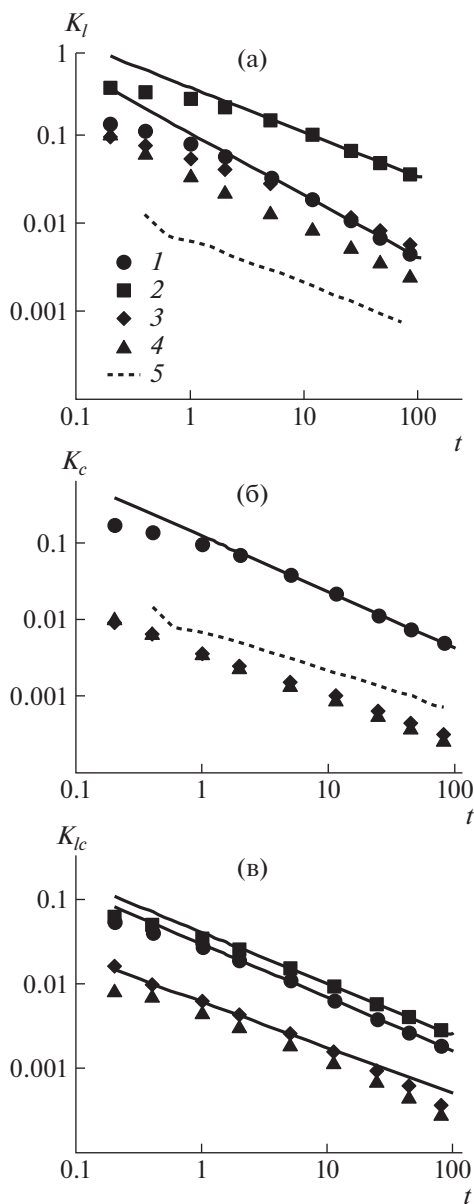


Рис. 1. Затухание временных корреляционных функций K_l (а), K_c (б) и K_{lc} (в) флуктуаций тензора микроскопических напряжений растянутой цепи при степени растяжения $u = 0.1$ (1, 5), 0.8 (2), 1.1 (3, 4) и $N = 100$ (компьютерное моделирование). $p = 10$ (1–3) и 0 (4, 5). Сплошные линии – степенная аппроксимация.

где $r_{i\alpha}$ – проекция радиус-вектора i -й частицы цепи на ось α декартовой системы координат, $F_{i\beta}$ – проекция на ось β силы, действующей на i -ю частицу.

Результаты представлены на рисунках в виде нормированных ВКФ

$$K_l = \frac{1}{N^2} K_{zzzz}, \quad K_c = \frac{1}{N^2} K_{xxxx} = \frac{1}{N^2} K_{yyyy},$$

$$K_{lc} = \frac{1}{N^2} K_{zzxx} = \frac{1}{N^2} K_{zyzy},$$

$$K_4 = \frac{1}{N^2} K_{xyxy} \quad \text{и} \quad K_5 = \frac{1}{N^2} K_{zzxx} = \frac{1}{N^2} K_{zyzy}.$$

На рис. 1 показано в логарифмических координатах затухание продольной K_l , поперечной K_c и перекрестной ВКФ K_{lc} при различных значениях относительного растяжения цепи $u = d/Nl_0$, $p = 0, 10$ и $N = 100$. Можно отметить, что при малых растяжениях ВКФ для свободносочлененной цепи ($p = 0$) из упругих звеньев примерно на порядок меньше, чем ВКФ при $p = 10$. В области $u \geq 1$ ВКФ при разных p становятся одного порядка, стремясь к совпадению с увеличением u . При растяжении цепи углы между соседними звеньями уменьшаются, и при больших растяжениях вклад изгибной энергии в выражении (2) становится малым. Отметим также, что продольная K_l и перекрестная K_{lc} ВКФ вначале увеличиваются с растяжением, а затем по достижении максимума при больших растяжениях уменьшаются. Поперечная ВКФ K_c монотонно убывает.

Представление о характере зависимости ВКФ от растяжения дают изохроны, т.е. зависимости ВКФ от u в определенный момент времени. На рис. 2 они представлены для цепей длиной 25 и 100 при значениях параметра $p = 0, 10, 20$ в момент $t = 40$. Кривые на рис. 2а соответствуют персистентной длине $l_p = 0.1L, 0.4L, 0.8L$, а на рис. 2в – $l_p = 0, 0.1L, 0.2L$. Для изохрон ВКФ K_l и K_{lc} характерно наличие максимума, который увеличивается с уменьшением гибкости цепи. Для K_l он находится вблизи $u = 1$ (примерно около $u = 0.9$) независимо от значения p . Для K_{lc} при $p \neq 0$ максимум смещен к более низким растяжениям ($u \approx 0.7$) по сравнению с максимумом при $p = 0$, положение которого такое же, как и для K_l . Положение максимумов не зависит от выбранного момента времени.

Кривые на рис. 2б и 2г соответствуют персистентной длине $l_p = 0, 0.1L, 0.4L$. При условии, что $l_p \ll L$ ВКФ K_c и K_4 монотонно убывают с растяжением. С уменьшением гибкости цепи при $l_p \lesssim L$ появляется максимум, смещенный к более низким растяжениям (находящийся между $u = 0.3$ и 0.4). В области $u \geq 1$ все ВКФ стремятся к ВКФ с $p = 0$.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПРИ БОЛЬШИХ РАСТЯЖЕНИЯХ

Результаты моделирования показывают, что в области $u \geq 1$ закономерности затухания ВКФ цепей из упругих звеньев с жесткостью на изгиб становятся близкими к закономерностям затуха-

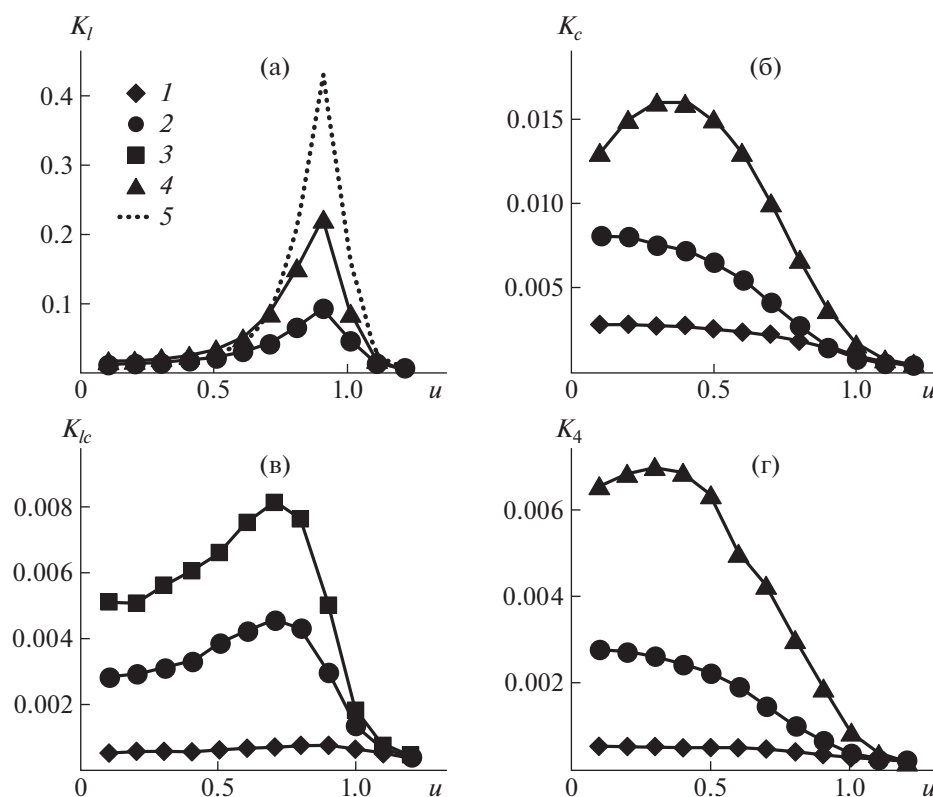


Рис. 2. Зависимости ВКФ K_I (а), K_C (б), K_{IC} (в) и K_4 (г) от степени растяжения цепи u в момент времени $t = 40$ (изохроны) по результатам компьютерного моделирования при $p/N = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4) и 0.8 (5).

ния цепи из свободносочлененных упругих звеньев.

Согласно работам [22, 23], затухание ВКФ флуктуаций тензора микроскопических напряжений растянутых свободносочлененных цепей из упругих звеньев хорошо описывается моделью связанных броуновских осцилляторов (моделью субцепей). В растянутой цепи бусины флуктуируют около своих равновесных положений, и через эти флуктуации выражаются флуктуации компонентов тензора микроскопических напряжений. Коэффициенты упругости пружин, соединяющих бусины, зависят от расстояний между равновесными положениями бусин. Если цепь ориентирована вдоль оси растяжения, то из цилиндрической симметрии растяжения следует существование двух коэффициентов упругости: продольного, соответствующего флуктуациям вдоль оси растяжения, и поперечного, отвечающего флуктуациям, перпендикулярным к данной оси. Флуктуации полагаются малыми, так что их распределение является гауссовым.

Зависимость коэффициентов от растяжения цепи вычисляется из равновесной зависимости u от $f_0 = F_0 l_0 / k_B T$.

Для ВКФ цепей с закрепленными концами такая модель дает [23]

$$K_{zzzz} = 2 \sum_{k=1}^N [(C_\lambda / C_l)^2 \exp(-2t/\tau_{kl}) + 2(C_a / C_c)^2 \exp(-2t/\tau_{kc})] \quad (5)$$

$$K_{z\alpha z\alpha} = \frac{C_l}{C_c} \sum_{k=1}^N \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau_{kl}} + \frac{1}{\tau_{kc}}\right)t\right], \quad (6)$$

$$K_{z\alpha z\alpha} = K_{\alpha z \alpha z}, \quad \alpha = x, y$$

$$K_{xxxx} = K_{yyyy} = 2 \sum_{k=1}^N \exp(-2t/\tau_{kc}), \quad (7)$$

$$K_{xuyx} = K_{yuyx} = K_{xxxx}/2$$

$$K_{\alpha\alpha\beta\beta} = K_{\beta\beta\alpha\alpha} = \frac{C_a}{C_c} K_{xxxx}, \quad \alpha = x, y, \quad \beta = z. \quad (8)$$

Остальные ВКФ равны нулю. В формулах (5)–(8) C_l , C_c — продольный и поперечный коэффициенты упругости субцепей, $\tau_{kl} = \tau_k C_G / C_l$, $\tau_{kc} = \tau_k C_G / C_c$. Коэффициенты C_l , C_c , C_λ , C_a определяются выражениями

$$\begin{aligned}
C_c &= \frac{C_G f_0}{3 u}, & C_l &= \frac{C_G d f_0}{3 du}, \\
C_\lambda &= C_l \left(1 - \frac{u d^2 u / d f_0^2}{2 (du / d f_0)^2} \right), \\
C_a &= \frac{1}{2} C_c \left(\frac{u d f_0}{f_0 du} - 1 \right), & C_G &= \frac{3 k_B T}{z l_0^2}
\end{aligned} \quad (9)$$

Здесь τ_k — раузовское время релаксации k -й моды нерастянутой цепи, z — число звеньев в субцепи, C_G — коэффициент упругости гауссовой субцепи.

В модифицированной модели Рауза, из которой следуют соотношения (5)–(8), сохраняется интерпретация бусин как элементов, огрубленно характеризующих положения субцепей, состоящих из многих атомов. Иначе говоря, приведенные соотношения описывают полулокальные движения цепи, для которых $1 \ll k \ll N$, поэтому суммирование в них должно быть до $n = N/z$ [10]. Однако на сравнительно больших временах, на которых наблюдается степенной спад с показателем $n \geq 1/2$, вклад членов с $k > n$ мал, и чтобы не увеличивать число параметров, положим, что число субцепей равно числу сегментов, т.е. $z = 1$.

Заметим, что в работе [25], в которой методом Монте-Карло моделировалась релаксация сдвиговых напряжений френкелевских цепей в области линейной вязкоупругости, было показано, что затухания релаксационных модулей на медленной стадии совпадают с таковыми из модели Рауза. Отсюда сделан вывод, что размеры сегмента френкелевской цепи и субцепи Рауза одинаковы.

Учитывая выражение для раузовского времени релаксации, можно написать $\frac{2}{\tau_k} = \frac{24 k_B T}{\zeta l_0^2} \sin^2 \frac{k\pi}{2(N+1)}$, где при компьютерном моделировании было принято, что $k_B T = 1$, $l_0 = 1$ и коэффициент трения, согласно соотношению (3), $\zeta = 10$. При сравнении формул (5)–(8) с результатами компьютерного моделирования для вычисления коэффициентов (9) использовалась равновесная зависимость u от f_0 для персистентной цепи из упругих звеньев (см. Приложение), поскольку в области $u \geq 1$ результаты для обеих моделей сближаются с увеличением u .

Сравнение, проведенное для цепей с $N = 25, 50, 100$ при $p = 5, 10, 20$, для каждого N демонстрирует хорошее согласие результатов компьютерного моделирования с теорией. Для примера на рис. 3 приведены зависимости ВКФ от времени, согласно соотношениям (5)–(9), при $u = 1.1$ для цепи с $N = 100$ и $p = 0.10$. Сплошные линии построены по формулам (5)–(9) на основе зависимости u от f_0 для персистентной цепи, штриховые линии — на основе зависимости u от f_0 для

свободносочлененной цепи из упругих звеньев. Там, где отсутствуют штриховые линии, различие между двумя моделями пренебрежимо мало.

Таким образом, для сильно растянутых цепей наблюдается хорошее согласие ВКФ, полученных с помощью модифицированной модели Рауза с $z = 1$, и результатами компьютерного моделирования на основе френкелевской модели цепи.

При изображении теоретических зависимостей использовали безразмерное время $t = 2t' / \tau_{N+1}$, где

$\tau_{N+1} = \frac{\zeta l_0^2}{12 k_B T}$ — минимальное время релаксации модели Рауза. Другими словами, при вычислениях в безразмерном времени $t = t' / t_0$ характерная единица времени t_0 равна $\tau_{N+1}/2$.

Таким образом, описание вязкоупругих свойств сильно растянутых персистентных цепей при изучении прочности полимерных сеток можно вести на основе модели бусин, связанных нелинейными пружинами, согласно соотношениям (5)–(9). Деформационная зависимость пружин определяется равновесной зависимостью u от f_0 для свободносочлененной цепи из упругих звеньев.

ВКЛАД ИЗГИБНЫХ КОЛЕБАНИЙ В ВКФ ФЛУКТУАЦИЙ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ТЕНЗОРА НАПРЯЖЕНИЙ ЦЕПИ

Согласно изложенному выше, для сильно растянутых цепей при $u \leq 1$ изгибная энергия не оказывает заметного влияния на затухание ВКФ. Из результатов компьютерного моделирования для цепей с $l_p < L$ в области $u < 1$ следует, что затухание ВКФ может быть аппроксимировано степенной функцией $K \sim t^{-\alpha}$, исключая интервал малых времен (рис. 1).

Как показано в работе [21], на частотной зависимости модуля имеется две области степенного поведения. Область с показателем $3/4$, связанная с жесткостью на изгиб, и гауссова область с показателем $1/2$. При изменении степени растяжения вклад этих двух режимов может изменяться, приводя к изменению параметра α между значениями $1/2$ и $3/4$. Зависимость показателя α от u в данном компьютерном моделировании показана на рис. 4. При малых растяжениях α близко к 0.75 для K_l при условии $1 \ll p \ll N$ ($l_0 \ll l_p \ll L$). Для K_c значение α , близкое к 0.75 при том же условии, имеет место примерно до $u = 0.6$, а для K_{lc} и K_4 значения α_{lc} , α_4 ниже 0.65 , но больше значений при $p = 0$. При заданной персистентной длине показатель α растет с уменьшением длины цепи (с увеличением параметра $p/N = l_p/L$).

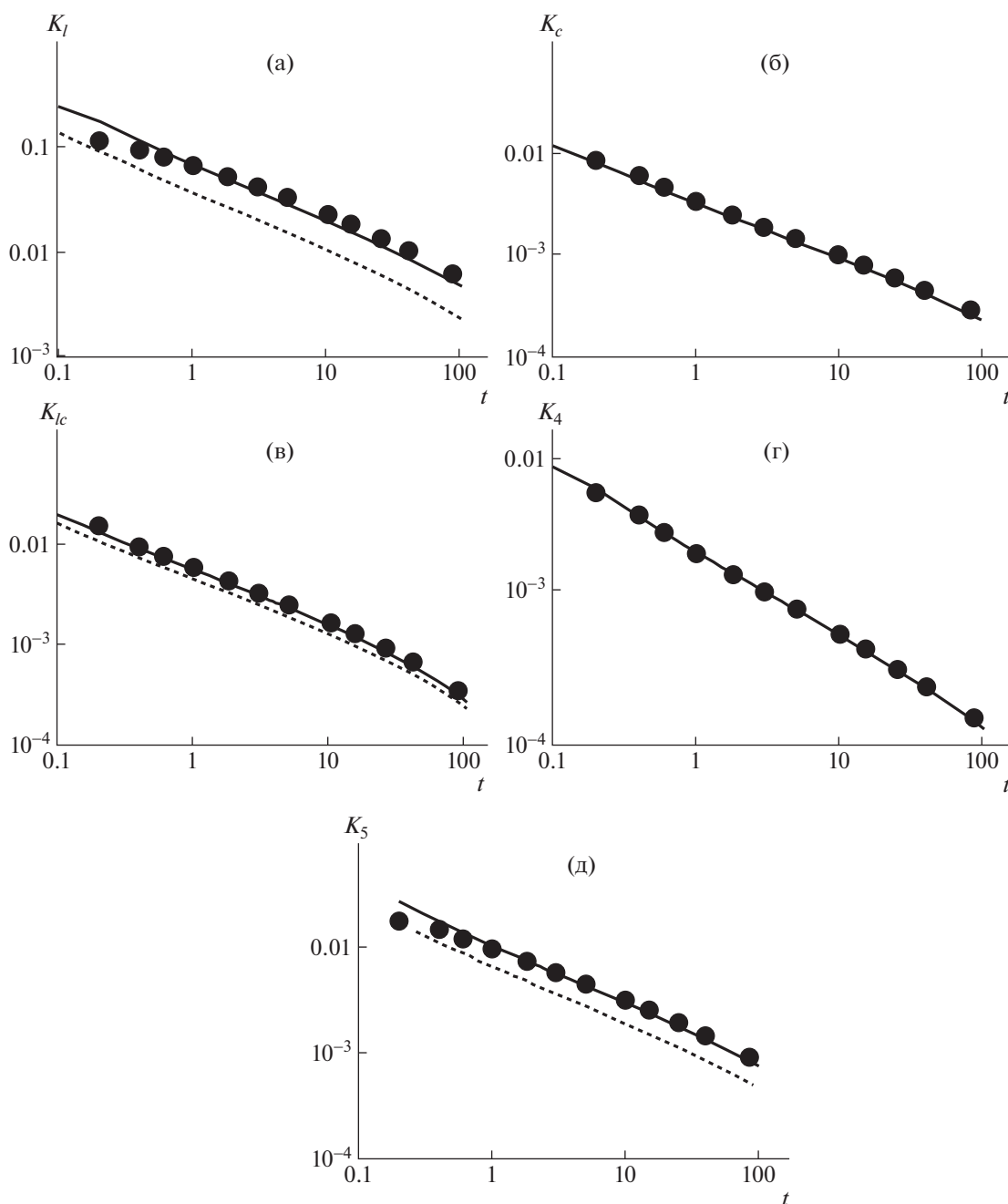


Рис. 3. Зависимости ВКФ K_l (а), K_c (б), K_{lc} (в), K_4 (г) и K_5 (д) от времени при относительном растяжении $u = 1.1$ для цепи длиной $N = 100$ и $p = 10$. Точки – компьютерные данные, линии – расчет по формулам (5)–(8), в которых коэффициенты, определяемые соотношениями (9), вычислялись из зависимости u от f_0 для персистентной цепи (сплошные линии) и из зависимости u от f_0 для свободносочлененной цепи ($p = 0$) (штриховые линии).

Как отмечалось во Введении, изгибные колебания в нерастянутой персистентной полимерной цепи приводят к степенной зависимости релаксационного модуля сдвига от времени вида $G(t) \sim t^{-3/4}$ [13]. Следовательно, можно ожидать существенного влияния таких колебаний, на затухание ВКФ слабо растянутых цепей.

Учтем вклад изгибных колебаний в ВКФ флуктуаций тензора микроскопических напряжений цепи. Дисперсионная зависимость $\tau_k \sim k^{-4}$ соответствует движениям, меньшим по масштабу, чем длина статистического сегмента [15, 31]. Рассмотрим длинную свободносочлененную цепь из $n = L/b$ эффективных сегментов, средний

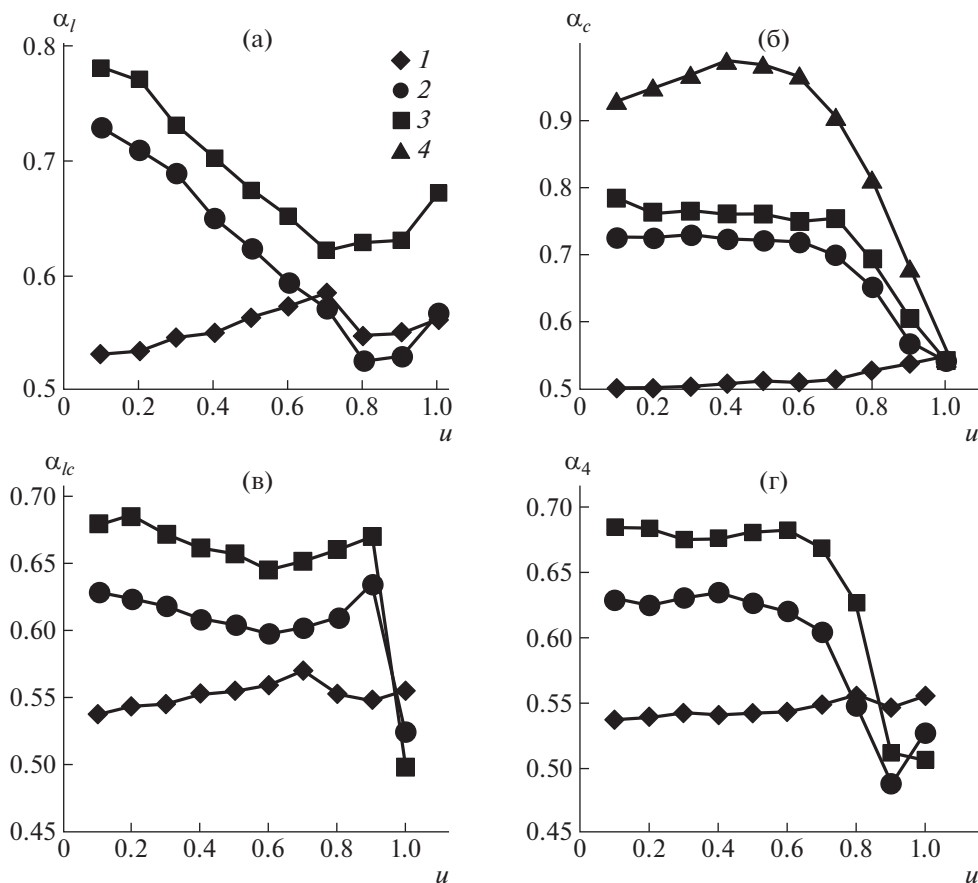


Рис. 4. Зависимости показателя степенной аппроксимации α_l (а), α_c (б), α_{lc} (в) и α_4 (г) затухания ВКФ от u при $p = 0$, 10 и $N = 25, 50, 100$. $p/N = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3) и 0.4 (4).

квадрат расстояния между концами которой определяется соотношением $\langle h^2 \rangle = Lb$, где длина эффективного сегмента $b = 2l_p$ [28]. Для этой цепи, аналогично формуле (4), можно записать в переменных $\mathbf{b}_i = \mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i$ выражение для микро-скопического тензора напряжений

$$J_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^n b_{i\alpha} F_{i\beta} = \sum_{i=1}^n b F_i n_{i\alpha} n_{i\beta}, \quad (10)$$

где $\mathbf{b}_i$ — вектор между концами i -го сегмента, $\mathbf{n}_i = \frac{\mathbf{b}_i}{b} = \frac{\mathbf{F}_i}{F_i}$, F_i — натяжение i -го сегмента, обусловленное поперечными изгибными флуктуациями. Будем считать эффективный сегмент цепи упругим на изгиб стержнем, который благодаря поперечным флуктуациям около вытянутой конфигурации обладает некоторой продольной растяжимостью. Растяжимость сегмента характеризуется эффективным продольным модулем B , который рассматривался в работах [16, 17] для нерастянутой цепи. Для упрощения положим, что этот модуль одинаков для всех сегментов цепи, и натяжение сегмента при малых изгибных колебаниях

можно представить в виде $F_i = B \frac{\Delta b_{iz}}{b}$, где $\Delta b_{iz} = b_{iz} - \langle b_{iz} \rangle_{eq}$. Рассмотрим проекцию вектора между концами сегмента на ось растяжения Z : $b_{iz} = \sum_k l_{ik,z}$, где $l_{ik,z} = l_0(1 + \epsilon_{ik})t_{ik,z}$ — проекция вектора k -го звена i -го сегмента цепи на ось растяжения. Для малых поперечных флуктуаций $t_{ik,z} \approx 1 - \frac{1}{2}t_{ik,\perp}^2$, где $t_{ik,\perp}^2 = t_{ik,x}^2 + t_{ik,y}^2$, и малых ϵ_{ik}

$$l_{ik,z} \approx l_0 \left(1 + \epsilon_{ik} - \frac{1}{2}t_{ik,\perp}^2 \right)$$

Отсюда следует, что

$$\Delta b_{iz} \approx l_0 \sum_k (\Delta \epsilon_{ik} + \epsilon_{ik,\perp}), \quad (11)$$

где $\Delta \epsilon_{ik} = \epsilon_{ik} - \langle \epsilon_{ik} \rangle_{eq}$, $\epsilon_{ik,\perp} \approx -\frac{1}{2}(t_{ik,\perp}^2 - \langle t_{ik,\perp}^2 \rangle_{eq})$ — продольная деформация, обусловленная поперечными флуктуациями. В качестве первого приближения будем учитывать деформацию звеньев в среднем, пренебрегая ее флуктуациями. Тогда

$$\Delta b_{iz} \approx l_0 \sum_k \epsilon_{ik,\perp} \quad (12)$$

С учетом этого соотношения подстановка выражения для F_i в (10) дает для цепи из n сегментов формулу

$$J_{\alpha\beta} \equiv l_0 B \sum_i n_{i\alpha} n_{i\beta} \sum_k \varepsilon_{ik,\perp} \quad (13)$$

В соотношении (13) $\{n_i\}$ представляют собой крупномасштабные переменные, характеризующие конфигурацию всей цепи. Переменные $\varepsilon_{ik,\perp}$ — мелкомасштабные, связанные с k -м звеном i -го сегмента цепи. Следовательно, при усреднении (13) можно пренебречь корреляцией крупномасштабных и мелкомасштабных переменных, так что $\langle J_{\alpha\beta} \rangle_{eq} = 0$. На основании выражений (1) и (13) затем записываем

$$K_{\alpha\beta\mu\nu}(t) = l_0^2 B(t) B(0) \sum_{i,j} \langle n_{i\alpha} n_{i\beta} n_{j\mu} n_{j\nu} \rangle_{eq} \times \sum_{k,n} \langle \varepsilon_{ik,\perp} \varepsilon_{jn,\perp} \rangle_{eq} \quad (14)$$

Пренебрегая в соотношении (14) корреляцией переменных $\varepsilon_{ik,\perp}$, принадлежащих разным сегментам цепи, так что $\langle \varepsilon_{ik,\perp} \varepsilon_{jn,\perp} \rangle_{eq} = \delta_{ij} \langle \varepsilon_{ik,\perp} \varepsilon_{in,\perp} \rangle_{eq}$, получаем

$$K_{\alpha\beta\mu\nu}(t) = l_0^2 B(t) B(0) \langle n_{\alpha} n_{\beta} n_{\mu} n_{\nu} \rangle_{eq} \times \sum_i \sum_{k,n} \langle \varepsilon_{ik,\perp} \varepsilon_{in,\perp} \rangle_{eq} \quad (15)$$

Поскольку $\Delta h_z = \sum_i \Delta b_{iz}$, согласно выражению (12), соотношение (15) приобретает вид

$$K_{\alpha\beta\mu\nu}(t) = B(t) B(0) \langle n_{\alpha} n_{\beta} n_{\mu} n_{\nu} \rangle_{eq} \langle (\Delta h_z)^2 \rangle_{eq} \quad (16)$$

Рассмотрим цепь, равновесно растянутую вдоль оси Z постоянной силой $\mathbf{F}_0 = F_0 \mathbf{k}$, приложенной к концам цепи. Наложим на эту систему малоамплитудную осциллирующую с частотой ω силу $\delta \mathbf{F}(t)$ и найдем реакцию цепи на нее $\Delta \langle h_z \rangle = \langle h_z \rangle - \langle h_z \rangle_{eq}$. Здесь $\langle h_z \rangle$ — среднее по неравновесному ансамблю для проекции вектора между концами цепи на ось Z ; $\langle h_z \rangle_{eq}$ — среднее по равновесному ансамблю при постоянной силе F_0 . Вычисление $\Delta \langle h_z \rangle = \langle h_z \rangle - \langle h_z \rangle_{eq}$ позволяет определить эффективный продольный модуль B .

Для нахождения реакции цепи на малое возмущение $\delta \mathbf{F}(t) = \delta F(t) \mathbf{k}$ можно воспользоваться теорией линейного отклика [19], согласно которой с учетом цилиндрической симметрии растяжения цепи

$$\Delta \langle h_z(t) \rangle = \beta \left[\delta F(t) K_{zz}(0) - \int_{-\infty}^t K_{zz}(t-t') \delta \dot{F}(t') dt' \right] \quad (17)$$

Здесь $\beta = 1/k_B T$; $K_{zz}(t) = \langle \Delta h_z(t) \Delta h_z(0) \rangle_{eq}$ — ВКФ флуктуаций $\Delta h_z = h_z - \langle h_z \rangle_e$. Так как в равновесном

состоянии цепь статически растянута, усреднение при вычислении $K_{zz}(t)$ ведется по распределению, равновесном при заданном значении F_0 , т.е. отклик $\Delta \langle h_z \rangle$ представляет собой нелинейную функцию силы F_0 , но является линейным по скоростям ее изменения (см. работу [32]).

Определим приведенную податливость цепочки при приложенном периодическом возмущении $\delta F(t) = \delta F(0) \exp(i\omega t)$ соотношением

$$J^*(\omega, F_0) = \frac{\Delta \langle h_z(t) \rangle}{N l_0 \delta F(t)}$$

Из выражения (17) следует, что

$$J^*(\omega, F_0) = \frac{\beta}{N l_0} \left[K_{zz}(0, F_0) - i\omega \int_0^{\infty} K_{zz}(t, F_0) \exp(-i\omega t) dt \right] \quad (18)$$

Из соотношения (18) для действительной части комплексной податливости имеем соотношение

$$J'(\omega, F_0) = \frac{\beta}{N l_0} \left[K_{zz}(0, F_0) - \omega \int_0^{\infty} K_{zz}(t, F_0) \sin \omega t dt \right]$$

Отсюда для статической податливости находим

формулу $J(0, F_0) = \frac{\langle (\Delta h_z)^2 \rangle_{eq}}{N k_B T l_0}$. С учетом данной формулы и выражения $B(0, F_0) = 1/J(0, F_0)$ соотношение (16) преобразуется к виду

$$K_{\alpha\beta\mu\nu}(t, F_0) = N k_B T l_0 B(t, F_0) \langle n_{\alpha} n_{\beta} n_{\mu} n_{\nu} \rangle_{eq} \quad (19)$$

Выражение (19) не учитывает флуктуации деформации звеньев цепи. Зависимость ВКФ от растяжения цепи в нем обусловлена деформационной зависимостью эффективного продольного модуля $B(t, f_0(u))$ и зависимостью от растяжения среднего $\langle n_{\alpha} n_{\beta} n_{\mu} n_{\nu} \rangle_{eq}$, определяемого конфигурацией равновесно растянутой свободносочлененной цепи из эффективных сегментов.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОДОЛЬНОГО МОДУЛЯ РАСТЯНУТОЙ ЦЕПИ

Для нахождения явного выражения для $B(t, f_0(u))$ нужно вычислить, согласно формуле (18), ВКФ $K_{zz}(t, F_0)$. С этой целью сформулируем уравнение Ланжевена для поперечных флуктуаций цепи в равновесном состоянии при данном значении приложенной к ее концам силы $\mathbf{F}_0 = F_0 \mathbf{k}$. Для i -й частицы цепочки из $N+1$ броуновских частиц записываем уравнение

$$\zeta \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial W}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i^S,$$

где $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i -й частицы, $\mathbf{F}_i^S$ — случайная δ -коррелированная сила

$$\langle F_{i\alpha}^S(t) F_{j\beta}^S(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'). \quad (20)$$

Вычитая из $(i + 1)$ -го уравнения i -е и переходя к переменным $\mathbf{l}_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$, получаем

$$\zeta \dot{\mathbf{l}} + \sum_{k=1}^{N-1} g_{ik} \frac{\partial W}{\partial \mathbf{l}_k} = \mathbf{f}_{iS}, \quad (21)$$

$$g_{ik} = 2\delta_{ik} - \delta_{i,k-1} - \delta_{i,k+1}, \quad \mathbf{f}_{iS} = \mathbf{F}_{i+1}^S - \mathbf{F}_i^S$$

Для цепи, к концам которой приложена постоянная сила, энергию W_d в выражении (2) представим в виде

$$W_d = -l_0 \sum_{i=1}^N (1 + \varepsilon_i) (\mathbf{F}_0 \mathbf{t}_i),$$

учитывая, что вектор i -го звена $\mathbf{l}_i = l_0(1 + \varepsilon_i) \mathbf{t}_i$.

Затем выражение (2) переписываем как

$$W = \frac{1}{2} k_B T \left(p \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{t}_{i+1} - \mathbf{t}_i)^2 + K_e \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 \right) - k_B T f_0 \sum_{i=1}^N (1 + \varepsilon_i) t_{iz} \quad (22)$$

Для малых поперечных флуктуаций относительно вытянутой конфигурации цепи, когда $\langle t_{i\alpha} \rangle_{eq} = 0$

($\alpha = x, y$) и $t_{iz} \approx 1 - \frac{1}{2} t_{i\perp}^2$, где $\mathbf{t}_\perp = t_{ix} \mathbf{i} + t_{iy} \mathbf{j}$, (22) можно записать в виде

$$W \cong \frac{1}{2} k_B T \left(p \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{t}_{i+1,\perp} - \mathbf{t}_{i,\perp})^2 + f_0 \sum_{i=1}^N t_{i\perp}^2 \right) + k_B T \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} K_e \varepsilon_i^2 - f_0 \varepsilon_i \right) - N k_B T f_0 \quad (23)$$

Усреднение деформации звеньев по распределению, пропорциональному $\exp(-W/k_B T)$, дает $\langle \varepsilon \rangle_{eq} = f_0 / K_e$. Учитывая это и вводя в выражение (23) замену $\varepsilon_i = \langle \varepsilon_i \rangle_{eq} + \Delta \varepsilon_i$, получаем

$$W \cong \frac{1}{2} k_B T \left(p \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{t}_{i+1,\perp} - \mathbf{t}_{i,\perp})^2 + f_0 \sum_{i=1}^N t_{i\perp}^2 \right) + \frac{k_B T}{2} K_e \sum_{i=1}^N (\Delta \varepsilon_i)^2 - N k_B T f_0 \left(1 + \frac{f_0}{2K_e} \right) \quad (24)$$

В приближении $\varepsilon_i \approx \langle \varepsilon_i \rangle_{eq}$ имеем $\mathbf{l}_{i\perp} \approx l_0(1 + \langle \varepsilon_i \rangle_{eq}) \mathbf{t}_{i\perp}$, так что $\dot{\mathbf{l}}_{i\perp} \approx l_0 \dot{\mathbf{t}}_{i\perp}$. В данном приближении, ограничиваясь для малых изгибных колебаний членами линейными по $\mathbf{t}_{i\perp}$, уравнение (21), согласно (24), преобразуем к виду

$$\zeta \dot{\mathbf{t}}_{i\perp} + \frac{k_B T}{l_0^2} \sum_{j=1}^N g_{ij} [p(2\mathbf{t}_{j\perp} - \mathbf{t}_{j-1,\perp} - \mathbf{t}_{j+1,\perp}) + K_e \langle \varepsilon \rangle_{eq} \mathbf{t}_{j\perp}] = \frac{\mathbf{f}_{i\perp}}{l_0}, \quad \mathbf{f}_{iS} = f_{iz} \mathbf{k} + \mathbf{f}_{i\perp} \quad (25)$$

Если учитывать флуктуации деформации звеньев $\varepsilon_i = \langle \varepsilon_i \rangle_{eq} + \Delta \varepsilon_i$, то в уравнении (25) будет фигурировать член $K_e \varepsilon_i \mathbf{t}_{j\perp}$, и к соотношению (25) добавится выражение для $\Delta \varepsilon_i$, содержащее $\mathbf{t}_{j\perp}$. Таким образом, в данном приближении не учитывается связь поперечных флуктуаций и флуктуаций деформации звеньев.

Далее ограничимся анализом случая $l_0 \ll l_p \ll L$ ($1 \ll p \ll N$). Строгие краевые условия для цепей с жесткостью на изгиб имеют более сложный вид по сравнению с таковыми для гибких цепей [33, 34]. Однако для анализа динамики длинных полугибких цепей при условии $l_p \ll L$ ($p \ll N$) возможно применение нормальных мод такого же вида, как для анализа динамики гибких цепей (см., например, работы [15, 35]).

В нормальных координатах $\mathbf{q}_k = \sum_{i=1}^N Q_{ki} \mathbf{t}_{i\perp}$ соотношение для $\Delta h_z \cong l_0 \sum_{i=1}^N \varepsilon_i t_{iz}$ и уравнения (24), (25) приобретают вид

$$\Delta h_z = -\frac{1}{2} l_0 \sum_{k=1}^N (q_k^2 - \langle q_k^2 \rangle_{eq}), \quad (26)$$

$$W \cong \frac{k_B T}{2} \sum_{k=1}^N \left[(p\lambda_k + f_0) q_k^2 + K_e \sum_{i=1}^N (\Delta \varepsilon_i)^2 \right] - N k_B T f_0 \left(1 + \frac{f_0}{2K_e} \right), \quad (27)$$

$$\dot{\mathbf{q}}_k + \frac{1}{\tau_k} \mathbf{q}_k = \frac{1}{\zeta l_0} \mathbf{S}_{k\perp}, \quad (28)$$

где, согласно выражению (20),

$$\langle S_{k\alpha}(t) \cdot S_{n\beta}(t') \rangle = 2\zeta k_B T \lambda_k \delta_{kn} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad (29)$$

$$\text{и } \frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{\tau_0} \lambda_k (p\lambda_k + f_0), \quad \mathbf{S}_{k\perp} = \sum_{i=1}^N Q_{ki} \mathbf{f}_{i\perp}, \quad \frac{1}{\tau_0} = \frac{k_B T}{\zeta l_0^2},$$

$$Q_{ki} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{ki\pi}{N+1}, \quad \lambda_k = 4 \sin^2 \frac{k\pi}{2(N+1)}$$

Из соотношений (26)–(29) для ВКФ флуктуаций Δh_z получаем

$$K_{zz}(t) = l_0^2 \sum_{k=1}^N \frac{1}{(p\lambda_k + f_0)^2} \exp(-2t/\tau_k) \quad (30)$$

Подстановка выражения (30) в формулу (18) дает

$$J^*(\omega, f_0) = \frac{l_0}{N k_B T} \sum_{k=1}^N \frac{1}{(p\lambda_k + f_0)^2 (1 + i\omega\tau_k/2)} \quad (31)$$

Отсюда

$$B^*(\omega, f_0) = 1/J^*(\omega, f_0), \quad (32)$$

и с помощью обратного косинус-преобразования Фурье можно найти эффективный продольный модуль

$$B(t, f_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{B''(\omega, f_0)}{\omega} \cos \omega t dt \quad (33)$$

В непрерывном пределе в соотношении (31) $\lambda_k \approx (k\pi/N)^2$ и время релаксации $\tau_k \approx \tau_0 N^4 / (k\pi)^2 (p(k\pi/N)^2 + f_0)$

+ $N^2 f_0$), где $\tau_0 = \zeta l_0^2 / k_B T$ в системе единиц, принятой при компьютерном моделировании, с учетом значения $\zeta = 10$, согласно формуле (3). Для цепи из $N = 100$ звеньев и параметра $p = 10$ ($1 \ll p \ll N$) во всем временном интервале измерений вплоть до растяжений $u = 1$ выполняется условие $t \ll \tau_1 = \frac{\tau_0 N^4}{\pi^2 (p\pi^2 + N^2 f_0)}$. На основании этого сумму в выражении (31) можно преобразовать в интеграл

$$J^*(\omega, f_0) \cong \frac{l_0}{Nk_B T} \int_0^\infty \frac{dk}{\left(p \left(\frac{k\pi}{N}\right)^2 + f_0\right)^2 \left(1 + \frac{i\omega\tau_0/2}{(k\pi/N)^2 (p(k\pi/N)^2 + f_0)}\right)} \quad (34)$$

При $f_0 = 0$ отсюда, согласно выражениям (32) и (33), следует известный результат для нерастянутой цепи [16, 17], который можно представить в виде

$$B(t) = \frac{2^{1/4}}{\pi} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) p^{5/4} \frac{k_B T}{l_0} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-3/4} \quad (35)$$

($\Gamma(x)$ — гамма-функция).

На рис. 5 приведены данные компьютерного моделирования и результаты, вытекающие из формул (19), (32), (34), для цепи длиной $N = 100$ и $p = 10$ при относительном растяжении $u = 0.1$. Для вычисления $B(t, f_0)$ вместо (33), мы воспользовались аппроксимацией Ninomiya–Ferry [36]:

$$B(t) = B'(\omega) - 0.40B''(0.40\omega) + 0.014B''(10\omega)|_{\omega=1/t}, \quad (36)$$

где

$$B' = \frac{J'}{J'^2 + J''^2}; \quad B'' = \frac{J''}{J'^2 + J''^2}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вклад изгибных колебаний в ВКФ флуктуаций тензора микроскопических напряжений определяется соотношением (19). Оно получено в приближении, когда не учитываются флуктуации деформации звеньев и их связь с изгибными флуктуациями. Эффективный продольный модуль $B(t, f_0)$ в выражении (19) определяется формулами (32)–(34). Сопоставим их с результатами компьютерного моделирования.

Пусть потенциальная энергия свободносочлененной цепи из эффективных сегментов, к концам которой приложена сила $\mathbf{F}_0 = F_0 \mathbf{k}$, определяется выражением $W_F = -\sum_{i=1}^n b_{iz} F_0$. Переходя к безразмерной силе $f_0(u)$, а также учитывая, что $p = l_p/l_0$, и принимая для длинных цепей $b = 2l_p$, преобразуем выражение для W_F к виду $W_F = -2k_B T p \sum_{i=1}^n n_{iz} f_0(u)$, в котором $f_0(u)$ представляет собой равновесную зависимость силы от растяжения для дискретной персистентной цепи с эффективной энергией (2) (Приложение). Затем найдем зависимость от растяжения среднего $\langle n_\alpha n_\beta n_\mu n_\nu \rangle_{eq}$ с помощью распределения, пропорционального $\exp(-W/k_B T)$.

При $u = 0.1$ распределение сегментов цепи по углам близко к изотропному, поэтому, согласно формуле (19), $K_1 \equiv K_l = K_c$; $K_2 \equiv K_{lc} = K_4 = K_5$. Однако при компьютерном моделировании кривая для K_5 несколько отличается от кривой для K_2 . В связи с этим на рис. 5б зависимости $K_2 \equiv K_{lc} = K_4$ показаны кружками, а зависимость для K_5 ромбами. Штриховые линии — зависимости для нерастянутой цепи на основе выражения для продольного модуля (35).

Чтобы представить ситуацию во всей области растяжений, рассмотрим изохроны. Они приведены на рис. 6 для цепей длиной $N = 100$ при $p = 0$ (кривая 3) и $p = 10$ (кривая 1 и 2, более короткие и более длинные времена соответственно). Штриховые линии получены из соотношений (5)–(9), сплошные — из формул (19), (32), (34) с аппроксимацией (36).

Как уже отмечалось, качественно закономерности изменения зависимостей ВКФ при растяжении при $p = 0$ и $p = 10$ сходны. ВКФ K_l , K_{lc} , K_5 проходят через максимум при больших растяжениях тогда, как K_c и K_4 при растяжении монотонно убывают. В области $u > 1$ результаты для $p = 0$ и $p = 10$ сближаются.

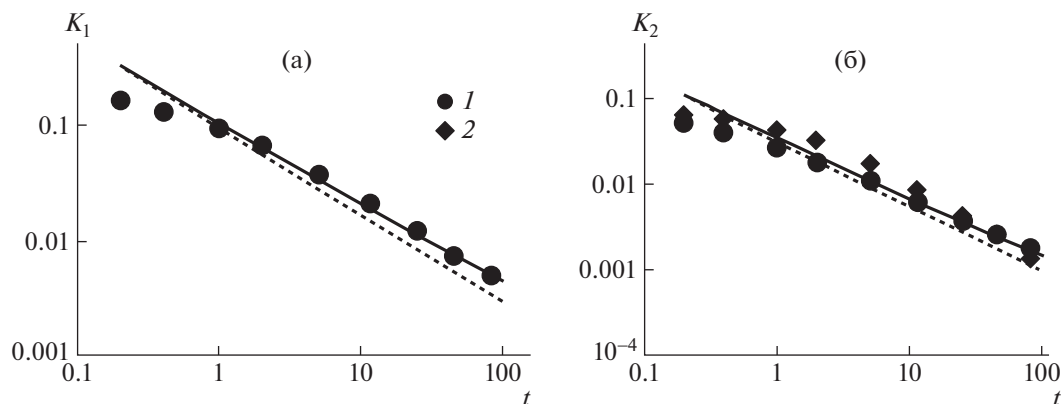


Рис. 5. Сравнение формулы (19) с компьютерными результатами при $N = 100$, $p = 10$, $u = 0.1$. Сплошная линия — расчет на основе соотношений (32), (34) и (36), штриховая линия — расчет по формулам (19), (35); точки — компьютерные данные для $K_1 \equiv K_l = K_c$ (а) и $K_2 \equiv K_{lc} = K_4$ (1) и K_5 (2) (б).

Аналитическая модель, учитывающая вклад изгибных флуктуаций, представленная уравнениями (19), (32), (34) с аппроксимацией (36), дает более быстрое возрастание ВКФ K_l , K_{lc} , K_5 с растяжением цепи при $u < 1$ по сравнению с компьютерными результатами и не приводит к появлению максимума (рис. 6а, 6в, 6д, сплошная линия). В случае K_l рост обусловлен увеличением продольного эффективного модуля $B(t, f_0)$ с растяжением, а также повышением среднего $\langle n_z^4 \rangle_{eq}$, стремящегося к единице, при u , стремящемся к единице.

Штриховые линии на рис. 6а, 6в, 6д построены с помощью уравнений (5), (6), (8) и (9), т.е. модифицированная модель Рауза описывает результаты компьютерного моделирования при больших растяжениях. При этом положения максимумов для K_l при $p = 0$ и $p = 10$ практически совпадают, тогда как для K_{lc} и K_5 при $p = 10$ они смещены к более низким растяжениям, чем при $p = 0$. Как видно, положение максимумов на изохронах не зависит от выбора момента времени.

В приближении модифицированной модели Рауза характер зависимостей ВКФ K_l , K_{lc} , K_5 от растяжения цепи определяется уменьшением времен релаксации с растяжением и зависимостями от u предэкспоненциальных множителей в соотношениях (5), (6), (8), которые проходят через максимум вблизи $u = 1$. На рис. 7 приведены зависимости от u для $(C_\lambda/C_l)^2$, $(C_a/C_c)^2$, (C_l/C_c) и C_a/C_c . Спад данных коэффициентов с увеличением растяжения обусловлен тем, что вблизи $u = 1$ в зависимости $u(f_0)$ определяющую роль играет деформация звеньев, моделирующая искажения локальной структуры цепи при сильных растяжениях [20].

Поперечные ВКФ K_c , K_4 при $l_0 \ll l_p \ll L$, согласно компьютерному эксперименту, монотон-

но убывают с растяжением (рис. 6б, 6д). Однако модель для учета вклада изгибных колебаний (19), (32), (34) с аппроксимацией (36) дает для K_c зависимости, проходящие через максимум (рис. 6б, сплошные линии). Такой характер зависимости K_c от растяжения обусловлен увеличением продольного эффективного модуля $B(t, f_0)$ с растяжением. При этом средние $\langle n_z^2 n_x^2 \rangle_{eq} = \langle n_z^2 n_y^2 \rangle_{eq}$ вначале несколько возрастают в области растяжений примерно до $u = 0.6$, а в дальнейшем убывают до нуля. Сочетание двух указанных факторов дает максимум при степенях растяжений в области 0.3–0.4.

На рис. 6г вместе с результатами компьютерного моделирования представлены теоретические зависимости K_4 от u согласно формулам (7), (9). При $u = 0.3$ зависимости K_4 от времени совпадают с результатами компьютерного моделирования в интервале t от 10 до 100 (см. рис. 8, где кружки соответствуют $u = 0.3$). С ростом растяжения цепи этот временной интервал расширяется и при больших растяжениях охватывает всю исследованную область времен (рис. 8, треугольники для $u = 1.1$).

Модель для учета вклада изгибных колебаний дает для K_4 максимум, аналогичный максимуму для K_c (рис. 6г).

Согласно данным компьютерного моделирования, максимумы на зависимостях K_c и K_4 от u наблюдаются лишь при $l_p \leq L$. При больших растяжениях $u \geq 0.9$ компьютерные результаты для K_c описываются соотношением (7). В области $u \geq 1$ результаты для K_c и K_4 при $p = 0$ и $p = 10$ стремятся друг к другу.

Таким образом, изохроны для ВКФ при $l_0 \ll l_p \ll L$ для гибких и полугибких цепей качественно сходны. Такие ВКФ как K_{zzzz} , K_{zzxx} , K_{zzxx} ,

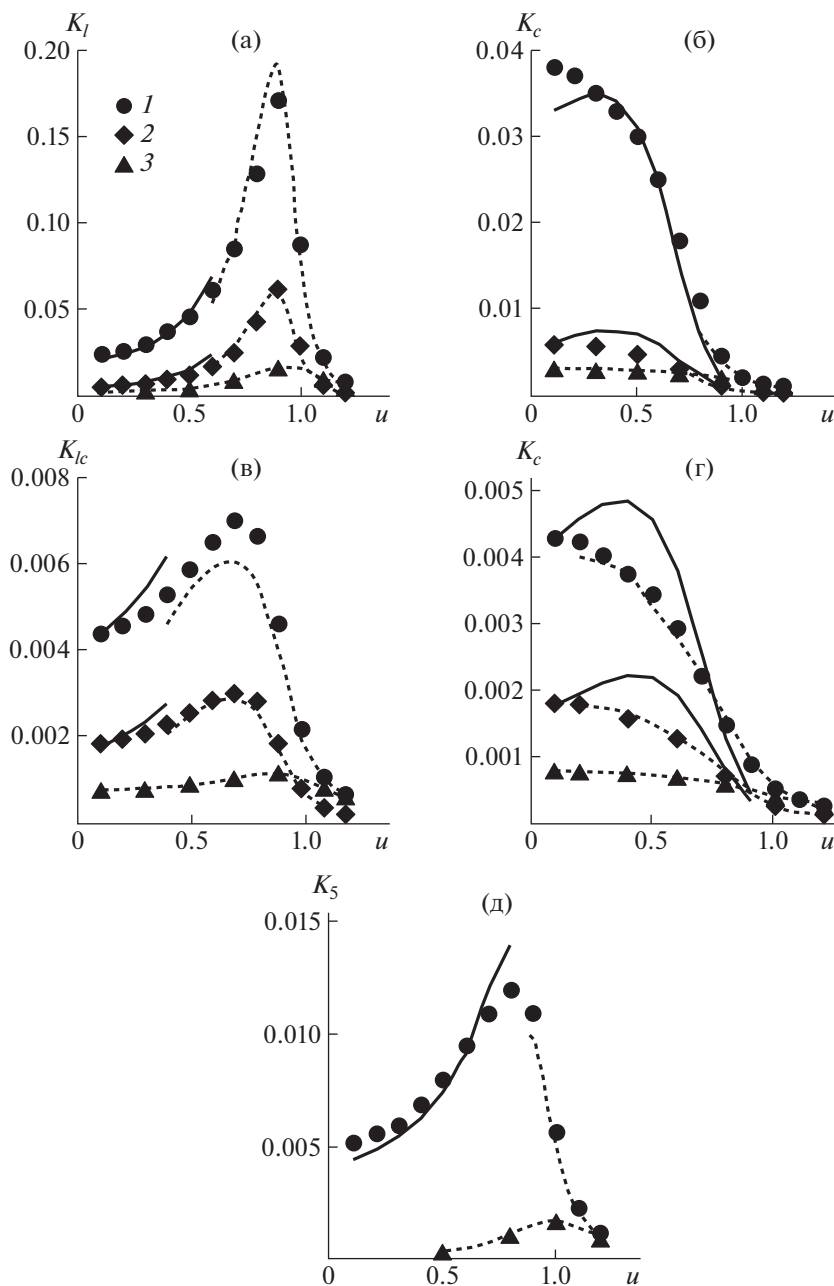


Рис. 6. Зависимости ВКФ K_l (а), K_c (б), K_{lc} (в), K_4 (г) и K_5 (д) от относительного растяжения цепи u при фиксированных временах t (изохроны). $t = 10$ и 80 (а), 5 и 60 (б), 20 и 80 (в, г) и 20 (д). Точки — компьютерные результаты для малых (1, 3) и больших времен (2) при $p = 10$ (1, 2) и 0 (3). Сплошные линии — формула (19) на основе соотношений (32), (34) и (36), штриховые линии — формулы (5)–(9).

где Z — ось растяжения цепи, проходят через максимум при больших растяжениях. Величина максимума растет с увеличением персистентной длины и при $l_p \gg l_0$ становится значительно больше величины максимума для свободносочлененной цепи.

Изохроны для ВКФ вида K_{xxxx} , $K_{хуху}$ демонстрируют монотонное убывание с увеличением u в случае $l_0 \ll l_p \ll L$. Однако при $l_0 \ll l_p \lesssim L$ на зависимостях этих ВКФ от u также появляется мак-

симум, который располагается вдали от $u = 1$ в отличие от максимумов ВКФ K_{zzzz} , K_{zxzx} , K_{zzxx} . Модель, учитывающая изгибные флуктуации полимерной цепи, дает для ВКФ K_{xxxx} , $K_{хуху}$ максимумы вдали от $u = 1$ в той же области растяжений ($u \sim 0.3$ – 0.4), что и в компьютерном моделировании (см. рис. 2а, 2б и 6б, 6г). Но в модели с изгибными флуктуациями максимумы появляются уже при $l_0 \ll l_p \ll L$, тогда как согласно ре-

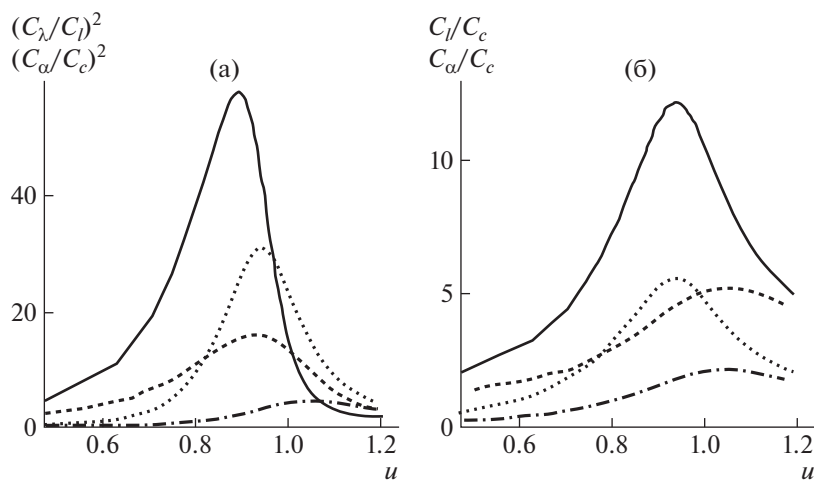


Рис. 7. Предэкспоненциальные множители ВКФ, входящие в соотношения (5), (6), (8), в зависимости от относительного растяжения цепи. а: $(C_l/C_t)^2$ при $p = 10$ (сплошная линия) и 0 (штриховая линия), $(C_a/C_c)^2$ при $p = 10$ (пунктир) и 0 (штрихпунктирная линия); б: C_l/C_c при $p = 10$ (сплошная линия) и 0 (штриховая линия), C_a/C_c при $p = 10$ (пунктир) и 0 (штрихпунктирная линия). Длина цепи $N = 100$.

результатам компьютерного моделирования, они в данной области отсутствуют и возникают, когда персистентная длина становится соизмеримой с контурной длиной цепи. Можно отметить, что предложенная модель учета изгибных движений цепи пренебрегает флуктуациями деформации звеньев цепи и их связью с изгибными флуктуациями. Это может быть одной из возможных причин расхождений аналитических результатов и компьютерного моделирования. В рассмотренном приближении модель учета изгибных флуктуаций справедлива для длинных слабо растянутых цепей, удовлетворяющих условию $l_0 \ll l_p \ll L$. Модифицированная модель Рауза

справедлива и в случае $l_0 \ll l_p \lesssim L$ для сильно растянутых цепей.

В области $u \geq 1$ результаты для гибких и полугибких цепей сближаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер зависимости ВКФ растянутой цепи от степени растяжения определяет вид деформационной зависимости релаксационных модулей цепей и систем, образованных ими. В настоящей работе рассматривается высокочастотная область, в которой имеет место скейлинговая зависимость модуля потерь $E'' \sim \omega^n$ с показателем $n \geq 0.5$. Для статически растянутой сетки гибких цепей в переходной зоне частот (гауссова область) модуль потерь проходит через максимум при больших деформациях [20]. Положение и высота максимума определяются такими структурными параметрами сетки, как степень ее однородности, густота, податливость локальной структуры сильно растянутых цепей. Можно полагать, что модуль потерь E'' статически растянутой сетки полугибких цепей в высокочастотной области тоже будет проходить через максимум при больших деформациях, положение которого помимо перечисленных параметров сетки будет также зависеть от параметра p — локальной меры жесткости цепей на изгиб. Сравнение теоретических зависимостей $E'' - \lambda$, где λ — степень растяжения сетки, в указанной области частот с экспериментальными данными может позволить определить структурные параметры сетки. В высокочастотной области, где $n \geq 0.5$, зависимость $E'' - \lambda$ обладает слабой чувствительностью

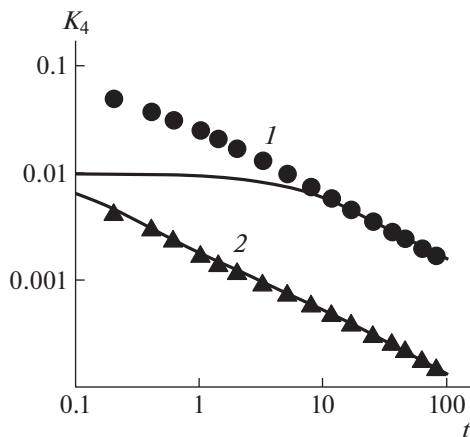


Рис. 8. Зависимости ВКФ K_4 от времени при растяжении $u = 0.3$ (1) и 1.1 (2). Точки — результаты компьютерного моделирования; сплошные линии построены на основе соотношений (7). Длина цепи $N = 100$, $p = 10$.

к взаимодействиям цепей, приводящим к топологическим ограничениям. Следовательно, данная зависимость позволит проводить изучение наиболее растянутых (несущих нагрузку) цепей в деформированных сетках без учета топологических ограничений.

Как отмечалось, при $u \geq 1$ закономерности затухания ВКФ для цепей с $p \gg 1$ близки к закономерностям затухания ВКФ для гибких цепей с $p = 0$, т.е. для сильно растянутых цепей жесткость на изгиб не играет существенной роли. Зависимости ВКФ от времени и степени растяжения в этой области u можно описать с помощью выражений (5)–(9) для модифицированной модели Рауза, в которой коэффициенты упругости субцепей вычисляются с помощью равновесной зависимости u от f_0 для персистентной цепи из растяжимых звеньев. Иными словами, при изучении прочности полимерных сеток с помощью этой модели можно вычислить времена релаксации и модули сильно растянутых цепей сетки, которые согласно работам [1–3] определяют скорость распространения микротрещин в ней.

Для слабо растянутых персистентных цепей определяющую роль играют изгибные колебания, и закономерности затухания ВКФ существенно отличаются от таковых при $p = 0$. Получено выражение для ВКФ (соотношение (19)), учитывающее такие колебания. Оно было проанализировано при условии $l_0 \ll l_p \ll L$ и при игнорировании флуктуаций деформации звеньев и их связи с изгибными флуктуациями цепи. Анализ привел к соотношениям (32), (34), которые вместе с выражением (19) хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования для длинных слабо растянутых цепей при условии $l_0 \ll l_p \ll L$.

Однако с увеличением степени растяжения соотношения (32), (34) дают для ВКФ $K_{zzzz}, K_{zxzx}, K_{zzxx}$, где Z – ось растяжения, возрастание с растяжением более быстрое, чем в компьютерном эксперименте, а для ВКФ типа K_{xxxx}, K_{xyxy} дают вначале некоторое увеличение вместо монотонного убывания, наблюдаемого при молекулярном динамическом моделировании в случае $l_0 \ll l_p \ll L$. В то же время подобное увеличение K_{xxxx}, K_{xyxy} с растяжением имеет место в компьютерном моделировании, когда $l_0 \ll l_p \lesssim L$, в той же области степеней растяжения, что и в аналитической модели с изгибными флуктуациями.

Одной из возможных причин обнаруженных расхождений может быть пренебрежение флуктуациями деформации звеньев и их связью с поперечными изгибными флуктуациями цепи.

Вычислительные ресурсы были предоставлены Межведомственным суперкомпьютерным центром РАН.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЗАВИСИМОСТЬ СИЛЫ РЕАКЦИИ ДИСКРЕТНОЙ ПЕРСИСТЕНТНОЙ ЦЕПИ ОТ ЕЕ РАСТЯЖЕНИЯ

Зависимость степени растяжения цепи u от приложенной к ее концам приведенной силы f_0 , использованная при вычислении ВКФ, взята из работы [37].

В случае длинной цепи для ее статистического интеграла справедливо приближение доминирования основного состояния

$$Z \approx \Lambda_{max}^N, \quad (\text{П1})$$

где Λ_{max} – наибольшее собственное значение матрицы перехода, для вычисления которой широко применяются вариационные методы. Для цепи с эффективной энергией (23) в случае однопараметрического набора собственных функций оператора перехода [18, 38], считая собственные значения оператора перехода непрерывными функциями варьируемой переменной ω и параметров цепи f_0, K_e, p , можно получить выражение

$$\Lambda(\omega) = \Phi(\omega)I(\omega), \quad (\text{П2})$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) &= \frac{4\pi}{psh(2\omega)} e^{-p} \exp \left(-\frac{f_0 + \omega}{2\omega p} (p^2 + \omega^2) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{f_0^2}{8K_e \omega^2 p^2} (p^2 + \omega^2)^2 \right), \\ I(\omega) &= \int_{|p-\omega|}^{p+\omega} dx \operatorname{sh}(x) \exp \left(\frac{f_0 + \omega}{2\omega p} x^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{f_0^2}{8K_e \omega^2 p^2} (x^4 - 2x^2(p^2 + \omega^2)) \right). \end{aligned}$$

Вычисляя функцию $\Lambda(\omega)$ по формулам (П2) при заданных f_0, K_e, p , можно отождествить наибольшее собственное значение с ее максимумом:

$$\Lambda_{max}(\omega) = \max_{\omega} \{ \Lambda(\omega) \}$$

В результате можно получить массивы значений Λ_{max} , приведенных сил f_0 и производных $\partial \Lambda_{max} / \partial f_0$ при заданных K_e и p .

Подставляя формулу (П1) в соотношение между степенью растяжения цепи и ее статистическим интегралом $u = N^{-1} \partial \ln Z / \partial f_0$, находим $u \approx \partial \ln \Lambda_{max} / \partial f_0$, что позволяет вычислить зависимость относительного растяжения от приведенной силы (рис. 9).

Согласно этим результатам, относительное растяжение не должно зависеть от длины цепи. Сравнение с компьютерным моделированием показывает, что для цепей с $N = 25$ и $N = 50$ такая зависимость весьма слаба. При дальнейшем уве-

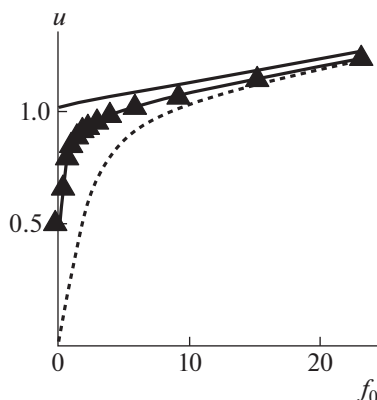


Рис. 9. Равновесные зависимости $u(f_0)$ из работы [37]. Точки — молекулярно-динамическое моделирование для персистентной цепи из упругих звеньев при $p = 10$; сплошная кривая — теория для той же цепи; штриховая линия — теория для свободносочлененной цепи из упругих звеньев ($p = 0$); сплошная прямая $u = 1 + f_0/K_e$. $K_e = 100$.

личении длины цепи зависимость от N практически не заметна.

Т. Odijk [39] для случая малых растяжений звеньев и малых поперечных флуктуаций предложил формулу

$$u = \frac{f_0}{K_e} + 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{f_0 p} \right)^{1/2},$$

которая применима при достаточно больших значениях длины цепи, продольной жесткости, персистентной длины и степени растяжения [37] и, следовательно, вполне пригодна при изучении прочности, когда рассматриваются сильно растянутые цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Persson B.N.J., Albohr O., Heinrich G., Ueba H. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. № 44. R1071.
2. Herst T., Heinrich G. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 5. P. 583.
3. Klüppel M. // J. Phys., Condens. Matter. 2009. V. 21. № 3. 035104.
4. Pincus P. // Macromolecules. 1997. V. 10. № 1. P. 210.
5. De Gennes P.G. // Scaling Laws in Polymer Physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979.
6. Marciano Y., Brochard-Wyart F. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 985.
7. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А 1994. Т. 36. № 7. С. 1148.
8. Febbo M., Milchev A., Rostiashvili V., Dimitrov D., Vilgis T.A. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. № 15. 154908.
9. Бородин И.П., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2121.
10. Borodin I.P., Khazanovich T.N. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1044.
11. Toshchevnikov V.P., Heinrich G., Gotlib Yu. Ya. // Macromol. Theory Simul. 2010. V. 19. № 4. P. 195.
12. Munch. E., Pelletier J.M., Sixou B., Vigier G. // Polymer. 2006. V. 47. № 10. P. 3477.
13. Broedersz C.P., Mackintosh F.C. // Revs Modern Phys. 2014. V. 86. № 3. P. 995.
14. Lamura A., Winkler R.G. // Polymers. 2019. V. 11. № 4. P. 737.
15. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
16. Gittes F., Mackintosh F.C. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 2. R1241(R).
17. Pasquali M., Shankar V., Morse D.C. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 2. 020802(R).
18. Marko J.F., Siggia E.D. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8759.
19. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
20. Borodin I.P., Borodina T.I., Khazanovich T.N. // Macromol. Theory Simul. 2012. V. 21. № 7. P. 438.
21. Saphiannikova M., Toshchevnikov V., Gazuz I., Petry F., Westermann S., Heinrich G. // Macromolecules. 2014. V. 47. № 14. P. 4813.
22. Balabaev N.K., Borodin I.P., Khazanovich T.N. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 12. P. 2132.
23. Balabaev N.K., Borodin I.P., Borodina T.I., Khazanovich T.N. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 11. P. 1085.
24. Hoffman G.G. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 34. P. 7167.
25. Lin. Y.-H., Das A.K. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 7. P. 074902.
26. Lemak A.S., Balabaev N.K. // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. № 15. P. 1685.
27. Kierfeld J., Niamploy O., Sa-Yakanit V., Lipowsky R. // Eur. Phys. J. E. 2004. V. 14. № 1. P. 17.
28. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
29. Hugel T., Rief M., Seitz M., Gaub H.E., Netz R.R. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. № 4. P. 048301.
30. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров / Пер. с англ. под ред. С. И. Кучанова, В.В. Кислова. М.: Мир, 1998.
31. Rubinstein M., Colby R.H. Polymer Physics. Oxford: Oxford Univ. Press, 2003.
32. Бородин И.П., Хазанович Т.Н. // Теорет. и мат. Физика. 1974. Т. 21. № 1. С. 130.
33. Готлиб Ю.Я., Светлов Ю.Е. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1531.
34. Bixon M., Zwanzig R. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 4. P. 1896.
35. Steinhäuser M.O. // Mech. Time – Depend Mater. 2008. V. 12. № 4. P. 291.
36. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
37. Balabaev N.K., Borodin I.P., Khazanovich T.N. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 6. P. 655.
38. Storm C., Nelson P.C. // Phys. Rev. E 2003. V. 67. № 5. P. 051906.
39. Odijk T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 20. P. 7016.