

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 3, серия А, 2022

РАСТВОРЫ

Термообратимое повышение вязкости при нагревании водных растворов блок-сополимеров этилен- и пропиленоксида, не сопровождающееся образованием геля

*Ю. М. Домнина, Е. С. Жаворонок, В. В. Суслов,
Д. В. Решетняк, С. А. Кедик*

163

ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

Влияние низкомолекулярных солей на набухание полиэлектролитных и амфифильных гидрогелей парных полимеров поли-N-винилпирролидона

В. Н. Кижняев, Е. В. Акамова, Ф. А. Покатилов, О. А. Эдельштейн

171

КОМПОЗИТЫ

Влияние модифицированного ионами алюминия диоксида кремния на структуру и свойства композиционных материалов на основе политетрафторэтилена

Н. П. Гладкина, С. А. Слепцова, В. И. Федосеева, А. А. Дьяконов

179

РЕОЛОГИЯ

Влияние добавок микробарита на реологические свойства полуразбавленных водно-солевых растворов полианионной целлюлозы

В. В. Ефремов, Е. А. Карпушкин, Е. А. Литманович

187

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Самосборка гелеобразных частиц и везикул в растворах полимеров с амфифильным повторяющимся звеном

А. И. Буглаков, В. А. Иванов, В. В. Василевская

200

Разогрев полимера в полосах сдвига

С. Л. Баженов, И. В. Сосновский, И. Н. Насруллаев

214

Конформационные изменения макромолекул полиэлектролитов на поверхности заряженного металлического вытянутого наносфероида в переменном электрическом поле

Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко

223

НЕКРОЛОГ

Татьяна Максимовна Бириштейн (1928–2022)

239

УДК 541.64:532.13

ТЕРМООБРАТИМОЕ ПОВЫШЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ПРИ НАГРЕВАНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕН- И ПРОПИЛЕНОКСИДА, НЕ СОПРОВОЖДАЮЩЕЕСЯ ОБРАЗОВАНИЕМ ГЕЛЯ

© 2022 г. Ю. М. Домнина^а, Е. С. Жаворонок^{а,*}, В. В. Суслов^а,
Д. В. Решетняк^{а,б}, С. А. Кедик^{а,б}

^аМИРЭА – Российский технологический университет
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

^бАкционерное общество “Институт фармацевтических технологий”
121353 Москва, Сколковское ш., 21, офис 1, Россия

*e-mail: zhavoronok@mirea.ru

Поступила в редакцию 20.01.2022 г.

После доработки 15.02.2022 г.

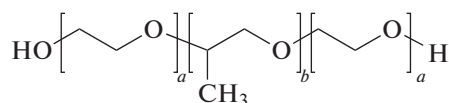
Принята к публикации 21.02.2022 г.

Методами реовискозиметрии и динамического рассеяния света исследованы водные растворы блок-сополимеров этилен- и пропиленоксида (полоксамеров) с молекулярной массой $(2.2–15.0) \times 10^3$ и относительным содержанием звеньев пропиленоксида 19.9–57.0 мол. %. Установлены температурные и концентрационные зависимости свойств растворов, а также описаны особенности их термообратимого поведения в широком диапазоне содержания полимера (4.7–47.2 об. %) и температур (15–75°C). Выделен новый, не описанный ранее для этих объектов тип термообратимого поведения, заключающийся в экстремальном изменении динамической вязкости с увеличением температуры. Это поведение проанализировано в рамках представлений о мицеллярной структуре растворов и связано с изменением гидродинамического размера мицелл полоксамеров. Количественно охарактеризовано влияние молекулярной массы, соотношения звеньев сомономеров и температуры на критические концентрации полоксамера, ограничивающие проявление нового типа термообратимого поведения растворов.

DOI: 10.31857/S2308112022200019

ВВЕДЕНИЕ

Полоксамеры или плуроники – хорошо известные неионогенные полимеры, представляющие собой блок-сополимеры этиленоксида с пропиленоксидом [1]:



Сочетание в полоксамерах блоков разной гидрофильности обуславливает их необычное поведение в водных растворах по сравнению с гомополимерами – полиэтиленоксидом и полипропиленоксидом [2]. К характерным проявлениям таких свойств относится термообратимое повышение вязкости указанных растворов при увеличении температуры. В связи с этим полоксамеры широко применяются в медицине, фармацевтике и в других областях в качестве поверхностно-активного агента, загустителя и т.д. [3].

Исследованию полоксамеров, в том числе в составе различных композиций, посвящено множество работ [4–7]. Отмечено, что при растворении полоксамера в холодной воде ($5 \pm 2^\circ\text{C}$) наблюдается гидратация гидрофильных этиленоксидных (ЭО) звеньев, в то время как более гидрофобные пропиленоксидные (ПО) фрагменты локализуются внутри макромолекулярного клубка [8]. При достаточной концентрации в водных растворах макромолекулы полоксамеров объединяются в мицеллы, внутри которых сосредоточены пропиленоксидные звенья, а снаружи – более гидрофильные этиленоксидные. При повышении температуры раствора происходит перестройка конформации фрагментов молекул, составляющих мицеллу, она расширяется и получает возможность контактировать с соседними мицеллами. Результатом этого является образование нетекучего геля, как это описано авторами работ [9–11].

Таблица 1. Основные характеристики полоксамеров

Полоксамер	Физическая форма	Молекулярная масса $M \times 10^{-3}$	Температура плавления, °С [16]	Соотношение звеньев этиленоксида и пропиленоксида	
				$a : b$	$N_{ЭО} : N_{ПО}$, мол. %
Kolliphor™ P 124	Жидкость	2.2	16	12 : 20	43 : 57
Kolliphor™ P 237	Твердое вещество	7.7	49	61 : 40	66 : 34
Kolliphor™ P 188	Твердое вещество	8.4	52	76 : 30	76 : 24
Kolliphor™ P 407	Твердое вещество	12.8	56	100 : 69	65 : 35
Kolliphor™ P 338	Твердое вещество	15.0	57	141 : 44	80 : 20

Примечание. a и b – индексы в структурной формуле вещества.

Определяющими факторами гелеобразования можно считать молекулярную массу полоксамера, соотношение звеньев сомономеров в нем, а также концентрацию раствора [12]. В ряде работ [13, 14] указано, что гель образуется только при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования, тогда как при более низких концентрациях раствор остается текучим и термообратимое повышение вязкости с температурой отсутствует. Однако в ходе разработки составов назального спрея, содержащего налтрексона гидрохлорид [15] при концентрации полоксамера ниже ККМ мы впервые обнаружили необычное поведение его растворов, характеризующееся термообратимым повышением вязкости без образования геля. В связи с этим целью настоящей работы – подробное исследование термического поведения полоксамеров при концентрациях равных и ниже ККМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основными объектами исследования служили полоксамеры Kolliphor™ (“Geismar”, США) различной молекулярной массы и с разным соотношением сомономерных звеньев (табл. 1).

Растворы готовили в воде очищенной по общей методике: навеску полоксамера смешивали с половиной расчетного количества воды, предварительно охлажденной до $5 \pm 2^\circ\text{C}$ и термостатировали при этой температуре не менее 12 ч. По истечении данного времени раствор нагревали до комнатной температуры ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) и выдерживали при ней в течение 30 мин. Затем вносили оставшуюся часть воды, перемешивали до получения оптически прозрачного гомогенного раствора и выдерживали 30 мин при той же температуре для удаления пузырьков воздуха.

Динамическую вязкость водных растворов полоксамеров измеряли на ротационном вискозиметре Брукфильда с рабочим узлом в виде коаксиальных цилиндров, снабженным термостатируемой ячейкой. Эксперимент проводили при скоростях сдвига $10\text{--}120\text{ с}^{-1}$ при постоянной тем-

пературе в диапазоне $15\text{--}75^\circ\text{C}$ в широком интервале концентраций растворов $4.7\text{--}47.2$ об. %.

Размер частиц в водных растворах полоксамеров оценивали методом динамического рассеяния света на анализаторе частиц “Delsa Nano C” (“Beckman Coulter”, США) при постоянной температуре 25 , 35 или 50°C .

Уравнение регрессии рассчитывали в соответствии со стандартной методикой [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование водных растворов полоксамеров показало, что в условиях эксперимента образцы проявляют ньютоновское поведение (рис. 1). Это позволяет в дальнейшем характеризовать растворы единственным значением динамической (ньютоновской) вязкости.

Систематические исследования концентрационных (рис. 2) и температурных (рис. 3) зависимостей динамической вязкости растворов полоксамеров позволили выделить различные типы их термообратимого поведения. Концентрационные зависимости (рис. 3) имеют вид, обычный для растворов полимеров, однако взаимное расположение кривых показывает, что ожидаемого уменьшения вязкости раствора с повышением температуры не происходит. В двойных логарифмических координатах (рис. 2, вставка) указанные зависимости линеаризуются, причем тангенс угла наклона полученных прямых, соответствующий скейлинговому показателю степени δ в выражении $\eta \sim \varphi^\delta$ [18], изменяется в диапазоне от 1.56 до 3.70 с повышением температуры от 15 до 60°C . Таким образом, в исследуемых системах возможны взаимодействия по типу ассоциации, вероятность которых в общем возрастает с повышением температуры.

В то же время температурные кривые (рис. 3) в исследованной области концентраций можно разделить на три основных типа. При сравнительно низких содержаниях полоксамера растворы проявляют обычное для растворов полимеров по-

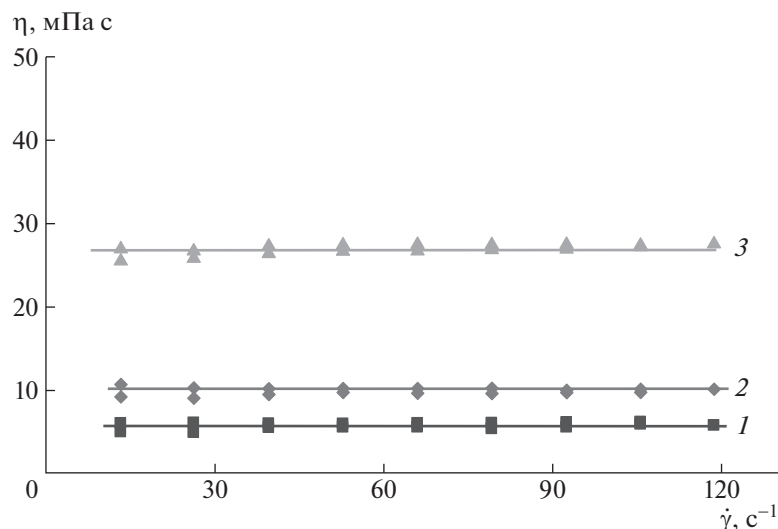


Рис. 1. Типичные вязкостно-скоростные кривые для растворов полоксамеров на примере Kolliphor™ P 407 с концентрацией 4.7 (1), 10.4 (2) и 14.2 об. % (3). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

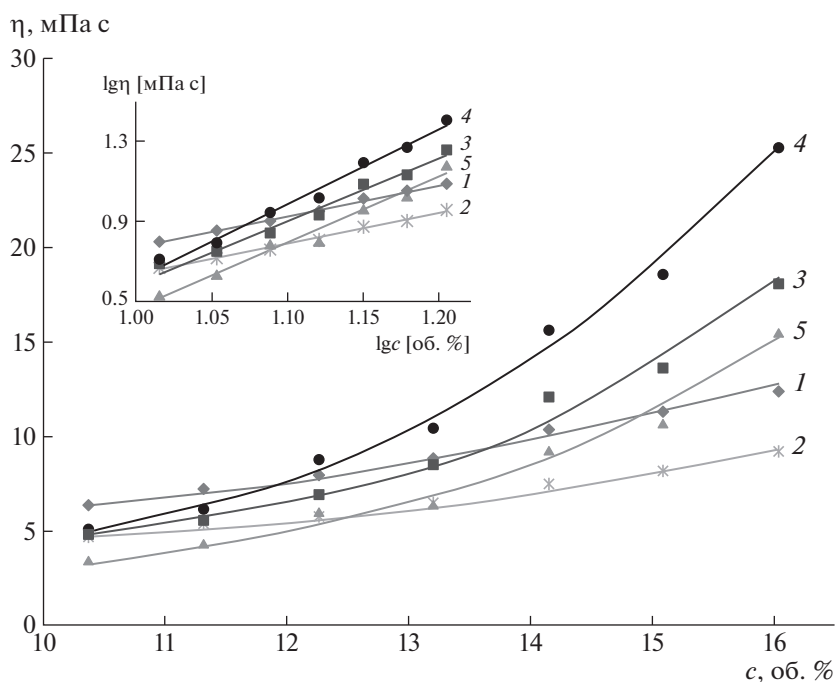


Рис. 2. Типичные концентрационные зависимости динамической вязкости полоксамеров на примере Kolliphor P237 при температуре 15 (1), 25 (2), 35 (3), 45 (4) и 60°C (5). На вставке приведены двойные логарифмические анаморфозы этих зависимостей.

ведение — уменьшение вязкости с увеличением температуры (рис. 3, кривая 1). Однако при более высоких концентрациях, начиная с некоторой температуры, вязкость заметно возрастает, причем зависимость представляет собой кривую с максимумом (рис. 3, кривые 2–6). Такой тип термообратимого поведения растворов полоксамеров не был описан в известной нам литературе и

является новым. Наконец, при наибольших исследованных концентрациях повышение вязкости растворов при увеличении температуры заканчивается образованием геля — в этих случаях температурная зависимость вязкости круто возрастает и стремится к бесконечной величине η (рис. 3, кривая 7). Зависимости последнего типа характерны для описанных в литературе термооб-

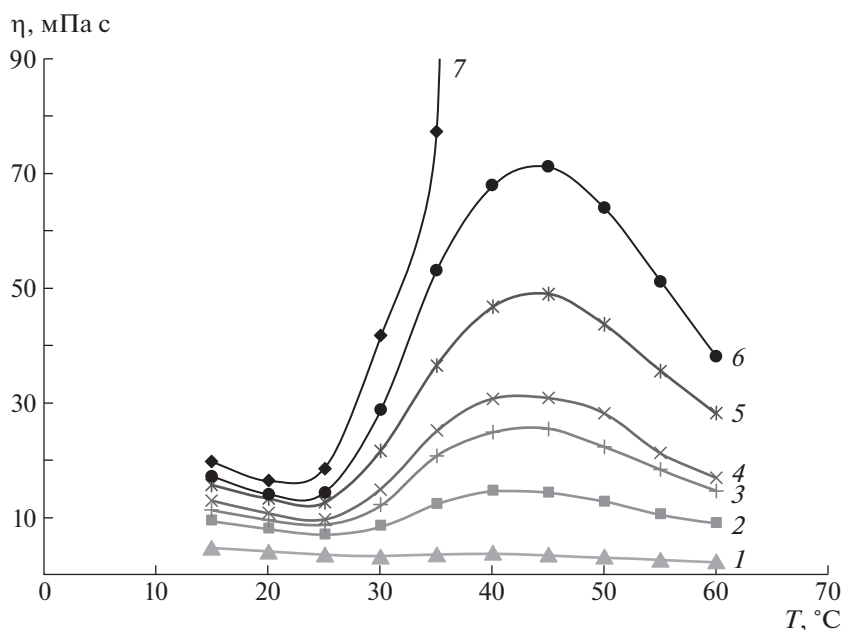


Рис. 3. Типичные температурные зависимости динамической вязкости полоксамеров на примере Kolliphor P338 при его концентрации 5.7 (1), 9.4 (2), 10.4 (3), 11.3 (4), 12.3 (5), 13.2 (6) и 14.2 об. % (7).

ратимых растворов полоксамеров, способных к образованию нетекучего геля. Следует отметить, что значения температур, соответствующих максимумам и минимумам на кривых 2–6 (рис. 3), имеют общую тенденцию понижаться с повышением концентрации раствора.

Обобщение и интерпретацию полученных данных мы проводили на основании опубликованных сведений о надмолекулярной структуре молекул полоксамеров в водных растворах. Как было отмечено, эти блок-сополимеры проявляют свойства неионогенных поверхностно-активных веществ и выше некоторой концентрации способны образовывать мицеллоподобные упорядоченные структуры. Указанная концентрация – критическая концентрация мицеллообразования

представляет собой пороговое значение, ниже которого молекулы полоксамера не образуют мицелл, а раствор представляет собой сравнительно бесструктурную систему, близкую к истинному раствору. Выше ККМ в растворах полоксамеров содержатся мицеллы, находящиеся в равновесии с неструктурированными макромолекулами. Таким образом, ККМ – важная характеристика исследуемых растворов, которая может быть определена из концентрационных зависимостей динамической вязкости методом касательных (рис. 4) (обработку методом касательных проводили в соответствии с работой [19] с погрешностью 5–7%). Данные о ККМ, полученные при 25°C, представлены в табл. 2. Для сравнения там же представлены некоторые значения ККМ, опубликованные в литературе [20–23].

Таблица 2. Значения ККМ и ККПГ для водных растворов полоксамеров при разной температуре

Полоксамер	ККМ, об. % (при 25°C)	ККПГ, об. %
Kolliphor™ P 124	33.0	Отсутствует
Kolliphor™ P 237	11.8	15.8 (45°C)
Kolliphor™ P 188	17.4	25.5 (65°C)
Kolliphor™ P 407	17.9 [22]	14.2 (40°C)
	10.4	
Kolliphor™ P 338	0.3 [24]	13.3 (40°C)
	11.7	

Следует отметить, что полученные результаты не всегда соответствуют известным из литературы данным. Разброс значений ККМ отмечается не только в работах разных авторов [25–27], но даже в работах одних и тех же исследователей [28, 29]. Это может быть связано с различием методов и условий (прежде всего температуры) определения ККМ, но также не исключено изменение механизмов мицеллообразования и гелеобразования [30, 31]. Интересно, что полученные значения ККМ в большинстве случаев ниже концентрации 16 об.%, соответствующей порогу перколяции твердых сфер [32, 33], что указывает на возможность взаимодействия сформировавшихся мицелл между собой, вероятность которого повы-

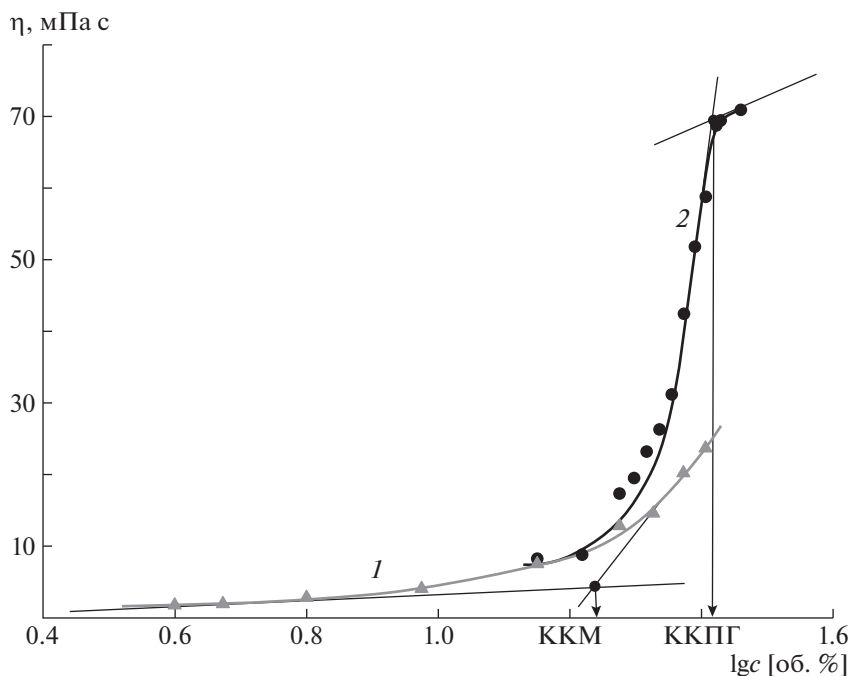


Рис. 4. Пример определения критической концентрации мицеллообразования (1) и критической концентрации предгелеобразования (2) по концентрационной зависимости вязкости. Представлены данные для водного раствора поллоксамера Kolliphor P188 при 25 (1) и 65°C (2).

шается с дальнейшим ростом концентрации поллоксамера.

Для исследованных образцов ККМ корректно можно определить лишь в области температур, близких к комнатной — там, где реализуется обычный механизм течения (уменьшение значений вязкости при увеличении значений температуры). При повышении температуры для большинства составов вязкость начинает возрастать и образование мицелл перестает быть основным процессом, отвечающим за этот эффект. В результате формируется загущенная, но текучая структура, для которой возможно измерить вязкость. Мы предлагаем называть ее предгелем, а критическую концентрацию, до достижения которой можно наблюдать максимум динамической вязкости на температурных зависимостях, критической концентрацией предгелеобразования (ККПГ). Определение ККПГ (рис. 4, кривая 2) проводится аналогично определению ККМ (рис. 4, кривая 1), а полученные результаты сведены в табл. 2. Необходимо отметить, что для каждой марки поллоксамера образование предгеля (достижение максимума вязкости) наблюдается при разных температурах, значения которых также представлены в табл. 2.

Полученные данные позволяют утверждать, что на значения ККМ и ККПГ влияют молекулярно-массовые характеристики поллоксамеров (средняя молекулярная масса и соотношение зве-

ньев сомономеров), а также температура эксперимента. При 25°C зависимость ККМ от средне-массовой молекулярной массы поллоксамеров M_w и относительного содержания полиоксипропиленовых звеньев $N_{по}$ можно приближенно выразить уравнением:

$$ККМ(M_w, N_{по}) = 21.67 - 1.19M_w + 0.23N_{по}, \quad (1)$$

коэффициент детерминации $R^2 = 0.96$. Для ККПГ аналогичное уравнение выглядит так:

$$ККПГ(M_w, N_{по}, T) = -12.3 + 0.18N_{по} + 0.53T, \quad (2)$$

коэффициент детерминации $R^2 = 0.94$. Кроме того, определенная корреляция наблюдается между критическими концентрациями (ККМ и ККПГ) и произведением молекулярной массы на относительное содержание звеньев одного из сомономеров пропиленоксида $N_{по} \cdot M_w$ (рис. 5). Видно, что значения ККМ и ККПГ растворов уменьшаются с увеличением молекулярной массы поллоксамера и содержания в нем оксипропиленовых звеньев.

Представление о мицеллярной структуре растворов поллоксамеров позволяет предположить, что их нетипичное поведение в области концентраций между ККМ и ККПГ связано с расширением мицелл при повышении температуры. Для проверки этого предположения были проведены дополнительные исследования растворов методом динамического светорассеяния (рис. 6).

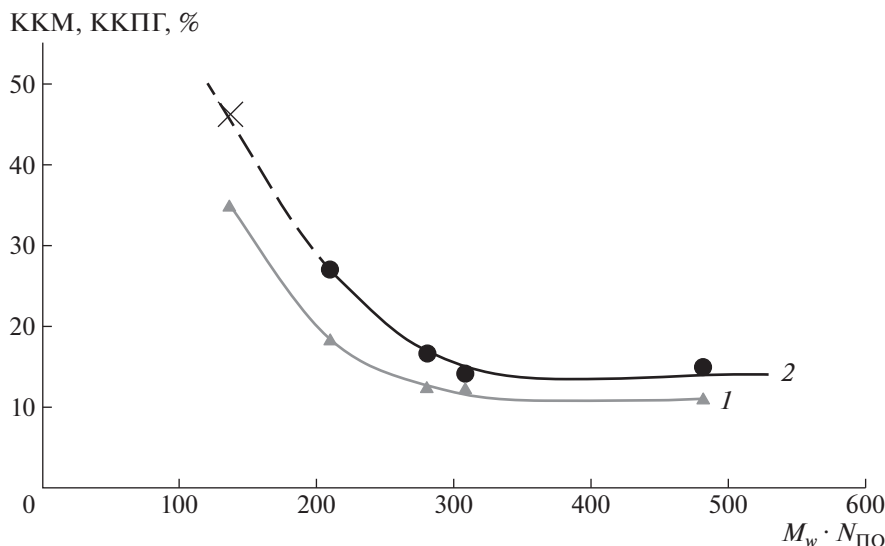


Рис. 5. Типичные зависимости ККМ при 25°C (1) и ККПГ (2) от произведения молекулярной массы и концентрации оксипропиленовых звеньев.

В водных растворах полуксамеров были зафиксированы центры светорассеяния, которые мы интерпретировали как мицеллы макромолекул полуксамера. На примере полуксамера Kolliphor™ P 407 (рис. 6) видно, что при повышении температуры от 25 до 35°C средний размер наблюдаемых частиц увеличивается практически на порядок – от 10 до 100 нм, а при дальнейшем росте температуры до 50°C наблюдается его уменьшение до 30 нм. Таким образом, изменение температуры сильно влияет на гидродинамический размер мицелл.

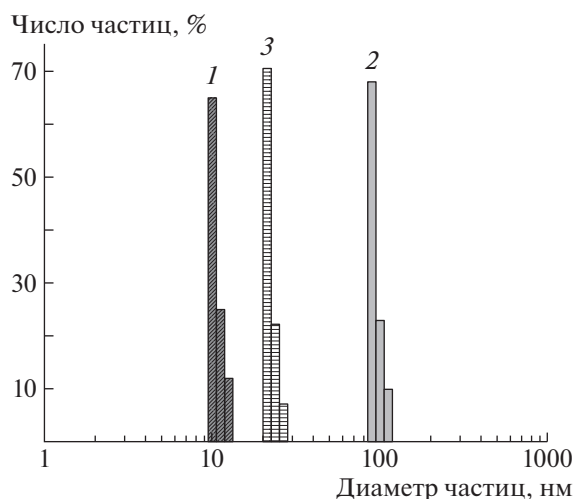


Рис. 6. Типичное распределение числа частиц по размерам для водных растворов полуксамеров на примере Kolliphor™ P 407 с концентрацией 11.8 об. % при 25 (1), 35 (2) и 50°C (3).

Сопоставление и анализ полученных результатов вискозиметрии и светорассеяния позволяют предложить схему, объясняющую поведение водных растворов полуксамеров в области концентраций от ККМ до ККПГ (рис. 7). Первый и третий случаи, когда концентрация полуксамера находится ниже ККМ или выше ККПГ описаны в работах [1, 34]. Как уже было отмечено выше, при низкой концентрации полуксамера в водном растворе ($c < \text{ККМ}$) макромолекулы не образуют мицелл, а раствор представляет собой сравнительно бесструктурную систему, близкую к истинному раствору. В связи с этим температурная зависимость динамической вязкости от температуры такого раствора соответствует классической закономерности аррениусовского типа [35]. При высоких концентрациях полуксамера в растворе ($c > \text{ККПГ}$), заведомо превышающей порог перколяции твердых сфер, макромолекулы образуют достаточное количество мицелл, которые при повышении температуры увеличиваются в объеме и вступают в контакт между собой. Следствием такого взаимодействия является образование достаточно плотной физической сетки мицелл, которая обеспечивает образование нетекучего геля, как это было отмечено в работах [14, 36]. В промежуточной области концентраций полуксамера ($\text{ККМ} < c < \text{ККПГ}$) выше порога перколяции мицеллы также образуются, но их концентрация, по-видимому, недостаточна для образования физической сетки. Тем не менее, на начальном этапе, по-видимому, за счет конформационных перестроек макромолекул в мицеллах, происходит увеличение гидродинамического объема этих структур и возрастает вероятность их взаимодействия. При достижении определенной температу-

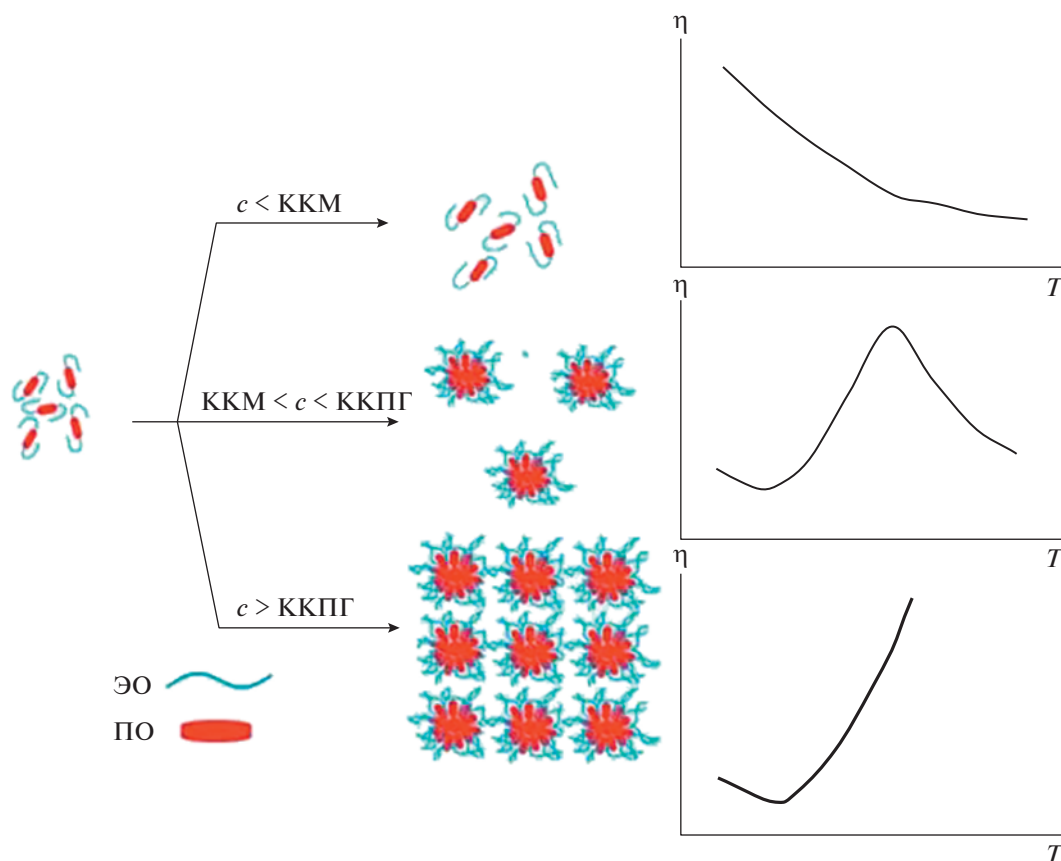


Рис. 7. Предполагаемая надмолекулярная структура водных растворов полкоксамеров. Пояснения в тексте.

ры такая структурированная система, которая не образуют плотной сетки, но и не может дальше расширяться, снова подчиняться обычному аррениусовскому характеру — значения вязкости уменьшаются с увеличением температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования получены концентрационные и температурные зависимости динамической вязкости, а также определен размер частиц в водных растворах полкоксамеров с молекулярной массой $(2.2-15.0) \times 10^3$ и относительным содержанием звеньев пропиленоксида 19.9–57.0 мол. %. Установлено, что растворы проявляют ньютоновское поведение при сдвиговом течении. Выделены три типа термообратимого поведения растворов, переходы между которыми характеризуются двумя критическими концентрациями — ККМ и введенной нами критической концентрацией предгелеобразования. В интервале между ними водные растворы полкоксамеров проявляют новый, не описанный ранее в литературе тип термообратимого поведения для этих объектов — экстремальную зависимость динамической вязкости от температуры с максимумом.

Такое поведение растворов объяснено на основе предположений об их мицеллярной структуре и связано с эффектом расширения мицелл полкоксамеров в растворах при нагревании.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Российского технологического университета МИРЭА при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Russo E., Villa C. // *Pharmaceutics*. 2019. V. 11. № 12. P. 671.
2. Mortensen K. // *J. Phys., Condens. Matter*. 1996. V. 8. P. A103.
3. Djekic L., Krajisnik D., Martinovic M., Djordjevic D., Primorac M. // *Int. J. Pharm.* 2015. V. 490. № 1–2. P. 180.
4. Kabanov A.V., Batrakova E.V., Alakhov V.Y. // *J. Controlled Release*. 2002. V. 82. № 2–3. P. 189.
5. Rey-Rico A., Cucchiari M. // *Int. J. Molec. Sci.* 2018. V. 19. № 3. P. 775.
6. Zarrintaj P., Ramsey J.D., Samadi A., Atoufi Z., Yazdi M.K., Ganjali M.R., Amirabad L.M., Zangene E., Farokhi M.,

- Formela K., Saeb M., Mozafari M., Thomas S.* // Acta Biomater. 2020. V. 110. P. 37.
7. *Jalaal M., Cottrell G., Balmforth N., Stoeber B.* // J. Rheol. 2017. V. 61. № 1. P. 139.
8. *Adhikari U., Goliaei A., Tsereteli L., Berkowitz M.L.* // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 26. P. 5823.
9. *de Francisco L.M.B., Rosseto H.C., de Toledo L.D.A.S., dos Santos R.S., de Souza Ferreira S.B., Bruschi M.L.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 289. P. 111170.
10. *da Silva J.B., Cook M.T., Bruschi M.L.* // Carbohydr. Polym. 2020. V. 240. P. 116268.
11. *Devi D.R., Sandhya P., Hari B.N.V.* // J. Pharmaceut. Sci. Res. 2013. V. 5. № 8. P. 159.
12. *Cabana A., Ait-Kadi A., Juhász J.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 190. № 2. P. 307.
13. *Pereira G.G., Dimer F.A., Guterres S.S., Kechinski C.P., Granada J.E., Cardozo N.S.M.* // Quim. Nova. 2013. V. 36. № 8. P. 1121.
14. *Wanka G., Hoffmann H., Ulbricht W.* // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. P. 101.
15. *Домнина Ю.М., Кедик С.А., Суслов В.В., Шняк Е.А.* // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2018. № 4. С. 73.
16. Пат. 2016135431 Россия. 2018.
17. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика: учебник для вузов. М.: Юрайт, 2021.
18. *De Gennes P.* Scaling Concepts in Polymer Physics. London: Cornell Univ. Press, 1979.
19. *Лобко В.Н.* Математические методы в химии и химической технологии. Численные методы решения алгебраических задач и обработки функций: учебное пособие. Владимир: Изд-во Владимирского гос. ун-та, 2019.
20. *Alexandridis P., Hatton T.A.* // Colloids Surf. A. 1995. V. 96. № 1–2. P. 1.
21. *Lopes J.R., Loh W.* // Langmuir. 1998. V. 14. № 4. P. 750.
22. *Wanka G., Hoffmann H., Ulbricht W.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 4145.
23. *Bohorquez M., Koch C., Trygstad T., Pandit N.* // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 216. № 1. P. 34.
24. *Gyulai G., Magyar A., Rohonczy J., Orosz J., Yamasaki M., Bősze S., Kiss É.* // Express Polym. Lett. 2016. V. 10. № 3. P. 216.
25. *Zhou A., Chu B.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2548.
26. *Linse P.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 10. P. 2685.
27. *Linse P.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 6404.
28. *Batrakova E.V., Huai-Yun H., Alakhov V.Yu., Miller D.W., Kabanov A.V.* // Pharm. Res. 1998. V. 15. № 6. P. 850.
29. *Kabanov A.V., Nazarova I.R., Astafieva I.V., Batrakova E.V., Alakhov V.Yu., Yaroslavov A.V., Kabanov V.A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 7. P. 2303.
30. *Holland R.J., Parker E.J., Guiney K., Zeld F.R.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 31. P. 11981.
31. *Meguro K., Ueno M., Esumi K.* // Nonionic Surfactants Physical Chemistry. New York: Marcel Dekker, 1987.
32. *Иржак В.И.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 1. С. 51.
33. *Эфрос А.Л.* Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.
34. *Prud'homme R.K., Wu G., Schnaider D.K.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 4651.
35. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
36. *Rassing J., Attwood D.* // Int. J. Pharm. 1983. V. 13. № 1. P. 47.

УДК 541(64+13):532.7

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЛЕЙ НА НАБУХАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ И АМФИФИЛЬНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 2022 г. В. Н. Кижняев^{а,*}, Е. В. Акамова^а, Ф. А. Покатилов^а, О. А. Эдельштейн^а^аИркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Россия

*e-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Продemonстрировано влияние низкомолекулярных солей (Na_2SO_4 , KCl , NaF и NaSCN) на набухание в водных средах полиэлектролитных и амфифильных гидрогелей сетчатых парных полимеров поли-N-винилпирролидона с поли-5-винилтетразолом, полистиролом и полиметилметакрилатом. Показано, что амплитуда и характер коллапса гидрогелей определяется природой соли и составляющих парный полимер макромолекул.

DOI: 10.31857/S2308112022200020

Поли-N-винилпирролидон (ПВП) благодаря набору таких свойств, как водо- и биосовместимость, отсутствие токсичности, комплексообразующая способность по отношению к ионам металлов и различным органическим веществам, включая лекарственные субстанции [1], является одним из наиболее востребованных синтетических полимерных соединений медико-биологического назначения. Наиболее перспективные и универсальные материалы на основе ПВП для использования в медицинских целях — гидрогели, сочетающие наряду с перечисленными выше определенные механические и эластические свойства. Это обуславливает их использование в качестве носителей иммобилизованных лекарственных субстанций, среды для выращивания биологических тканей, и биоматериалов [2–10].

Особым направлением при разработке материалов биомедицинского применения является создание так называемых “умных” полимерных систем (включая гидрогелевые), способных направленно и обратимо изменять свои свойства под воздействием внешних факторов (состава, ионной силы, pH и температуры окружающей среды) [11–17]. Конкретный тип чувствительности задается структурой макромолекулярных цепей, формирующих пространственную сетку гидрогелевых систем. Например, введение ионогенных фрагментов обеспечивает проявление гидрогелями полиэлектролитных свойств, что выражается в существенной зависимости их степени набухания от pH и ионной силы водной сре-

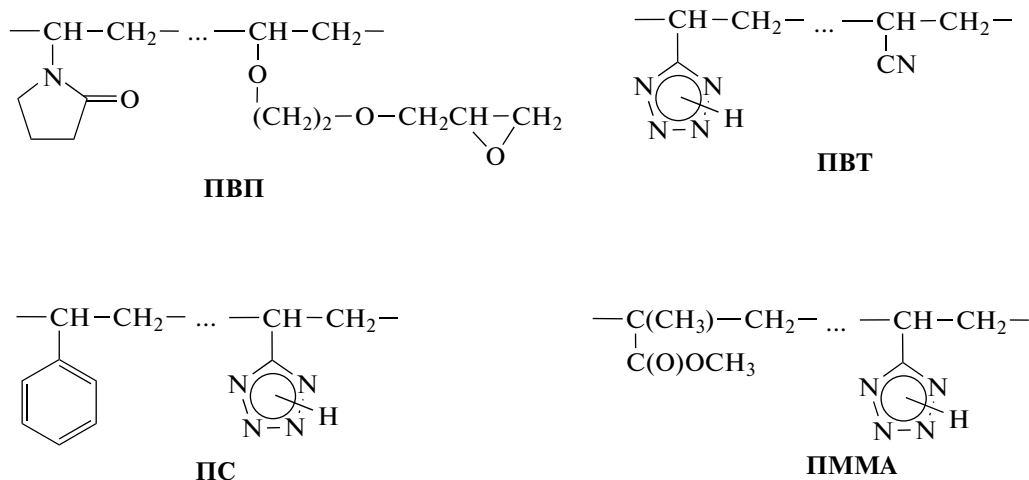
ды. Подбором гидрофильно-гидрофобного баланса полимерной цепи посредством введения гидрофобных структурных фрагментов в макромолекулы водосовместимых полимеров получают термочувствительные гидрогелевые системы. В случае полимерных сеток на основе ПВП существуют различные варианты придания им полиэлектролитных или амфифильных свойств, например синтез блок-сополимерных сеток (“co-networks”), содержащих между узлами сшивки цепочечные фрагменты различных по средству к воде макромолекул [18] или прививочная полимеризация N-винилпирролидона на готовый гомополимер [19]. Наиболее популярный подход к получению полиэлектролитных или амфифильных сеток — сшивание макромолекул ПВП с макромолекулами гомополимеров ионогенной или гидрофобной природы посредством инициаторов радикальных процессов [20], ультразвуковым воздействием [21], а также действием УФ- или радиационного облучения [22–29]. Частным случаем сшивания полимерных цепей двух различных линейных гомополимеров служат процессы реакционного смешения, приводящие к образованию так называемых парных полимеров [30]. Формирование пространственной сетки происходит в результате взаимодействия обладающих химическим средством “якорных” функциональных групп, расположенных случайным образом в структуре разнородных макромолекул, что приводит к их ковалентному связыванию. Подобным образом на основе ПВП, модифицированного введением

в структуру небольшого количества “якорных” оксиановых циклов, получены сетчатые парные полимеры с ионогенным поли-5-винилтетразолом (ПВТ), гидрофобными ПС и ПММА, макромолекулы которых содержат небольшое количество “якорных” N–H незамещенных тетразольных циклов [31]. В водной среде указанные парные полимеры ограниченно набухают с образованием полиэлектролитных и амфифильных гидрогелей, проявляющих рН- и термочувствительность. Можно ожидать, что на состояние подобного типа гидрогелевых систем существенное влияние будет оказывать и присутствие в водной среде низкомолекулярных солей. Тем более, водные системы линейных ПВТ и ПВП в присутствии солей претерпевают критические изменения. Так, водные растворы ПВП, существующие однофазными в диапазоне температур 0–100°C, при добавлении ряда низкомолекулярных солей приобретают критические температуры фазового разделения (НКТР) [32, 33], а не растворимый в воде ПВТ становится растворимым в водно-солевых средах [34].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния различных низкомолекулярных солей на поведение в водно-солевых средах гидрогелей сетчатых парных полимеров ПВП ионогенной и амфифильной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гидрогели парных полимеров ПВП с ПВТ, ПС и ПММА, которые синтезировали в соответствии с методикой [31] реакционным смешением указанных полимеров, модифицированных посредством введения в их макромолекулы небольших количеств “якорных” функциональных групп. В качестве полимерных реагентов для реакционного смешения были выбраны образцы ПВП, содержащего 0.09 мол. долей мономерных звеньев 2-(винилоксиэтокси)метилоксирана, ПВТ, представляющего собой сополимер 5-винилтетразола с акрилонитрилом эквимольного состава, ПС и ПММА, содержащие в своей структуре 0.06 и 0.05 мол. долей звеньев 5-винилтетразола соответственно:



Ковалентное связывание разнородных макромолекул и формирование сетчатой структуры парных полимеров ПВП с ПВТ, ПС и ПММА является результатом реакции между “якорными” оксиановыми и тетразольными циклами. Синтез парных полимеров осуществляли ампульным методом в среде ДМФА при разном соотношении, но одинаковой суммарной концентрации полимерных реагентов 10 г/дл, при температуре 80°C. Реакция между полимерами сопровождалась гелеобразованием системы. Для завершения процесса формирования парного полимера реакционную массу после момента потери текучести системой выдерживали еще в течение недели при указанной температуре. Остаточное количество непрореагировавших исходных полимерных реагентов из полученных гелей удаляли вымыванием

ДМФА. С целью получения гидрогелей парных полимеров набухшие в ДМФА гели выдерживали в течение трех недель под периодически заменяемой дистиллированной водой до равновесного набухания. В случае парного полимера ПВП с ПВТ подобным образом получали гидрогели, содержащие неионизованные тетразольные фрагменты. С целью перевода кислотных N–H незамещенных тетразольных циклов в солевую форму образцы гидрогелей погружали в 0.1 М водный раствор NaOH до равновесного набухания, после чего ионизованный гидрогель выдерживали в течение недели под периодически заменяемой дистиллированной водой до нейтральной рН реакции промывных вод.

Низкомолекулярные соли Na_2SO_4 , KCl , NaF , NaSCN квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки. Для изучения влияния низкомолекулярных солей на поведение гидрогелей парных полимеров в водно-солевых средах навеску набухшего в дистиллированной воде гидрогеля помещали в раствор соли известной концентрации и выдерживали при заданной температуре до равновесного набухания. Сорбционную способность полимерных образцов по отношению к водным средам характеризовали коэффициентом набухания $K_{\text{наб}}$, который определяли гравиметрическим методом и вычисляли по формуле

$$K_{\text{наб}} = (m_{\text{г}} - m_{\text{п}})/m_{\text{п}},$$

где $m_{\text{г}}$ и $m_{\text{п}}$ — масса равновесно набухшего гидрогеля и сухого полимера соответственно. Гравиметрические измерения выполняли на весах “Ohaus Pioneer” (точность ± 0.1 мг). Требуемую температуру при исследовании процессов набухания поддерживали воздушным термостатом (точность термостатирования $\pm 0.5^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакционным смешением неионогенного, водорастворимого ПВП с ионизирующимся полимером ПВТ и гидрофобными полимерами ПС и ПММА были получены сетчатые парные полимеры, склонные к ограниченному набуханию в воде с образованием гидрогелей. Степень набухания подобных гидрогелей определяется как соотношением, так и природой второго компонента парного полимера. Сорбционная способность по отношению к воде парных полимеров ПВП с ПВТ в неионизованном и ионизованном состоянии снижается по мере увеличения в структуре доли неионогенных макромолекул ПВП (рис. 1, кривые 1, 2). Ионизация макромолекулярных цепей ПВТ посредством перевода тетраэдрических фрагментов в форму натриевой соли способствует двукратному возрастанию водопоглощения гидрогелями. В случае парных полимеров ПВП с гидрофобными ПС и ПММА, наоборот, повышение содержания макромолекул ПВП сопровождается увеличением степеней набухания гидрогелей (рис. 1, кривые 3, 4). Полиэлектrolитный характер гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ проявляется и в возрастании значений степеней набухания с повышением температуры (рис. 2, кривые 1, 2). При этом с увеличением доли макромолекул ионогенного компонента (ПВТ) в структуре парного полимера амплитуда изменения набухания с температурой более существенна. Амфифильная природа гидрогелей парных полимеров ПВП с ПС и ПММА обуславливает обратную температурную зависимость (рис. 2, кривые 3, 4). Водопоглощение гидрогелей с по-

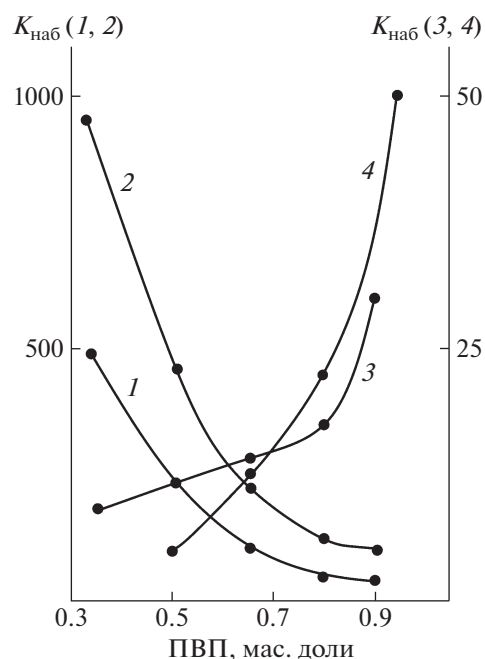


Рис. 1. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ПВТ в неионизованной (1) и ионизованной форме (2), ПВП–ПС (3) и ПВП–ПММА (4) в воде при 25°C в зависимости от массовой доли ПВП в парном полимере.

вышением температуры уменьшается вследствие усиления гидрофобных взаимодействий между структурными фрагментами полимерных цепей.

Отличия в природе компонентов полученных парных полимеров на основе ПВП сказываются и в реакции их гидрогелей на введение в водную среду различных низкомолекулярных солей. В случае полиэлектролитных гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ присутствие Na_2SO_4 в воде в уже незначительной концентрации (0.005 моль/л) вызывает резкий коллапс геля (рис. 3). Амплитуда изменения степени набухания в водно-солевом растворе возрастает с увеличением доли макромолекул ионогенного ПВТ в структуре парного полимера (кривые 1, 3), а также при ионизации макромолекул ПВТ (кривые 2, 4). В диапазоне концентраций водного раствора Na_2SO_4 , равном 0.01–0.05 моль/л, водопоглощение практически не меняется. Подобная реакция на изменение концентрации низкомолекулярного электролита типична для полиэлектролитных гидрогелей [13]; низкое содержание соли обуславливает выраженный коллапс гелей, при достижении определенного содержания соли в водном растворе степень набухания достигает своего минимума и при дальнейшем увеличении концентрации соли практически не изменяется. Аналогичное поведение гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ наблюдается и в присутствии в водном растворе других

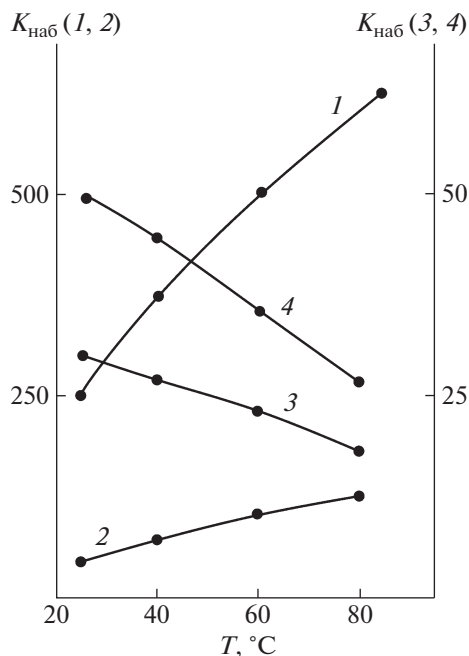


Рис. 2. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ПВТ состава 1 : 1 (1) и 9 : 1 (2), ПВП–ПС (3) и ПВП–ПММА (4) состава 9 : 1 в воде в зависимости от температуры среды.

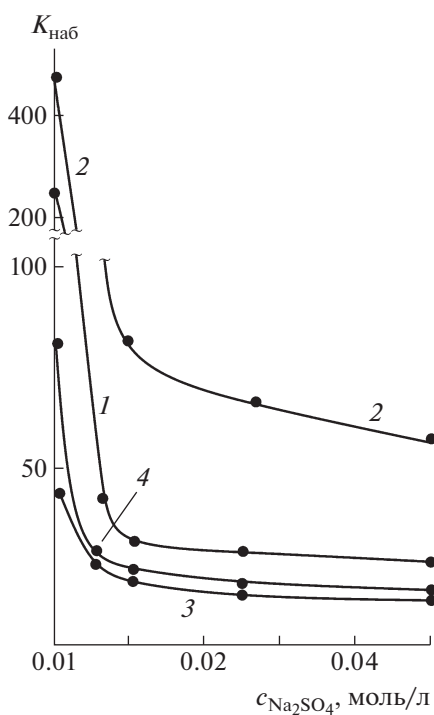


Рис. 3. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ПВТ состава 1 : 1 (1, 2) и 9 : 1 (3, 4) при 25 °C в водных растворах Na_2SO_4 в зависимости от концентрации соли в воде. Неионизованная (1, 3) и ионизованная (2, 4) форма парного полимера.

солей – KCl , NaF и NaSCN ; отличие только в интенсивности эффекта уменьшения степени набухания гелей. Так, наиболее резкий коллапс полиэлектролитных гидрогелей вызывает добавление Na_2SO_4 , в меньшей степени KCl и наименьший NaF (рис. 4). Однако влияние всех указанных солей на набухание гидрогелей усиливается с увеличением доли макромолекул ионогенного ПВТ в структуре парного полимера. В этом плане несколько неожиданным представляется влияние NaSCN на количественные стороны набухания гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ. При преобладающем содержании в парном полимере макромолекулярных цепей ионогенного ПВТ эффект, создаваемый роданидом, соизмерим с действием на гидрогели добавок KCl (рис. 4). Влияние на набухание гидрогелей парного полимера с наибольшим содержанием в структуре макромолекул ПВП сопоставимо с действием NaF . Однако эффект коллапсирования гидрогелей в присутствии Na_2SO_4 , KCl и NaF вполне предсказуем, поскольку указанные соли оказывают дестабилизирующее действие на водные растворы ПВП и полиэлектролитов, уменьшая термодинамическую совместимость между водой и растворенным полимером. В водных растворах ПВП добавление

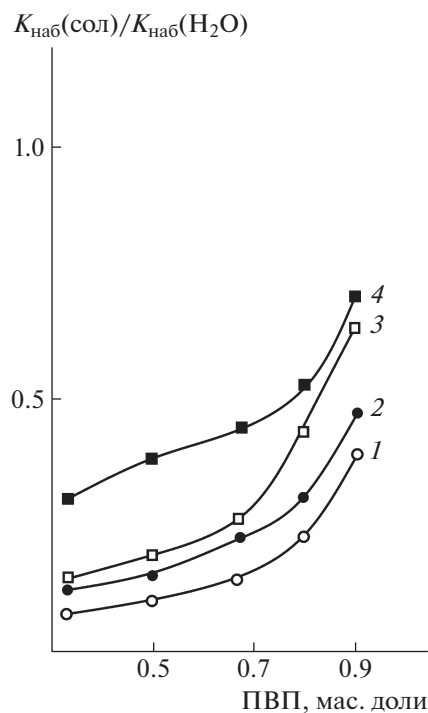


Рис. 4. Отношение степеней набухания в водно-солевом растворе и чистой воде $K_{\text{наб}}(\text{сол.})/K_{\text{наб}}(\text{вода})$ гидрогелей парных полимеров ПВП–ПВТ при 25 °C в зависимости от массовой доли ПВП в парном полимере. Концентрация соли в водно-солевом растворе 0.01 моль/л. 1 – NaF , 2 – NaSCN , 3 – KCl , 4 – Na_2SO_4 .

подобных солей приводит даже к появлению критической температуры фазового разделения (НКТР) [32, 33]. В случае водонаполненных сетчатых структур это проявляется в виде коллапса гидрогелей. Как для гидрогелевых систем, так и для полимерных растворов сильнее всего влияет Na_2SO_4 , который среди изученных солей имеет наиболее выраженный высаливающий эффект по отношению к растворенному полимеру. Присутствие NaF , обладающего наименьшим дестабилизирующим действием на водно-полимерные системы, сопровождается менее существенными изменениями параметров системы. Роданид натрия (NaSCN) относится к другому типу солей, которые оказывают на водные растворы ПВП и ПВТ обратное действие улучшения совместимости растворителя и растворенного вещества (т.е. “всаливающий эффект”). Так, не растворимый в воде в неионизованном состоянии ПВТ растворим в водных растворах NaSCN [34]. В связи с этим от роданида можно было ожидать противоположного с Na_2SO_4 , KCl и NaF действия на гидрогели парного полимера ПВП–ПВТ. Вероятно, при изученных (относительно невысоких) концентрациях вводимых солей в поведении гидрогелей превалирует их полиэлектролитная природа, обуславливающая коллапс гелей в присутствии низкомолекулярных электролитов [13]. Амфифильные гидрогели парных полимеров ПВП с ПС и ПММА с преобладанием в структуре макромолекулярных цепей ПВП также реагируют на присутствие низкомолекулярных электролитов, но при гораздо больших концентрациях солей и с меньшей амплитудой снижения степени набухания, нежели полиэлектролитные гидрогели. И их поведение в водно-солевых средах в большей степени коррелирует с влиянием солей на водные растворы гомополимера ПВП [32]. Наиболее сильно коллапс гидрогелей проявляется в водных растворах Na_2SO_4 , причем степень набухания монотонно понижается по мере увеличения концентрации соли (рис. 5, кривые 1, 4). В меньшей степени коллапс гидрогелей выражен в водных растворах KCl и, начиная с концентрации соли в водном растворе 0.25 моль/л перестает изменяться (рис. 5, кривые 2, 5). Зависимость степени набухания гидрогелей в водном растворе NaSCN в изученном диапазоне концентраций соли носит экстремальный вид с минимумом водопоглощения при 0.25 моль/л. При концентрации солевого раствора 1 моль/л значения степени набухания гидрогелей вновь достигают величин, соответствующих набуханию в бессолевой среде (рис. 5, кривые 3, 6). Таким образом, при определенной концентрации NaSCN , начинает проявляться “всаливающий эффект” низкомолекулярной соли по отношению к парным полимерам, что способствует возрастанию водопоглощения гидрогелями.

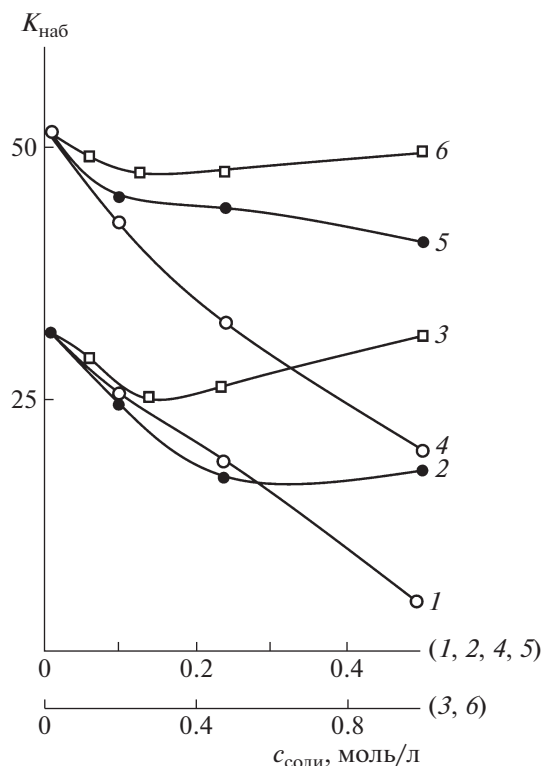


Рис. 5. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ПС (1–3) и ПВП–ПММА состава 9:1 (4–6) при 25°С в водно-солевых растворах в зависимости от концентрации соли. 1, 4 – Na_2SO_4 ; 2, 5 – KCl ; 3, 6 – NaSCN .

Отличия в природе полученных на основе ПВП парных полимеров и присутствующих в водной среде низкомолекулярных солей сказываются и на поведении гидрогелей в водно-солевых средах при варьировании температуры. Так, для полиэлектролитных гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ состава 1:1 в водных растворах Na_2SO_4 , KCl и NaF , как и в отсутствие низкомолекулярной соли, характерно возрастание степени набухания с повышением температуры среды (рис. 6, кривые 1–3). Если в водном растворе присутствует NaSCN , то температура не влияет на водопоглощение указанного гидрогеля (рис. 6, кривая 4). В случае гидрогеля парного полимера ПВП–ПВТ с преобладанием в структуре макромолекулярных цепей неионогенного ПВП незначительная температурная зависимость водопоглощения наблюдается для всех изученных солей (рис. 6, кривые 5–8). Вероятно, в отличие от бессолевой среды в водно-солевых растворах для данного гидрогеля в большей степени проявляется влияние гидрофобных взаимодействий фрагментов полимерных цепей, усиливающихся с повышением температуры и препятствующих набуханию геля.

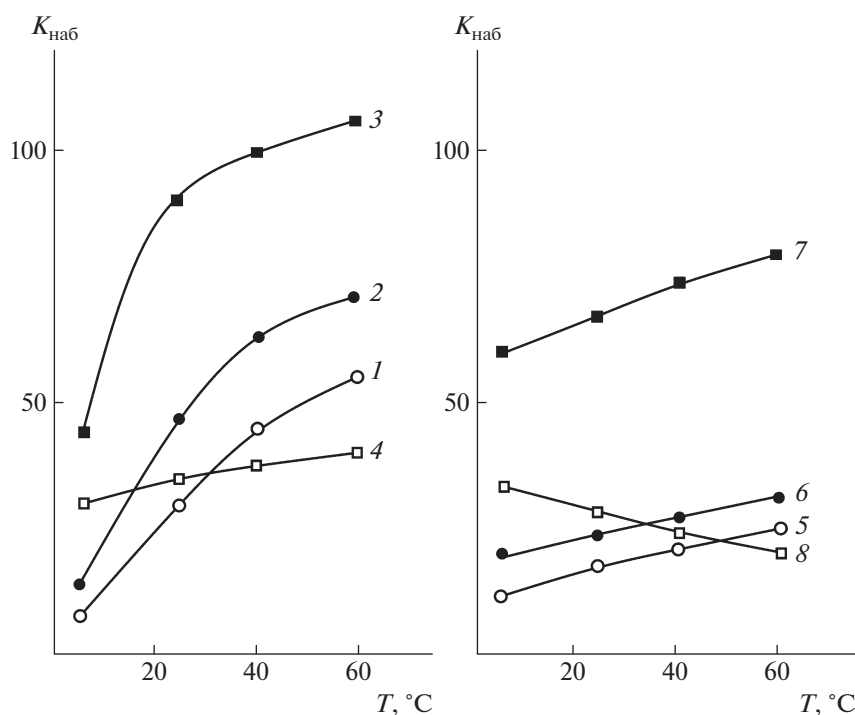


Рис. 6. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ПВТ состава 1 : 1 (1–4) и 9 : 1 (5–8) в водно-солевых растворах в зависимости от температуры среды. Концентрация соли в водно-солевом растворе 0.01 моль/л. 1, 5 – Na_2SO_4 ; 2, 6 – KCl ; 3, 7 – NaF ; 4, 8 – NaSCN .

Температурная зависимость водопоглощения амфифильными гидрогелями парных полимеров ПВП с ПС и ПММА в водно-солевых средах, как и в бессолевых, характеризуется уменьшением значений степеней набухания с повышением температуры. Однако в водных растворах KCl и NaSCN амплитуда изменения водопоглощения меньше, чем в отсутствие соли (рис. 7, кривые 7–14).

В водных растворах Na_2SO_4 , начиная с концентрации соли 0.25 моль/л, для обоих типов гидрогелей проявляется скачкообразное уменьшение степеней набухания в диапазоне температур 35–40°C (рис. 7, кривые 1–6). С повышением концентрации соли резкий коллапс гидрогелей становится более выраженным, причем для парного полимера ПВП–ПММА в большей степени. В бессолевой среде подобного эффекта не наблюдали. Вероятно, присутствие в водном растворе сульфата натрия способствует не только усилению, но и проявлению кооперативности гидрофобных взаимодействий структурных фрагментов полимерной сетки при определенной температуре, что и приводит к резкому коллапсу гидрогеля.

Таким образом, в работе изучено влияние низкомолекулярных солей (Na_2SO_4 , KCl , NaF и NaSCN) на количественные характеристики набухания гидрогелей парных полимеров ПВП

полиэлектролитной и амфифильной природы. Продемонстрировано, что для обоих типов гидрогелей наиболее выраженный эффект коллапсирования вызывает присутствие в водной среде Na_2SO_4 , что находится в согласии с результатами влияния указанных солей на водные растворы линейного ПВП [32]. Более того, в присутствии Na_2SO_4 для амфифильных гидрогелей парных полимеров ПВП с ПММА и ПС отмечен резкий коллапс в узком диапазоне температур. Подобный эффект резкого изменения характеристик полимера (в данном случае степени набухания) при незначительном изменении внешних условий является характерной чертой так называемых “умных” полимерных систем [11]. Несколько необычным представляется влияние NaSCN , вызывающее коллапс полиэлектролитных гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ, несмотря на то, что данная соль в водном растворе оказывает “всаливающее” действие на исходные гомополимеры (ПВП и ПВТ) и даже на полиакрилонитрил, мономерные звенья которого присутствуют в образце тетразолсодержащего полимера. Вероятно, это связано с особенностями диффузии ионов указанной соли в полимерную матрицу и различной концентрацией соли внутри и снаружи набухшего гидрогеля.

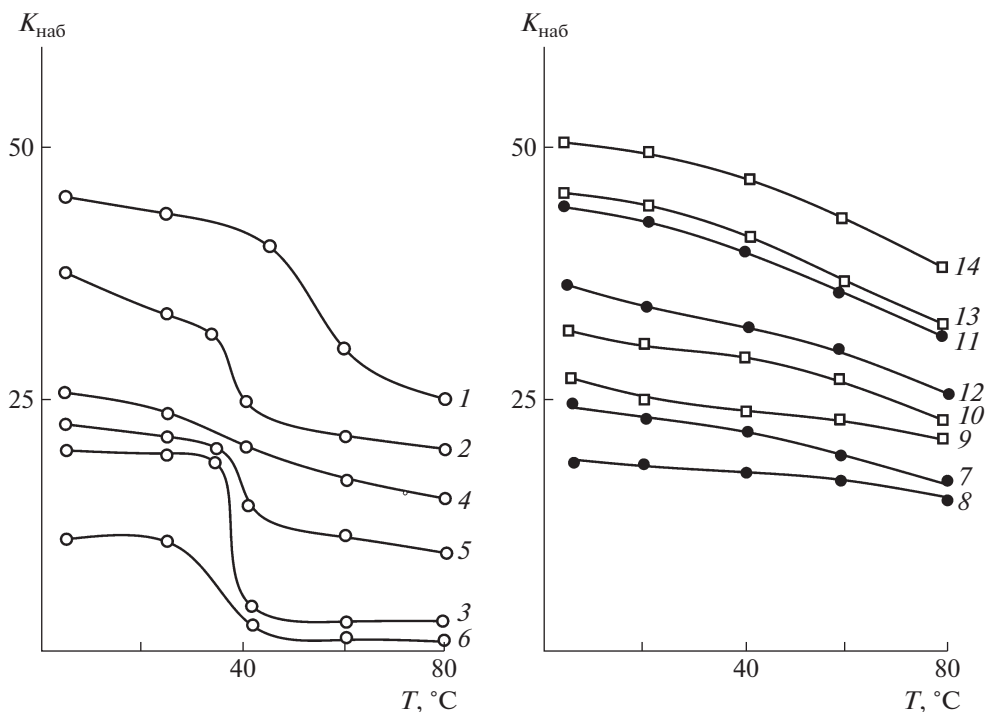


Рис. 7. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ММА (1–3, 11–14) и ПВП–ПС состава 9 : 1 (4–6, 7–10) в водно-солевых растворах в зависимости от температуры среды. Концентрация растворов солей 0.1 (1, 4, 7, 11), 0.25 (2, 5, 9, 13), 0.5 (3, 6, 8, 12) и 1.0 моль/л (10, 14). 1–6 – Na_2SO_4 ; 7, 8, 11, 12 – KCl ; 9, 10, 13, 14 – NaSCN .

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 075-03-2020-176/3; код проекта в Парусе 8: FZZE-2020-0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kirsh Y.E. Water Soluble Poly-N-vinylamides. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- Risbud M., Hardikar A., Ramesh Bhonde R. // Cell Transplant. 2000. V. 9. P. 25.
- Doria-Serrano M.C., Riva-Palacio G., Ruiz-Trevin F., Hernandez-Esparza A.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 3163.
- Wei Q., Luo Y., Ga L., Wang Q., Wang D. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 8. P. 707.
- Young-Chang Nho, Youn-Mook Lim, Hui-Jeong Gwon, Eun-Kyung Choi // Korean J. Chem. Eng. 2009. V. 26. № 6. P. 1675.
- Offenbrite R.M., Park K., Okano T. Biomedical Applications of Hydrogels Handbook. New York: Springer, 2010.
- Ozay H., Kubilay S., Aktas N., Sahiner N. // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2011. V. 60. № 2. P. 163.
- Ahmad B., Abbas S., Iqbal Z., Bashir Sh., Ali J. // Middle-East J. Sci. Res. 2013. V. 14. № 2. P. 273.
- Husain M.S.B., Gupta A., Alashwal B.Y., Sharma S. // Energ. Sources. A. 2018. V. 40. № 20. P. 2388.
- Oliver-Urrutia C., Ibañez R.R., Flores-Merino M.V., Vojtova L., Salplachta J., Čelko L., Kaiser J., Montufar E.B. // Materials. 2021. V. 14. № 1. P. 227.
- Philippova O.E. // Polymer Science C. 2000. V. 42. № 2. P. 208.
- Aseyev V.O., Tenhu H., Winnik F. M. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 1.
- Kramarenko E.Yu., Philippova O.E., Khokhlov A.R. // Polymer Science C. 2006. V. 48. № 1. P. 1.
- Chaterji S., Kwon I.K., Park K. // Prog. Polym. Sci. 2007. T. 32. C. 1083.
- Galaev I., Mattiasson B. Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine. New York: CRC Press, 2007.
- Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine, Second Edition / Ed. by I. Galaev, B.O. Mattiasson. London; New York: CPC Press, 2008. P. 81.
- Philippova O.E., Khokhlov A.R. // Polymer Science: A Comprehensive Reference/ Ed. by K. Matyjaszewski, M. Möller. Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 1. P. 339.
- Erdodi G., Kennedy J.P. // Progr. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 1. P. 1.
- Skorokhoda M., Melnyk Yu., Semenyuk N., Ortynska N., Suberlyak O. // Chem. Chem. Technol. 2017. V. 11. № 2. P. 171.
- Lakouraj M.M., Tajbakhsh M., Mokhtary M. // Iranian Polym. J. 2005. V. 14. № 12. P. 1022.

21. *Bonelli N., Poggi G., Chelazzi D., Giorgi R., Baglioni P.* // J. Coll. Int. Sci. 2019. V. 536. P. 339.
22. *Lope'rgolo L.C., Luga A.B., Catalani L.H.* // Polymer. 2003. V. 44. P. 6217.
23. *Kadłubowski S., Henke A., Ulański P., Rosiak J.M., Bromberg L., Hatton T.A.* // Polymer. 2007. V. 48. P. 4974.
24. *Dergunov S.A., Mun G.A.* // Radiat. Phys. Chem. 2009. V. 78. № 1. P. 65.
25. *Abd El-Mohdy H.L., Ghanem S.* // J. Polym. Res. 2009. V. 16. P. 1.
26. *Kadłubowski S., Henke A., Ulański P., Rosiak J. M.* // Radiat. Phys. Chem. 2010. V. 79. № 3. P. 261.
27. *Hill D.J.T., Whittaker A.K., Zainuddin* // Radiat. Phys. Chem. 2011. V. 80. № 2. P. 213.
28. *Dafader N.C., Tahmina Akter, Haque M.E., Swapna S.P., Sadia Islam, Huq D.* // African J. Biotechnol. 2012. V. 11. № 66. P. 13049.
29. *Abd El-Wahab H., Ghobashy I.M.M., Nady N., Naser A.M., Abdelhai F., El-Damhougy B.Kh.* // Azhar Bull. Sci. 2018. V. 29. № 2. P. 1.
30. *Askadskii A.A.* // Russ. Chem. Rev. 1999. V. 68. № 4. P. 317.
31. *Kizhnyaev V.N., Pokatilov F.A., Akamova E.V.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 5. P. 483.
32. *Nakhmanovich B.I., Pakuro N.I., Akhmet'eva E.I., Litvinenko G.I., Arest-Yakubovich A.A.* // Polymer Science B. 2007. V. 49. № 5–6. P. 136.
33. *Pakuro N.I., Nakhmanovich B.I., Pergushov D.V., Chibirova F.Kh.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 1. P. 6.
34. *Kizhnyaev V.N., Pokatilov F.A., Vereshchagin L.I.* // Polymer Science C. 2008. V. 50. № 1. P. 1.

УДК 541(13+64):546(28+621)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2022 г. Н. П. Гладкина^{а,*}, С. А. Слепцова^а,
В. И. Федосеева^{а,б}, А. А. Дьяконов^а

^аСеверо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова Институт естественных наук
677000 Якутск, ул. Белинского, 58, Россия

^бИнститут мерзлотоведения им. П.И. Мельникова Сибирского отделения Российской академии наук
677000 Якутск, ул. Мерзлотная, 36, Россия

*e-mail: Lan41453@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Исучено влияние катионов алюминия, адсорбированных на поверхности диоксида кремния SiO₂, на физико-механические свойства и структуру полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена. Установлено, что обработка диоксида кремния раствором хлорида алюминия с концентрацией от 10⁻⁴ до 10⁻¹ моль/л усиливает деформационно-прочностные характеристики композита по сравнению с таковыми у композита, содержащего такое же количество исходного диоксида кремния. С увеличением концентрации раствора AlCl₃ растет и концентрация адсорбированных ионов алюминия на поверхности наполнителя, вследствие чего уменьшаются плотность и прочность при растяжении композита, но повышается относительное удлинение при разрыве. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что катионы алюминия, адсорбированные на поверхности диоксида кремния, приводят к формированию более упорядоченной надмолекулярной структуры композиционного материала на основе политетрафторэтилена. Даже небольшая концентрация катионов алюминия существенно меняет структуру композита и улучшает его эксплуатационные свойства по сравнению с образцами, наполненными диоксидом кремния с необработанной поверхностью.

DOI: 10.31857/S2308112022030075

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование слоистых силикатов в качестве нанонаполнителей в полимерной матрице представляет особый интерес. Полученные с их применением материалы значительно выделяются по своим свойствам [1–3]. Механизм влияния слоистых силикатов на свойства полимеров основан на способности макромолекул встраиваться в межпакетное пространство слоистых силикатов. Известные методы, стимулирующие такую интеркаляцию, не применимы к политетрафторэтилену, что связано с его составом, особой структурой и неспособностью переходить в расплав. Однако исследования по разработке триботехнических материалов на основе ПТФЭ, показывают, что введение в полимер природных слоистых силикатов, например вермикулита, каолинита, серпентинита или бентонита, способствует существенному (в 900–1500

раз) повышению износостойкости материала в зависимости от условий трения [4–7]. Такое влияние слоистых силикатов на ПТФЭ требует более глубокого изучения механизмов формирования композиционных материалов с участием слоистых силикатов и изменений в структуре материала в ходе трения.

Известно, что слоистые силикаты, в частности алюмогидроксисиликаты, различаются содержанием оксидов [8]. В них преобладают оксиды кремния SiO₂ и алюминия Al₂O₃. Многие авторы [9–11] рассматривали индивидуальное влияние этих оксидов на свойства и структуру полимерных композиционных материалов. Согласно классификации Льюиса, катион алюминия является кислотой, а значит, он образует прочные комплексы с ионами фтора [12]. Можно предположить, что оксид алюминия будет демонстрировать заметное сродство к атомам фтора, входя-

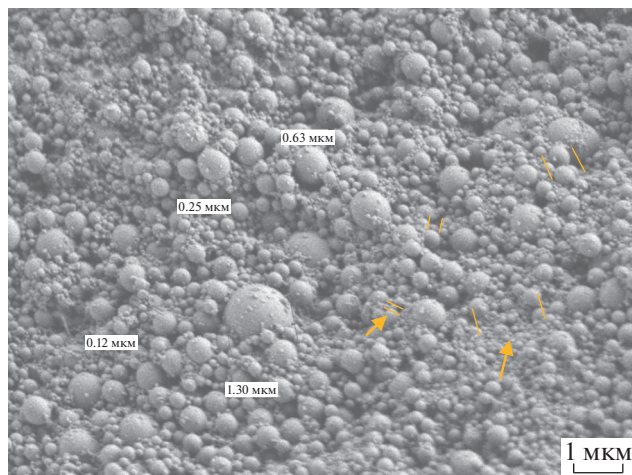


Рис. 1. Внешний вид исходного порошка диоксида кремния при увеличении 10000.

щим в состав макромолекул ПТФЭ. Видимо, поэтому полимерные материалы с оксидом алюминия имеют более высокие эксплуатационные характеристики, чем материалы, содержащие оксид кремния [13, 14]. Следует отметить, что нанодисперсный оксид алюминия как наполнитель ПТФЭ также вызывает в последние годы повышенное внимание трибологов в связи с его чрезвычайно сильным влиянием на триботехнические свойства ПТФЭ. Авторы работ [15–19] указывают на резкое повышение износостойкости ПТФЭ при введении наночастиц Al_2O_3 .

Способность алюминия связывать атомы фтора [20] широко используется в практических целях. Например, определение алюминия титрованием по методу Соколова и очистка воды с ионами фтора, сводятся к образованию устойчивого нейтрального комплексного соединения криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ [21–24]. Для взрывного разрушения преград, содержащих алюминий, в качестве ударников применяются материалы и композиции на основе ПТФЭ. Рентгенофазовый анализ химического состава черного налета, образующегося на поверхности преград, продемонстрировал частицы, представляющие собой смесь металлического алюминия, сажи и фторида алюминия AlF_3 . Известно, что микрокапсулирование частиц алюминия фторсодержащими полимерами является одним из наиболее эффективных способов повышения реакционной способности и увеличения скорости распространения фронта пламени в аэрозвесах алюминия [25].

В работе [7] показано, что катионы металлов (чаще всего, алюминия и магния), входящие в состав октаэдрических сеток слоистых силикатов и высвобождающиеся в результате механоактивации [26], становятся активными участниками трибохимических реакций. Предполагается, что

участие таких катионов в трибохимических процессах и является одним из факторов значительного повышения износостойкости композитов на основе ПТФЭ. Но при введении в полимер слоистых силикатов сложного состава весьма затруднительно связывать их благоприятное воздействие на полимерную матрицу с наличием в них того или иного соединения или элемента.

Цель данной работы – исследование влияния катионов алюминия на свойства и структуру ПТФЭ для дальнейшего создания модельной системы, объясняющей поведение слоистых силикатов в матрице полимерного композиционного материала. При этом нанонаполнителем выступал оксид кремния, способный адсорбировать катионы металлов после его обработки растворами хлорида алюминия. Адсорбция катионов из водных растворов обусловлена наличием на поверхности оксида кремния отрицательного заряда [27]. Влияние адсорбированных на поверхности диоксида кремния ионов алюминия на свойства модельного наполнителя к полимерной матрице ПТФЭ изучается через структуру и физико-механические свойства полученных композиционных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы выбрали политетрафторэтилен марки “ПН-90” (Акционерное общество “Галоплимер”, Россия) со средним размером частиц 46–132 мкм и плотностью 2.18 г/см³. Данный полимер обладает низким коэффициентом трения, широким интервалом рабочей температуры и инертностью по отношению ко многим агрессивным средам. Вместе с тем ненаполненный ПТФЭ имеет низкую износостойкость и высокую деформируемость даже при небольших нагрузках (ГОСТ 10007-80. Фторопласт-4).

Наполнителем служил диоксид кремния (“Emfutur Technologies”, Испания), который представляет собой порошок белого цвета со средним размером частиц ~26 нм, удельной поверхностью 200 м²/г и насыпной плотностью 0.048 г/см³ (рис. 1). Для предварительной обработки диоксида кремния с целью адсорбции на его поверхности ионов алюминия использовали растворы хлорида алюминия с концентрацией от 10⁻⁴ до 10⁻¹ моль/л.

Для модификации поверхности диоксида кремния навески SiO_2 массой 1 г смачивали 5 мл заранее приготовленных водных растворов AlCl_3 . Далее образцы высушивали в сушильном шкафу “ES-4610” в течение 6 ч при температуре 105°C для удаления влаги и хлороводорода. Последний может образоваться при гидролизе хлорида алюминия по реакции $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{HCl} \uparrow$

Таблица 1. Физико-механические характеристики ПТФЭ и композита на его основе с 2 мас. % SiO₂

Образец, №	Материал	[AlCl ₃], моль/л	$\sigma_{рм}$, МПа	$\epsilon_{рр}$, %	ρ , г/см ³
1	ПТФЭ	0	18 ± 2	310 ± 20	2.18
2	ПТФЭ + SiO ₂	0	12 ± 2	299 ± 20	2.17
3	ПТФЭ + SiO ₂	10 ⁻⁴	19 ± 2	312 ± 20	2.13
4	ПТФЭ + SiO ₂	10 ⁻³	18 ± 2	342 ± 20	2.12
5	ПТФЭ + SiO ₂	10 ⁻²	17 ± 2	381 ± 20	2.11
6	ПТФЭ + SiO ₂	10 ⁻¹	16 ± 2	416 ± 20	2.09

Примечание. $\sigma_{рм}$ – Прочность при растяжении, $\epsilon_{рр}$ – относительное удлинение при разрыве, ρ – плотность.

в объеме раствора, а также на гидроксированной в водной среде поверхности оксида кремния.

Наполнитель сушили до достижения образцом постоянной массы, контролируя изменение массы образца на аналитических весах. Высушенный наполнитель измельчали вручную пестиком в керамической ступке. Такой способ измельчения необходим для исключения влияния высокоэнергетической диспергирующей установки на состояние поверхности обработанного наполнителя. После измельчения средний размер частиц, определенный на универсальном оптическом микроскопе “BX-41” (“Olympus”, Япония), составлял ~18.5 мкм.

Образцы для исследования готовили стандартным методом, включающим сухое смешение наполнителя с полимером в лопастном смесителе со скоростью 1200 об/мин, холодное прессование при удельной нагрузке 50 МПа и последующее спекание в муфельной печи “SNOL 180/400” (“SNOL”, Литва) при 375 ± 5°C. Содержание наполнителя в композитах было одинаковым и составляло 2 мас.%. Провели пять параллельных испытаний каждого композита.

Предел прочности и относительное удлинение при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-2017 на универсальной испытательной машине “Autograf AGS-J” (“Shimadzu”, Япония). Плотность образцов измеряли гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 15139-69 на лабораторных электронных весах “НЖ-620СЕ” (“Shinko Denshi”, Япония), рабочей жидкостью служила дистиллированная вода. Низкотемпературные сколы композитов, элементный состав наполнителей, и распределение диоксида кремния в ПТФЭ исследовали на сканирующем электронном микроскопе “JSM-7800F” (“JEOL”, Япония) с приставкой “Oxford Instruments” для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Элементный состав образцов определяли с помощью системы “Standard Aztec Energy/X-Max” 20 с базовым безазотным детектором “Oxford Instruments” с точ-

ностью 0.1 мас.%. Сколы композитов для изучения надмолекулярной структуры получали разрушением образцов в среде жидкого азота с температурой –196°C. Элементный состав в каждом образце устанавливали в трех произвольных точках, результаты измерений усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены физико-механические характеристики ПТФЭ и полимерного композита на его основе в зависимости от концентрации раствора AlCl₃, примененного для обработки наполнителя. Так, добавление исходного диоксида кремния приводит к снижению деформационно-прочностных характеристик ПТФЭ. Напротив, обработка поверхности диоксида кремния раствором AlCl₃ даже с низкой концентрацией (10⁻⁴ моль/л) способствует повышению физико-механических характеристик ПТФЭ.

Значения плотности у исходного ПТФЭ и у полимера, наполненного необработанным диоксидом кремния, практически не различаются. Плотность у образцов 3–6 ниже, чем у образцов 1 и 2 (табл. 1). Плотность у композита с обработанным наполнителем понижается с увеличением концентрации хлорида алюминия. При повышении концентрации раствора хлорида алюминия увеличивается также относительное удлинение композита. Максимальное значение относительного удлинения наблюдается у образца 6, у которого концентрация хлорида алюминия при обработке диоксида кремния была наибольшей. Можно предположить, что увеличение концентрации катионов алюминия в растворе приводит к повышению количества адсорбированных ионов металла на поверхности диоксида кремния, что, по видимому, способствует некоторой агломерации частиц диоксида кремния, притягивающихся к друг к другу за счет координационной способности ионов Al³⁺. Напротив, ионы алюминия, адсорбированные на поверхности наполнителя

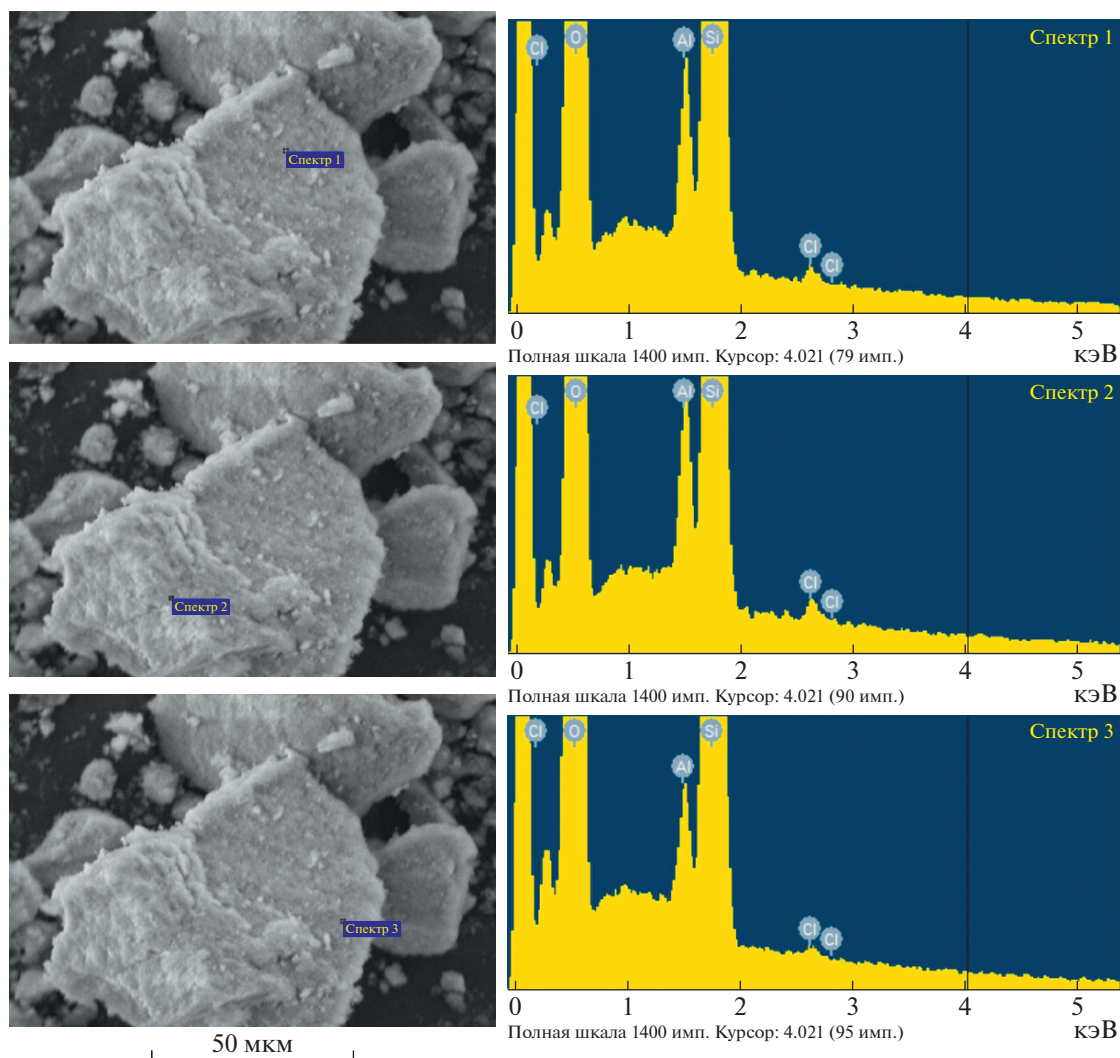


Рис. 2. Рентгеновские спектры для элементного анализа поверхности SiO_2 , модифицированного 10^{-1} моль/л раствором AlCl_3 , в трех разных точках.

(табл. 2), взаимодействуя с макромолекулами ПТФЭ, ограничивают подвижность полимерных цепей и тем самым препятствуют образованию плотно упакованной структуры [28]. Формирование разрыхленных областей с низкой плотно-

стью, очевидно, и приводит к снижению прочности композита. Кроме того, частицы диоксида кремния в агломератах слабо связаны между собой и могут быть своего рода пластификатором, который облегчает проскальзывание макромолекул полимера, что в итоге приводит к повышению относительного удлинения композита.

Таблица 2. Результаты элементного анализа SiO_2 до и после обработки растворами AlCl_3

[AlCl_3], моль/л	Содержание элемента, ат.%				Соотношение Al : Cl
	Si	O	Al	Cl	
0	24.63	74.33	—	—	—
10^{-4}	23.95	74.90	0.04	0.02	2 : 1
10^{-3}	26.71	73.31	0.06	0.03	2 : 1
10^{-2}	26.75	73.08	0.13	0.05	3 : 1
10^{-1}	24.98	74.04	0.88	0.15	6 : 1

Наличие ионов алюминия на поверхности SiO_2 после обработки растворами хлорида алюминия подтверждается данными по определению элементного состава с помощью энергодисперсионной приставки сканирующего электронного микроскопа. Рентгеновские спектры для элементного анализа поверхности каждого образца диоксида кремния до и после модификации растворами хлорида алюминия были получены в трех разных точках каждого образца (рис. 2). В табл. 2 приведены усредненные значения содержания отдельных элементов в каждом из образцов.

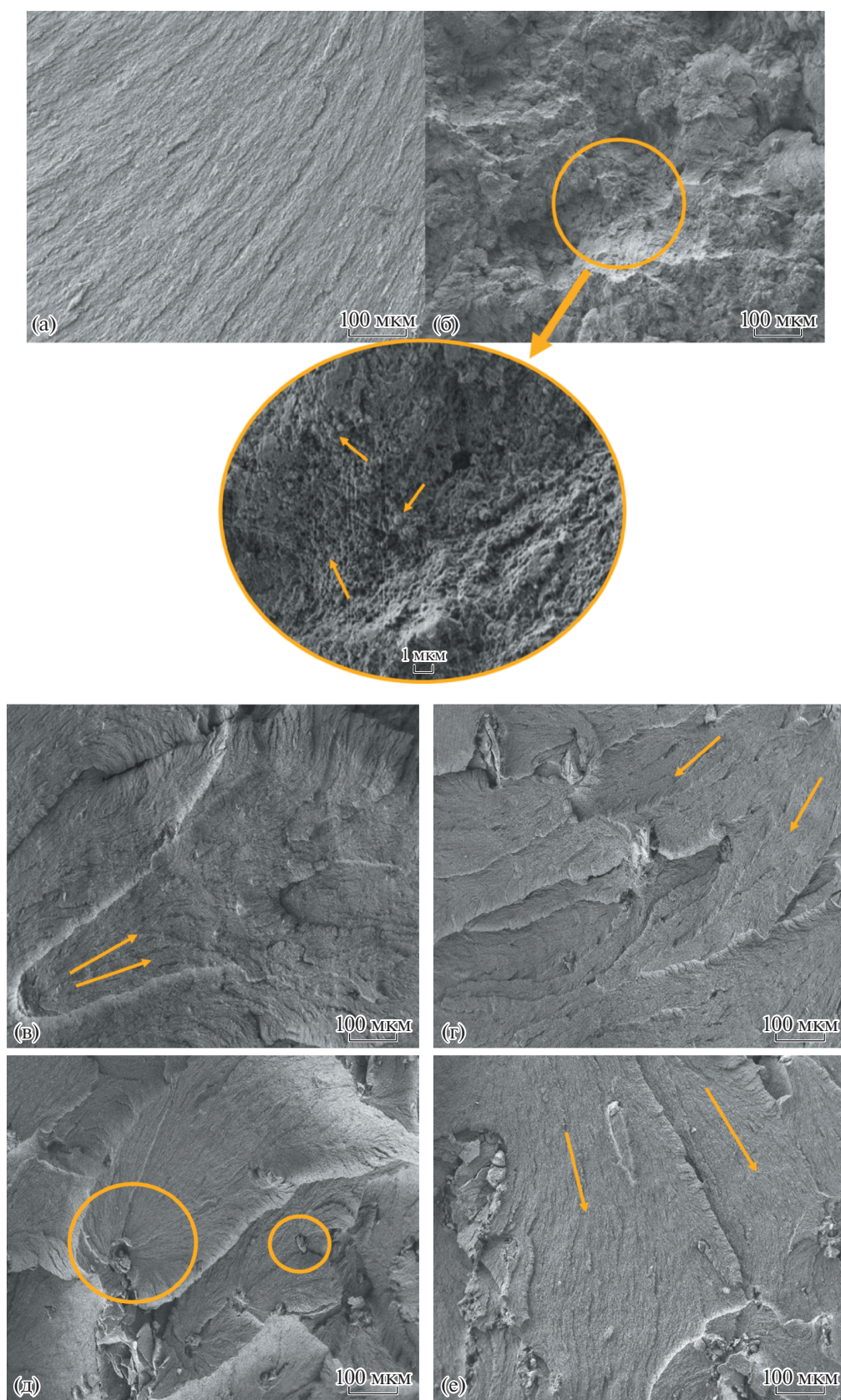


Рис. 3. Микрофотографии надмолекулярной структуры исходного ПТФЭ (а) и композитов на его основе, содержащих 2 мас. % SiO₂ в исходном состоянии (б) и после обработки раствором AlCl₃ (в–е). [AlCl₃] = 10⁻⁴ (в), 10⁻³ (г), 10⁻² (д) и 10⁻¹ моль/л (е). Увеличение 150 (а–е) и 5000 (фрагмент б).

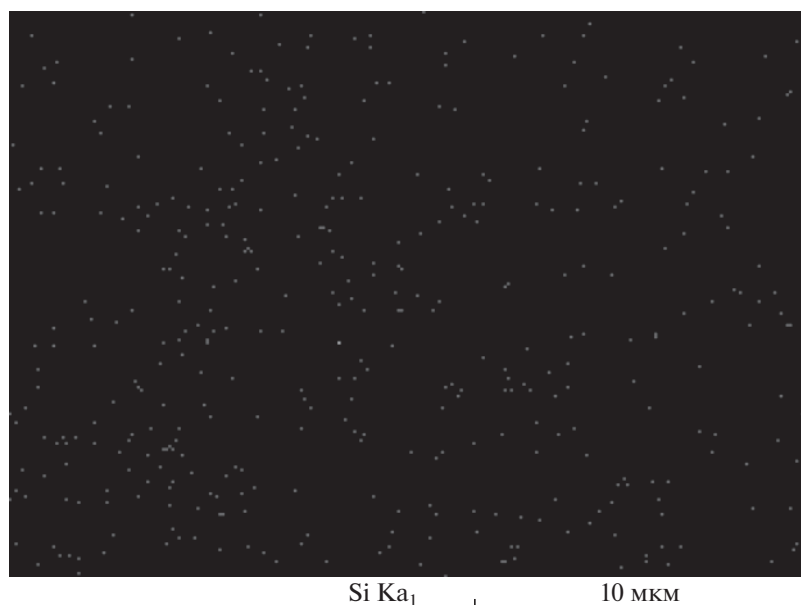


Рис. 4. Распределение диоксида кремния в ПТФЭ по данным энергодисперсионного микроанализа по атому кремния.

Как видно из табл. 2, с повышением концентрации раствора $AlCl_3$, использованного для обработки наполнителя, возрастает концентрация ионов алюминия, адсорбированных на поверхности SiO_2 , что соответствует обычным закономерностям адсорбции. Соотношение содержания атомов алюминия и хлора, составляющее 1 : 3 в исходной молекуле $AlCl_3$, в высушенных после обработки образцах существенно выше. Это является результатом гидролиза хлорида алюминия на гидроксильированной поверхности оксида кремния при адсорбции и образованием хлороводорода в присутствии воды [29], который улетучивается в процессе сушки образцов. Его остаточное количество во всех образцах достаточно близко, что, по-видимому, соответствует термодинамическим условиям процесса сушки.

Анализ электронных микрофотографий низкотемпературных сколов образцов (рис. 3) позволяет лучше понять влияние наполнителя на надмолекулярную структуру полимерной матрицы. Надмолекулярная структура ненаполненного ПТФЭ характеризуется [30, 31] как “ленточная”, состоящая из протяженных ламеллярных образований с кристаллической структурой (рис. 3а).

На рис. 3б–3е видно, что при введении наполнителя в полимер его надмолекулярная структура существенно меняется. Кроме того, характер надмолекулярного образования зависит от вида наполнителя. Так, при введении необработанного тонкодисперсного диоксида кремния структура композита отличается неупорядоченностью, а плоскость скола характеризуется значительной неровностью (рис. 3б). Увеличенный фрагмент

фотографии рис. 3б демонстрирует, что частицы диоксида кремния имеют сферическую форму (показано стрелками), не агломерированы и не покрыты нитями макромолекул ПТФЭ, т.е. находятся в свободном состоянии. Из работ [28, 32] известно, что если наполнитель способствует структурообразованию, а именно является структурно активным, то надмолекулярная структура полимера будет сферолитной, причем размер, форма, степень упорядоченности и упаковка сферолитов будут зависеть от природы, размера, формы и способности наполнителя к межфазному взаимодействию, т.е. сродства наполнителя к полимерной матрице. Таким образом, характер надмолекулярной структуры композита, содержащего нанодисперсный диоксид кремния, достаточно равномерно распределенный в матрице (рис. 4), можно объяснить структурной неактивностью диоксида кремния, причиной которой можно назвать его слабое химическое сродство к ПТФЭ.

Низкодисперсные структурноактивные наполнители, у которых размер частиц велик по сравнению с диаметром ядра сферолитов, как правило, не могут быть центрами сферолитов. В этом случае влияние на зародышеобразование оказывает сама поверхность частиц. Кроме того, форма частиц, в особенности если она неправильная, влияет на формирование разных морфологических типов сферолитных структур [28]. Как видно на рис. 3в–3е, образцы с обработанным наполнителем характеризуются более упорядоченной надмолекулярной структурой, в которой прослеживается ориентированное состояние ламелей (показано стрелками) с хорошо выраженными

границами вследствие формирования сферолито-подобных образований. На рис. 3д четко видно, что, частицы обработанного диоксида кремния служат центрами формирования “сферолитных” структур (показано окружностью) в матрице ПТФЭ. Следовательно, более мелкие частицы обработанного диоксида кремния способны стать центрами кристаллизации ПТФЭ за счет воздействия адсорбированных на поверхности диоксида кремния катионов алюминия. Таким образом, адсорбция даже небольшого количества катионов алюминия способствует повышению структурной активности диоксида кремния, что приводит к улучшению деформационно-прочностных характеристик материала по сравнению с композитом, содержащим необработанный нанодисперсный диоксид кремния [33, 34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе сделан первый шаг к созданию модельной системы для изучения влияния катионов алюминия, входящих в состав слоистых силикатов, на структуру и свойства ПТФЭ. Удачно воспроизведен эксперимент по адсорбции катионов алюминия на поверхности диоксида кремния. Установлено, что количество адсорбированных ионов алюминия на поверхности наполнителя зависит от концентрации его раствора.

Отмечено снижение деформационно-прочностных характеристик материала при введении в ПТФЭ наноразмерного диоксида кремния, а также разупорядоченность и хаотичность надмолекулярной структуры композита. Обработка диоксида кремния даже сильно разбавленным раствором хлорида алюминия приводит к заметной трансформации структуры композита — его надмолекулярная структура выглядит более организованной, наблюдаются сферолито-подобные структуры, а также сферолиты, в которых более мелкие частицы обработанного диоксида кремния становятся центрами кристаллизации. Показано, что повышение структурной активности диоксида кремния по отношению к ПТФЭ обусловлено влиянием ионов алюминия, адсорбированных на поверхности SiO_2 . Композит с такой структурой отличается повышенными деформационно-прочностными характеристиками. Прослеживается существование оптимальной концентрации раствора хлорида алюминия, выше которой модифицирующая способность диоксида кремния по отношению к ПТФЭ снижается.

Статья подготовлена в рамках реализации государственного задания на выполнение научных исследований лабораториями под руководством молодых, перспективных исследователей в рамках реализации национального проекта “Наука и университеты” № 121112400007-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Песецкий С.С., Богданович С.П., Мышкин Н.К. // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1. № 1. С. 7.
2. Jia Z.-N., Yang Y.-L., Chen J.-J., Yu X.-J. // Wear. 2010. V. 268. № 7–8. P. 996.
3. Ma W., Wang X., Zhang J. // Polym. Phys. 2010. V. 48. № 20. P. 2154.
4. Слепцова С.А., Кириллина Ю.В. // Вестн. Северо-Восточного федерального ун-та им. М.К. Аммосова. 2013. Т. 10. № 2. С. 18.
5. Kirillina Yu.V., Lazareva N.N., Sleptsova S.A., Okhlopko A.A. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 1. P. 95.
6. Макаров М.М., Слепцова С.А., Москвитина Л.В., Капитонова Ю.В. // Вестн. Северо-Восточного федерального ун-та им. М.К. Аммосова. 2016. № 2 (52). С. 76.
7. Слепцова С.А., Лазарева Н.Н., Федосеева В.И., Капитонова Ю.В., Охлопкова А.А. // Трение и износ. 2018. Т. 6. № 6. С. 604.
8. Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарёв А.А. Общая минералогия. М.: Академия, 2008.
9. Машков Ю.К., Рубан А.С., Шилько С.В. // Актуальные проблемы современной науки: материалы VI Региональной научно-практической конференции (с международным участием). Омск. 2017. С. 30.
10. Егоров В.М., Якушев П.Н., Арсентьев М.А., Смолянский А.С. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 7. С. 1386.
11. Чемисенко О.В. Дис. ... канд. техн. наук. Омск: Омский гос. технич. ун-т, 2018.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
13. Burris D.L., Sawyer W.G. // Wear. 2006. V. 260. № 7–8. P. 915.
14. McElwain S.E. // Tribology Transactions. 2008. V. 51. № 3. P. 247.
15. Burris D.L., Sawyer W.G. // Tribology Transactions. 2005. V. 48. № 2. P. 147.
16. Dhas D.J.-C. // Int. J. Comp. Mater. 2017. V. 7. № 4. P. 115.
17. Sawyer W.G., Freudenberg K.D., Bhimaraj P., Schadler L.S. // Wear. 2003. V. 254. № 5–6. P. 573.
18. Xiang D., Li K., Shu W., Xu Z. // J. Reinforced Plast. Comp. 2007. V. 26. № 3. P. 331.
19. Harris K.L., Sawyer W.G., Pitenis A.A., Krick B.A., Blackman G.S., Kasprzak D.J., Junk C.P. // Macromolecules. 2015. V. 48. № 11. P. 3739.
20. Meites L. // J. Chem. Educat. 1963. V. 40. № 10. P. 560.
21. Teutli-Sequeira A., Solache-Ríos M., Balderas-Hernández P. // Water, Air, Soil Pollution. 2012. V. 223. P. 319.
22. Ayanda O.S., Adekola F.A. // J. Minerals Mater. Characterization Eng. 2011. V. 10. № 3. P. 245.
23. Матвеевич В.А. Дис. ... канд. хим. наук. Кишинев: АН Молдавской ССР, 1984.
24. Уильямс У.Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982. 624.
25. Физика взрыва / Под общ. ред. Л.П. Орленко. М.: Физматлит, 2004. Т. 2.

26. *Лантева Е.С., Юсупов Т.С., Бергер А.С.* Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. Новосибирск: Наука, 1981.
27. *Нечаев Е.А.* Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков: Выща школа, 1989.
28. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
29. *Лидин Р.А., Молочко М.А., Андреева Л.Л.* Справочник по неорганической химии / Под ред. Р.А. Лидина. М.: Химия, 2000.
30. *Лазар М., Радо Р., Климан Н.* Фторопласты. М.: Энергия, 1965.
31. *Уолл Л.А.* Фторполимеры / Под ред. И.Л. Кнунянца и В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975.
32. *Соломко В.П.* Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980.
33. *Парникова А.Г., Охлопкова А.А.* // Вестн. Северо-Восточного федерального ун-та им. М.К. Аммосова. 2010. Т. 7. № 4. С. 47.
34. *Аргунова А.Г., Петрова П.Н., Охлопкова А.А.* // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2016. № 3. С. 55.

УДК 541.64:532(135+72):547.458.81

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МИКРОБАРИТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАНИОННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2022 г. В. В. Ефремов^а, Е. А. Карпушкин^а, Е. А. Литманович^{а,*}^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: elitmanovich@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 17.01.2022 г.

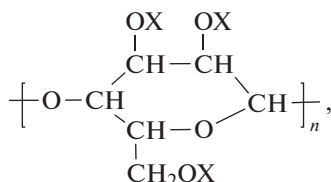
Принята к публикации 02.02.2022 г.

Методами ротационной вискозиметрии и ротационной реометрии исследовано влияние добавок микробарита на реологические свойства полуразбавленных водно-солевых растворов двух образцов карбоксиметилцеллюлозы с высокой степенью замещения (полианионной целлюлозы) и с сильно различающимися молекулярными массами: 76×10^3 и 665×10^3 . Показано, что введение микробарита в растворы полианионной целлюлозы с высокой молекулярной массой приводит к флокуляции с последующим выпадением осадка, что сопровождается уменьшением вязкости систем. В случае растворов полианионной целлюлозы с низкой молекулярной массой введение добавки способствует образованию визуально однородных, устойчивых в течение продолжительного времени систем и увеличению вязкости. В обоих случаях при введении в растворы добавок микробарита изменяются их вязкоупругие свойства. Полученные результаты свидетельствуют об образовании полиэлектролит-коллоидных комплексов разного строения при взаимодействии частиц микробарита и цепей полианионной целлюлозы различной длины, что приводит к изменению реологических свойств растворов.

DOI: 10.31857/S2308112022030105

ВВЕДЕНИЕ

Водорастворимые производные целлюлозы широко применяются в различных отраслях промышленности: пищевой, фармацевтической, косметической, нефтедобывающей и других отраслях [1–5]. Как правило, такие полимеры используются в качестве загустителей и структурообразователей при приготовлении растворов. Наиболее востребованным производным целлюлозы является карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Как правило, КМЦ синтезируется в виде натриевой соли. Общая формула мономерного звена КМЦ имеет вид



где X — либо атом водорода, либо группа — CH_2COONa . Важной характеристикой КМЦ служит степень замещения, которая определяется как количество карбоксиметилированных групп, приходящееся на одно мономерное звено. Степень

замещения может изменяться в пределах от 0 до 3, причем структура и свойства растворов КМЦ определяются как значением степени замещения, так и однородностью распределения функциональных групп по полимерной цепи [6]. Полианионная целлюлоза (ПАЦ) — это КМЦ с высокой степенью замещения (больше единицы). Важным отличием ПАЦ от менее замещенных образцов КМЦ является ее повышенная растворимость и способность образовывать молекулярно-дисперсные водные растворы [7].

Наиболее крупнотоннажный потребитель ПАЦ — нефтедобывающая промышленность. В этой отрасли в качестве полимерного компонента при приготовлении буровых растворов используется ПАЦ двух марок: ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ. Первая характеризуется относительно небольшой молекулярной массой и применяется для контроля показателя фильтрации, т.е. поступления воды в скважину из водоносных пластов при минимальном увеличении вязкости. Значительно более высокомолекулярная ПАЦ ВВ служит для повышения вязкости буровых растворов [8]. Очевидно, что использование полимера в качестве регулятора реологических свойств композиций

наиболее эффективно в режиме полуразбавленных растворов [9]. В режиме разбавленных растворов полимерные клубки независимы друг от друга, следовательно, они так же независимо участвуют в процессе комплексообразования при введении в раствор наполнителя. В свою очередь полуразбавленные растворы характеризуются перекрыванием полимерных клубков. Введение в такой раствор наполнителей приводит к образованию квазисшивков за счет связей полимер–наполнитель. В данном случае в каждом акте комплексообразования участвует сразу несколько цепей полимера.

Помимо полимерного компонента в состав буровых растворов входят наполнители, подразделяющиеся на структурообразователи и утяжелители. В качестве наполнителей, как правило, применяются коллоидные частицы. Примерами структурообразователей служат бентонит и другие глинистые материалы [10, 11]. Роль утяжелителя состоит в увеличении удельного веса композиций, что способствует поступлению бурового раствора на глубину скважины при вскрытии продуктивных пластов.

Примером утяжелителя является барит (сульфат бария). Считается, что утяжелители инертны по отношению к остальной системе и не оказывают влияния на ее реологические свойства [12–14]. Однако в последнее время обнаружено взаимодействие таких наполнителей, как барит с КМЦ. Было показано уменьшение вязкости растворов КМЦ при введении в них частиц барита, которое объяснялось флокулирующим действием макромолекул КМЦ, адсорбированных на частицах, а также усиление их взаимодействия при уменьшении размера частиц барита от 198 до 44 нм [15, 16]. Кроме того, нами было установлено, что в водных средах ПАЦ НВ образует полимер-коллоидные комплексы (ПКК) с микробаритом (МБ): в режиме полуразбавленных растворов введение добавок МБ в раствор ПАЦ НВ сопровождается существенным ростом вязкости и образованием композиций с повышенной седиментационной устойчивостью [17].

Буровые растворы – сложные многокомпонентные системы, которые в зависимости от условий конкретного месторождения должны работать при различных концентрациях низкомолекулярных солей. Известно, что на реологические свойства растворов полиэлектролитов оказывает влияние концентрация низкомолекулярной соли [9, 18]. Так, в бессолевых растворах границы концентрационных режимов – концентрации кроссовера C^* и концентрации образования сетки зацеплений C_e – могут отличаться на порядки. В результате между C^* и C_e появляется протяженная концентрационная область полуразбавленных растворов без зацеплений [9]. В

присутствии низкомолекулярных солей эта область значительно сужается [18], что, очевидно, должно учитываться при приготовлении промышленных буровых растворов. Помимо воздействия на вязкостные характеристики добавка низкомолекулярной соли может также влиять на седиментационную и агрегативную устойчивость полиэлектролитных комплексов за счет вклада энтропии противоионов [19, 20].

В настоящей работе мы поставили цель исследовать влияние добавок микробарита на реологические свойства полуразбавленных растворов двух образцов ПАЦ (ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ) в водно-солевой среде и сравнить результаты исследования с результатами для аналогичных смесей в водных бессолевых растворах, полученными нами ранее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Образцы ПАЦ марок Mech-PAC HV (ПАЦ ВВ) и Mech-PAC LV (ПАЦ НВ) производства “Sinotex Worldwide Ltd” в экспериментах по вискозиметрии и реометрии использовали без дополнительной очистки. Для измерения молекулярных масс методом светорассеяния образцы очищали диализом водных растворов с последующим фильтрованием. Среднемассовая молекулярная масса составила 665×10^3 для ПАЦ ВВ и 76×10^3 для ПАЦ НВ. Содержание воды в исходных образцах по данным термогравиметрии 13–15%. Степень замещения определяли методом потенциометрического титрования и составила для обоих образцов 1.09 ± 0.04 [17].

Баритовый концентрат марки УБК-3 (МБ) производства Общества с ограниченной ответственностью “Богорадский ГОК” применяли без дополнительной очистки. Средний размер кристаллитов определяли методом рентгеноструктурного анализа, он составил 48 ± 7 нм [17].

Для приготовления водно-солевых растворов использовали хлорид натрия производства “Isocommerz” (Германия).

Исходные водно-солевые растворы ПАЦ готовили растворением полимеров в 0.1 М NaCl при перемешивании в течение 24 ч. Аналогично готовили растворы смесей ПАЦ. Состав смесей характеризовали отношением массы МБ к массе ПАЦ.

Методы исследования

Ротационная вискозиметрия. Динамическую вязкость измеряли на ротационном вискозиметре “Rheotest 2.1” (Германия) с рабочим узлом типа цилиндр–цилиндр в режиме постоянных скоростей сдвига. Перед измерением все образцы тер-

мостатировали в течение 15 мин, температуру в термостатирующей ячейке поддерживали с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

Ротационная реометрия. Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь измеряли на ротационном реометре “RheoStress 600” в ячейке плоскость–плоскость с диаметром плоскостей 35 мм и зазором 0.1 мм при температуре 25°C . Напряжение сдвига определяли в частотном диапазоне 0.01–100 Гц при постоянной амплитуде деформации 0.002. Модули рассчитывали в программе Rheo Win Data Manager.

Капиллярная вискозиметрия. Относительную вязкость растворов $\eta_{\text{отн}}$ измеряли в капиллярных вискозиметрах Уббелюде с подвешенным мениском (времена истечения растворителя 18.9 и 74.5 с при 25°C). Вискозиметр с меньшим временем истечения использовали для полуразбавленных растворов, вискозиметр с большим временем истечения – для разбавленных растворов. Переходную область концентраций анализировали в обоих вискозиметрах для проверки сходимости результатов. Перед измерением образцы термостатировали в течение 15 мин, температуру в ячейке поддерживали с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}}$ рассчитывали по формуле

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{C},$$

где C – концентрация раствора, г/дл.

Динамическое светорассеяние. Измерения динамического рассеяния света проводили на фотометре рассеянного лазерного света “Photocor Complex” фирмы “Photocor Instruments” (Россия), с He-Ne-лазером мощностью 10 мВт, $\lambda = 633$ нм, в качестве источника света. Кросс-корреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света находили с помощью 288-канального коррелятора “Photocor – FC” (“Photocor Instruments”, Россия). Результаты обрабатывали при помощи программы DynaLS методом регуляризации. Результатом решения является распределение рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии D . Гидродинамический радиус рассеивающих частиц рассчитывали из коэффициента диффузии по формуле Эйнштейна–Стокса

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационные режимы водно-солевых растворов ПАЦ

Одним из ключевых параметров, определяющих реологические свойства растворов полиэлектролитов и их комплексов, является концентрационный режим [21–23]. В данной работе мы

ставили целью изучение влияния добавок МБ на реологические свойства водно-солевых полуразбавленных растворов ПАЦ. В связи с этим потребовалось определить границы концентрационных режимов и выбрать подходящие концентрации ПАЦ для приготовления композиций, для чего был использован метод капиллярной вискозиметрии.

Границу между разбавленным и полуразбавленным режимом растворов – концентрацию кроссовера C^* находили по величине обратной характеристической вязкости (рис. 1). Такой способ определения C^* обоснован тем, что в области кроссовера весь раствор заполнен полимерными клубками, и при C^* средняя концентрация звеньев полимера в растворе равна концентрации звеньев внутри полимерного клубка [24, 25]. Значения C^* составили 0.23 ± 0.01 мас. % для ПАЦ НВ и 0.09 ± 0.01 мас. % для ПАЦ ВВ.

На рис. 2 представлены зависимости логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации для растворов ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ в 0.1 М NaCl. Обе зависимости аппроксимируются тремя линейными участками, отвечающими трем различным концентрационным режимам раствора. Для обоих образцов ПАЦ в области низких концентраций ($C < C^*$) $\eta \propto C^{1.25}$, что соответствует режиму разбавленных растворов. В области концентраций $C^* < C < C_e$ $\eta \propto C^{1.85}$, что отвечает режиму полуразбавленных растворов без зацеплений. В области высоких концентраций ($C > C_e$) для обоих образцов $\eta \propto C^4$, что соответствует режиму полуразбавленных растворов с зацеплениями. Значения C_e составили 1.5 ± 0.3 мас. % для ПАЦ НВ и 0.33 ± 0.04 мас. % для ПАЦ ВВ. Из литературных данных известно, что структурирование композиций на основе полиэлектролитных комплексов происходит при концентрации выше C_e [21, 22], поэтому для исследования реологических и вязкоупругих свойств композиций ПАЦ–МБ были выбраны концентрации 5 мас. % для ПАЦ НВ и 2 мас. % для ПАЦ ВВ.

Ротационная вискозиметрия

Полученные нами композиции ПАЦ ВВ–МБ оказались седиментационно неустойчивыми, в них наблюдалось отделение осадка. Причиной такого поведения является флокулирующее действие цепей ПАЦ по отношению к частицам МБ [15, 16]. Процесс флокуляции хорошо виден на фотографии (рис. 3а), сделанной в процессе приготовления композиции. Совершенно иная картина наблюдалась при введении МБ в полуразбавленный водно-солевой раствор ПАЦ НВ. Полученные системы были визуальными однородными (рис. 3б) и седиментационно устойчивыми.

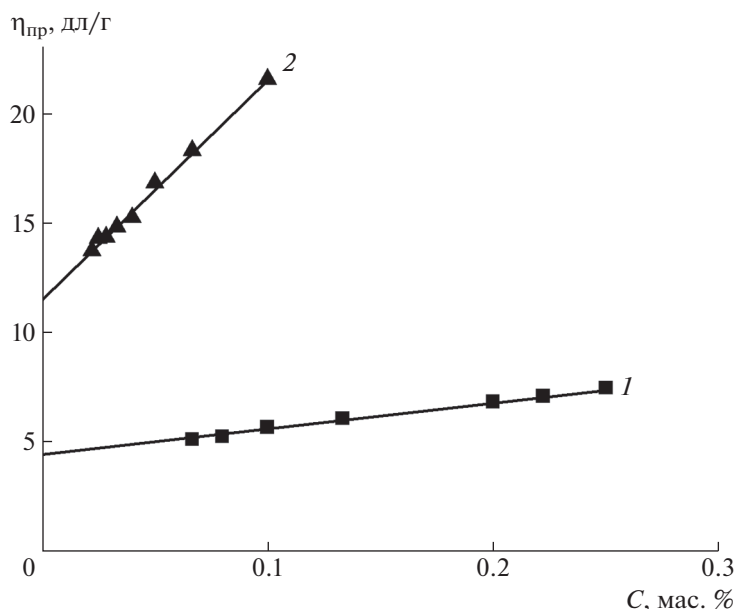


Рис. 1. Начальные участки зависимостей приведенной вязкости от концентрации для водно-солевых растворов ПАЦ НВ (1) и ПАЦ ВВ (2).

Влияние добавок МБ на реологические свойства полуразбавленных растворов ПАЦ было исследовано методом ротационной вискозиметрии. На рис. 4 представлены кривые течения для водно-солевых растворов ПАЦ ВВ, а также растворов композиций ПАЦ ВВ с различным содержанием МБ. На кривой течения ПАЦ ВВ при малых напряжениях сдвига наблюдается область наибольшей ньютоновской вязкости, затем появляется структурная ветвь — аномалия вязкости. Данный результат показывает, что при концентрации ПАЦ ВВ 2 мас.% раствор представляет собой структурированную систему, характеризующуюся наличием флуктуационной сетки зацеплений. Анализ кривых течения, измеренных для композиций различного состава спустя 1 сутки после их приготовления, показал уменьшение вязкости растворов по сравнению с вязкостью индивидуальной ПАЦ ВВ. При этом увеличение доли МБ в системе вызывало снижение наибольшей ньютоновской вязкости. Данный эффект объясняется флокуляцией и седиментацией частиц ПКК, образующихся в композициях ПАЦ ВВ–МБ.

Таким образом, установлено, что введение частиц МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ ВВ приводит к образованию седиментационно неустойчивых систем и ухудшению реологических свойств композиций.

Кривые течения для растворов ПАЦ НВ, а также растворов композиций ПАЦ НВ–МБ спустя 1 сутки после приготовления представлены на рис. 5. Видно, что введение в полуразбавленный

раствор ПАЦ НВ частиц МБ способствует закономерному увеличению наибольшей ньютоновской вязкости с повышением содержания МБ. Рост наибольшей ньютоновской вязкости свидетельствует о встраивании частиц МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ с образованием ПКК. Результатом является формирование сетки, узлы которой стабилизированы как физическими зацеплениями макромолекул, так и связями полиэлектролит–коллоидная частица. Аналогичные эффекты наблюдались и для других полиэлектролитных комплексов в полуразбавленных растворах [22, 26, 27].

Полученные данные указывают на то, что введение добавок МБ в полуразбавленный водно-солевой раствор ПАЦ НВ приводит к образованию седиментационно устойчивых в течение длительного времени композиций и улучшению реологических свойств.

Динамическое светорассеяние

Характер изменений реологических свойств композиций на основе ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ в полуразбавленных растворах существенно различается. Такое различие может объясняться разным строением образующихся ПКК. В связи с этим потребовалось исследовать их в режиме разбавленных растворов, где цепочки полиэлектролита независимы друг от друга. Исследование проводили методом динамического рассеяния света.

Композиции на основе ПАЦ ВВ оказалось невозможно исследовать методом динамического

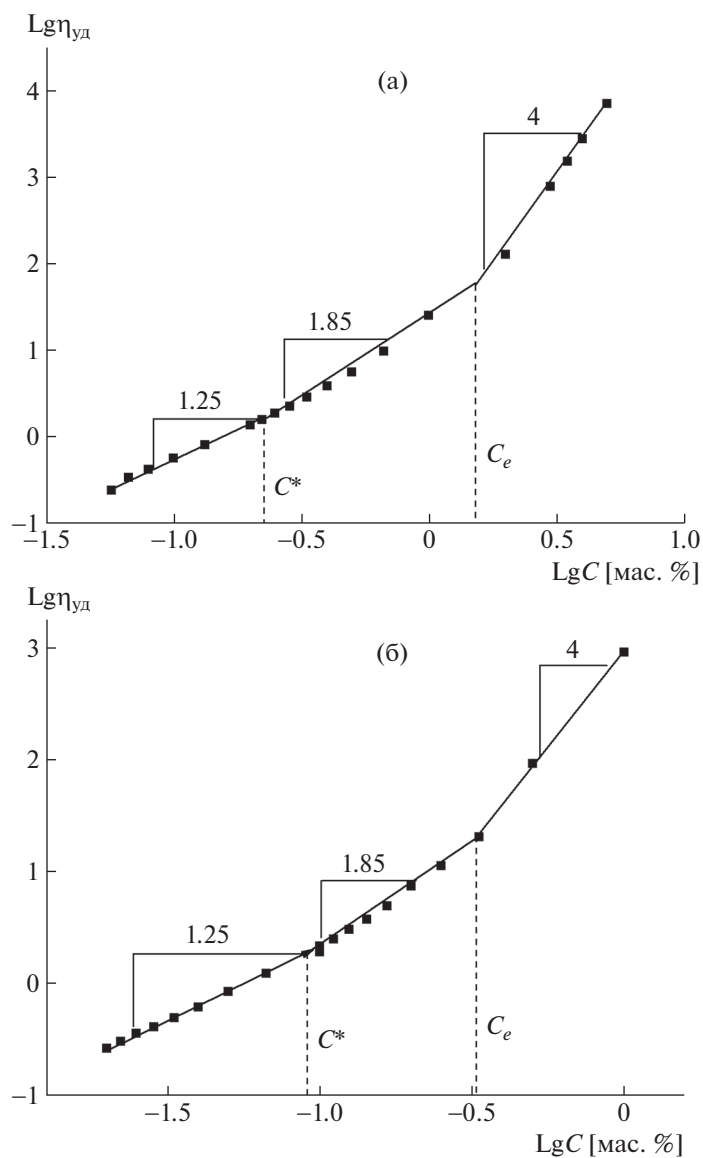


Рис. 2. Зависимости логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации для водно-солевых растворов ПАЦ НВ (а) и ПАЦ ВВ (б), $T = 25^\circ\text{C}$. Пояснения в тексте.

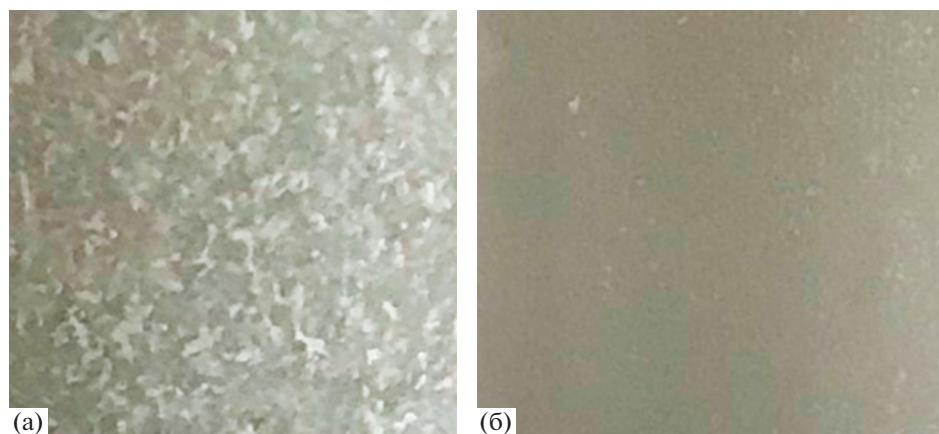


Рис. 3. Фотографии композиций ПАЦ ВВ–МБ (а) и ПАЦ НВ–МБ (б) через 1 ч после смешения. Увеличение в 10 раз.

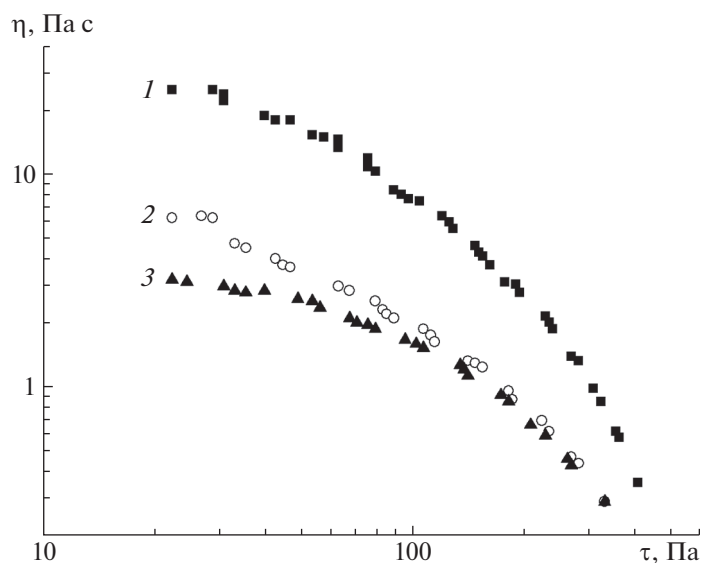


Рис. 4. Кривые течения водно-солевых растворов ПАЦ ВВ (1) и композиций ПАЦ ВВ–МБ, содержащих 1 (2) и 2 мас. % МБ (3). Концентрация ПАЦ 2 мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$.

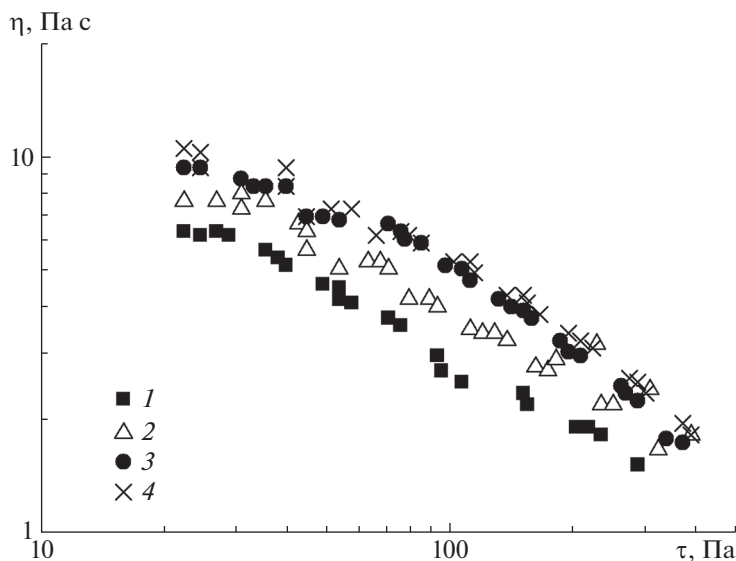


Рис. 5. Кривые течения водно-солевых растворов ПАЦ НВ (1) и композиций ПАЦ НВ–МБ содержащих 0.1 (2), 1 (3) и 5 мас. % МБ (4). Концентрация ПАЦ 5 мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$.

рассеяния света из-за их седиментационной неустойчивости. Результаты измерений для ПАЦ НВ, МБ и композиции на их основе представлены на рис. 6. Гидродинамические радиусы частиц составили 92 нм для ПАЦ НВ, 126 нм для МБ и 271 нм для композиции ПАЦ НВ–МБ. Видно, что размер частиц для композиций ПАЦ НВ–МБ существенно превышает как размеры частиц ПАЦ

НВ, так и размеры частиц МБ, что свидетельствует об образовании ПКК.

Хотя из данных вискозиметрии и динамического рассеяния света следует однозначный вывод о том, что оба исследуемых образца ПАЦ образуют комплексы с частицами МБ, этих данных недостаточно для того, чтобы получить представление о строении комплексов. Строение и свой-

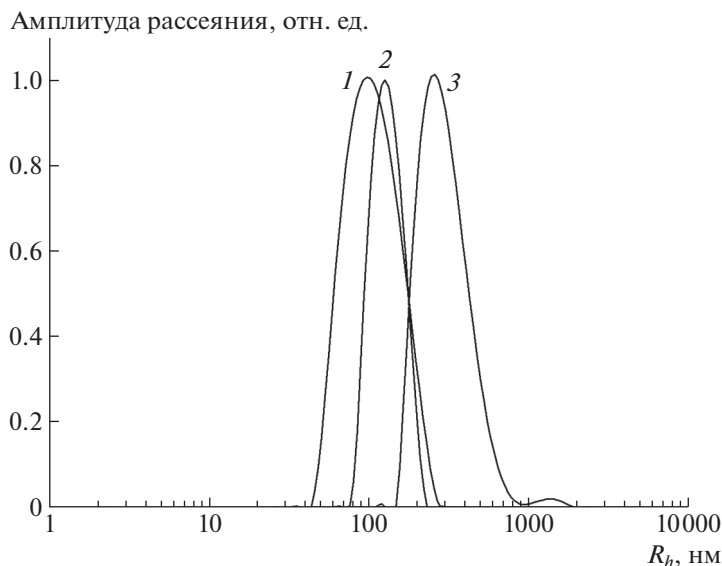


Рис. 6. Распределения по гидродинамическим радиусам частиц для ПАЦ НВ (1), МБ (2) и композиции ПАЦ НВ–МБ (1 : 1) (3). Концентрация ПАЦ 0.1 мас. %, концентрация МБ 0.1 мас. %, угол рассеяния 90° , $T = 25^\circ\text{C}$.

ства ПКК определяются соотношением контурной длины цепи полимера и размера коллоидных частиц [28, 29]. Формирование устойчивых комплексов возможно только начиная с некоторой критической длины цепи, обеспечивающей протяженный контакт цепи полимера с частицей, взаимодействие же частиц с короткими цепями приводит к конформациям вида “точечный контакт” и “изгиб”, которые не приводят к образованию комплексов [28, 29]. В случае достаточно длинных цепей возможно образование двух типов комплексов. Различия в их строении обусловлены конформацией макромолекулы, контактирующей с частицей [28, 29]. Первый тип комплексов, называемый компенсационным, характеризуется прилеганием макромолекулы к частице, причем с одной частицей могут связываться и заполнять ее поверхность участки нескольких полимерных цепей. Несвязанные участки цепей полимера обеспечивают седиментационную и агрегативную устойчивость системы. Второй тип комплексов, называемый ламелярным, стабилизирован за счет образования нескольких витков цепи полимера вокруг частицы. Когда контурная длина цепи значительно превышает размер частицы, комплекс может включать несколько частиц, обвитых длинной цепью. Данная конформация может приводить к образованию нерастворимых комплексов, и в таком случае полимер действует как эффективный флокулянт по отношению к коллоидным частицам [30].

Длина звена ПАЦ составляет 0.52 нм [31]. С учетом степени полимеризации исследуемых образцов, контурная длина цепи $L \approx 160$ нм для ПАЦ НВ и ≈ 1400 нм для ПАЦ ВВ. Линейный размер частиц МБ оценивали по величине гидродинамического радиуса $R_h = 126$ нм, полученной для водной дисперсии МБ. Сравнение величин L и R_h показывает, что контурная длина ПАЦ НВ примерно в 1.3 раза больше линейного размера частиц МБ. Отсюда следует, что длины цепи ПАЦ НВ достаточно для образования протяженного контакта с поверхностью частицы, но недостаточно для того, чтобы обвить частицу МБ. Такое соотношение длины цепи и размера частицы делает возможным образование комплекса, что предотвращает флокуляцию. Взаимодействие цепей ПАЦ НВ с МБ сопровождается образованием комплекса первого типа (рис. 7а), что способствует получению седиментационно устойчивых композиций как в разбавленных, так и в полуразбавленных растворах. В свою очередь контурная длина ПАЦ ВВ примерно в 11 раз больше линейного размера частиц МБ, следовательно, такая цепь способна обвиваться вокруг частиц МБ, а также связывать несколько таких частиц. В этом случае взаимодействие цепей ПАЦ ВВ с МБ приводит к образованию комплекса второго типа (рис. 7б), в результате чего получают седиментационно неустойчивые системы.

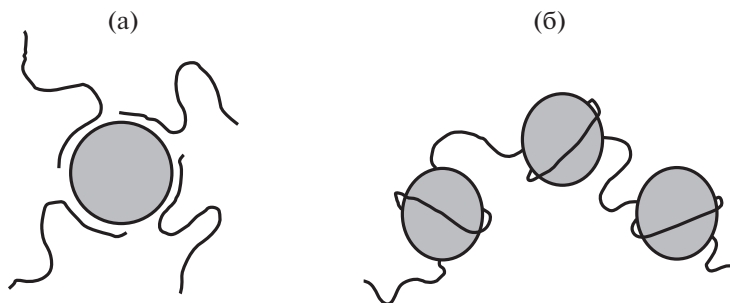


Рис. 7. Предположительная схема строения комплексов ПАЦ НВ–МБ (а) и ПАЦ ВВ–МБ (б) в разбавленном растворе.

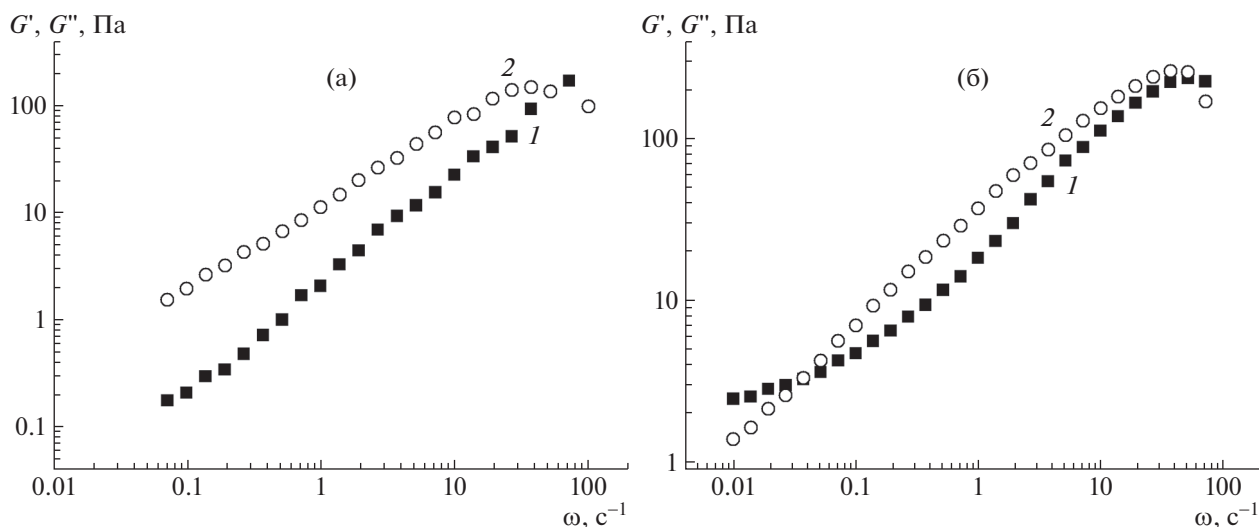


Рис. 8. Частотные зависимости модуля упругости (1) и модуля потерь (2) для ПАЦ НВ (а) и композиции ПАЦ НВ–МБ, содержащей 1 мас. % МБ, (б) в 0.1 М NaCl. Концентрация ПАЦ НВ 5 мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$.

Вязкоупругие свойства

Вязкоупругие свойства полуразбавленных растворов ПАЦ и композиций ПАЦ–МБ исследованы методом ротационной реометрии. На рис. 8а представлены частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь в логарифмических координатах для 5%-ного водно-солевого раствора ПАЦ НВ. Оба модуля возрастают с увеличением частоты, причем $G' < G''$ практически во всем частотном диапазоне, что соответствует вязкотекучему состоянию системы [32, 33]. В области высоких частот наблюдается пересечение частотных зависимостей G' и G'' , а также максимум на частотной зависимости модуля потерь, что соответствует началу перехода системы в высокоэластическое состояние [32, 33]. Для исследуемого раствора ПАЦ НВ модуль упругости $G' \propto \omega^n$, модуль потерь $G'' \propto \omega^m$, где $n = 1$, $m = 0.77$. Согласно литературным данным, для гибкоцепных полимеров в вязкотекучем состоянии $n = 2$, $m = 1$ [32–34]. По-

лученные нами показатели n и m ниже теоретических значений. По-видимому, это связано с широким ММР у ПАЦ и соответственно широким спектром времен релаксации. Аналогичное ослабление частотных зависимостей для обоих модулей было обнаружено для КМЦ со степенью замещения 0.9 при $C \gg C_e$ ранее [26].

Введение в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ добавок микробарита приводило к уменьшению показателей степени частотных зависимостей модуля упругости и модуля потерь: $n = 0.66$, $m = 0.54$ при содержании МБ 0.1 мас. %, $n = 0.71$, $m = 0.56$ при содержании МБ 1 мас. % и $n = 0.69$, $m = 0.52$ при содержании МБ 5 мас. %. Уменьшение показателей степени свидетельствует о дополнительном структурировании систем [32]. Усиление структурирования в полуразбавленных растворах композиций ПАЦ НВ–МБ обусловлено теми же процессами, что и повышение вязкости, т.е. встраиванием частиц МБ в сетку зацепле-

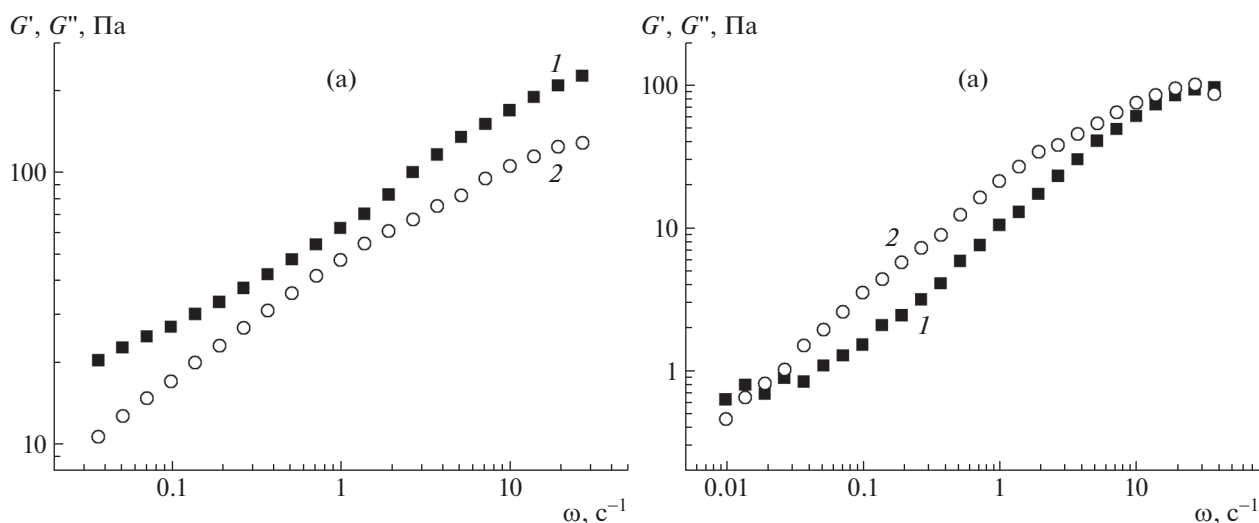


Рис. 9. Частотные зависимости модуля упругости (1) и модуля потерь (2) для ПАЦ ВВ (а) и композиции ПАЦ ВВ–МБ, содержащей 1 мас. % МБ, (б) в 0.1 М NaCl. Концентрация ПАЦ ВВ 2 мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$.

ний полуразбавленного раствора ПАЦ с образованием ПКК.

Совершенно иная картина наблюдалась для 2%-ного раствора ПАЦ ВВ (рис. 9а). В этом случае во всем исследованном частотном диапазоне $G' > G''$, что характерно для упруговязкого тела, в то время как для 5%-ного раствора ПАЦ НВ $G' < G''$ (рис. 8а), что соответствует поведению вязкоупругой жидкости. Переход от вязкоупругой жидкости к упруговязкому телу для растворов КМЦ при увеличении концентрации полиэлектролита наблюдали в работе [26], причем концентрация такого перехода уменьшается с повышением молекулярной массы полимера. Таким образом, различия характера вязкоупругих свойств полуразбавленных растворов ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ обусловлены различиями молекулярных масс полиэлектролитов и их концентраций в растворах.

Введение в раствор ПАЦ ВВ добавок МБ приводило к кардинальному изменению свойств системы. Так, для композиций ПАЦ ВВ–МБ $G' < G''$ (рис. 9б), как и для композиций ПАЦ НВ–МБ. Кроме того, для всех растворов композиций ПАЦ–МБ на частотных зависимостях модуля упругости проявлялось второе плато при низких частотах (рис. 8б, 9б). Такие плато наблюдались для полиэлектролитных комплексов [35–38], в том числе в работах нашей научной группы для полуразбавленных растворов комплексов полиакриловой кислоты с полистиролсульфонатом натрия [27]. В литературе второе (низкочастотное) плато для модуля упругости связывают со структурированием системы и появлением предела текучести [32]. Кроме того, такое плато наблюдает-

ся и для наполненных олигомеров [39], наполненных полимерных расплавов [40, 41], а также наполненных растворов неионогенных полимеров [42]. Отсутствие низкочастотного плато на частотной зависимости модуля потерь позволяет сделать вывод о том, что введение в систему наполнителя влияет в первую очередь на ее упругие свойства [32].

Таким образом, комплексообразование в системе ПАЦ–МБ по-разному влияет на вязкоупругие свойства системы. Введение МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ приводит к получению более структурированных по сравнению с ПАЦ систем. В то же время раствор ПАЦ ВВ после добавления МБ остается структурированным, но образование ПКК вызывает существенное уменьшение его упругих характеристик.

Влияние выдерживания композиций на их реологические свойства

Влияние времени выдерживания растворов композиций ПАЦ НВ–МБ на их реологические свойства было исследовано методами ротационной вискозиметрии и ротационной реометрии. На рис. 10 представлены зависимости наибольшей ньютоновской вязкости композиций от времени выдерживания. При введении частиц МБ в полуразбавленный раствор ПАЦ НВ были получены седиментационно устойчивые в течение двух суток системы, вязкость которых превышала вязкость исходного раствора ПАЦ (на рисунке отмечена горизонтальной линией). Дальнейшее выдерживание композиций приводило к проявлению седиментационной неустойчивости, отделению

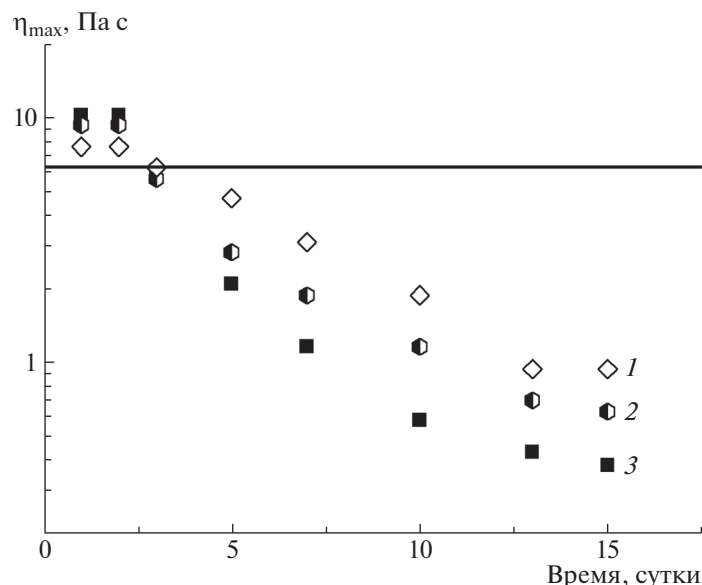


Рис. 10. Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от времени выдерживания для композиций ПАЦ НВ–МБ, содержащих 0.1 (1), 1 (2) и 5 мас. % МБ (3), в 0.1 М NaCl. Концентрация ПАЦ 5 мас. %, $T = 25^{\circ}\text{C}$.

осадка и понижению вязкости растворов до стационарных значений ниже вязкости исходного раствора ПАЦ. Большой промежуток времени (приблизительно 10 суток), в течение которого происходило уменьшение вязкости растворов композиций, можно объяснить реплатационным механизмом диффузии в полуразбавленных растворах [43]. В этом случае полимерным цепям требуется значительное время для того, чтобы высвободиться из флуктуационной сетки зацеплений.

Аналогичное поведение наблюдалось нами ранее для водных бессолевых растворов композиций ПАЦ НВ–МБ. В работе [17] нами было обнаружено, что введение добавок МБ в полуразбавленные водные растворы ПАЦ НВ также способствует образованию седиментационно устойчивых в течение двух суток систем, причем увеличение доли МБ в системе закономерно вызывает рост вязкости растворов. Длительное выдерживание водных растворов композиций МБ, как и водно-солевых растворов, приводило к понижению вязкости до значений ниже, чем у исходного раствора ПАЦ НВ. Среднее время выхода наибольшей ньютоновской вязкости на стационарные значения составляло приблизительно 13 суток с момента приготовления растворов как в водных, так и в водно-солевых средах. Сравнение полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что введение в растворы композиций ПАЦ НВ–МБ добавки низкомолекулярной соли не влияет на характер изменений их реологических свойств. Данный вывод может иметь практиче-

ское значение при создании рецептур промышленных буровых растворов. Это связано с тем, что для различных месторождений концентрации низкомолекулярных солей в породе значительно различаются.

При измерении частотных зависимостей модуля упругости и модуля потерь для растворов при разном времени выдерживания было установлено, что длительное выдерживание композиций способствует появлению существенно более выраженного плато для модуля упругости (рис. 11, кривые 1, 3). В то же время на зависимостях модуля потерь (рис. 11, кривые 2, 4) низкочастотное плато не проявляется, следовательно, комплексообразование оказывает влияние главным образом на упругие свойства композиций. Увеличение протяженности плато для модуля упругости свидетельствует об усилении структурирования композиций в процессе выдерживания. Данные результаты показывают, что длительное выдерживание композиций ПАЦ НВ–МБ приводит к максимальному связыванию компонентов системы, что в свою очередь вызывает изменение их реологических свойств.

Показатели степени частотных зависимостей обоих модулей ($G' \propto \omega^n$, $G'' \propto \omega^m$) значительно возрастают с течением времени (рис. 12). Для композиций ПАЦ НВ–МБ показатель степени для модуля упругости n изменяется от 0.66–0.76 в первые двое суток, до 1.20–1.37 после 15 суток выдерживания. Для модуля потерь $m = 0.52–0.57$ в первые двое суток и $m = 0.86–0.90$ после 15 суток выдерживания. Рост показателей степени вызван

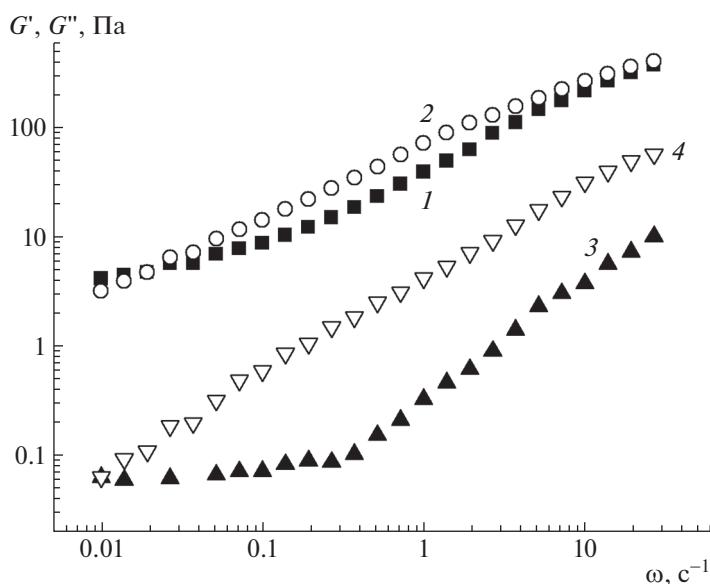


Рис. 11. Частотные зависимости модуля упругости (1, 3) и модуля потерь (2, 4) для композиций ПАЦ НВ–МБ в 0.1 М NaCl после двух (1, 2) и десяти (3, 4) суток выдерживания. Концентрация ПАЦ 5 мас.%, содержание МБ 5 мас.%, $T = 25^\circ\text{C}$.

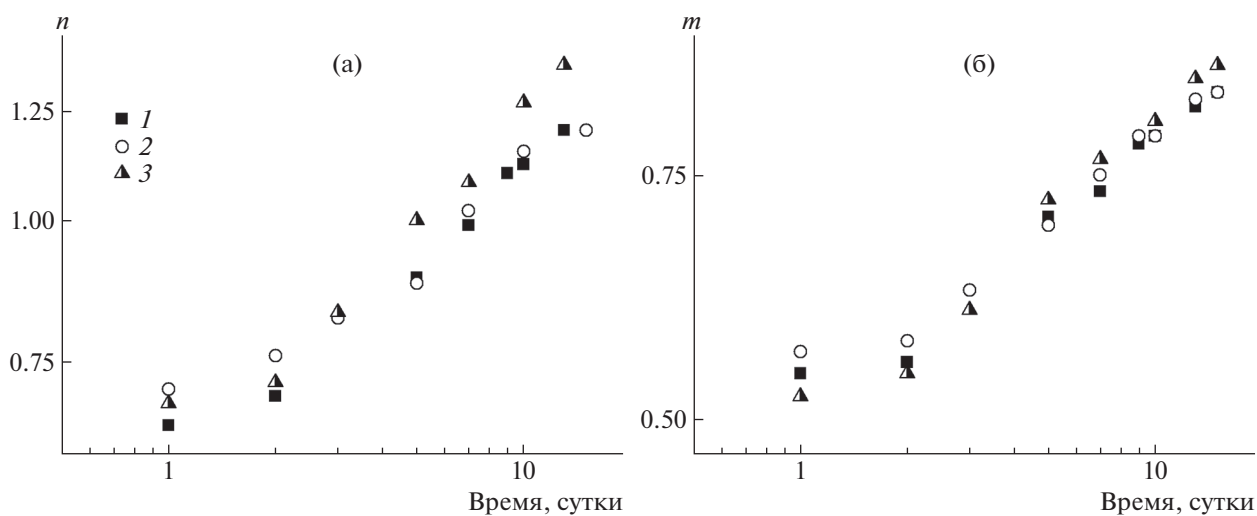


Рис. 12. Зависимости показателей степени частотных зависимостей модуля упругости (а) и модуля потерь (б) от времени выдерживания для композиций ПАЦ НВ–МБ, содержащих 0.1 (1), 1 (2) и 5 мас. % МБ (3), в 0.1 М NaCl. Концентрация ПАЦ 5 мас. %, $T = 25^\circ\text{C}$.

уменьшением концентрации компонентов исследуемых систем в процессе седиментации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение добавок МБ в полуразбавленные растворы двух исследуемых образцов ПАЦ сопровождается образованием ПКК. В свою оче-

редь комплексообразование в системе ПАЦ–МБ приводит к значительному изменению реологических свойств растворов композиций. Характер этих изменений существенно различается для двух марок ПАЦ, что связано с образованием комплексов различного строения: компенсационных в случае ПАЦ НВ и ламелярных в случае ПАЦ ВВ. В полуразбавленных водно-солевых растворах ПАЦ НВ образование ПКК способ-

ствуется повышению вязкости систем и получению седиментационно устойчивых в течение двух суток композиций, для которых затем наблюдается падение вязкости и изменение вязкоупругих характеристик. Во случае ПАЦ ВВ комплексобразование сразу приводит к образованию седиментационно неустойчивых систем, выпадению осадка и понижению вязкости. Сравнение результатов, полученных для композиций на основе ПАЦ НВ в водно-солевых растворах, с полученными нами ранее данными для аналогичных систем в водных бессолевых средах позволяет сделать вывод о том, что введение низкомолекулярной соли не оказывает влияния на характер изменений их реологических свойств.

Полученные результаты подтверждают, что МБ не является инертным утяжелителем для буровых растворов на основе ПАЦ, а также дают возможность пересмотреть традиционные роли двух типов ПАЦ в промышленных буровых растворах: контроль показателя фильтрации с помощью ПАЦ НВ и повышение вязкости систем с использованием ПАЦ ВВ. Так, образование комплексов ПАЦ НВ с частицами МБ, приводящее к росту вязкости композиций, означает, что ПАЦ НВ может применяться для увеличения вязкости буровых растворов. В свою очередь ПАЦ ВВ может служить для контроля показателя фильтрации за счет образования нерастворимых комплексов с частицами МБ.

Работа выполнена в рамках проекта “Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений (Госконтракт АААА-А21-121011990022-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Othman N.E.A., Ismail F., Aziz A.A., Wahab N.A. // *Biointerface Res. Appl. Chem*, 2021. V. 11. № 5. P. 13053.
- Wilpiszewska K., Antosik A.K., Schmidt B., Janik J., Rokicka J. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 11. P. 2447.
- Rocha C., Dourado F., Gama M. // *Colloid Surf. A*. 2021. V. 617. № 126380.
- Katende A., Segar B., Ismail I., Sagala F., Saadiah H.H.A.R. // *J. Petroleum Explor. Product. Technol.* 2020. V. 10. № 3. P. 1253.
- Maciulaitis R., Keriene J., Yakovlev G., Kizjnievica O., Malaiškiene J., Kizjnievic V. // *Construct. Building Mater.* 2014. V. 73. P. 153.
- Elliot J.H., Ganz A.J. // *Rheol. Acta*. 1974. V. 13. P. 670.
- Lopez C.G., Rogers S.E., Colby R.H., Graham P., Cabral J.T. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2015. V. 53. № 7. P. 492.
- Грей Дж.П., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов М.: Недра, 1985.
- Dobrynin A.V., Rubinshtein M., Colby R.H. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
- Li M.C., Wu Q.L., Song K.L., French, A.D., Mei C.T., Lei T.Z. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 3. P. 3783.
- Li M.C., Wu Q.L., Song K.L., Qing Y., Wu Y.Q. // *ACS Appl. Mater. Interfaes.* 2015. V. 7. № 8. P. 5006.
- Dewangan S.K., Sinha S.L. // *Int. J. Fluid Mech. Res.* 2017. V. 44. № 3. P. 195.
- Cheng R.C., Wang R.H., Cao H.L., Bu Y.H., Cheng Y.F. // *Petroleum Sci.* 2007. V. 4. № 1. P. 49.
- Srungavarapu M., Patidar K.K., Pathak A.K., Mandal A. // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 152. P. 211.
- Nascimento D.R., Oliveira B.R., Saide V.G.P., Magalhaes S.C., Scheid C.M., Calcada L.A. // *J. Petroleum Sci. Eng.* 2019. V. 182.
- Saide V.G.D., de Oliveira B.R., do Nascimento C.S., Borges R.F.D., Scheid C.M., Calcada L.A. // *Brasilian J. Chem. Eng.* 2020. V. 38. № 1. P. 47.
- Litmanovich E.A., Efremov V.V., Efimova A.A., Zezin S.B. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 6. P. 894.
- Rubinstein M., Colby R.H., Dobrynin A.V. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. № 20. P. 2776.
- Horn J.M., Kapelner R.A., Obermeyer A.C. // *Polymers*. 2019. V. 11. № 14.
- Gao S., Holkar A., Srivastava S. // *Polymers*. 2019. V. 11. № 7.
- Litmanovich E.A., Syaduk G.V., Lysenko E.A., Zezin A.B., Kabanov A.V., Kabanov V.A. // *Polymer Science A*. 2006. V. 48. № 9. P. 997.
- Litmanovich E.A., Zakharchenko S.O., Stoichev G.V. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. № 29. P. 8567.
- Muthukumar M. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 7. P. 2619.
- Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
- Северс Э.Т. Реология полимеров. М.: Химия, 1966.
- Chernova V.V., Valiev D.R., Bazunova M.V., Kulish E.I. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 12. P. 701.
- Litmanovich E.A., Efremov V.V. // *Polymer Science A*. 2019. V. 61. № 6. P. 743.
- Netz R.R., Joanny J.F. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 26. P. 9026.
- Litmanovich O.E., Litmanovich A.A. // *Polymer Science A*. 2007. V. 49. № 4. P. 442.
- Litmanovich O.E., Papisov I.M. // *Polymer Science A*. 1999. V. 41. № 11. P. 1169.
- Lopez C.G., Colby R.H., Cabral J.T. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. № 8. P. 3165.
- Привалко В.П., Новиков В.В., Яновский Ю.Г. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. Киев: Наукова думка, 1991.
- Ferry J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York; London: Wiley, 1980.
- Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.

35. *Spiridonov V.V., Panova I.G., Afanasov M.I., Zezin S.B., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 1. P. 116.
36. *Kulichikhin V.G., Ilyin S.O., Mironova M.V., Berkovich A.K., Nifant'ev I.E., Malkin A.Ya.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1076.
37. *Marciel A.B., Srivastava S., Tirrell M.V.* // Soft Matter. 2018. V. 14. № 13. P. 2454.
38. *Dreval' V.E., Vasil'ev G.B., Litmanovich E.A., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 7. P. 751.
39. *Malkin A.Ya., Ilyin S.O., Arinina M.P., Kulichikhin V.G.* // Colloid Polym. Sci. 2017. V. 295. № 4. P. 555.
40. *Ilyin S.O., Malkin A.Ya., Kulichikhin V.G., Shaulov A.Yu., Stegno E.V., Berlin A.A., Patlazhan S.A.* // Rheol Acta. 2014. V. 53. P. 467.
41. *Kostyuk A., Ignatenko V., Smirnova N., Brantseva T.* // J. Adhesion Sci. Technol. 2015. V. 29. № 17. P. 1831.
42. *Ilyin S.O., Pupchenkov G.S., Krashennnikov A.I., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya.* // Colloid J. 2013. V. 75. P. 267.
43. *De Gennes P.G.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. P. 572.

УДК 541.64:532.73:539.2

САМОСБОРКА ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ЧАСТИЦ И ВЕЗИКУЛ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ С АМФИФИЛЬНЫМ ПОВТОРЯЮЩИМСЯ ЗВЕНОМ

© 2022 г. А. И. Буглаков^{a,b,*}, В. А. Иванов^{b,c}, В. В. Василевская^a^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, Россия^cInstitute of Physics, University of Halle 06099 Halle, Germany

*e-mail: buglakov@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2021 г.

После доработки 03.01.2022 г.

Принята к публикации 24.01.2022 г.

Методом мезоскопического компьютерного моделирования исследованы особенности самосборки амфифильных гомополимеров с сольвофобной основной цепью и сольвофильными подвесками в разбавленных растворах. Обнаружено, что в таких системах возможно образование сферических, цилиндрических, дискообразных и многослойных везикул, причем переходы между ними происходят при изменении качества растворителя по отношению к сольвофильной подвеске. Амфифильные гомополимеры способны образовывать также червеобразные разветвленные агрегаты с гелеобразной структурой. Проведено сравнение с ранее полученными результатами (*Macromolecules*. 53 (2020) 4783–4795) для растворов амфифильных гомополимеров с сольвофильным остовом и сольвофобной подвеской и обнаружены принципиальные различия в самосборке двух типов макромолекул.

DOI: 10.31857/S2308112022030063

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизация молекул в сложные супрамолекулярные структуры является важным процессом в цикле функционирования “живых” систем [1–5]. Особую роль в процессах самосборки играет амфифильность, т.е. наличие у молекул одновременно химических групп, которые имеют сродство к растворителю, и групп, которые не смешиваются с ним [6]. Амфифильность многих биомолекул, таких как липиды [7], полипептиды [8, 9], гликопротеины [10] и поликислоты [11], позволяет им проявлять при определенных условиях высокую поверхностную активность, что определяет их способность к микроструктурированию при агрегации. Амфифильность мономерного звена проявляется у некоторых биомолекул. Например, амфифильность мономерных звеньев у природных полипептидов ответственна за избирательную адсорбцию ферментов на различных поверхностях в “живых” системах [12], а амфифильность нуклеотидов, проявляющаяся в некоторых случаях, используется в распространенном методе ренатурации двойной спирали ДНК [13].

Интенсивное развитие химии высокомолекулярных соединений привело к возможности создания макромолекул различной архитектуры, которые способны имитировать самоорганизацию биомолекул [14–16]. Среди них особое место занимают гомополимеры с амфифильным повторяющимся звеном [16–18]. Обладая поверхностной активностью на уровне мономерного звена, данные макромолекулы могут самоорганизовываться в сложные структуры, такие как мицеллы, фибриллы и физические гели, везикулы [16, 18]. От широко исследуемых блок-сополимеров амфифильные гомополимеры отличают пониженная концентрация мицеллообразования, возможность самосборки мономерных структур и тонкослойных (до нескольких нанометров) везикул, а также простота полимеризации и возможности последующей модификации [16, 18]. На данный момент существует множество примеров синтетических амфифильных мономеров, из которых были синтезированы соответствующие гомополимеры [18–22]. Их можно разделить на две группы, отличающиеся в архитектурном смысле: либо разным сродством к рас-

творителю обладают две “подвески”, например, в случае пришивки этих групп к стиролу в разных положениях, либо амфифильность проявляется на уровне остов–подвеска. Для второго архитектурного типа амфифильных гомополимеров была теоретически [23] и экспериментально [20] обнаружена асимметричность самосборки при выборе различных в селективности по отношению к остову или к группам подвески растворителей.

Амфифильность повторяющегося звена проявляется при определенных условиях у некоторых интенсивно исследуемых водорастворимых полимеров. Так, поли-*N*-изопропилакриламид (ПНИПА) в присутствии соли NaSCN приобретает высокую поверхностную активность и способен претерпевать при изменении температуры морфологические переходы из сферической мицеллы в червеобразную мицеллу и далее в везикулу [24]. Кроме того, поливиниловый спирт в смеси с симвастатином действует как амфифильный гомополимер [25].

При теоретическом рассмотрении амфифильных гомополимеров, в случае, если амфифильность проявляется на уровне остов–подвеска, удобно использовать модель мономеров–“гантелей”, впервые предложенную для описания растворимости полимерных глобул в работе [26]. В рамках этой модели каждый мономер представляется в виде двух соединенных связью частиц, одна из которых сольвофильная, другая – сольвофобная. Применение данной концепции позволило методами аналитической и компьютерной статистической физики воспроизвести и предсказать множество экспериментально наблюдаемых морфологий гомополимеров [14, 23, 27–30].

Моделирование самосборки свободных амфифильных гомополимеров в разбавленном растворе было проведено для случая одной цепи методом молекулярной динамики в условиях неявного учета растворителя [27]. Недавно наша группа исследовала процессы самосборки амфифильных макромолекул с сольвофильным остовом и сольвофобными подвесками в разбавленном растворе методом диссипативной динамики частиц [28], который позволяет учитывать молекулы растворителя в явном виде. Кроме того, была теоретически описана возможная разница в конформационном поведении макромолекул с различной селективностью по отношению к отдельным группам гомополимера с гантелеобразной архитектурой мономерного звена [23]. На этом фоне остается открытым вопрос о поведении многих цепей гомополимера с сольвофобным остовом и сольвофильными подвесками в селективном растворителе в режиме разбавленного раствора.

В настоящей работе методом диссипативной динамики частиц [31] исследуются процессы са-

мосборки амфифильных гомополимеров в режиме разбавленного раствора в селективном растворителе, который является хорошим растворителем для групп подвески и плохим растворителем для групп основной цепи. Особенности морфологии самоорганизующихся агрегатов изучены в зависимости от степени сродства растворителя с отдельными группами макромолекул и представлены в виде диаграммы состояний. Особое внимание уделено структуре гелеобразных агрегатов и везикул различной геометрии.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

В данной работе амфифильный гомополимер описан в рамках простой модели связанных “гантелей”, в которой каждый мономер представляет собой две сферические частицы (А и В) радиуса r_c , соединенные друг с другом фантомной связью. Цепь макромолекулы собирается из отдельных “гантелей” посредством последовательного соединения N частиц А друг с другом линейным образом. В таком случае частицы А составляют линейный остов макромолекулы, а частицы В являются подвесками, и каждая цепь обозначается А–graft–В. Равновесная длина связей А–А и А–В для простоты выбрана одинаковой и равной l . Растворитель моделируется в явном виде за счет введения сферических частиц S с радиусом, равным радиусу частиц А и В. Используемая модель проиллюстрирована на рис. 1.

Такая модель позволяет легко ввести амфифильность мономерного звена при назначении различного сродства с растворителем для частиц А и В. Частица называется сольвофильной, если она эффективно притягивается к растворителю, и сольвофобной, если эффективно отталкивается от него. В свою очередь растворитель называется селективным, если он притягивается к одним группам макромолекулы и отталкивается от других. В настоящей работе мы рассматриваем макромолекулы с сольвофобным остовом и сольвофильными подвесками. Для этого мы принимаем, что частицы А эффективно отталкиваются от частиц растворителя S, а частицы В, наоборот, эффективно к ним притягиваются.

Разбавленный раствор цепей амфифильного гомополимера в селективном растворителе моделировался помещением молекул А–graft–В с объемной долей c , равной числу частиц, входящих в состав полимера, деленному на число всех частиц в системе N , и частиц растворителя S с объемной долей $(1 - c)$ в кубическую ячейку с ребром L (длина в модели измеряется в эффективных радиусах частиц r_c). На ячейку моделирования по всем осям были наложены периодические граничные условия. Режим разбавленного раствора соблю-

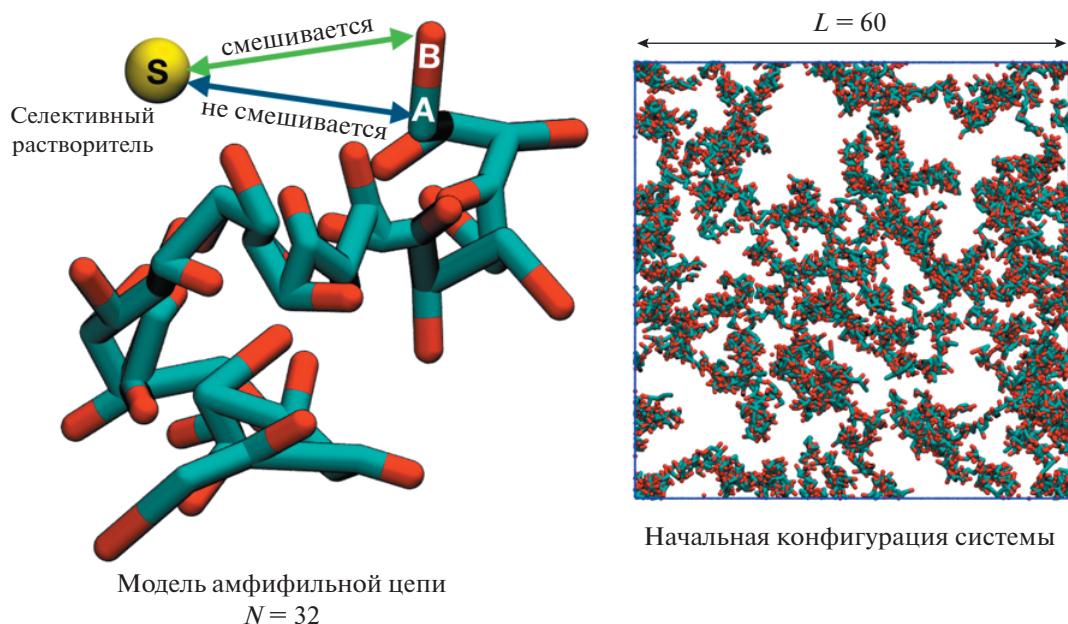


Рис. 1. Модель цепи, используемая в расчетах, и мгновенный снимок ячейки моделирования в начальный момент времени. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

дался за счет выполнения неравенства $c < c^*$, в котором c^* – объемная доля перекрытия полимерных клубков. В ячейке была установлена среднечисленная плотность ρ , определяющая среднее число частиц в единичном объеме. Таким образом, суммарное число частиц в системе было постоянным и составляло $N = L^3\rho$.

Численное моделирование описанной системы было проведено методом диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [31]. Как было неоднократно показано [32–37], этот метод является удобным инструментом моделирования полимерных систем на мезомасштабе, на котором обычно и происходят процессы самосборки коллоидных систем. В методе ДДЧ динамика системы задается уравнениями движения Ньютона, а силы устанавливаются “мягкими” отталкивающими потенциалами. Выбор мягких потенциалов взаимодействия позволяет использовать большой шаг интегрирования уравнений движения, что и обуславливает “мезоскопичность” ДДЧ на временном масштабе.

Моделирование проводилось в каноническом ансамбле (постоянные температура T , число частиц N и объем ячейки V). Между частицами действует парная сила, записываемая в виде $\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^B + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R$ (\mathbf{F}_{ij}^C – консервативная сила, \mathbf{F}_{ij}^B – упругая сила, а \mathbf{F}_{ij}^D и \mathbf{F}_{ij}^R – диссипативная и случайная силы соответственно). Консервативная сила

$$\text{рассчитывается как } \mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{\alpha\beta} \left(1 - \frac{r_{ij}}{R}\right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases}$$

где \mathbf{r}_{ij} – пространственный вектор, соединяющий частицы i и j , $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, параметры $a_{\alpha\beta}$ задают амплитуду \mathbf{F}_{ij}^C и определяют сродство между частицами различного типа ($\alpha, \beta = B, P, S, G$), а r_c – радиус обрезки взаимодействия, который также представляет собой эффективный радиус частиц и выбирается в качестве единицы длины ($r_c = 1$). Важно отметить, что эффективный размер “мягкой” частицы задается еще и амплитудой взаимодействия – чем больше $a_{\alpha\beta}$, тем меньше область пересечения двух частиц. Далее, сила, действующая между любыми двумя связанными частицами, определяется как $\mathbf{F}_{ij}^B = -K(r_{ij} - l) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$, где $K = 4.0$ – жесткость связи, а $l = 1.0$ – ее равновесная длина.

\mathbf{F}_{ij}^D и \mathbf{F}_{ij}^R в свою очередь задают термостат системы в ДДЧ. Их точный вид можно найти в работе [31]. Все используемые в моделировании параметры даны в конвенциональных безразмерных величинах.

Все проведенные компьютерные эксперименты были выполнены при следующих макропараметрах: размер ячейки моделирования $L = 60$, объем системы $V = L^3 = 216\,000$; $\rho = 3$ (численная

плотность системы была выбрана, согласно рекомендациям в работе [31]); степень полимеризации макромолекул $N = 32$; объемная доля полимера $c = 0.02$. Таким образом, суммарное число частиц в ячейке составляло $N = V \cdot \rho = 648\,000$, из них на частицы полимера приходилось $N_{pol} = N \cdot c = 12\,960$, т.е. в процессах самосборки участвовало 203 макромолекулы; температура $T = 1$.

Как было сказано выше, в ДДЧ сродство между частицами задается параметрами отталкивания $a_{\alpha\beta}$. В рамках классической схемы ДДЧ взаимодействие между частицами одного типа задается как $a_{\alpha\alpha} = a_{\beta\beta} = 25$. Эффективное притяжение или отталкивание частиц разного типа определяется через $a_{\alpha\beta}$ ($\alpha \neq \beta$) так, что если $a_{\alpha\beta} \leq a_{\alpha\alpha}$, частицы обладают сродством друг с другом, а если $a_{\alpha\beta} > a_{\alpha\alpha}$, частицы эффективно отталкиваются. Исходя из этого, мы установили $a_{AB} = 50$, что соответствует сильной несмешиваемости частиц А и В. С целью построения морфологической диаграммы состояния амфифильного гомополимера А-graft-В в разбавленном растворе и определения влияния селективности растворителя на самосборку макромолекул параметры a_{AS} и a_{BS} варьировались в следующих пределах: $40 \leq a_{AS} \leq 150$ и $10 \leq a_{BS} \leq 30$; в этой области параметров остов макромолекул является сольвофобным, а частицы подвески – сольвофильными.

Каждую систему с заданными параметрами моделировали в течение 10^7 шагов алгоритма для трех независимых пробегов. Статистику исследуемых параметров собирали последние 10^6 шагов моделирования и по всему ансамблю независимых компьютерных экспериментов.

Визуальный анализ уравновешенных систем был проведен с помощью пакета VMD [38]. Численно системы были охарактеризованы на основании расчетов агрегационных чисел N_{agg} и числа агрегатов M_{agg} , выполненных в рамках кластерного анализа [27, 28] с радиусом обрезки $r_{cut} = 1.5$. Для найденных пространственно-разделенных кластеров были выполнены расчеты тензоров инерции и найдены их собственные значения. Из полученных собственных значений тензоров инерции для каждого отдельного агрегата был посчитан параметр асферичности $A = g_z - \frac{1}{2}(g_x + g_y)$ [39], где $g_x \leq g_y \leq g_z$ – собственные значения тензора инерции. Параметр A характеризует степень отклонения геометрии агрегата от сферически симметричной ($A = 0$ для идеальной сферы, сферического слоя или шара и тем выше, чем больше отклонение). Для данной модели условную границу между сферическим и вытянутым агрегатом можно установить при значении $A \sim 4$. Дополни-

тельный анализ формы для уточнения геометрии некоторых систем был проведен с помощью параметров формы $k_1 = \frac{g_1 + g_2}{g_2 + g_3}$, $k_2 = \frac{g_1 + g_3}{g_2 + g_3}$ [40, 41]. Два этих параметра позволяют различить сферическую ($k_1 = 1, k_2 = 1$), цилиндрическую ($k_1 = 0, k_2 = 1$) и дискообразную геометрии ($k_1 = 0.5, k_2 = 0.5$). Также был выполнен анализ внутренней структуры некоторых агрегатов на основании расчетов приведенной радиальной плотности распределения $p(r) = \frac{n(r)}{\rho V_{sl}(r)}$ отдельных частиц А, В и S в объеме агрегата, где r – расстояние от центра масс кластера, $n(r)$ – число частиц в сферическом слое на расстоянии r от центра масс кластера; $V_{sl}(r)$ – объем сферического слоя толщиной $0.5r_c$, находящегося на расстоянии r от центра масс агрегата; ρ – среднечисленная плотность частиц в системе. По определению, максимально возможное значение $p(r) = 1$, что соответствует ситуации, когда только данный тип частиц представлен в сферическом слое.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данном разделе представлены результаты компьютерных экспериментов по самосборке амфифильных гомополимеров в разбавленном растворе в различных селективных растворителях в зависимости от степени смешиваемости сольвофобного остова и сольвофильных подвесок с растворителем. Особенности самосборки амфифильных гомополимеров подробно рассмотрены для трех различных случаев: 1) совместимость основной цепи с растворителем выше, чем совместимость двух составляющих звено частиц $a_{AB} > a_{AS}$; 2) отталкивание между частицами основной цепи и растворителем равно отталкиванию между частицами одного мономера $a_{AB} = a_{AS}$; 3) совместимость между частицами А и В выше, чем совместимость между основной цепью и растворителем $a_{AB} < a_{AS}$. Результаты представлены в виде морфологической диаграммы состояний раствора амфифильных гомополимеров в координатах a_{AS} и a_{BS} . Кроме того, они сопоставлены с результатами, полученными ранее для случая растворов гомополимера с сольвофильными остовом и сольвофобной подвеской.

На рис. 2 представлены результаты расчетов при различных a_{BS} для случая $a_{AB} > a_{AS} = 40$, когда совместимость между растворителем и основной цепью выше, чем совместимость между частицами А и В (напомним, что во всех рассмотренных в данной работе случаях было выбрано значение $a_{AB} = 50$). Показаны мгновенные снимки систем

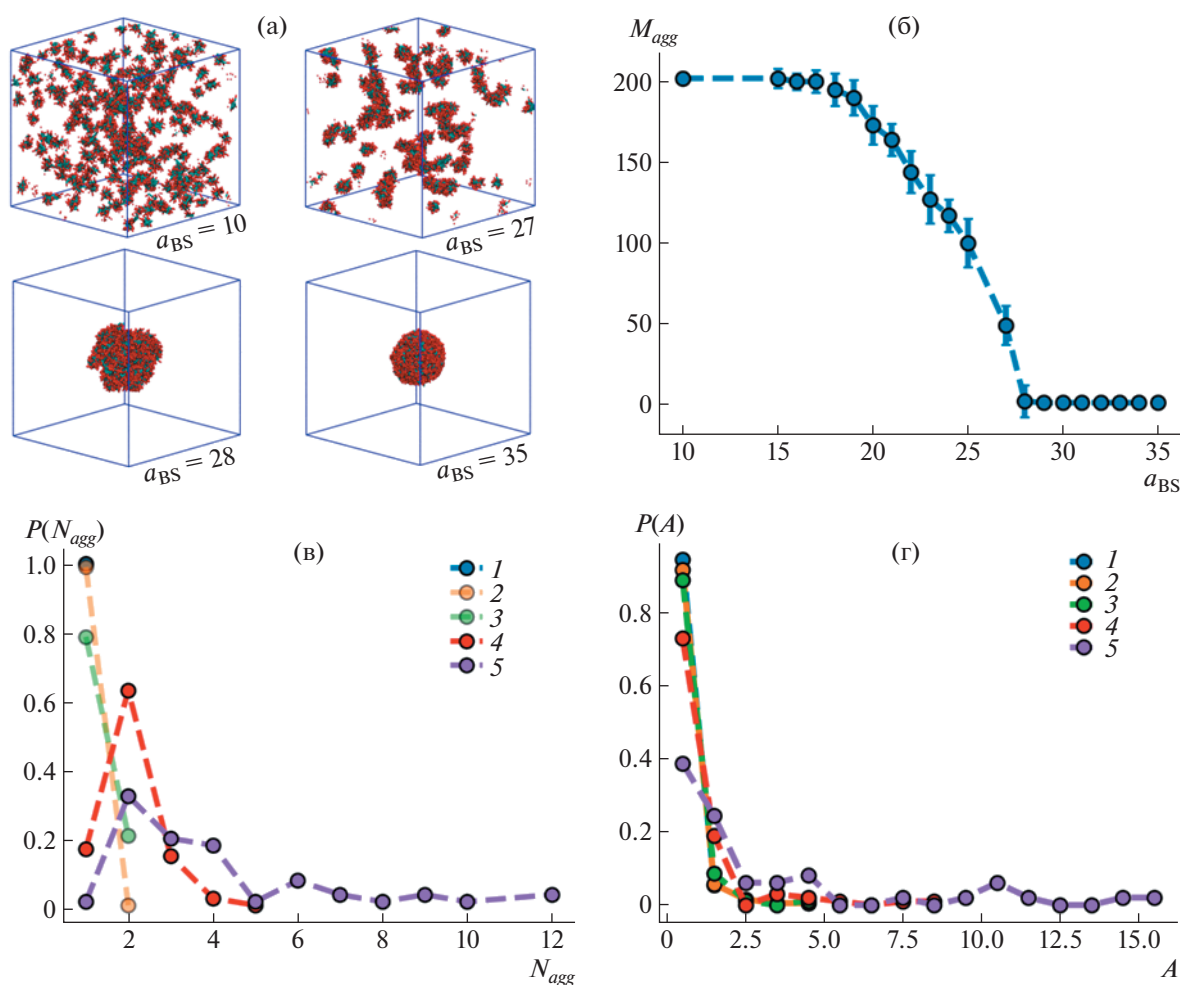


Рис. 2. Мгновенные снимки систем (красный – частицы подвески, серый – частицы основной цепи) (а), число агрегатов в системе M_{agg} в зависимости от a_{BS} (б), а также распределения агрегационных чисел N_{agg} (в) и параметров асферичности A (г) агрегатов в системе при $a_{BS} = 10$ (1), 15 (2), 20 (3), 25 (4) и 27 (5). $a_{AS} = 40$.

при некоторых значениях отталкивания между сольвофильными подвесками и растворителем a_{BS} (рис. 2а), зависимость числа агрегатов в системе M_{agg} от a_{BS} (рис. 2б), а также распределения агрегационных чисел N_{agg} (рис. 2в) и параметров асферичности A (рис. 2г) для некоторых случаев, в которых в ячейке моделирования наблюдалось несколько полимерных агрегатов.

При $a_{BS} = 10$ амфифильные гомополимеры в растворе самособираются в сферические агрегаты со структурой ядро–оболочка, в которых ядро состоит из сольвофобных частиц основной цепи, а оболочка – из сольвофильных подвесок. Число агрегатов в системе $M_{agg}(a_{BS} = 10) = 202$, каждый состоит из одной цепи, т.е. в данном случае в системе образуются структурированные глобулы (мономерные мицеллы). Расчеты парамет-

ра асферичности A подтверждают визуально наблюдаемую сферичность агрегатов: $\langle A \rangle = 0.5 \pm 0.3$.

Число агрегатов, формирующихся в системе, не меняется до $a_{BS} = 15$. При $a_{BS} = 15$ наблюдается самосборка небольшого числа мицелл, состоящих из двух цепей. При этом среднее значение параметра асферичности всех мицелл в ячейке не меняется, но увеличивается ширина распределения ($\langle A \rangle = 0.5 \pm 0.5$) – мицеллы, состоящие из двух цепей, оказываются менее сферичными. При уменьшении совместимости сольвофильных подвесок с растворителем вплоть до $a_{BS} = 27$ наблюдается монотонное нелинейное уменьшение числа агрегатов в системе, увеличение среднего агрегационного числа и ширины распределения агрегационных чисел. Начиная с $a_{BS} = 25$ максимум распределения агрегационных чисел прихо-

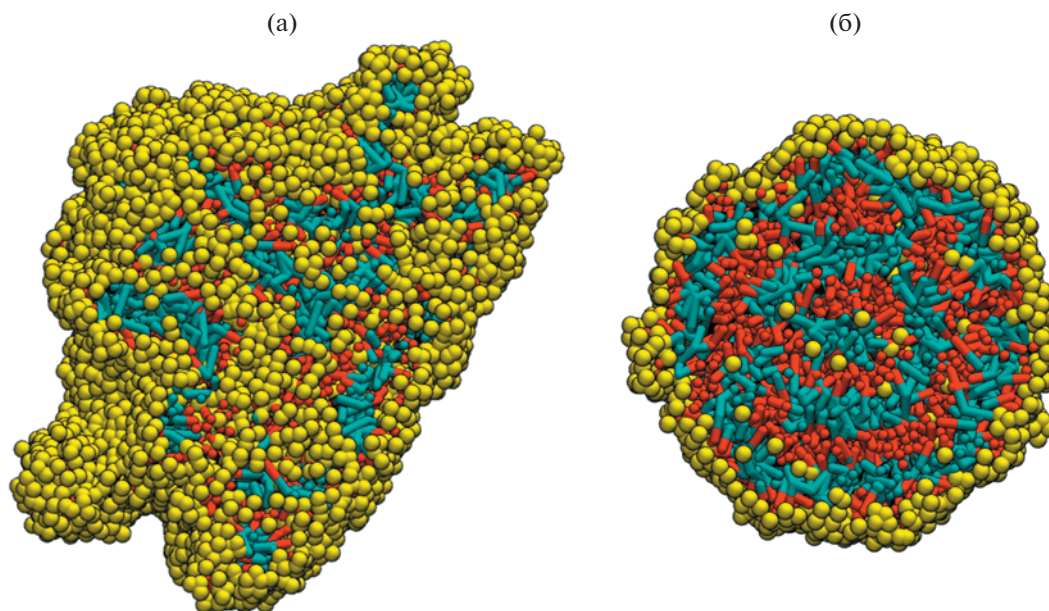


Рис. 3. Визуализация срезов агрегатов, самособравшихся в растворе амфифильных гомополимеров при $a_{BS} = 28$ (а) и 35 (б). Цветовая схема соответствует таковой на рис. 1.

дится на мицеллы, состоящие из двух цепей. Увеличение агрегационных чисел происходит одновременно с постепенным уширением распределения параметра асферичности. Так, при $a_{BS} = 27$ цепи полимера собираются не только в сферические, но и в цилиндрические мицеллы с такой же структурой ядро–оболочка. Максимум распределения N_{agg} приходится на значение 2, но самый большой наблюдаемый агрегат включает в себя 12 цепей. Сравнивая распределения агрегационных чисел и параметра асферичности, приходим к выводу, что большинство мицелл в системе имеют сферическую морфологию, хотя доля агрегатов с $A > 2$ значительна и составляет 37%.

Дальнейшее ухудшение качества растворителя ($a_{BS} = 28$) для сольвофильной подвески приводит к объединению всех цепей в системе в единый рыхлый агрегат. Макромолекулы объединились таким образом, что частицы основной цепи сформировали единую компактную систему сильно разветвленных червеобразных нитей, стабилизированных частицами подвески (рис. 3а). Локальная структура таких червеобразных формирований такая же, как у сферических и цилиндрических мицелл. В объеме агрегата содержится большое число молекул растворителя, собранных в пространстве между разветвленными червеобразными нитями основной цепи. Данный агрегат по структуре сильно напоминает частицу микрогеля, если рассматривать червеобразные нити между отдельными точками ветвлений как “суб-

цепи”, а сами точки ветвлений — как физические сшивки. Увеличение отталкивания между сольвофильными частицами и растворителем до $a_{BS} = 35$ ведет к тому, что структура агрегата всех цепей амфифильного гомополимера меняется — кластер цепей приобретает более сферическую геометрию. Внутри агрегата частицы А и В собрались в чередующиеся слои, а ядро состоит из частиц А (рис. 3б). При этом число частиц растворителя в объеме данного слоистого агрегата мало.

На рис. 4 представлены мгновенные снимки агрегатов, собирающихся в растворе амфифильных гомополимеров при $a_{AS} = 40$ и $a_{BS} \geq 28$ вместе с приведенными радиальными плотностями распределения $p(r)$ частиц полимера А и В и молекул растворителя S относительно центра масс агрегатов.

Из радиальных функций плотности $p(r)$ для отдельных частиц А, В и S внутри гелеобразного агрегата, собравшегося при $a_{BS} = 28$, видно, что в центре агрегата находятся в одинаковой доле как частицы полимера, так и молекулы растворителя. Затем, вплоть до $r \sim 7r_c$, плотность всех частиц сохраняется примерно одинаковой. При дальнейшем удалении от центра агрегата мы наблюдаем постепенный рост радиальной плотности молекул растворителя и уменьшение локальной плотности макромолекул. Локальная плотность полимера падает до нуля при $r \sim 15r_c$, что соответствует среднему размеру асферического агрегата. Заме-

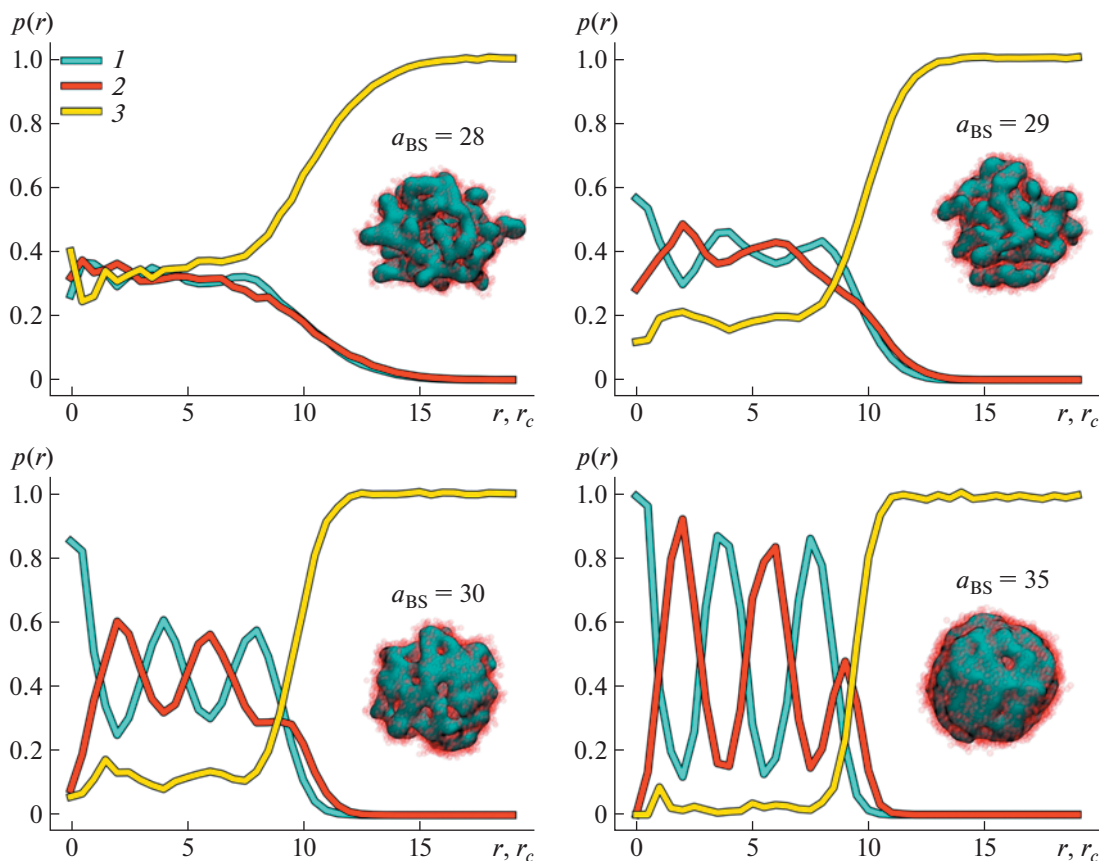


Рис. 4. Мгновенные снимки гелеобразных агрегатов и приведенные радиальные плотности распределения $p(r)$ от центра масс для частиц полимера А (1) и В (2) и растворителя (3) внутри агрегатов при $a_{AS} = 40$. Серым цветом показана поверхность агрегата, сформированная основной цепью макромолекул (визуализирована с помощью Quicksurf VMD), красными полупрозрачными шариками — частицы подвески.

тим, что $p(r)$ для А и для В на всем рассмотренном интервале расстояний от центра кластера одинаковы. Описанные радиальные плотности указывают на отсутствие выраженной внутренней структуры гелеобразной частицы при $a_{BS} = 28$ и на наличие захваченных молекул растворителя в объеме агрегата.

Ситуация меняется при $a_{BS} = 29$. Теперь в центре агрегата преобладают сольвофобные частицы основной цепи, а доля подвесок по сравнению с ними сильно падает. На ненулевом расстоянии от центра агрегата на распределениях $p(r)$ частиц полимера появляются два слабо выраженных пика, причем локальные минимумы для частиц одного типа соответствуют локальным максимумам для другого типа. Доля растворителя в объеме агрегата становится существенно меньше доли частиц макромолекул, а локальный максимум $p(r)$ частиц S отвечает первому локальному максимуму для $p(r)$ сольвофильных частиц В.

Максимумы радиальных плотностей распределения частиц полимера внутри агрегата становятся более выраженными при $a_{BS} = 30$, а сам агрегат теряет гелеобразную структуру — теперь его внешняя оболочка представляет собой перфорированный сферический слой. В центре агрегата плотность частиц основной цепи является высокой, с увеличением расстояния от центра она сначала уменьшается, а затем проходит через два последовательных максимума одинаковой амплитуды. На распределении $p(r)$ сольвофильных частиц подвески присутствуют три последовательных максимума, каждый из которых ниже предыдущего вдоль оси r . Данная картина указывает на слоистую структуру агрегата, в котором последовательно расположены слои частиц А и В. При этом доля растворителя внутри частицы не нулевая, но она заметно меньше, чем при $a_{BS} = 29$.

В случае сильного отталкивания между частицами подвески и растворителя ($a_{BS} = 35$) агрегат становится более сферическим, и число дырок во

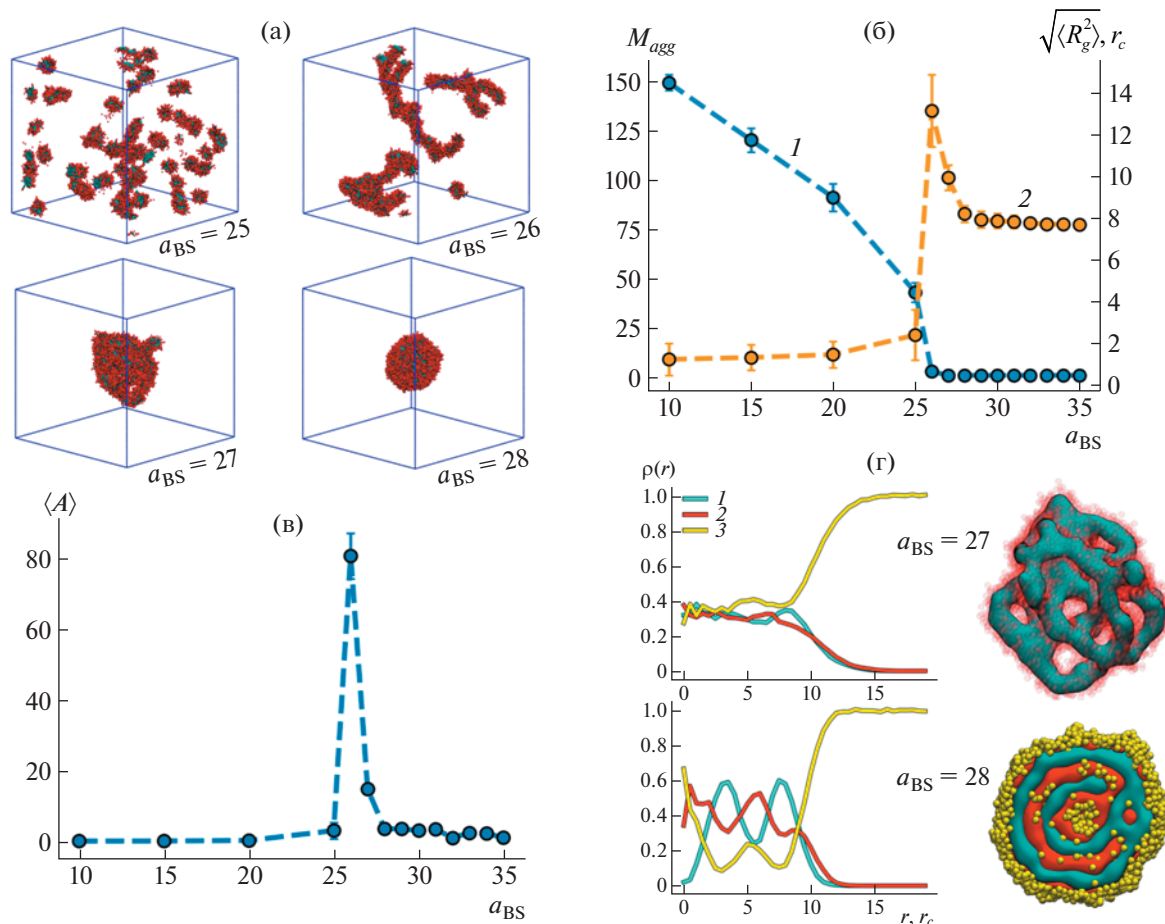


Рис. 5. Мгновенные снимки систем (красный – частицы подвески, серый – частицы основной цепи) (а), число агрегатов в системе M_{agg} (1) и средний радиус инерции $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$ агрегатов (2) в зависимости от a_{BS} (б), средние значения параметра асферичности $\langle A \rangle$ при различных a_{BS} (в) и приведенные радиальные плотности распределения $p(r)$ частиц А (1), В (2) и С (3) внутри агрегатов и их мгновенные снимки при $a_{BS} = 27$ и $a_{BS} = 28$ (г). $a_{AS} = 50$.

внешнем слое сильно уменьшается. Слоистая структура проявляется более отчетливо, что подтверждается чередованием максимумов на зависимости $p(r)$ для отдельных частиц полимера, а доля молекул растворителя в объеме агрегата становится почти нулевой.

Результаты компьютерных экспериментов при $a_{AB} = a_{AS} = 50$ представлены на рис. 5. Здесь показаны мгновенные снимки систем при различных a_{BS} (рис. 5а); зависимости числа агрегатов в системе M_{agg} и среднего радиуса инерции агрегатов R_g от a_{BS} (рис. 5б); средние значения параметра асферичности A для различных a_{BS} (рис. 5в); приведенные радиальные плотности распределения частиц в объеме агрегата $p(r)$ и дополнительные мгновенные снимки агрегатов при $a_{BS} = 27$ и 28 (рис. 5г).

При наибольшей из рассмотренных степени смешиваемости между подвеской и растворителем $a_{BS} = 10$ в системе самособрались 149 ± 4 сферических мицелл ($\langle A \rangle = 0.4$), состоящих из одной и двух макромолекул со средним радиусом инерции $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle} = 1.20r_c$. Последовательное увеличение отталкивания между сольвофильными частицами подвески и растворителем приводит к монотонному уменьшению числа агрегатов в системе, увеличению их среднего размера и параметра асферичности. Так, при $a_{BS} = 25$ в растворе 41% всех агрегатов составляют цилиндрические мицеллы, а средний размер и асферичность по всем мицеллам – $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle} = 2.2r_c$ и $\langle A \rangle = 3.3$ соответственно. При $a_{BS} = 26$ в растворе гомополимер агрегирует в червеобразные разветвленные мицеллы, что от-

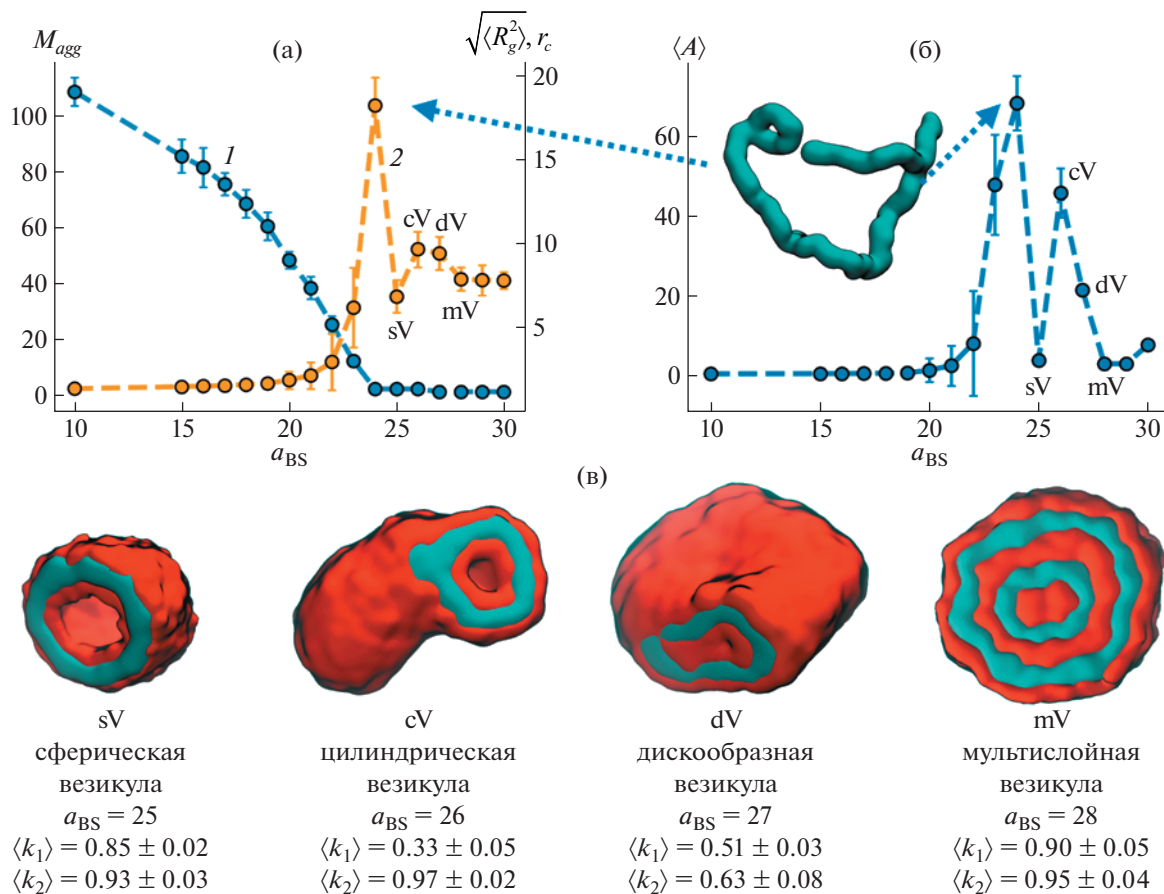


Рис. 6. Число агрегатов в системе M_{agg} (1) и средний радиус инерции $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$ агрегатов (2) в зависимости от a_{BS} (А), средние значения параметра асферичности $\langle A \rangle$ при различных a_{BS} (Б) и мгновенные снимки везикул различной морфологии и соответствующие им параметры формы k_1 и k_2 (В). $a_{AS} = 100$.

вечает максимумам зависимостей $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}(a_{BS})$ (рис. 5б) и $\langle A \rangle(a_{BS})$ (рис. 5в). Червеобразные агрегаты обладают структурой ядро–оболочка, а точки ветвления соответствуют местам, в которых сходятся хотя бы три “червеобразные” мицеллы. Интересно, что в первом случае (при $a_{AS} < a_{AB}$) такие достаточно длинные структуры не наблюдались в системе, а небольшие цилиндрические агрегаты почти сразу коллапсировали в единую компактную структуру.

Все цепи объединились в один агрегат при $a_{BS} = 27$. Данный агрегат представляет собой компактную гелеобразную частицу из разветвленных “червеобразных” нитей с радиусом инерции $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle} \sim 10r_c$. В нем отсутствует слоистая внутренняя структура, и он заполнен молекулами растворителя. При $a_{BS} = 28$ частицы А и В в едином агре-

гате сегрегированы по сферическим чередующимся слоям. При этом растворитель внутри кластера строго занимает пространство в центре частицы и во втором от центра слое частиц В, который соответствует второму пику $p(r)$ для подвески (рис. 5г). Данная структура имеет область, свободную от полимера и заполненную растворителем, в своем геометрическом центре и два бислоя. Таким образом, мы наблюдаем формирование в системе мультислоистой везикулы. Дальнейшее ухудшение совместимости между растворителем и группами подвески приводит к постепенному понижению доли растворителя внутри агрегата, уменьшению радиуса инерции частицы и формированию мультиламелярной структуры с сольвофобным доменом в центре агрегата – это так называемая луковичная (onion) структура.

На рис. 6 представлены результаты для случая $a_{AS} = 100$: зависимости числа агрегатов в системе

M_{agg} и среднего радиуса инерции агрегатов $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$ от a_{BS} (рис. 6а); средние значения параметра асферичности A для различных a_{BS} (рис. 6б); мгновенные снимки отдельных везикул различных морфологий и соответствующие им параметры формы k_1 и k_2 (рис. 6в).

В данном случае при $a_{BS} = 10$ в растворе собираются в среднем 108 сферических мицелл, причем доля мономолекулярных мицелл составляет ~30% от всех агрегатов в системе. Увеличение отталкивания растворителя от подвески полимера приводит, как и в рассмотренных ранее случаях, к монотонному уменьшению числа агрегатов в системе, повышению среднего радиуса инерции и росту асферичности. Первый и глобальный максимум обеих функций $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}(a_{BS})$ и $\langle A \rangle(a_{BS})$ приходится на $a_{BS} = 24$ – в этом случае все макромолекулы в ячейке объединены в червеобразный разветвленный агрегат. Дальнейшее увеличение отталкивания между А и S ($a_{BS} = 25$) приводит к резкому спаду данных функций – в системе формируются сферические везикулы, которые представляют собой свернутую двойную мембрану ВААВ, внутренняя часть которой состоит из частиц основной цепи, а два внешних слоя – из частиц подвески. Такая двойная мембрана называется бислоем. Сферический бислой окружает пространство, заполненное молекулами растворителя. Средний размер собравшихся в растворе сферических везикул $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle} \sim 7r_c$. Обратимся к параметрам формы k_1 и k_2 . На рис. 6в даны их средние значения для различных везикул. В случае визуально наблюдаемой сферической везикулы $\langle k_1 \rangle = 0.85$ и $\langle k_2 \rangle = 0.97$, что близко к значениям для идеальной сферы ($k_1 = 1$ и $k_2 = 1$). Увеличение a_{BS} до 26 приводит к росту асферичности и радиуса инерции, причем изменение асферичности намного значительнее, чем изменение радиуса инерции. В данном случае в системе формируется везикула с вытянутой геометрией. Ее средний размер $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle} \sim 9.6r_c$, а параметры формы $\langle k_1 \rangle = 0.33$ и $\langle k_2 \rangle = 0.93$ дают понять, что морфология агрегата близка к цилиндрической ($k_1 = 0$ и $k_2 = 1$). Таким образом, вторые максимумы на зависимости радиуса инерции и асферичности от a_{BS} соответствуют везикуле цилиндрической геометрии. При $a_{BS} = 27$ макромолекулы агрегируют в сплюснутую везикулу с параметрами формы $\langle k_1 \rangle = 0.51$ и $\langle k_2 \rangle = 0.63$, что ближе всего к геометрии диска ($k_1 = 0.5$ и $k_2 = 0.5$). Радиус инерции такой дискообразной везикулы слабо отличается от радиуса инерции наблюдаемой ранее цилиндрической везикулы, а асферичность у двух описанных агрега-

тов различается в два раза – дискообразная везикула менее асферична, чем цилиндрическая. Далее, при $a_{BS} = 28$, везикула снова приобретает сферическую геометрию с параметрами формы $\langle k_1 \rangle = 0.90$ и $\langle k_2 \rangle = 0.95$, но теперь она имеет два бислоя в своей внутренней структуре. Последующее увеличение a_{BS} приводит к уменьшению доли растворителя внутри агрегата и формированию плотной слоистой частицы при $a_{BS} > 30$.

Морфологическая диаграмма состояний раствора амфифильного гомополимера в координатах параметров отталкивания между подвеской и растворителем a_{BS} и между основной цепью и растворителем a_{AS} представлена на рис. 7. На диаграмме области, отвечающие различным структурам, формирующимся в растворе, отмечены разными цветами и буквенными символами. Выделены следующие области – область сферических мицелл (Sp), область сосуществования сферических и цилиндрических мицелл (Sp & C), область червеобразных разветвленных агрегатов (W), компактной гелеобразной структуры (G), однослойных (состоящих из одного бислоя) сферической, цилиндрической и дискообразной везикул (sV, cV и dV соответственно), область существования сферической мультислойной везикулы (mV) и область плотной слоистой частицы (M). Видно, что сферические и цилиндрические мицеллы наблюдались при малых и средних значениях a_{BS} на всем рассмотренном интервале a_{AS} , как и плотная слоистая частица при высоких значениях a_{BS} . Все три области Sp, Sp&C и M сужаются вдоль оси a_{BS} при увеличении a_{AS} . В нижней части диаграммы при сравнительно малых a_{BS} переход от мицеллярного состояния раствора к плотному одиночному слоистому агрегату при повышении отталкивания между подвеской и растворителем происходит через промежуточную гелеобразную фазу, структура которой была описана выше. При увеличении несмешиваемости основной цепи и растворителя ($a_{AS} = 50$) на диаграмме возникают два новых типа структур – червеобразные агрегаты и мультислойная везикула. Последующее увеличение a_{AS} приводит к появлению областей стабильности сферической и цилиндрической везикулы в промежутке между червеобразными агрегатами и мультислойной везикулой, а при $a_{AS} = 100$ появляется область дискообразной везикулы. Таким образом, формирование везикул амфифильных гомополимеров с сольвофобным остовом и сольвофильной подвеской в разбавленных растворах происходит при сильном отталкивании между растворителем и основной цепью, в то время как при умеренном отталкивании между ними возможно образование гелеобразных структур.

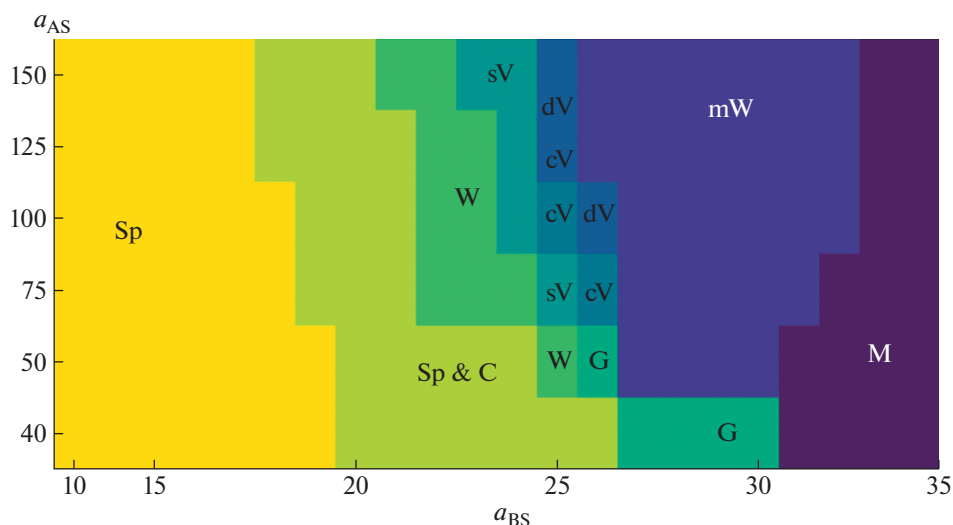


Рис. 7. Морфологическая диаграмма в координатах a_{AS} – a_{BS} параметров отталкивания между двумя различными частями мономера и растворителем. Sp и C – сферические и цилиндрические мицеллы соответственно; W – червеобразные разветвленные агрегаты; G – гелеобразная частица; sV, cV, dV и mW – сферическая, цилиндрическая, дискообразная и мультислойная везикулы; M – плотная слоистая частица без растворителя внутри.

Сравнение со случаем одиночной цепи

Сравним текущие результаты моделирования раствора амфифильного гомополимера с сольвофобным остовом и сольвофильными подвесками со случаем моделирования одиночной цепи, для которой морфологии были посчитаны в рамках представления мономера-гантели методом молекулярной динамики в условиях неявного растворителя [27]. Как установлено ранее, одна цепь рассматриваемого гомополимера может собираться в сферические, цилиндрические и червеобразные мицеллы и сферическую везикулу с тонкой бислойной оболочкой. Данные структуры, как показано выше, могут наблюдаться и в растворах многих цепей. Кроме того, в зависимости от длины цепи для одной макромолекулы возможны конформации “ожерелья” и тора. Мы не наблюдали эти структуры в исследуемых нами растворах многих цепей. Аналогом “ожерелья” в нашем случае можно считать систему многих сферических мицелл, тогда как для тора, возможно, требуется меньшая по сравнению с выбранной нами объемная доля полимера.

Для случая одной цепи не были обнаружены такие структуры, как гелеобразные агрегаты, мультислойные везикулы, цилиндрические и дискообразные везикулы. В то время как формирования трех описанных типов везикул из одной цепи можно ожидать при увеличении длины цепи в модели с неявным растворителем [27], возмож-

ность образования гелеобразной частицы остается под вопросом.

Стоит заметить, что для случая одной цепи переходы от сферической мицеллы к цилиндрической и далее к везикуле наблюдались при повышении степени полимеризации макромолекулы, а аналогичные переходы в растворе происходили при увеличении отталкивания между частицами подвески и растворителем.

Сравнение со случаем сольвофильного остова и сольвофобной подвески

В предыдущей работе мы рассматривали разбавленный раствор амфифильного гомополимера в селективном растворителе при условии, что растворитель эффективно притягивается к основной цепи и эффективно отталкивается от подвески [28]. Сравнение двух диаграмм, построенных для пересекающихся интервалов параметров взаимодействия растворителя с полимером, показывает, что замена селективности растворителя по отношению к одной из двух различных групп полимера приводит к сильному изменению морфологического состояния раствора. Так, в рассмотренной в данной работе системе самое узкое распределение агрегационных чисел для сферических агрегатов имело место при относительно слабом отталкивании между сольвофобными группами основной цепи и растворителем, тогда как в случае, приведенном в работе [28], сфериче-

ские агрегаты существовали при очень сильном отталкивании растворителя от сольвофобных подвесок. Для представленного в данной работе случая не наблюдался эффект перехода раствора из системы многих клубков сначала в мультидоменную структуру, а затем в систему сферических мицелл при ухудшении качества растворителя для сольвофобных групп (снизу вверх на диаграмме, рис. 7). Возможная природа этого различия лежит в эффективном притяжении, названном нами ориентационно-индуцированным, которое имеет энтропийную природу и возникает между сольвофобными доменами из подвесок вследствие их стремления увеличить число доступных ориентационных состояний. Такой механизм был описан нами в работе [23]. Указанное притяжение отсутствует для случая цепей с сольвофобным остовом и сольвофильной подвеской. Это объясняет, почему в данном случае в растворе наблюдалось образование длинных червеобразных разветвленных мицелл, в то время как такие структуры не были замечены в работе [28]. Более того, для амифильных гомополимеров с сольвофильным остовом при данной объемной доле отмечалось существование стабильных торoidalных структур, чего не было в настоящем случае.

Далее, везикулы, образованные макромолекулами с сольвофобным остовом, обладают большим агрегационным числом и большим размером ядра, заполненного растворителем по сравнению с везикулами из макромолекул с сольвофильным остовом. При прочих равных значениях параметров модели в этом случае мы наблюдали везикулы самой разной формы и, в частности, многослойные везикулы, что не было обнаружено в работе [28]. Важно отметить также, что в двух указанных случаях отличаются структура гелеобразных агрегатов и границы области их существования на диаграмме.

Диаграммы растворов двух типов амифильных гомополимеров качественно схожи в следующем: тенденции морфологических переходов при ухудшении качества растворителя для сольвофильных частиц аналогичны тем, что имеют место при повышении концентрации низкомолекулярных поверхностно-активных веществ. Кроме того, стоит отметить, что везикулы в обоих случаях образуются только при высокой степени несмешиваемости между сольвофобными частицами и растворителем и сравнительно низкой смешиваемости между растворителем и сольвофильными группами полимера.

Сравнение с экспериментальными данными

С помощью численного моделирования мы исследовали общие закономерности самосборки в разбавленных растворах макромолекул с амифильным повторяющимся звеном в условиях растворителя, селективного для групп звена. На данный момент экспериментально в таких системах были получены сферические и цилиндрические мицеллы, червеобразные агрегаты и везикулы [16–18].

Для поли(4-этинилбензоил-*L*-лейцин метилового эфира) был обнаружен переход от сферических частиц в метаноле к червеобразным агрегатам в тетрагидрофуране [42]. Замена метанола тетрагидрофураном соответствует небольшому увеличению отталкивания между подвеской и растворителем (параметра a_{BS}) и уменьшению отталкивания между основной цепью и растворителем (параметра a_{AS}), что согласуется с возможным, согласно полученной нами диаграмме, переходом от сферических мицелл к червеобразным агрегатам. Переходы от мономолекулярных сферических мицелл к сферическим агрегатам и далее к цилиндрическим мицеллам при направленном уменьшении гидрофильности подвески наблюдались, например, в работе [22], что соответствует описанным нами переходам при сравнительно малых a_{AS} (например, $a_{AS} = 40$) по мере увеличения a_{BS} . В работе [43] поли-2-гидрокси-3-феноксипропилакрилат в смеси воды и ДМФА самособирался в рыхлые частицы со сложной внутренней структурой при pH 11.0 и в везикулы при pH 7.0. Предполагается, что уменьшение pH приводило к росту возможного числа внутри- и межмолекулярных водородных связей, что эффективно ухудшало качество растворителя. Аналогом такого перехода в данной работе является переход от гелеобразной частицы к везикуле при $a_{AS} = 50$ при увеличении a_{BS} . Как показано в работе [24], ПНИПА в комплексе с солью NaSCN проявляет свойства амифильного гомополимера. С ростом температуры в такой системе возможна последовательность переходов сферические мицеллы—червеобразные агрегаты—везикула—плотная сферическая частица. Поскольку одной из причин агрегации ПНИПА при повышении температуры является увеличение внутримолекулярных водородных связей групп подвески, экспериментально наблюдаемые переходы качественно соотносятся с переходами в моделировании при $a_{AS} > 50$ при увеличении a_{BS} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были исследованы особенности самосборки в разбавленных растворах амфифильных гомополимеров А-graft-B с сольвофобной основной цепью и сольвофильными подвесками в рамках модели мономера-“гантели” методом диссипативной динамики частиц с явным учетом селективного растворителя.

Найдены области стабильности таких самособирающихся в растворе агрегатов, как мицеллы и везикулы различной геометрии (сфера, цилиндр, диск), червеобразные разветвленные агрегаты и гелеобразные частицы, а также многослойные структуры. Все обнаруженные морфологические состояния растворов амфифильных гомополимеров суммированы в виде диаграммы в координатах параметров отталкивания между отдельными группами полимера и растворителем. Проведено сравнение морфологий растворов двух типов амфифильных гомополимеров – с сольвофобным остовом и сольвофильными подвесками и наоборот – и выявлены принципиальные различия их самосборки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-33-90320) и с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова. Анализ данных выполнен на базе межлабораторного компьютерного центра ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Whitesides G.M., Grzybowski B. // *Science*. 2002. V. 295. № 5564. P. 2418.
2. Philp D., Stoddart J. F. // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1996. V. 35. № 11. P. 1154.
3. Tanaka S., Kerfeld C.A., Sawaya M.R., Cai F., Heinrichst S., Cannon G.C., Yeates T.O. // *Science*. 2008. V. 319. № 5866. P. 1083.
4. Kulkarni C. V. // *Nanoscale*. 2012. V. 4. № 19. P. 5779.
5. Ariga K., Hill J.P., Lee M.V., Vinu A., Charver R., Acharya S. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. V. 9. № 1 P. 014109.
6. Liu K., Sun Y., Cao M., Wang J., Lu J. R., Xu H. // *Current Opinion Colloid Interface Sci.* 2020. V. 45. P. 57.
7. Wang C., Wang Z., Zhang X. // *Acc. Chem. Res.* 2012. V. 45. № 4. P. 608.
8. Siddique B., Duhamel J. // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 11. P. 6639.
9. Dreher M.R., Simnick A.J., Fischer K., Smith R.J., Patel A., Schmidt M., Chilkoti A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 2. P. 687.
10. Zhong T., Min L., Wang Z., Zhang F., Zuo B. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 25. P. 13806.
11. Douglas S.M., Dietz H., Liedl T., Hogberg B., Graf F., Shih W.M. // *Nature*. 2009. V. 459. P. 414.
12. Hung A., Mager M., Hembury M., Stellacci F., Stevens M.M., Yarovsky I. // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. № 3. P. 928.
13. Miller R.D., Riblet R. // *Nucl. Acids Res.* 1995. V. 23. № 12. P. 2339.
14. Mai Y., Eisenberg A. // *Chem. Soc. Revs.* 2012. V. 41. № 18. P. 5969.
15. Atanase L.I., Riess G. // *Polymers*. 2018. V. 10. № 1. P. 62.
16. Vasilevskaya V.V., Govorun E.N. // *Polym. Rev.* 2019. V. 59. № 4. P. 625.
17. Kale T.S., Klaikherd A., Popere B., Thayumanavan S. // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 17. P. 9660.
18. Zhang J., Liu K., Mullen K., Yin M. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 58. P. 11541.
19. You J., Liu L., Huang W., Manners I., Dou H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V.13. № 11. P. 13648.
20. Guazzelli E., Masotti E., Calosi M., Kriechbaum M., Uhlig F., Galli G., Martinelli E. // *Polymer*. 2021. V. 231. P. 124107.
21. Swan S., Egermole F.O., Nguyen S.T., Kim J.-H. // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 16. P. 4548.
22. Kimura Y., Terashima T. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 139. № 5. P. 110001.
23. Buglakov A.I., Larin D.E., Vasilevskaya V.V. // *Polymer*. 2021. V. 232. P. 124160.
24. Wang L.-H., Wu T., Zhang Z., You Y.-Z. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 1. P. 362.
25. Baptista J.G.C., Rodrigues S.P.J., Matsushita A.F.Y., Vitorino C., Maria T.M.R., Burrows H.D., Pais A.A.C.C., Valente A.J.M. // *J. Molec. Liq.* 2016. V. 222 P. 287.
26. Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 26. P. 10103.
27. Larin D.E., Glagoleva A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V. // *Polymer*. 2018. V. 146. P. 230.
28. Buglakov A.I., Larin D.E., Vasilevskaya V.V. // *Macromolecules*. 2020. V. 53. № 12. P. 4783.
29. Lazutin A.A., Kosmachev A.N., Vasilevskaya V.V. // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. № 15. P. 154903.
30. Glagoleva A.A., Vasilevskaya V.V. // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. № 18. P. 184902.
31. Groot R.D., Warren P.B. // *J. Chem Phys.* 1997. V. 107. № 11. P. 4423.
32. Espanol P., Warren P.B. // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. № 15. P. 150901.
33. Nam J., Kim Y.J., Kim J.G., Seo M. // *Macromolecules*. 2019. V. 52. № 24. P. 9484.
34. Rudyak V.Yu., Efimova E.A., Guseva D.V., Chertovich A.V. // *Polymers*. 2019. V. 11. № 11. P. 36.

35. *Zhu Q., Scott T.R., Tree D.R.* // *Soft Matter*. 2020. V. 17. № 1. P. 24.
36. *Feng Y.H., Zhang X.P., Zhao Z.Q., Guo X.D.* // *Mol. Pharmaceut.* 2020. V. 17. № 6. P. 1778.
37. *Anderson R.L., Bray D.J., Ferrante S., Noro M.G., Stott I.P., Warren P.B.* // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. № 9. P. 094503.
38. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // *J. Molec. Graphics*. 1996. V. 14. № 1. P. 33.
39. *Theodorou D.N., Suter U.W.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. P. 1206.
40. *Solc K., Stockmayer W.H.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. № 1. P. 2756.
41. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Mologin D.A., Zhelogovskaya E.A.* // *Macromol. Theory Simul.* 1998. V. 7. № 3. P. 299.
42. *Li B.S., Cheuk K.K.L., Yang D., Lam J.W.Y., Wan L.J., Bai C., Tang B.Z.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 15. P. 5447.
43. *Zhu Y., Liu L., Du J.* // *Macromolecules*. 2013. V. 46. № 1. P. 194.

УДК 541.64:536.7:539.2

РАЗОГРЕВ ПОЛИМЕРА В ПОЛОСАХ СДВИГА

© 2022 г. С. Л. Баженов^{a,*}, И. В. Сосновский^b, И. Н. Насруллаев^c^a Федеральный исследовательский центр химической физики Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия^b Московский педагогический государственный университет
119991 Москва, ул. Малая Пироговская, 1, Россия^c Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
105005 Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, Россия

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

Поступила в редакцию 24.06.2021 г.

После доработки 22.11.2021 г.

Принята к публикации 12.01.2022 г.

При сжатии и растяжении аморфных полимеров пластическое течение часто локализуется в системе полос сдвига. Сдвиговые напряжения совершают работу, которая переходит в теплоту, и полимер разогревается. При прокатке аморфного полиэтилентерефталата наблюдается набор пересекающихся полос сдвига. Полоса, появившаяся позднее, оставалась прямой, а возникшая раньше приобретала вид кинка. Деформация сдвига в полосе постоянна по толщине и равна $78 \pm 14\%$, что соответствует углу излома кинка $38 \pm 5^\circ$. Получено аналитическое решение, описывающее распределение температуры по толщине полосы сдвига. Температура максимальна на ее фронте. Расчеты позволяют сделать вывод, что разогрев в полосах сдвига — специфически полимерное явление, которым в металлах можно пренебречь. После зарождения в тонких полосах температура растет пропорционально корню квадратному из толщины полосы. При увеличении толщины максимальная температура полосы приближается к адиабатическому пределу, при котором потерями теплоты можно пренебречь.

DOI: 10.31857/S2308112022030099

ВВЕДЕНИЕ

Ориентационная вытяжка является эффективным способом повышения прочности и модуля упругости линейных полимеров [1–6]. Например, высокопрочные волокна получают вытяжкой в десятки раз при температуре немного выше температуры стеклования. Однако существует еще одна причина ориентации полимеров. Даже сравнительно небольшая ориентационная вытяжка (в полтора–два раза) выше температуры стеклования приводит к повышению пластичности и значительному снижению температуры хрупкости ряда стеклообразных полимеров. Альтернативный метод ориентации — холодная прокатка полимеров между двумя валками, вращающимися в противоположных направлениях [6–18]. При прокатке полимер оказывается в условиях сжатия, что уменьшает вероятность разрыва и позволяет проводить ориентацию в комнатных условиях. Например, после прокатки пластичным становится даже ПС [12, 13].

Представляется еще более важным то, что прокатка позволяет подавить хрупкое поведение дисперсно-наполненных полимеров [17] и нанокон-

позитов [18–20]. Основной недостаток наполненных полимеров — их хрупкость, связанная с образованием шейки при растяжении. Композиты на основе полимеров, деформирующихся без шейки, остаются пластичными до очень высоких степеней наполнения. Примеры — композиты на основе каучука [21] и сверхвысокомолекулярный ПЭ [18]. Прокатка подавляет образование шейки, и прокатанные полимерные композиты сохраняют пластичность, что вызывает интерес к изучению механизма деформирования в процессе прокатки.

Пластическое течение металлов и аморфных полимеров обычно развивается по двум семействам взаимно-перпендикулярных линий скольжения. Это изучает теория пластичности [22]. В стержнях постоянного сечения они представляют собой два семейства взаимно-перпендикулярных полос сдвига. В стеклообразных полимерах в полосах понижена плотность материала и соответственно повышен свободный объем [23]. После образования полосы сдвига дальнейшее течение облегчено, и напряжение текучести несколько снижается. Это явление называют истинным де-

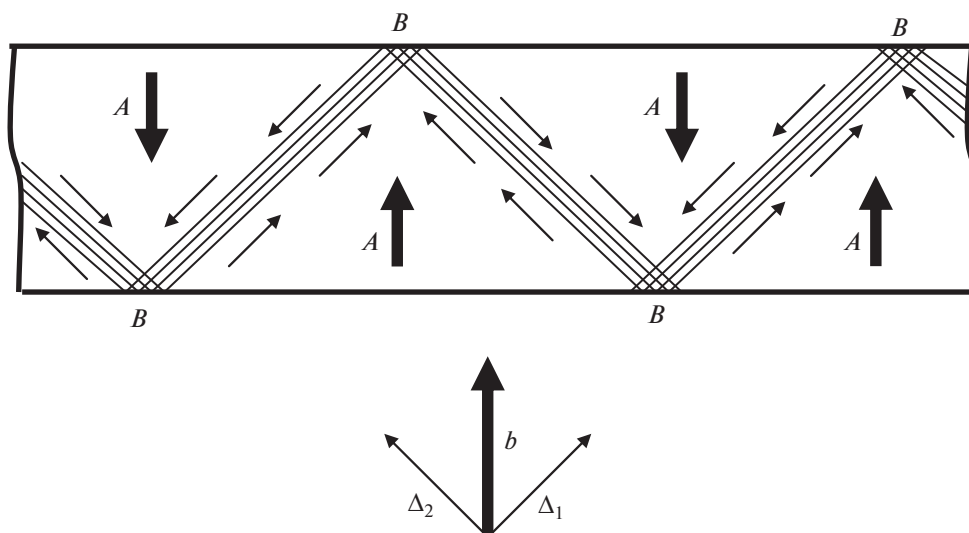


Рис. 1. Схематический рисунок, иллюстрирующий пластическое деформирование пленки аморфного ПЭТФ при прокатке. Нижняя часть рисунка показывает движение недеформированной области *A* в результате двух сдвигов.

формационным размягчением материала. После прекращения деформирования плотность материала в полосах сдвига постепенно возрастает, и предел текучести возвращается к начальному значению. Сдвиг происходит в плоскостях максимального сдвигового напряжения, ориентированных под углом примерно 45° к оси сжатия или растяжения. В аморфно-кристаллических ПЭ и ПП образование микрополос сдвига при комнатной температуре не наблюдается.

При высокоскоростной прокатке пленки полиэтилентерефталата было обнаружено, что два семейства полос сдвига сводятся к единой зоне текучести, напоминающей зубья пилы [24, 25]. Полосы сдвига в данном случае оказываются необычно толстыми, и их толщина достигает десятков микрон. Похожие “толстые” полосы сдвига наблюдали в прокатанных пленках ПА 6. С помощью легкоплавких порошков термоиндикатора было обнаружено, что в полосе сдвига ПЭТФ разогревается, и его температура может достигать 95°С, что выше температуры стеклования полимера 70–75°С [26]. Разогрев полосы объясняется тем, что сдвиговые напряжения совершают механическую работу, которая почти целиком переходит в теплоту. Доля механической работы β , переходящей в тепло, зависит от полимера [27]. Для полимеров типичное значение β составляет примерно 0.8, а для металлов 0.95. Это означает, что в тепло переходит почти вся совершенная механическая работа. В случае аморфного ПЭТФ коэффициент β зависит от скорости деформирования и при высоких скоростях достигает значения 1.35 вследствие кристаллизации и выделения теплоты кристаллизации [27].

Цель настоящей работы — теоретический анализ разогрева полимера в полосах сдвига.

МОДЕЛЬ

Механизм деформирования пленки ПЭТФ при прокатке с высокой скоростью схематически иллюстрирует рис. 1 [24, 25]. На рисунке представлена боковая поверхность пленки после прокатки. Пластическое деформирование локализовано в толстых полосах сдвига, образующих единую пилообразную зону пластической деформации. Стрелки указывают направление сдвига. Полимер в треугольных областях *A* между полосами сдвига не деформирован. Полуужирные стрелки показывают движение треугольных областей при прокатке. Области пересечения полос *B* принадлежат двум полосам.

Оптическая фотография бокового среза пленки ПЭТФ толщиной 910 мкм, прокатанной со скоростью 4 мм/с, приведена на рис. 2. Степень прокатки, определяемая как отношение начальной H_0 к конечной толщине пленки H , равнялась 1.06. Скорость прокатки была относительно невысокой, и образовалась не одна, как на рис. 1 [24, 25], а несколько полос сдвига. Угол между полосами сдвига составляет $80 \pm 2^\circ$, и полосы располагались почти перпендикулярно. Толщина полос различна и варьируется от 8 до 18 мкм. Материал параллелограммов между полосами пластически не деформирован. Темные полосы сдвига отмечены стрелкой, имеют вид ломаных прямых (кинков). Светлые полосы образовались раньше темных, и светлые полосы превратились в кинки. Заметим, что направление полосы сдвига

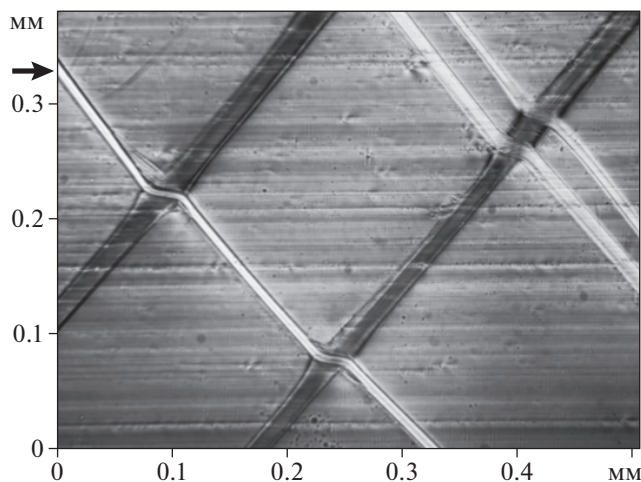


Рис. 2. Фотография бокового среза прокатанной пленки ПЭТФ в поляризованном свете оптического микроскопа. Стрелкой отмечена полоса сдвига с образовавшимся изломом.

после пересечения с другой полосой немного изменяется, что свидетельствует о повороте недеформированных областей, как и при прокатке металлов [28].

Рисунок 3 схематически иллюстрирует пересечение двух полос сдвига. Первой появилась полоса 1, и ее рост в некоторый момент прекратился. После этого ее пересекла перпендикулярная полоса 2. Полоса зародилась в плоскости BF . В результате сдвига прямая AE превратилась в ломаную $ABCD$. Стрелки в треугольнике BCE показывают сдвиговое смещение материала в полосе 2. Сдвиговая деформация записывается как

$$\varepsilon = \Delta/h$$

Сдвиговая деформация $\varepsilon = 0.78 \pm 0.14$, что соответствует углу изгиба кинка $\theta = 38 \pm 5^\circ$.

Линии излома на рис. 2, соответствующие линии BC на рис. 3, близки к отрезку прямой. Это свидетельствует о том, что деформация сдвига по толщине полосы 2 постоянна. При непостоянстве сдвиговой деформации линия BC была бы искривленной. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод, что увеличение толщины полосы сдвига происходит путем фронтального перехода неориентированного материала в полосу, а деформацией в самой полосе можно пренебречь. Очевидно, сдвиговая деформация ограничена упрочнением полимера в результате сдвига, в результате чего дальнейший сдвиг прекращается и в процессе течения вовлекается новый недеформированный материал. В растущей полосе сдвига течение локализовано в плоскости EC .

Рассмотрим одиночную полосу сдвига и предположим, что ее толщина растет с постоянной скоростью v , как показано на рис. 4а. На рис. 3

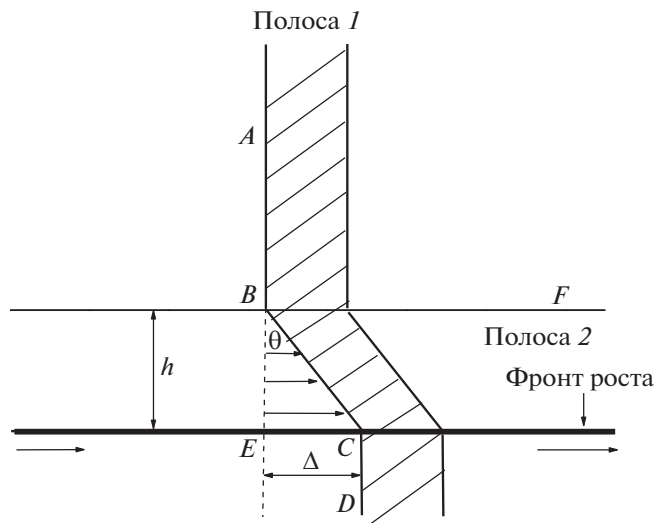


Рис. 3. Схематический рисунок, иллюстрирующий пересечение полосы сдвига 1 перпендикулярной полосой 2. В результате, прямая AA_1 превращается в ломаную $ABCD$.

это соответствует полосе 2, повернутой на 90° . Будем считать, что сдвиговое пластическое течение локализовано во фронте полосы, выделенном черным цветом, а в полосе течения нет. Соответственно тепло выделяется только на фронте полосы сдвига. Направим ось X перпендикулярно плоскости полосы. Фронт полосы и плоскость тепловыделения движется со скоростью v . Решение задачи удобнее описывать в движущейся системе координат, в которой фронт полосы неподвижен, а материал движется со скоростью v , как показано на рис. 4б. Поместим начало координат во фронт утолщающейся полосы сдвига. Тогда плоскость рождения полосы будет удаляться от начала координат со скоростью v , и в момент t_0 ее координата будет $h = vt_0$.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Если толщина полосы сдвига намного меньше толщины пленки, теплоотдачей во внешнюю среду можно пренебречь, и поток тепла направлен по оси X , перпендикулярной плоскости сдвига. Распространение тепла по этой оси описывается уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где T – температура, $a^2 = \frac{k}{\rho c}$ – коэффициент температуропроводности, k – коэффициент теплопроводности, ρ – плотность, c – удельная теплоемкость материала. При расчетах все коэффициенты будут считаться постоянными.

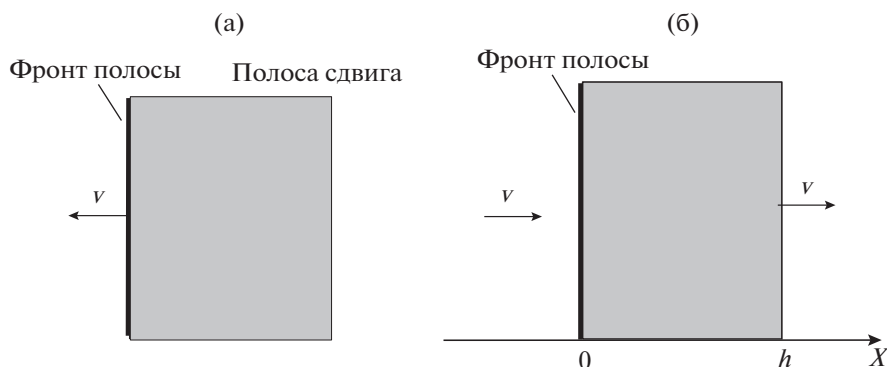


Рис. 4. Схематический рисунок полосы сдвига, растущей со скоростью v (а). В движущейся системе координат (б) фронт полосы неподвижен и находится в плоскости $X=0$, а материал движется со скоростью v . Ось распространения тепла X перпендикулярна плоскости полосы. $h = vt$ – толщина полосы.

Пусть в некоторой точке ξ в начальный момент времени выделилась единица теплоты, тогда в точку x в момент t придет количество теплоты, описываемое функцией Грина

$$G(x, \xi, t) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \exp\left[-\frac{(x - \xi)^2}{4a^2 t}\right] \quad (2)$$

Сдвиговые напряжения τ совершают работу $dA = \tau dy$, где, dy – сдвиговое смещение в полосе, равное εdx , $\varepsilon = \Delta/h$ – сдвиговая деформация материала полосы. Пусть $dx = v dt$ – дифференциал увеличения толщины полосы, где v – скорость роста толщины полосы. Если в тепло переходит доля β работы, то выделяемая теплота βdA равна $\rho c dT$, где dT – приращение температуры. Источник тепла в интервале времени $[0, t_0]$ двигался с постоянной скоростью из точки h в точку 0 , и температура в произвольной точке x опишется интегралом

$$T = \frac{\beta \varepsilon \tau v}{2 \rho c a \sqrt{\pi}} \int_0^{t_0} \exp\left[-\frac{(x - vt)^2}{4a^2 t}\right] \frac{dt}{\sqrt{t}} \quad (3)$$

Переходом к безразмерной переменной $z = \frac{v\sqrt{t}}{2a}$ получаем

$$T = \frac{2\beta \varepsilon \tau}{\rho c \sqrt{\pi}} \int_0^{z_0} \exp\left[-\left(\frac{vx}{4a^2 z} - z\right)^2\right] dz, \quad (4)$$

где

$$z_0 = \frac{v}{2a} \sqrt{t_0} = \frac{\sqrt{vh}}{2a}, \quad (5)$$

(h – толщина полосы). При интегрировании возникает табличный интеграл вида $\int_0^z \exp\left(-y^2 - \frac{b^2}{y^2}\right) dy = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left[\exp(2b) \operatorname{erf}\left(z + \frac{b}{z}\right) + \exp(-2b) \times \operatorname{erf}\left(z - \frac{b}{z}\right) - \exp(2b) + \exp(-2b) \right]$ [28].

Здесь $\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt$ – специальная функция, называемая интегралом вероятности. При $x > 0$, что соответствует полосе сдвига и области сзади нее, решение имеет вид

$$T = \frac{\beta \varepsilon \tau}{2 \rho c} \left\{ \operatorname{erf}\left(z_0 - \frac{vx}{4a^2 z_0}\right) + 1 + \exp\left(\frac{vx}{a^2}\right) \left[\operatorname{erf}\left(z_0 + \frac{vx}{4a^2 z_0}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (6)$$

При $x < 0$, что соответствует области перед фронтом растущей полосы сдвига, имеем

$$T = \frac{\beta \varepsilon \tau}{2 \rho c} \left\{ \operatorname{erf}\left(z_0 - \frac{vx}{4a^2 z_0}\right) - 1 + \exp\left(\frac{vx}{a^2}\right) \left[\operatorname{erf}\left(z_0 + \frac{vx}{4a^2 z_0}\right) + 1 \right] \right\} \quad (7)$$

Перейдем к анализу полученного решения. Размер R области разогрева, ограниченный теплопроводностью, оцениваем, приравняв показатель экспоненты в функции источника (2) к единице:

$$\frac{R^2}{4a^2 t_0} = 1 \text{ и } R = \sqrt{4a^2 t_0}. \text{ Толщина полосы сдвига } h$$

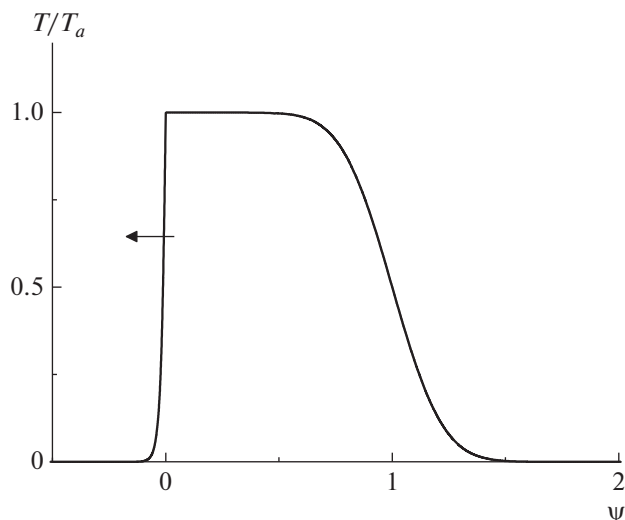


Рис. 5. Распределение относительной температуры разогрева T/T_a по толщине в “толстой полосе” сдвига при $z_0 = 4$; $\psi = vx/(4a^2z_0)$. Фронт полосы – плоскость $x = 0$, а плоскость зарождения имеет координату $\psi = 1$. Полоса находится в отрезке $[0, 1]$.

равна vt_0 , и отношение толщины полосы к размеру области прогрева R равно

$$\frac{h}{R} = \frac{v\sqrt{t_0}}{2a} \quad (8)$$

Таким образом, физический смысл параметра z_0 в решении (6) и (7) – отношение толщины полосы к размеру области прогрева h/R . Полученное решение имеет две асимптотики, соответствующие $z_0 \ll 1$ и $z_0 \gg 1$.

Большая толщина полос. Адиабатический разогрев

При $z_0 \gg 1$ в центре полосы $x = h/2$ первое слагаемое в фигурных скобках выражения (6) равно единице, а третьим слагаемым можно пренебречь. Температура описывается формулой

$$T_a = \frac{\tau\beta\varepsilon}{\rho c}, \quad (9)$$

которая легко выводится из закона сохранения энергии, приравняв производимую механическую работу к величине разогрева полосы $T_a\rho c$. Таким образом, температура T_a описывает адиабатический разогрев полосы сдвига, когда теплопотери можно пренебречь.

Распределение температуры по толщине полосы сдвига при $z_0 = 4$ демонстрирует рис. 5. В этом случае толщина полосы сдвига в четыре раза

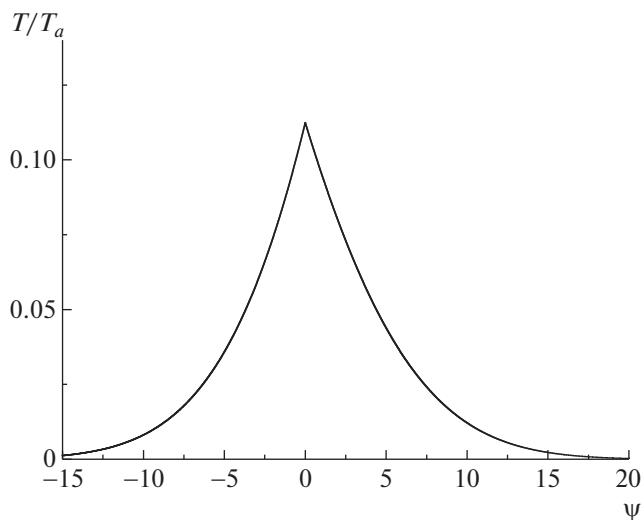


Рис. 6. Распределение относительной температуры разогрева T/T_a в “тонкой полосе” сдвига при $z_0 = 0.1$.

больше длины зоны теплоотдачи R . По абсциссе отложен безразмерный параметр $\psi = \frac{vx}{4a^2z_0}$, а по

ординате – относительная температура T/T_a , где T_a – величина адиабатического разогрева (9). Фронт полосы соответствует точке $\psi = 0$, а координата $\psi = 1$ – точке зарождения полосы. Направление распространения полосы показано стрелкой. Температура полосы везде, за исключением двух краев, соответствует адиабатическому пределу (9). Почти все выделенное тепло остается в полосе сдвига.

Малая толщина полос

При $z_0 \ll 1$ толщина полосы h мала по сравнению с длиной теплопередачи R . Это соответствует начальным стадиям развития полосы сдвига. На рис. 6 приведено распределение температуры по толщине полосы при $z_0 = 0.1$. Как и на рис. 4б, фронт полосы соответствует $\psi = 0$, а $\psi = 1$ отвечает точке ее зарождения. Относительная температура $T/T_a \ll 1$, т.е. температура намного ниже адиабатического предела и максимальна во фронте полосы, где происходит выделение тепла. Распределение температуры почти симметрично и при $\psi < 10$ близко к затухающей экспоненте. Однако при $\psi > 10$ сказывается гауссовский характер функции источника (1), и температура убывает $\sim \exp(-\psi^2)$. В данном случае тепло уходит из полосы сдвига за счет теплопроводности. При

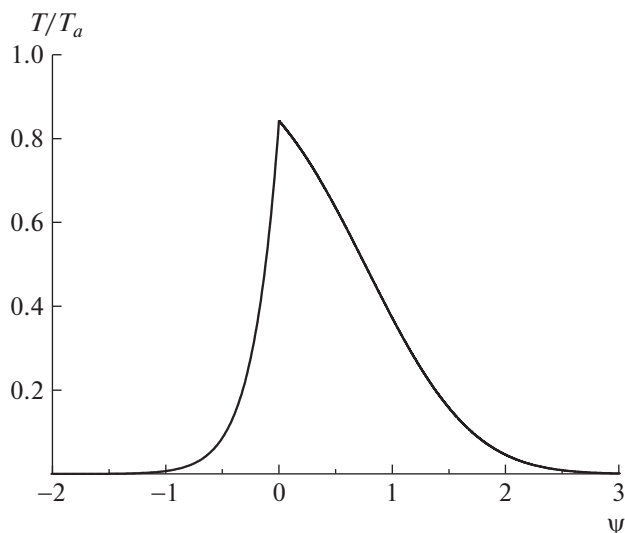


Рис. 7. Распределение относительной температуры разогрева T/T_a при $z_0 = 1$.

$z \ll 1$ функция $\operatorname{erf} z \approx \frac{2z}{\sqrt{\pi}}$, и максимальная температура во фронте полосы описывается формулой

$$T = \frac{2\sqrt{vh}}{\sqrt{\pi a}} T_a \quad (10)$$

Таким образом, температура повышается пропорционально корню квадратному толщины полосы и соответственно корню времени. Растет она и с увеличением скорости деформации v .

Распределение температуры по толщине полосы для $z_0 = 1$, т.е. для перехода между двумя асимптотиками, представлено на рис. 7. Температура близка к адиабатическому пределу T_a , и распределение становится заметно несимметричным. Перед фронтом полосы температура убывает экспоненциально и показатель экспоненты равен v/a^2 .

На рис. 8 приведена зависимость толщины полосы h при переходе к адиабатическому разогреву от скорости сдвига v , определенной из условия $z_0 = \sqrt{vh}/(2a) = 1$ (формула (5)):

$$h = \frac{4k}{\rho c v} \quad (11)$$

Расчет проводили для ПЭТФ при следующих значениях параметров $\rho = 1332 \text{ кг/м}^3$, $c = 1.13 \text{ кДж/(кг К)}$, $k = 0.14 \text{ Вт/(м К)}$ [30]. На рис. 9 показана зависимость относительной величины разогрева T/T_a от толщины полосы h при скорости сдвига $v = 1 \text{ м/мин}$. Разогрев значителен только при толщине более микрона. При толщине более 0.5 мм температура приближается к адиабатическому пределу.

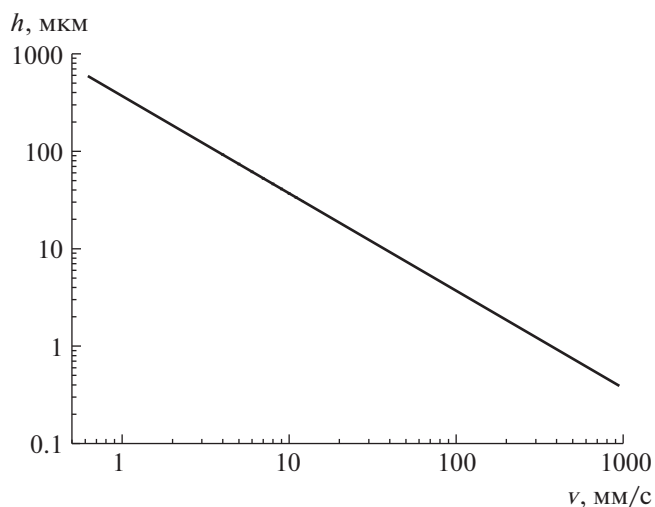


Рис. 8. Зависимость толщины полосы h при переходе к адиабатическому разогреву от скорости сдвига v .

скому пределу. Образование полосы – это неоднородность пластического деформирования, обусловленная микронеустойчивостью процесса течения. Данные рисунка свидетельствуют о том, что при зарождении полосы разогрев невелик и на начальных стадиях деформирования несущественен.

На основании выражения (6) температура во фронте растущей полосы сдвига (при $x = 0$) описывается формулой

$$T = \frac{\beta \gamma \tau}{\rho c} \operatorname{erf} z_0 \quad (12)$$

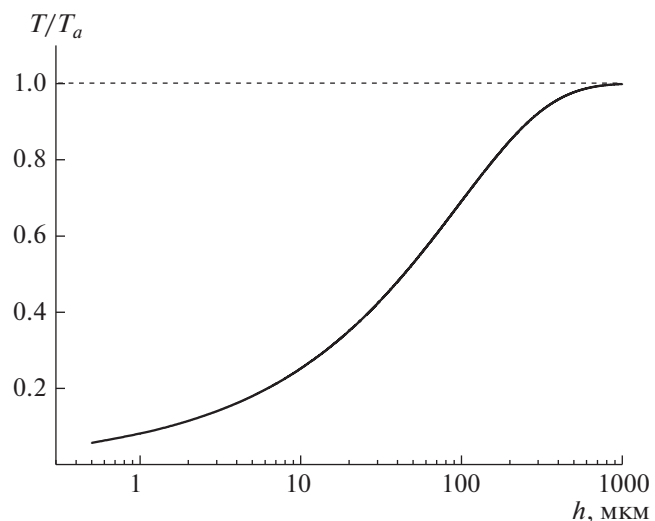


Рис. 9. Зависимость относительной величины разогрева T/T_0 от толщины полосы сдвига h .

Свяжем скорость утолщения полосы v со скоростью прокатки u . Будем считать, что полосы сдвига перпендикулярны. Движение недеформированных треугольных областей на рис. 1 является суммой двух сдвигов, как показано в нижней части рис. 1. Сумма сдвигов описывается суммой двух перпендикулярных векторов Δ_1 и Δ_2 . Его длина равна $b = \sqrt{2}\Delta$. За время прохождения вала между двумя точками В на рис. 1 треугольная область А смещается на расстояние, равное изменению толщины пленки при прокатке:

$$b = H(\Lambda - 1), \quad (13)$$

где $\Lambda = H_0/H$ – степень прокатки, H_0 – начальная толщина пленки, H – ее толщина после прокатки. Валок при этом проходит расстояние $2H$. Отношение сдвигового смещения s к расстоянию, пройденному валком, равно отношению скорости сдвиговой деформации w к скорости вала u :

$$\frac{w}{u} = \frac{\Delta}{2H} = \frac{\Lambda - 1}{2\sqrt{2}} \quad (14)$$

Переходя от скорости сдвига к скорости увеличения толщины полосы v и используя соотношение (1), скорость роста толщины полосы опишется формулой

$$v = \frac{\Lambda - 1}{2\sqrt{2}\varepsilon} u \quad (15)$$

Здесь u – скорость прокатки (скорость вала), ε – сдвиговая деформация в полосе. Если в образце сформировалась не одна, а N пилообразных зон, то скорость роста полосы в N раз меньше:

$$v = \frac{\Lambda - 1}{2\sqrt{2}N\varepsilon} u \quad (16)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе рассматривалась теоретическая модель, описывающая разогрев полимера в полосах сдвига. Ранее экспериментально было обнаружено, что температура разогрева в полосах ПЭТФ при высоких скоростях прокатки может достигать 95°C [25], что выше температуры стеклования полимера $\sim 75^\circ\text{C}$. Предполагая, что предел текучести при сдвиге τ равен половине предела текучести при сжатии σ [22], при $\varepsilon = 0.78$, $\beta = 1$ и типичных для ПЭТФ значениях $\sigma = 55$ МПа, $\rho = 1332$ кг/м³, $c = 1.13$ кДж/(кг К) на основании формулы (9) оцениваем адиабатический разогрев как $T = 16^\circ\text{C}$, что значительно меньше наблюдаемого экспериментально разогрева $95^\circ\text{C} - 23^\circ\text{C} = 72^\circ\text{C}$. Это объясняется тем, что при прокатке тонкой пленки длина зоны ее контакта с валком намного больше толщины пленки, и она находится в условиях гидростатического сжатия, вслед-

ствие чего сжимающее напряжение гораздо выше предела текучести при одноосном растяжении/сжатии. Для металлов это известный факт [31]. Сильный разогрев объясняет появление толстых полос и локализацию течения в одиночной пилообразной зоне текучести.

Увеличение толщины полосы сдвига происходит путем фронтального перехода неориентированного материала в полосу, а деформацией в самой полосе можно пренебречь. Сдвиговая деформация в полосе ε равна 0.78 ± 0.14 . Заметим, что это первое измерение сдвиговой деформации в полосе. Деформационное упрочнение полимера анализировалось в работе [3]. Его величина пропорциональна квадрату деформации вне зависимости от типа полимера. Квадратичный характер деформационного упрочнения подтверждается экспериментальными данными [32], но степень упрочнения не постоянна и возрастает с повышением молекулярной массы полимера.

Деформация сдвига в полосе значительно меньше, чем в шейке при растяжении, типичное значение которой для ПЭТФ составляет ~ 3.5 . Это объясняется тем, что образование шейки при растяжении связано с двумя эффектами: с уменьшением сечения образца и истинным размягчением полимера. Образование шейки при растяжении определяется уменьшением сечения, а влияние истинного деформационного размягчения мало. При прокатке полосы сдвига аналогичны шейке при растяжении. Как и шейка, они обусловлены локализацией пластического течения вследствие его неустойчивости. Как и шейка, они утолщаются фронтально, но причиной локализации является тепловое размягчение полимера в полосах сдвига. Данный эффект слабее деформационной неустойчивости, и деформация в полосе на десятичный порядок меньше, чем в шейке.

Получено решение, описывающее разогрев полосы сдвига в процессе ее утолщения. Максимальная величина разогрева определяется безразмерным параметром $z_0 = \frac{\sqrt{v}h}{2a}$, где v – скорость сдвига, h – толщина полосы, a – температуропроводность. Этот параметр равен отношению толщины полосы сдвига к размеру области прогрева за счет теплопроводности. При постоянной скорости сдвига толщина полосы пропорциональна времени деформирования.

Количественные расчеты величины разогрева (рис. 8 и 9) позволяют сделать вывод, что разогрев в полосах сдвига – специфически полимерное явление, а в металлах им можно пренебречь даже для прокатных станов со скоростью прокатки $u = 5$ м/с. Это обусловлено тем, что типичная температуропроводность металлов на два десятич-

ных порядка выше, чем полимеров. Вторая не менее важная причина – большая толщина полос. Разогрев приводит к деформационному размягчению полимера, а оно способствует локализации деформации в одной или нескольких полосах и соответственно увеличению толщины полосы. Локализация приводит к дальнейшему росту температуры до адиабатического значения. Это позволяет сделать вывод, что образование единой “пилообразной” зоны текучести [24, 25] вызвано саморазогревом полимера, вследствие чего снижается предел текучести, и образование новых полос сдвига подавляется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При прокатке аморфного ПЭТФ наблюдали появление набора пересекающихся полос сдвига. Полоса, возникшая позднее, оставалась прямой, а появившаяся раньше приобретала вид кинка. Деформация сдвига в полосе постоянна по толщине и равна $78 \pm 14\%$, что соответствует углу излома кинка $38 \pm 5^\circ$. Увеличение толщины полосы сдвига происходит путем фронтального перехода неориентированного полимера в полосу, а деформацией в самой полосе можно пренебречь.

Получено аналитическое решение, описывающее распределение температуры по толщине полосы сдвига, растущей фронтально с постоянной скоростью. Температура максимальна во фронте полосы.

При зарождении полосы разогрев невелик, и локализация течения обусловлена истинным деформационным размягчением. При прокатке с высокой скоростью механизм локализации течения ПЭТФ изменяется: наблюдается термическое размягчение и переход в высокоэластическое состояние. Разогрев в полосах сдвига – специфически полимерное явление, а в металлах им можно пренебречь. После зарождения в тонких полосах температура растет пропорционально корню квадратному из толщины полосы. При увеличении толщины максимальная температура полосы приближается к адиабатическому пределу, при котором потерями теплоты можно пренебречь.

При прокатке тонкой пленки сжимающее напряжение гораздо выше предела текучести при одноосном растяжении/сжатии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (код проекта 0082-2019-0004) в Федеральном исследовательском центре химической физики РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Broutman L.J., Patil R.S.* // Polym. Eng. Sci. 1971. V. 11. P. 165.
2. *Павлов В.В., Власов С.В., Кулезнев В.Н., Герасимов В.И., Иванов М.В.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1609.
3. *Ward I.M.* The Mechanical Properties of Solid Polymers. New York: Wiley, 1984.
4. *Roesler J., Harders H., Baeker M.* Mechanical Behavior of Engineering Materials. New York: Springer, 2007.
5. *Турецкий А.А., Баранов А.О., Чвалун С.Н., Ерина Н.А., Зубов Ю.А., Прут Э.В., Бакеев Н.Ф., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2141.
6. *Марихин В.А., Мясникова Л.П., Новак И.И., Сучков В.А., Тухватуллина М.Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2457.
7. *Акутин М.С., Афанасьев Н.В.* // Энциклопедия полимеров М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 207.
8. *Raabe D., Chen N., Chen L.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 8265.
9. *Gezovich D.M., Geil P.H.* // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. № 6. P. 531.
10. *Lee W.B., Wu S.Z., Song M.S.* // J. Mater. Eng. Perform. 1996. V. 5. № 5. P. 637.
11. *Nakayama K., Qi K., Hu X.* // Polym. Compos. 2001. V. 9. P. 151.
12. *Govaert L.E., Van Melick H.G.H., Meijer H.E.H.* // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 1271.
13. *Van Melick H.G.H., Govaert L.E., Raas B., Nauta W.J., Meijer H.E.H.* // Polymer. 2003. V. 44. № 4. P. 1171.
14. *Raabe D., Chen N., Chen L.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 8265.
15. *Jia J., Raabe D., Mao W.M.* // Chinese J. Polym. Sci. 2006. V. 24. P. 403.
16. *Yang Y., Keum J., Zhou Z., Thompson G., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 118. № 2. P. 659.
17. *Serenko O.A., Efimov A.V., Nasrullaev I.N., Obolonkova E.S., Volynskii A.L., Bazhenov S.L.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 8. P. 773.
18. *Efimov A.V., Nedorezova P.M., Bazhenov S.L., Palaznik O.M., Grokhovskaya T.E., Polschikov S.V.* // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 3. P. 260.
19. *Keчек'yan P.A., Bazhenov S.L., Keчек'yan A.S.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 3. P. 373.
20. *Monakhova K.Z., Bazhenov S.L., Keчек'yan A.S.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 4. P. 499.
21. *Nielsen L.* Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
22. *Качанов Л.М.* Основы теории пластичности. М.: Наука, 1969. С. 420.
23. *Стрельников И.А., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф., Берлин А.А.* // Докл. РАН. 2014. Т. 457. № 2. С. 193.

24. *Volynskii A.L., Sosnovskii I.V., Rukhlya E.G., Bolshakova A.V., Efimov A.V., Bazhenov S.L., Bakeev N.F.* // Dokl. Phys. Chem. 2014. V. 458. P. 158.
25. *Bazhenov S.L., Efimov A.V., Sosnovskii I.V., Bol'shakova A.V., Keчек'yan A.S., Volynskii A.L.* // Polymer Science A. 2015. T. 57. № 4. С. 425.
26. *Bazhenov S.L., Sosnovskii I.V., Keчек'yan A.S.* // Dokl. Phys. Chem. 2020. V. 492. № 1. P. 57.
27. *Godovsky Y.K.* Thermophysical Properties of Polymers, Berlin: Springer, 1993.
28. *Чумаевский А.В.* Дис. ... канд. техн. наук. Томск: Томский гос. ун-т, 2014. С. 27.
29. *Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И.* Интегралы и ряды. М.: Физматлит, 2003. Т. 1. С. 115.
30. *Bazhenov S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. T. 119. № 2. С. 654.
31. *Целиков А.И.* Основы теории прокатки. М.: Металлургия, 1965.
32. *Туин'кин I.V., Bazhenov S.L., Efimov A.V., Keчек'yan A.S., Timan S.A.* // Polymer Science A. 2011. T. 53. № 8. С. 715.

УДК 541(64+13):537.3:539.199

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВЫТЯНУТОГО НАНОСФЕРОИДА В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2022 г. Н. Ю. Кручинин^{а,*}, М. Г. Кучеренко^а^а Центр лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета
460018 Оренбург, пр. Победы, 13, Россия

*e-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2021 г.

После доработки 08.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Предложена математическая модель объемной структуры полимерной опушки на поверхности вытянутой сфероидальной наночастицы во внешнем электрическом поле. С помощью этой модели и метода молекулярной динамики исследованы конформационные изменения однородно заряженных полипептидов, адсорбированных заряженным металлическим наносфероидом, характер поляризации которого вдоль большой оси периодически изменяется во времени. Аналитическая модель взаимодействия звеньев полиэлектролита с заряженным наносфероидом построена на основе обобщенной модели гауссовой цепи в суперпозиционном электрическом поле, учитывающем сложную картину распределения поверхностной плотности заряда поляризованного адсорбента. Рассчитаны распределения одномерной плотности атомов полипептидов вдоль большой оси наносфероида, а также радиальные распределения плотности атомов полипептидов в экваториальной области наносфероида. Обнаружено, что при низкой температуре в центральной области наносфероида образуется опоясывающая полиэлектролитная опушка, ширина которой зависит от полного заряда наносфероида, амплитуды внешнего электрического поля и доли заряженных звеньев в адсорбированной макромолекуле. При более высокой температуре характер конформационных перестроек адсорбированной макромолекулы полиэлектролита изменяется: происходит либо периодическое перемещение звеньев полиэлектролита на противоположно заряженный полюс наносфероида, либо периодическое смещение образовавшегося полиэлектролитного кольца относительно экватора вдоль большой оси.

DOI: 10.31857/S230811202203004X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время золотые нанобъекты различной формы, образующие конъюгаты с адсорбированными на их поверхности макромолекулами, широко используют при создании биохимических нанозондов, в сенсорах на основе эффектов гигантского комбинационного рассеяния и поверхностного плазмонного резонанса, для контролируемой доставки лекарственных препаратов, а также в элементах различных устройств нанoeлектроники и нанoфотоники [1–7]. Особый интерес вызывает управление характеристиками таких наносистем путем изменения конформационной структуры макромолекулярной цепи, адсорбированной на поверхности золотой наночастицы, под воздействием электрического поля [7–16].

Ранее были рассмотрены изменения конформационной структуры полипептидов, адсорбиро-

ванных на поверхности золотых нанобъектов различной формы, под действием электрического поля [17–20], в том числе высокочастотного [21–23]. В этом случае наблюдались значительные электрически индуцированные конформационные изменения адсорбированных полипептидов, содержащих в своей цепи заряженные аминокислотные остатки, причем они существенно зависели как от формы золотого нанобъекта, так и от распределения электрических зарядов на его поверхности.

В работе [24] изучены конформационные изменения в целом нейтральных полиамфолитных, а также однородно заряженных по всей макроцепи полипептидов, адсорбированных на поверхности заряженной или поляризованной вдоль большой оси вытянутой сфероидальной золотой наночастицы в статическом электрическом поле. В отличие от распределения плотности заряда на

поверхности заряженной металлической сферической наночастицы, которое однородно, распределение поверхностной плотности заряда σ_q на поверхности заряженного с полным зарядом q вытянутого металлического наносфероида неоднородно [25]:

$$\sigma_q = \frac{q}{4\pi ab^2 \sqrt{\left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2 + z^2}{b^4}\right)}} \quad (1)$$

Здесь a — длина большой полуоси, направленной вдоль оси x ; b — длина малых полуосей. В этом случае поверхностная плотность заряда на концах большой оси вытянутого сфероида выше, чем на концах малых осей во столько же раз, во сколько отличается длина больших и малых полуосей.

На поверхности поляризованного вдоль большой оси вытянутого металлического наносфероида распределение электрических зарядов также сильно отличается от распределения по закону косинуса поверхностной плотности зарядов поляризованной сферической наночастицы или поперечно поляризованного нанопровода [25]:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_{max}}{a^2 \sqrt{\left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2 + z^2}{b^4}\right)}}, \quad (2)$$

где $\sigma_{max} = \frac{p_s}{V}$ — поверхностная плотность заряда на полюсе вытянутого поляризованного сфероида (p_s — дипольный момент сфероида, V — объем сфероида).

Ранее в работе [23] была рассмотрена индуцированная внешним полем перестройка конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной золотой наночастицы, направление поляризации которой изменялось с частотой, соответствующей сверхвысокочастотному электрическому полю. Поэтому большой интерес вызывает исследование электрически индуцированной перестройки макромолекул полиэлектролитов под воздействием электромагнитного излучения на поверхности вытянутой сфероидальной золотой наночастицы, заряженной с противоположным знаком по отношению к адсорбированной макромолекуле.

Выбор противоположно заряженных полипептидов по отношению к заряженному золотому наносфероиду обусловлен возможностью влиять через изменение величины полного заряда металлического наносфероида на силу взаимодействия макромолекулы с вытянутым наносфероидом, а значит и на конформационную структуру адсорбированной макромолекулы. Ранее был рассмотрен случай в целом нейтральных макромолекул полиамфолитов на поверхности золотой сфери-

ческой наночастицы, цилиндрического нанопровода и вытянутого наносфероида [21, 22, 26]. Вследствие взаимного отталкивания звеньев в макромолекуле сильно заряженный полиэлектролит обладает сильной жесткостью по сравнению с макромолекулами полиамфолитов. Поэтому при адсорбции на поверхности нейтрального нанобъекта, линейные размеры которого намного меньше контурной длины макроцепи, полиэлектролит обвивает нанобъект так, что большая часть звеньев цепи находится в растворе. В случае адсорбции на противоположно заряженном нанобъекте полиэлектролит за счет электростатических сил притягивается к поверхности тем сильнее, чем выше поверхностная плотность заряда нанобъекта и доля заряженных звеньев в полиэлектролите. Следовательно, увеличивая заряд металлического нанобъекта, можно добиться того, что вся макромолекула противоположно заряженного полиэлектролита будет адсорбироваться на поверхности, в случае же наночастицы небольших размеров макроцепь будет плотно обволакивать ее.

Если такую гибридную наносистему, в которой заряженную наночастицу плотно обволакивает противоположно заряженный полиэлектролит, поместить во внешнее электрическое поле, то на поверхности нанобъекта из-за наведенной поляризации индуцируются заряды, и распределение плотности зарядов на поверхности нанобъекта изменится. При поляризации заряженного вытянутого металлического наносфероида распределение плотности зарядов на его поверхности будет определяться суммой поверхностной плотности, согласно формулам (1) и (2). В результате изменения распределения поверхностной плотности зарядов конформационная структура полиэлектролита, адсорбированного на поверхности нанобъекта, изменится и будет зависеть от соотношения полного заряда наносфероида, доли заряженных звеньев в макроцепи и напряженности внешнего поляризующего поля. В случае переменного внешнего поляризующего поля распределение зарядов на поверхности изменится во времени, а вслед за ним будет меняться и конформационная структура полиэлектролита.

При воздействии электромагнитного излучения на вытянутый золотой наносфероид, при котором переменный по длине вектор электрического поля направлен вдоль большой оси наносфероида, начнется перестройка конформационной структуры адсорбированного полиэлектролита в соответствии с колебаниями плотности индуцированных зарядов на поверхности наносфероида. В зависимости от полного заряда золотого наносфероида, распределенного неоднородно (см. выражение (1)), а также количества заряженных звеньев на единицу длины полиэлектролита будет изменяться сила электростатиче-

ского притяжения макроцепи к наносфероиду, а значит и плотность опушки адсорбированной макромолекулы.

Цель данной работы – исследование перестройки конформационной структуры однородно заряженных полипептидов на поверхности заряженного вытянутого золотого наносфероида, знак заряда которого противоположен знаку заряда пептидного сегмента, под воздействием переменного электрического поля, вектор напряженности которого направлен вдоль большой оси наносфероида.

МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Аналитическая модель взаимодействия звеньев полиэлектролита с заряженным наносфероидом во внешнем электрическом поле

Объемная структура полимерной опушки на поверхности наночастицы может быть рассмотрена на основе обобщенной модели гауссовой цепи, взаимодействующей с адсорбентом [27]. Включение внешнего электрического поля усложняет картину взаимодействия, и его описание с учетом дополнительного потенциала проводится либо в рамках теории возмущения по добавочному полю (если оно мало) [17–20, 22], либо численным интегрированием уравнения Гроссберга–Хохлова [27] для конформационной функции $\psi(\mathbf{r})$ (см. Приложение 1). В случае переменного внешнего электрического поля $E_0(t)$ с характерной частотой ω , существенно меньшей частоты $\omega_p = 2\pi\rho^2/\tau_1 = 3\pi kT\rho^2/(2N^2a^2\beta)$ наиболее типичной раузовой p -моды макроцепи ($p = 1, 3, 5, \dots$ номер моды; kT – тепловая энергия; N – число звеньев с длиной a ; β – коэффициент трения звеньев о растворитель; возможно проведение анализа квазиравновесных конформаций адсорбированной макромолекулы). На качественном уровне строгости можно использовать сильно упрощенную модель свободных звеньев макроцепи, в которой описание структуры охватывающей адсорбирующую частицу полимерной опушки сводится к введению больцмановского фактора W для равновесной плотности звеньев цепи в результирующем поле. При этом учет взаимодействия между звеньями соседствующих сегментов может быть проведен косвенным образом. Так, для полиэлектролитов, рассматриваемых в данной работе, перенормировка такого параметра модели свободной гауссовой цепи, как персистентная длина макромолекулы (длина сегмента в модели свободно-сочлененной цепи) дает возможность опосредованного учета распределенного вдоль цепи электрического заряда одного знака. Силы отгалкивания между одноименно заряженными участками полимера увеличивают жесткость цепи и, соответственно, ее персистент-

ную длину. Вместе с тем взаимодействие звеньев полимера с заряженной поверхностью наночастицы и внешним квазистационарным электрическим полем учитывается в такой модели во всех деталях, включая и перераспределение поверхностного заряда адсорбента при изменении характеристик переменного поля.

Адсорбционный потенциал поверхности незаряженной сфероидальной наночастицы в случае ван-дер-ваальсовой адсорбции на ней звеньев полимерной цепи может быть эффективно представлен комбинацией простейших модельных потенциалов “твердая стенка– дельта–функциональная яма”:

$$V_1(\xi) = V_\infty(2a) - \alpha\delta(\xi - (2a + \delta r_0)) \quad (3)$$

Здесь a – длина большой полуоси сфероида, δr_0 – толщина макроцепного опушечного слоя, $\delta(x)$ – δ -функция Дирака. Для записи потенциала $V_1(\xi)$ используются вытянутые сфероидальные координаты, заданные соотношениями $\xi = (r_1 + r_2)/d$ и $\eta = (r_1 - r_2)/d$, через фокальные радиусы r_1, r_2 и фокусное расстояние d . Тогда $\xi \in [1, \infty]$, $\eta \in [-1, 1]$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ [28, 29]; угол φ – полярный, и в плоскости, перпендикулярной оси сфероида, потенциал $V_1(\xi)$ не зависит от этого угла, как и от переменной η .

Когда же частице сообщается избыточный электрический заряд q , то возникает поле, создаваемое данной заряженной частицей. После чего к адсорбционному потенциалу $V_1(\xi)$ добавляется потенциал $V_2(\xi)$ заряженной частицы. Суммарный потенциал поля в пространстве вне наночастицы для заряженного по поверхности сфероида может быть записан как

$$V(\xi) = V_1(\xi) + V_2(\xi) = V_\infty(2a) - \alpha\delta(\xi - 2(a + \delta r_0)) + V_q(\xi), \quad (4)$$

где потенциал статического поля

$$V_2(\xi) = V_q(\xi) = \frac{qq_1}{\sqrt{a^2 - b^2}} \operatorname{arth} \left(\frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d} \right) \quad (5)$$

В расчете на единицу заряда q_1 потенциал имеет вид

$$V_q(\xi)/q_1 = \varphi_q(\xi) = \frac{q}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{\sqrt{\xi_1 + a^2} + \sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{\xi_1 + a^2} - \sqrt{a^2 - b^2}} \quad (5a)$$

$$\xi_1 = \xi^2 d^2 / 4 - a^2, \quad e = \sqrt{1 - b^2/a^2}, \quad d = 2ae$$

В формулах (5) и (5a) q_1 – заряд звена макроцепи полиэлектролита; e – эксцентриситет эллипса

(сечения сфероиды, содержащего его большую ось); b – длина малой полуоси сфероиды. В сфероидальных координатах “удельный” потенциал (5а) принимает вид:

$$\varphi_q(\xi) = \frac{q}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{\xi d + 2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d - 2\sqrt{a^2 - b^2}} = \frac{q}{ae} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} \quad (5б)$$

При помещении незаряженной сфероидальной наночастицы в стационарное однородное электрическое поле \mathbf{E}_0 возникает поле в целом нейтральной поляризованной частицы, и тогда потенциал $V_2(\xi, \eta)$ внешнего поля $\mathbf{E}_0 \mathbf{r}$ вместе с потенциалом V_p поля поверхности поляризованного сфероиды добавляются к потенциалу $V_2(\xi)$. Для поляризованного электронейтрального в целом сфероиды в случае ориентации вектора \mathbf{E}_0 вдоль большой оси $a > b$ можно записать:

$$V(\xi, \eta) = V_1(\xi) + V_2(\xi, \eta) = V_\infty(2a) - \alpha \delta(\xi - 2(a + \delta r_0)) - q_1 E_0 r \cos \theta + V_p(\xi, \eta) \quad (6)$$

Здесь удельный потенциал внешнего статического поля $\mathbf{E}_0 \mathbf{r}$ вместе с потенциалом V_p поля поверхности поляризованного сфероиды определен выражением [25]:

$$V_2(\xi, \eta) = -q_1 E_0 \frac{(\xi \eta)}{\sqrt{a^2 - b^2}} \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \left\{ 1 - \frac{\operatorname{arth} \left(\frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d} \right) - \frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{\xi d}}{\operatorname{arth} \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} - \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}} \right\} \quad (7)$$

В переменном электрическом поле, гармонически изменяющемся с частотой ω , металл, из которого состоит наночастица, характеризуется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$. Тогда удельный потенциал результирующего поля вне проводящего незаряженного в целом сфероиды, поляризованного в переменном внешнем однородном поле, параллельном его большой оси, при ориентации вектора \mathbf{E}_0 вдоль оси x может быть записан в следующем виде [26]:

$$\varphi^{(e)} = \varphi_0 \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \times \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \left[\ln \frac{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} + e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2} - e} - \frac{2e}{\sqrt{1 + \xi_1/a^2}} \right] \right\} \quad (8)$$

$$\varphi_0 = -E_0 x = -E_0 \xi \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} = -E_0 \eta \sqrt{(\xi_1 + a^2)} \quad (9)$$

В сфероидальных координатах этот потенциал задается выражением

$$\varphi^{(e)}(\xi, \eta) = -E_0 \xi \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} \times \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \left[\ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - \frac{2}{\xi} \right] \right\} \quad (10)$$

Результирующий удельный потенциал $\varphi_q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta)$ заряженного поляризованного сфероиды в силу принципа суперпозиции может тогда быть записан как

$$\varphi_q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta) = \frac{q}{ae} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - E_0 \xi \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} \times \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \left[\ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - \frac{2}{\xi} \right] \right\} \quad (11)$$

Справедливость суперпозиции полей вытекает из линейности базовых уравнений электродинамики. На уровне общих рассуждений учет внешнего поля \mathbf{E}_0 приводит к перераспределению заряда на поверхности тела, так что сама поверхность становится эквипотенциальной. Тогда избыточный заряд q перераспределяется по поверхности сфероиды таким образом, чтобы эта эквипотенциальность не нарушалась.

Энергия взаимодействия электрического поля с группой звеньев полиэлектролита принимает вид

$$V_2(\xi, \eta) = q_1 [\varphi_q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta)] = \frac{qq_1}{ae} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - q_1 E_0 \xi \eta \frac{d^2}{4\sqrt{a^2 - b^2}} \times \left\{ 1 - \frac{[\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]}{\{\varepsilon^{(e)} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}]n^{(x)}\}} \frac{(1 - e^2)}{2e^3} \left[\ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - \frac{2}{\xi} \right] \right\} \quad (12)$$

Далее рассмотрим упрощенную модель формирования конформаций макроцепи при ее адсорбции на поляризованной сфероидальной наночастице, ограничиваясь моделью несвязанных звеньев во внешнем поле. В такой модели квазистационарное поле (выражение (12)) для равновесных конформаций макромолекулы учитывается в виде больцмановского фактора с энергией взаимодействия звеньев с электрическим полем, а короткодействующий ван-дер-ваальсов потенциал $V_{attr}(\xi_1 = 0 | \delta r_0)$ служит для закрепления на наночастице фрагментов полимера, контактирующих с поверхностью; потенциал твердой стенки $V_\infty(2a/d)$ обеспечивает непроницаемость поверхности сфероиды для адсорбированных звеньев.

Факторы $W_q(\xi, \eta)$, $W_p(\xi, \eta)$, определяющие вероятность обнаружения полимерного звена в точке с координатами ξ, η в равновесной конфи-

гурации опушечной системы, для полиэлектролитных и полиамфолитных макроцепей можно получить на основе потенциала $V_2(\xi, \eta)$, заданного выражением (12) для заряженного сфероида в поляризующем поле. Больцмановский фактор $W(\xi, \eta) = \exp[-V_2(\xi, \eta)/kT]$ для цепи полиэлектролита с электрическим зарядом звена (группы звеньев) q_1 в поле поляризованного сфероида определяется потенциалом (11) и тепловой энергией kT :

$$W_q(\xi, \eta) = \exp\left\{-\frac{q_1}{kT}[\varphi_q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta)]\right\} \quad (13)$$

Для цепи полиамфолита с характерным электрическим дипольным моментом \mathbf{p} отдельного сегмента (единичного звена или группы звеньев) вместо уравнения (13) можно записать

$$W_p(\xi, \eta) = \exp\left\{-\frac{\mathbf{p}\nabla}{kT}[\varphi_q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta)]\right\} \quad (14)$$

При $\omega \rightarrow 0$ потенциал внешнего квазистатического поля $\mathbf{E}_0(i\omega)\mathbf{r}$ вместе с потенциалом $V_p(i\omega)$ поля поляризованного сфероида переходит в потенциал внешнего результирующего статического поля в окрестности проводящего наносфероида:

$$\varphi_\xi(\xi) + \varphi_{stat}^{(e)}(\xi, \eta) = \frac{q}{ae} \ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - aeE_0\xi\eta \left\{ 1 - \frac{1}{\left[\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right]} \left[\ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - \frac{2}{\xi} \right] \right\} \quad (15)$$

Для потенциала $\varphi_{stat}^{(e)}(\xi, \eta)$ рассматриваемого статического поля поляризованного проводящего сфероида в качестве второго слагаемого в выражении (15) может быть использовано и выражение (7) [25].

Молекулярно-динамическое моделирование

В настоящей работе с помощью программного комплекса “NAMD 2.14” [30] осуществляли молекулярно-динамическое моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности золотого наносфероида. Атомы наносфероида в процессе моделирования оставались зафиксированными. Модель вытянутого золотого наносфероида получали путем вырезания из кристалла золота эллипсоида вращения с большой полуосью длиной 6 нм и малыми полуосями длиной 1.5 нм. Таким образом, рассматривали три отрицательно заряженных полипептида, состоящих из 800 аминокислотных остатков.

Полипептид A760D40 (суммарный заряд макроцепи $-40e$, пять заряженных аминокислотных остатков на каждые 100 звеньев), состоящий из

760 звеньев Ala (A) с равномерно распределенными 40 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) – $(A_{10}DA_9)_{40}$.

Полипептид A720D80 (суммарный заряд макроцепи $-80e$, 10 заряженных аминокислотных остатков на каждые 100 звеньев), состоящий из 720 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp – $(A_5DA_4)_{80}$.

Полипептид A640D160 (суммарный заряд макроцепи $-160e$, 20 заряженных аминокислотных остатков на каждые 100 звеньев), состоящий из 640 звеньев Ala с равномерно распределенными 160 звеньями Asp – $(A_2DA_2)_{160}$.

Для полипептидов использовали силовое поле “CHARMM22” [31]. Нековалентные взаимодействия со сфероидальной золотой наночастицей описывали потенциалом Леннарда–Джонса, параметризованным в работе [32]: глубина потенциальной ямы для атома золота -5.29 ккал/моль, а минимальный потенциал находился на расстоянии 2.951 \AA . Обычно этот потенциал широко применяют для исследования адсорбции пептидов на поверхностях частиц золота различной формы как с силовым полем CHARMM [8, 33–36], так и с рядом других силовых полей [37–39]. Потенциал ван-дер-ваальса обрезали на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывали непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии применяли метод “частица–сетка” Эвальда [40] с шагом сетки 0.11 нм. Наносистему полностью поместили в куб с ребрами 24 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [41].

Предварительно получали стартовые конформационные структуры всех рассмотренных однородно заряженных полипептидов, которые полностью или частично обволакивали золотой наносфероид. Для этого выполняли молекулярно-динамическое моделирование, при котором отрицательно заряженная макромолекула полипептида располагалась в виде неравновесного клубка рядом с поверхностью золотого наносфероида, заряженного положительно с зарядом $q_{0.1} \sim 42.7e$, причем поверхностную плотность зарядов распределяли по формуле (1). Наносфероид заряжали путем присваивания положительных парциальных зарядов [42] атомам, расположенным на поверхности. При таком значении полного заряда сфероида атомы на его заряженном полюсе имели парциальные заряды: $+0.1e$, а в экваториальной области на участках, расположенных на концах малых полуосей, парциальные заряды были меньше в 4 раза. Полученные конформационные структуры для каждого полипептида служили стартовыми конфигурациями для молекулярно-динамического моделирования на поверхности заряженного золотого наносфероида, поляризованного вдоль большой оси в переменном электрическом поле.

Далее молекулярно-динамическое моделирование осуществляли при постоянных значениях температуры (термостат Берендсена) 300 и 600 К для каждого однородно заряженного полипептида на поверхности противоположно заряженного золотого наносфероиды при периодическом изменении во времени его полярности. Для чего взяли наносфероиды с полным положительным зарядом $q_{0,1} \sim 42.7e$, $q_{0,2} \sim 85.4e$ и $q_{0,3} \sim 128.1e$, на которых поверхностную плотность зарядов распределяли по формуле (1). Для компенсации избыточного заряда всей молекулярной системы добавляли ионы натрия или хлора, распределенных случайным образом по всей ячейке моделирования.

Парциальные заряды на поверхности заряженного золотого наносфероиды, распределенные по формуле (1), в дальнейшем суммировали с парциальными зарядами, индуцированными направленным вдоль большой оси внешним электрическим полем и распределенными по формуле (2). Рассматривали следующие пиковые значения индуцированного дипольного момента золотого наносфероиды вдоль его большой оси: $p_1^{max} \sim 39$ кД и $p_2^{max} \sim 78$ кД. При таких значениях дипольного момента наносфероиды атомы на его положительно заряженном полюсе имели парциальные заряды $+1e$ и $+2e$ соответственно. Плотность зарядов периодически изменялась во времени по закону синуса с периодом $T = 3.2$ нс (частота колебаний 312.5 МГц) в течение четырех периодов колебаний. В процессе молекулярно-динамического моделирования каждый период колебания разбивали на восемь равных временных отрезков по 0.4 нс, в течение которых поле не изменялось, а дипольный момент наносфероиды на выбранном отрезке задавали путем его усреднения по всей длине отрезка. Дипольный момент наносфероиды изменялся, начиная со стартовой конформации полипептида, в следующей последовательности: $+0.69p^{max}$ (среднее значение на участке колебаний от $\pi/8$ до $3\pi/8$), $+0.97p^{max}$ (от $3\pi/8$ до $5\pi/8$), $+0.69p^{max}$ (от $5\pi/8$ до $7\pi/8$), 0 (от $7\pi/8$ до $9\pi/8$), $-0.69p^{max}$ (от $9\pi/8$ до $11\pi/8$), $-0.97p^{max}$ (от $11\pi/8$ до $13\pi/8$), $-0.69p^{max}$ (от $13\pi/8$ до $15\pi/8$), 0 (от $15\pi/8$ до $17\pi/8$). Согласно этим значениям дипольного момента по формуле (2) рассчитывали парциальные заряды на поверхности наносфероиды, которые затем суммировали с зарядами, распределенными по формуле (1).

При суммировании парциальных зарядов на поверхности, распределенных согласно выражениям (1) и (2), при повышении полного заряда наносфероиды увеличивается ширина положительно заряженного пояса из находящихся на поверхности атомов металла, не меняющих знак заряда при периодическом изменении полярности

наносфероиды. При пиковом значении индуцированного дипольного момента золотого наносфероиды p_1^{max} и полных зарядах наносфероиды $q_{0,1}$, $q_{0,2}$, $q_{0,3}$ ширина такого пояса из заряженных атомов на поверхности составляла примерно 1.6, 2.9 и 4.1 нм соответственно, что значительно больше, чем на сферической наночастице [23]. При максимальном значении полного заряда ширина пояса составляла примерно одну треть длины наносфероиды вдоль его большой оси. Это связано с тем, что в центральной области заряд как на заряженном, так и на поляризованном вдоль большой оси наносфероиде меняется слабо. При увеличении амплитуды внешнего электрического поля происходит уменьшение ширины пояса из заряженных атомов золота на поверхности наносфероиды, которые не меняют знак заряда при переполяризации. Так, при значении дипольного момента p_2^{max} и полном заряде наносфероиды $Q_{0,2}$ она становится примерно такой же, как при дипольном моменте p_1^{max} и полном заряде $q_{0,1}$, т.е. примерно 1.6 нм.

По результатам молекулярно-динамического моделирования вычисляли распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль большой оси наносфероиды по слоям с шагом 1 нм от центра, а также радиальные распределения плотности атомов полипептидов в экваториальной области шириной 4 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а изображена полученная в молекулярно-динамическом моделировании конформационная структура полипептида A720D80 на поверхности вытянутого противоположно заряженного золотого наносфероиды в отсутствие воздействия внешнего электрического поля. Видно, что макромолекулярная цепь полностью обволакивает заряженную сфероидальную наночастицу. Данная конформационная структура и аналогичные структуры для других полипептидов были использованы в качестве стартовых при молекулярно-динамическом моделировании с периодическим изменением во времени полярности наносфероиды вдоль его большой оси.

В ходе моделирования с периодическим изменением полярности наносфероиды при температуре 300 К происходило смещение звеньев однородно заряженной макромолекулы полипептида с полюсов наносфероиды в его широкую центральную область (рис. 1б и 1в). При этом в центральной области сфероидальной наночастицы образовывался макромолекулярный пояс, ширина которого при фиксированном пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероиды и изменении полного заряда наносфероиды от $q_{0,1}$ до $q_{0,3}$ менялась незначительно. Так,

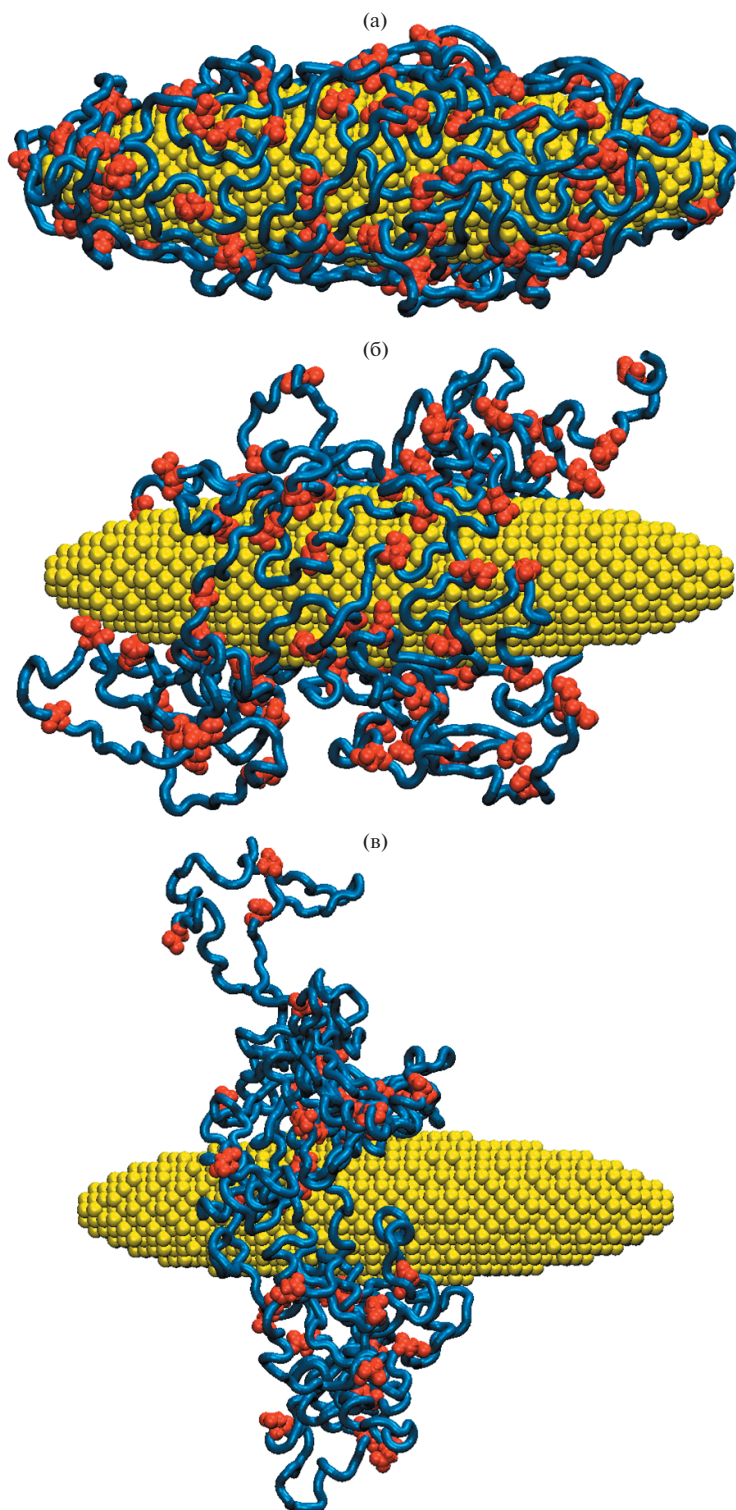


Рис. 1. Конформационные структуры полипептидов при молекулярно-динамическом моделировании ($T = 300$ К) с периодическим изменением полярности золотого наносфероиды вдоль его большой оси: а – стартовая конформация полипептида A720D80, б – конечная конформация полипептида A720D80 при полном заряде наносфероиды $q_{0,3}$ и пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероиды p_1^{max} , в – конечная конформация полипептида A760D40 при $q_{0,2}$ и p_2^{max} . Здесь и на рис. 6 голубым цветом изображены звенья Ala, красным – звенья Asp. (Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.)

при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида вдоль его большой оси, равном p_1^{max} , для всех полипептидов макромолекулярная цепь обволакивала наносфероид в центральной области и большей части его длины за исключением приполярных областей (рис. 1б). При увеличении полного заряда наносфероида увеличивается сила притяжения между его поверхностью и противоположно заряженной макромолекулой полипептида, что приводит к снижению подвижности звеньев макроцепи при периодической переполаризации наносфероида во внешнем переменном электрическом поле.

Образование полиэлектролитного пояса связано с тем, что при периодическом изменении полярности наносфероида отрицательно заряженная полимерная цепь начинает смещаться в центральную область наносфероида с одноименно заряженного полюса, где электрическое поле достигает максимально возможных значений. В центральной области напряженность электрического поля со стороны полюсов наносфероида наиболее слабая, но там существует пояс из атомов металла на поверхности, который остается положительно заряженным в течение всего периода колебаний. Поэтому отрицательно заряженная цепь, смещаясь с отрицательно заряженного полюса наносфероида, попадает в центральную область положительно заряженную область и остается там. На второй половине периода колебаний, когда уже на другом полюсе наносфероида индуцируется отрицательный заряд, происходит аналогичное смещение цепи, в результате чего через несколько периодов колебаний вся заряженная цепь оказывается в центральной области наносфероида.

При увеличении пикового значения индуцированного дипольного момента наносфероида до p_2^{max} прослеживалось значительное сужение полипептидного пояса (рис. 1в), а также периодическое смещение макроцепи относительно экватора в сторону противоположно заряженного в данный момент времени полюса наносфероида. Наблюдаемые изменения связаны с тем, что при увеличении амплитуды поляризующего электрического поля силы притяжения и отталкивания, действующие на полипептид со стороны заряженных полюсов наносфероида, становятся настолько большими, что вызывают смещения имобилизованных на поверхности фрагментов макроцепи.

Уменьшение ширины полиэлектролитной опухи в центральной области наносфероида наиболее ярко выражено у полипептида А760D40, имеющего наименьшую плотность заряженных звеньев на единицу длины макроцепи (рис. 1в). Это связано с тем, что при более низкой плотности заряженных звеньев в цепи силы притяжения цепи к по-

верхности заряженного наносфероида и силы, действующие со стороны заряженных полюсов поляризованного наносфероида, слабее. В такой ситуации заряженный полипептид легко смещается по поверхности наносфероида, а когда попадает в экваториальную область, где силы, действующие со стороны заряженных полюсов поляризованного наносфероида наиболее слабые, остается там, образуя самое узкое полиэлектролитное кольцо. При более высокой плотности заряженных звеньев макроцепь сильнее притягивается к противоположно заряженной поверхности наносфероида. Однако вследствие большего заряда на единицу длины полиэлектролита, силы в центральной области наносфероида, действующие со стороны заряженных полюсов поляризованного наносфероида, выше, что приводит к смещению звеньев к противоположно заряженному полюсу.

Это хорошо прослеживается на рис. 2а и 2б, где приведены распределения линейной плотности атомов полипептидов А720D80 и А760D40 вдоль его большой оси наносфероида по окончании молекулярно-динамического моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида вдоль его большой оси при 300 К. Видно, что распределение линейной плотности атомов полипептидов становится уже, чем в стартовое. При пиковом значении дипольного момента наносфероида p_1^{max} ширина распределения немного увеличивается по мере повышения полного заряда от $q_{0,1}$ до $q_{0,3}$. При пиковом значении дипольного момента наносфероида, равном p_2^{max} , наоборот происходит сужение линейного распределения плотности атомов, и оно смещается в область отрицательных значений оси абсцисс. Такое смещение наблюдается из-за того, что в конце молекулярно-динамического моделирования во второй половине периода колебаний дипольный момент был направлен обратно направлению оси абсцисс, т.е. справа—налево (см. рис. 1).

Смещение макроцепи относительно экватора в сторону положительно заряженного полюса поляризованного наносфероида также показано на рис. 3а. На нем изображены распределения линейной плотности атомов полипептида А720D80 вдоль его большой оси наносфероида в последнем периоде молекулярно-динамического моделирования при температуре 300 К, полном заряде наносфероида $q_{0,2}$ и различных пиковых дипольных моментах p_1^{max} и p_2^{max} в моменты времени, когда дипольный момент наносфероида был направлен в противоположные стороны. Видно, что при пиковом значении дипольного момента p_1^{max} смещение профилей линейных распределений атомов макроцепи относительно экватора не происходит. При значении дипольного момента p_2^{max} про-

слеживается небольшое смещение профилей линейных распределений атомов относительно экватора, обусловленное тем, что силы электростатического притяжения, действующие со стороны противоположно заряженного полюса, и силы отталкивания, действующие со стороны одноименно заряженного полюса, становятся достаточно велики.

Схожую картину можно наблюдать для полипептидов A760D40 и A640D160 при температуре молекулярно-динамического моделирования 300 К. Смещение заряженного полипептидного кольца относительно экватора наносфероида к противоположно заряженному в текущий момент времени полюсу было тем сильнее, чем больше был полный заряд полипептида. На рис. 4а для всех рассмотренных полипептидов изображены распределения линейной плотности атомов вдоль большой оси наносфероида через 12 нс после окончания участка молекулярно-динамического моделирования при температуре 300 К, когда наносфероид (с полным зарядом $q_{0,2}$) был поляризован с дипольным моментом $-0.97 p_2^{max}$. Видно, что смещение к заряженному с противоположным знаком полюсу является самым большим у полипептида A640D160, имеющего наивысшую плотность заряженных звеньев на единицу длины макроцепи.

На рис. 5 представлены радиальные распределения плотности атомов полипептидов A760D40, A720D80 и A640D160 в экваториальной области наносфероида шириной 4 нм по окончании молекулярно-динамического моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида вдоль большой оси при температуре 300 К. На рисунке видно, что при пиковом значении дипольного момента p_1^{max} по мере увеличения полного заряда наносфероида пик радиального распределения плотности немного снижается для всех полипептидов. Такое снижение плотности атомов макроцепи связано с тем, что при увеличении полного заряда сфероидальной наночастицы происходит уширение опоясывающего наносфероид полипептидного кольца (см. рис. 2а и 2б), приводящее к снижению количества звеньев в расчетной экваториальной области шириной 4 нм. При пиковом значении дипольного момента p_2^{max} наблюдается более сильное снижение пика радиального распределения плотности у всех полипептидов. Это частично происходит из-за того, что узкое полипептидное кольцо (см. рис. 1в) смещается к полюсам относительно экватора в зависимости от направления дипольного момента наносфероида. Но, как можно видеть на рис. 4а, звенья полипептидов A760D40 и A720D80 при максимальном смещении на поляризованном наносфероиде большей частью лежат в расчетной области радиального распределения от -2 до $+2$ нм

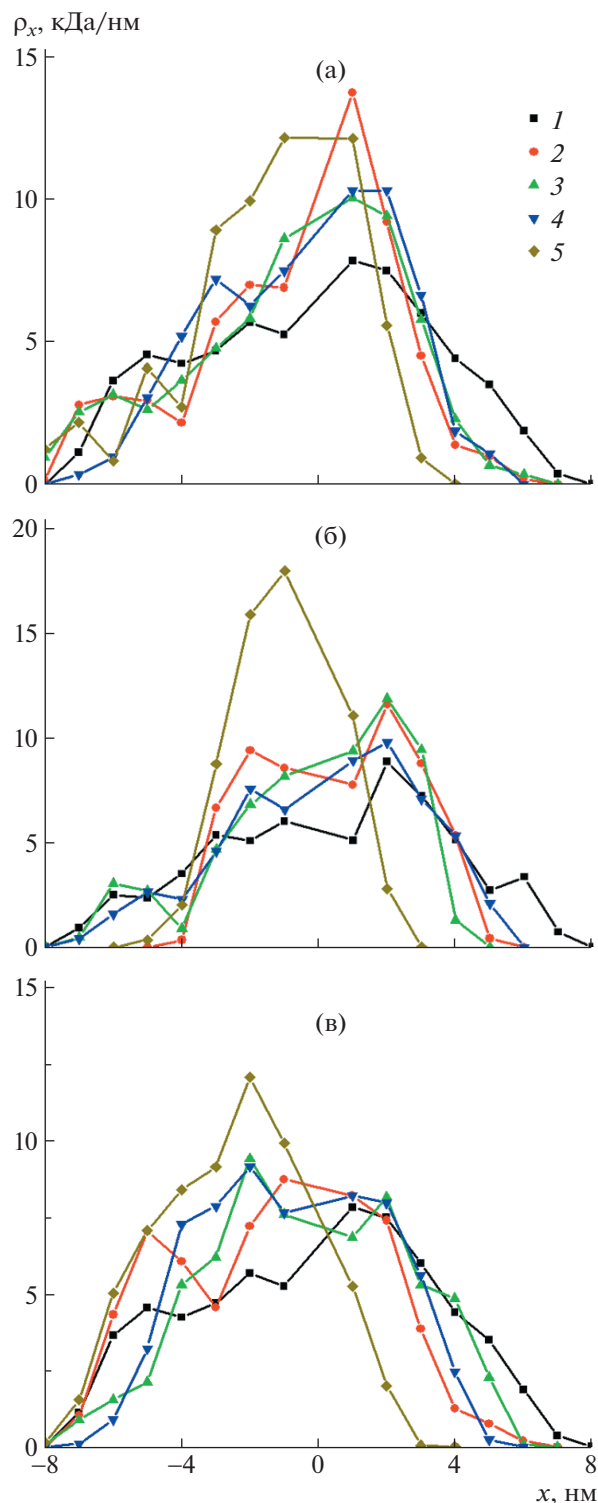


Рис. 2. Распределения линейной плотности атомов полипептида A720D80 (а, в) и A760D40 (б) вдоль большой оси золотого наносфероида в стартовой конформации (1) и по окончании молекулярно-динамического моделирования с периодическим изменением полярности наносфероида с пиковым дипольным моментом p_1^{max} (2–4) и p_2^{max} (5). Полный заряд наносфероида $q_{0,1}$ (2), $q_{0,2}$ (3, 5), $q_{0,3}$ (4). Температура 300 (а, б) и 600 К (в).

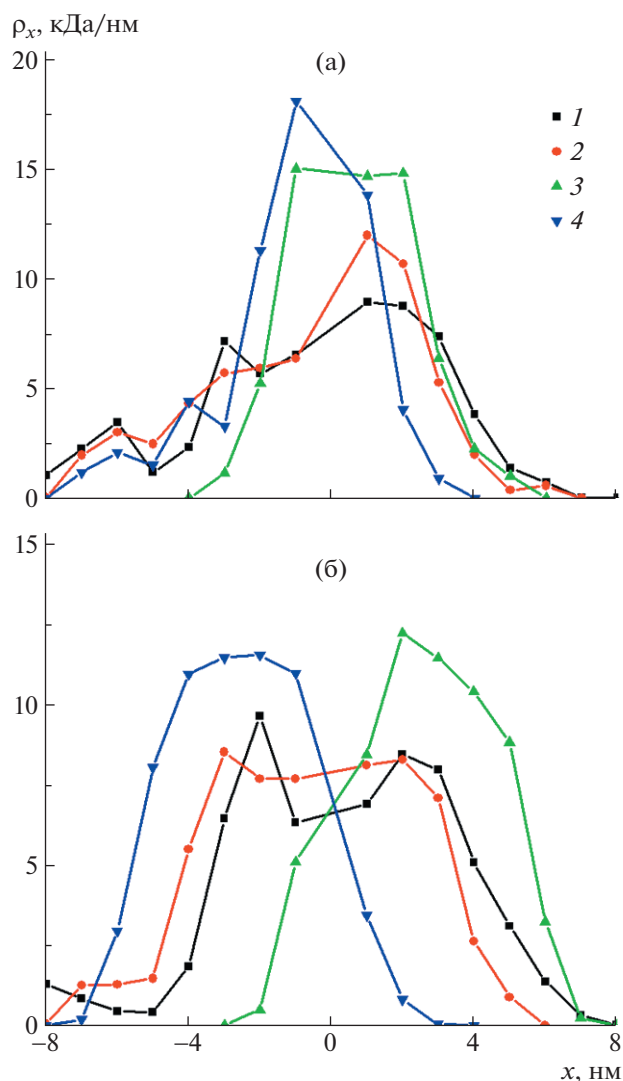


Рис. 3. Распределения линейной плотности атомов полипептида A720D80 вдоль большой оси золотого наносфероид с полным зарядом $q_{0,2}$ и пиковым дипольным моментом p_1^{max} (1, 2) и p_2^{max} (3, 4) на последнем периоде молекулярно-динамического моделирования в момент времени, когда наносфероид поляризован с дипольным моментом $+0.97p^{max}$ (1, 3) и $-0.97p^{max}$ (2, 4). Температура 300 (а) и 600 К (б).

вдоль большой оси наносфероид. Следовательно, снижение пика радиального распределения плотности атомов полипептида при молекулярно-динамическом моделировании с дипольным моментом p_2^{max} свидетельствует о том, что кольцо становится более рыхлым. Разрыхление кольца связано с взаимным отталкиванием одноименно заряженных звеньев макроцепи в ограниченном пространстве и выбросах больших по длине петель от поверхности наносфероид вследствие воздействия изменяющегося во времени электрического поля.

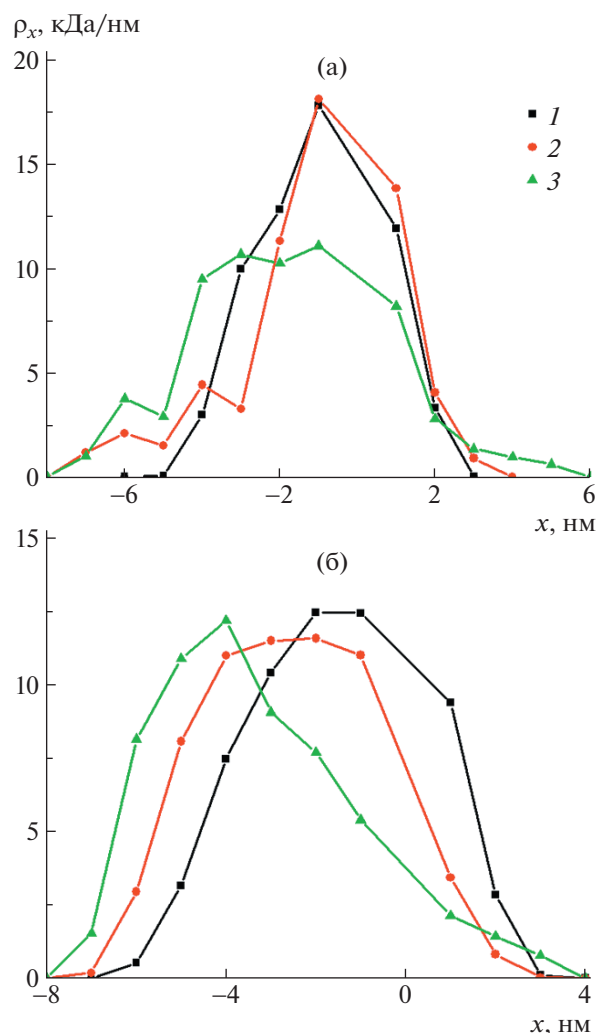


Рис. 4. Распределения линейной плотности атомов полипептида A760D40 (1), A720D80 (2) и A640D160 (3) вдоль большой оси золотого наносфероид через 12 нс после окончания участка молекулярно-динамического моделирования, на котором наносфероид поляризован с дипольным моментом $-0.97p_2^{max}$. Полный заряд наносфероид $q_{0,2}$. Температура 300 (а) и 600 К (б).

При молекулярно-динамическом моделировании с температурой 600 К смещение звеньев адсорбированного однородно заряженного полипептида вдоль большой оси вытянутого эллипсоида вслед за изменением направления его дипольного момента происходило при всех рассмотренных комбинациях значений индуцированного дипольного момента и полного заряда наносфероид. Это связано с тем, что при данной температуре становилось возможным преодоление под воздействием электрического поля со стороны полюсов наносфероид потенциальных барьеров, обусловленных взаимодействием между полипептидом и противоположно заряженной

поверхностью наносфероида. При моделировании прослеживалось либо полное смещение звеньев макроцепи на противоположно заряженный полюс, либо смещение полипептидного пояса относительно экватора вдоль большой оси наносфероида на незначительное расстояние. Такие конформационные изменения зависели от комбинации значений полного заряда наносфероида, амплитуды внешнего поляризуемого поля и плотности заряженных звеньев на единицу длины полиэлектролита.

При 600 К для полипептида A720D80 при пиковом значении дипольного момента p_1^{max} и самом низком полном заряде наносфероида $q_{0,1}$ происходило периодическое смещение части звеньев на противоположно заряженный в данный момент времени полюс (рис. 6а). При постепенном увеличении полного заряда сфероидальной наночастицы макромолекула локализовалась в ее центральной области (рис. 6б), образуя полипептидный пояс, схожий с полученным при температуре 300 К, а смещение звеньев относительно экватора было незначительным. При увеличении дипольного момента до p_2^{max} смещение на противоположно заряженный в данный момент времени полюс наносфероида наблюдалось вновь (рис. 6в), причем оно было значительно более сильным, чем при дипольном моменте p_1^{max} и полном заряде $q_{0,1}$.

Это можно видеть на рис. 2в и 3б, где представлены распределения линейной плотности атомов полипептида A720D80 по окончании молекулярно-динамического моделирования при температуре 600 К, а также на последнем периоде колебаний при различных направлениях дипольного момента наносфероида. На рис. 2в показано, что при значении дипольного момента p_1^{max} и полном заряде наносфероида $q_{0,1}$ профиль распределения линейной плотности смещен в область отрицательных значений намного сильнее, чем при более высоких полных зарядах наносфероида. При увеличении амплитуды поляризуемого электрического поля прослеживается еще более сильное смещение в область отрицательных значений вдоль большой оси. На рис. 3б видно, что при полном заряде наносфероида $q_{0,2}$ и низком пиковом значении дипольного момента макроцепь смещается относительно экватора незначительно, а при увеличении амплитуды дипольного момента в различных направлениях наблюдается сильное смещение профилей линейных распределений плотности по обе стороны относительно экватора.

Для полипептида A760D40 при молекулярно-динамическом моделировании при температуре 600 К периодическое перемещение звеньев между полюсами происходило только при пиковом зна-

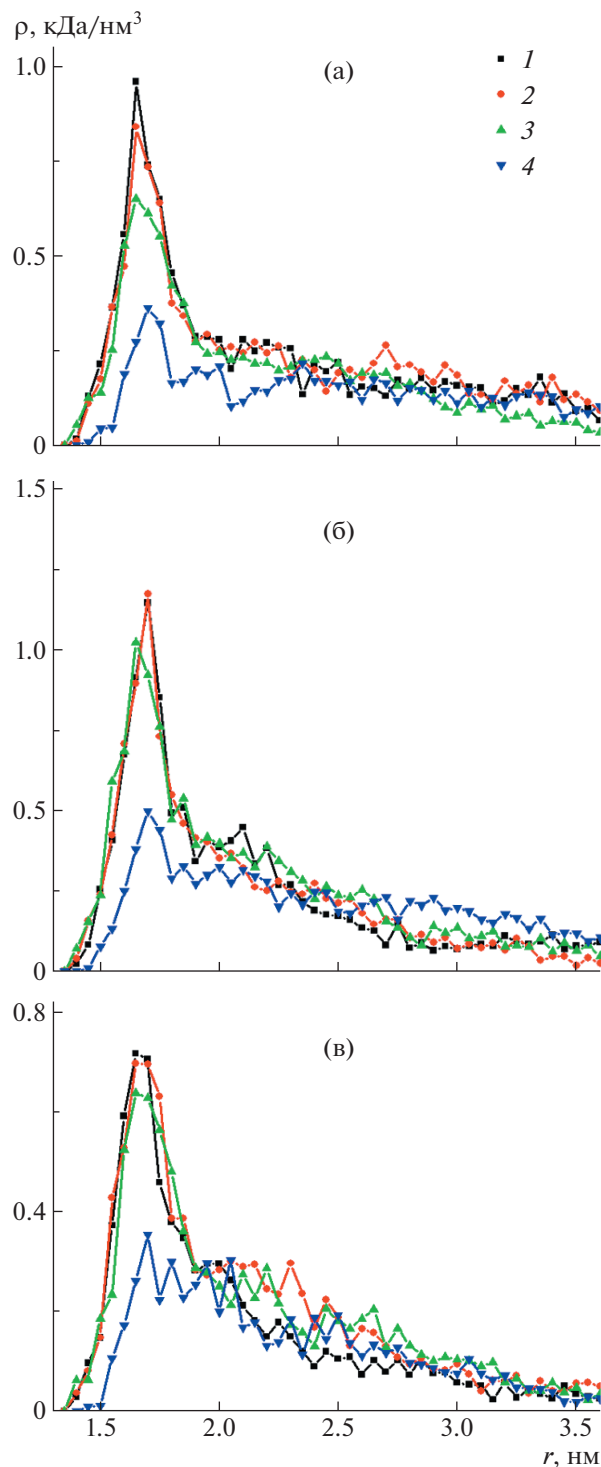


Рис. 5. Радиальные зависимости плотности атомов полипептида A760D40 (а), A720D80 (б) и A640D160 (в) в экваториальной области золотого наносфероида по окончании молекулярно-динамического моделирования при температуре 300 К. Пиковый дипольный момент наносфероида p_1^{max} (1–3) и p_2^{max} (4). Полный заряд наносфероида $q_{0,1}$ (1), $q_{0,2}$ (2, 4) и $q_{0,3}$ (3).

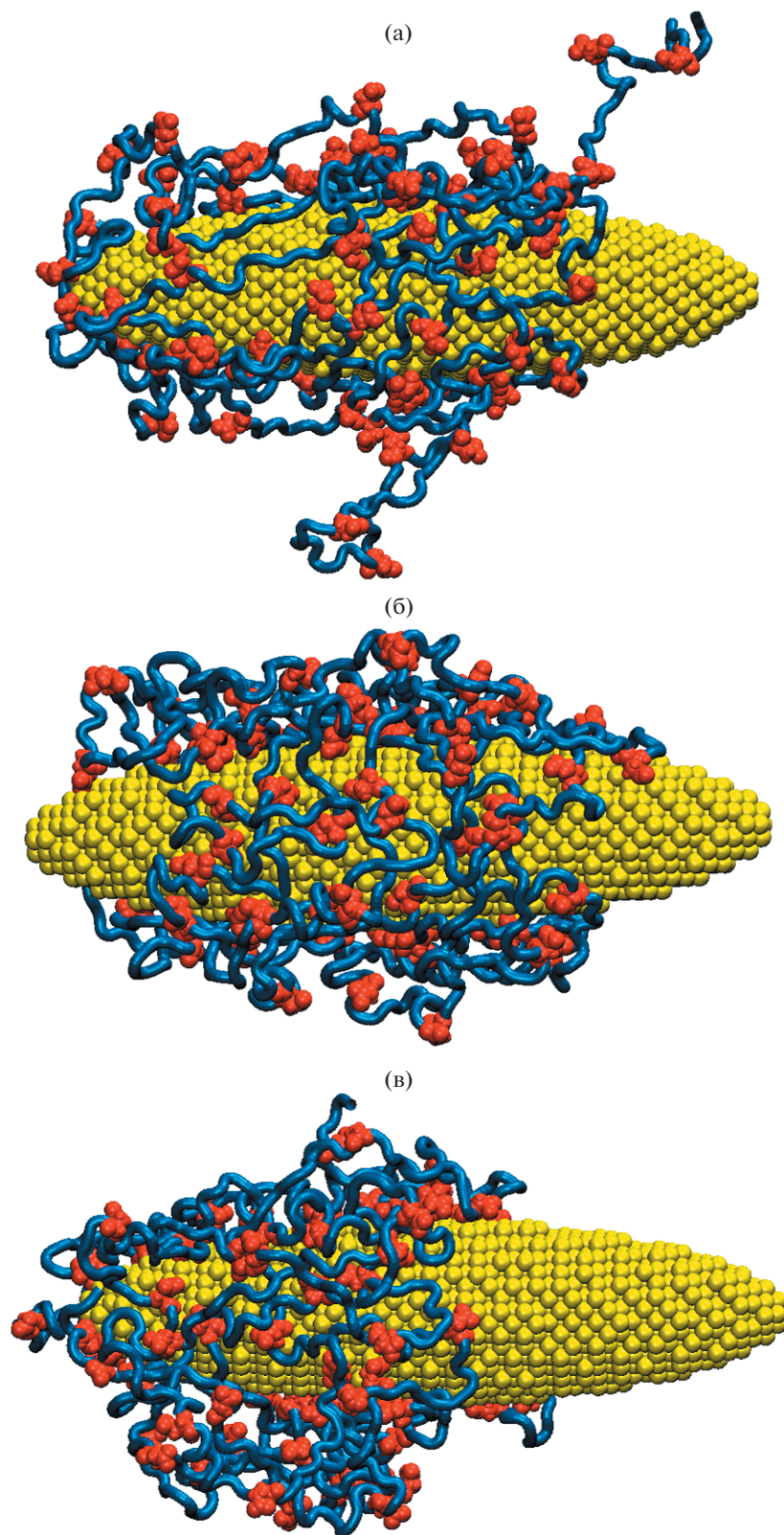


Рис. 6. Конечные конформационные структуры полипептида A720D80, полученные в молекулярно-динамическом моделировании с периодическим изменением полярности золотого наносфероида вдоль его большой оси при температуре 600 К. Полный заряд наносфероида $q_{0,1}$ (а), $q_{0,3}$ (б) и $q_{0,2}$ (в). Пиковое значение индуцированного дипольного момента наносфероида p_1^{max} (а, б) и p_2^{max} (в).

чении дипольного момента p_1^{max} и самом низком полном заряде наносфероида $q_{0,1}$. При более высоких зарядах и p_1^{max} образовывалось слабо смещающееся относительно экватора широкое полипептидное кольцо, а при дипольном моменте p_2^{max} — узкий макромолекулярный пояс, который также периодически смещался из одной заряженной половины в другую. Для полипептида A640D160 во всех случаях имелось перемещение макроцепи с одного на другой полюс, которое сопровождалось значительным выбросом петель макроцепи в раствор. Это видно на рис. 46, где показаны распределения линейной плотности вдоль большой оси наносфероида через 12 нс после окончания участка молекулярно-динамического моделирования при температуре 600 К, когда наносфероид был поляризован с дипольным моментом $-0.97 p_2^{max}$ и имел полный заряд $q_{0,2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью математической модели равновесной объемной структуры полимерной опушки на поверхности вытянутой сфероидальной проводящей наночастицы во внешнем квазистационарном электрическом поле исследованы конформационные изменения однородно заряженных адсорбированных цепей полипептидов при гармонически изменяющейся во времени поверхностной поляризации адсорбента. Аналитическая модель взаимодействия звеньев полиэлектролита с заряженным и поляризованным наносфероидом основывалась на обобщенной модели гауссовой цепи, находящейся в суммарном электрическом поле, состоящем из поляризующей части и поля поляризованного адсорбента.

Анализ равновесных конформаций, несущих на себе заряд адсорбированных полимеров, проведен на качественном уровне строгости с применением упрощенной модели квазисвободных заряженных звеньев макроцепи и больцмановского фактора для равновесной плотности звеньев в результирующем поле. Проведен косвенный учет кулоновского взаимодействия между ближайшими зарядами, формально сгруппированными в отдельный сегмент свободно-сочлененной цепи. Так, перенормировка персистентной длины макромолекулы в модели свободной гауссовой цепи (длины сегмента в модели свободно-сочлененной цепи) для полиэлектролитов обеспечивала возможность опосредованного учета распределенного вдоль цепи электрического заряда одного знака. Силы отталкивания, действующие между близкорасположенными, одноименно заряженными участками полимера, увеличивают жесткость цепи и, соответственно, ее персистентную длину. Оказалось, что даже такая упрощенная мо-

дель достаточно верно учитывает специфику взаимодействия звеньев полимера с заряженной поверхностью наночастицы и внешним квазистационарным электрическим полем, так же как и вызванное внешним полем перераспределение поверхностного заряда адсорбента. Обосновано итоговое выражение для потенциала результирующего поля вне заряженного и поляризованного сфероида. Показано, что действие внешнего квазистационарного поля хотя и приводит к перераспределению заряда на поверхности тела, но оставляет эту поверхность эквипотенциальной в любой момент времени.

В процессе молекулярно-динамического моделирования однородно заряженных полипептидов на поверхности противоположно заряженного вытянутого золотого наносфероида с изменяющейся во времени полярностью вдоль большой оси происходила сильная перестройка конформационной структуры адсорбированного полиэлектролита. Полученные конформации полиэлектролитов существенно зависели от величины полного заряда наносфероида, амплитуды внешнего поляризующего поля и количества заряженных звеньев на единицу длины макромолекулы.

При низкой температуре молекулярно-динамического моделирования и низких амплитудах внешнего поляризующего поля в центральной области вытянутого золотого наносфероида образовывалась опоясывающая полиэлектролитная опушка, ширина которой незначительно увеличивалась при увеличении полного заряда наносфероида. При повышении амплитуды внешнего поля наблюдалось сужение полиэлектролитного кольца, опоясывающего наносфероид. Сужение было тем сильнее, чем меньше плотность заряженных звеньев на единицу длины макроцепи. Также в этом случае имело место периодическое смещение заряженного макромолекулярного кольца относительно экватора в сторону противоположно заряженного в данный момент времени полюса наносфероида; смещение было тем сильнее, чем больше полный заряд полиэлектролита. Кроме того, при увеличении амплитуды внешнего электрического поля прослеживалось разрыхление полиэлектролитного пояса вблизи поверхности наносфероида и выброс значительных по длине фрагментов макроцепи в раствор.

При повышении температуры молекулярно-динамического моделирования происходило смещение звеньев адсорбированного полиэлектролита вдоль большой оси наносфероида вслед за изменением направления его дипольного момента при всех рассмотренных комбинациях значений полного заряда наносфероида и амплитуды внешнего электрического поля. При этом можно было видеть либо перемещение большей части звеньев полиэлектролита на противоположно за-

ряженный в данный момент времени полюс наносфероиды, либо смещение образовавшегося полиэлектролитного пояса относительно экватора вдоль большой оси наносфероиды. При изменении амплитуды внешнего электрического поля и полного заряда наносфероиды менялся характер конформационных перестроек адсорбированной макромолекулы полиэлектролита, который к тому же зависел еще и от доли заряженных звеньев в макроцепи.

Исследованные в работе конформационные изменения полиэлектролитов, адсорбированных на поверхности вытянутого металлического противоположно заряженного наносфероиды, которые управляются электромагнитным излучением, могут быть использованы в ближнепольной оптической микроскопии, при создании и модификации различных нанозондов и химических сенсоров на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния, а также в других разнообразных устройствах нанoeлектроники, например таких, как нанороботы и наномашинны.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Последовательный учет вклада в характеристики системы конформационной энтропии адсорбированных полимерных цепей корректно проводится посредством введения конформационной функции $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\xi, \eta)$ [27], как сделано, например, в работах [17–20, 22], а применительно к сфероиду – в работе [24]. Эта функция является собственной функцией оператора перехода и удовлетворяет дифференциальному уравнению шредингеровского типа [27], которое для гауссовой макроцепи имеет вид

$$\frac{a^2 kT}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \varepsilon] \psi(\mathbf{r}), \quad (\text{П1.1})$$

где a – размер звена цепи; kT – энергия теплового кванта; $V(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия взаимодействия звеньев макроцепи с внешним полем, включая и поле адсорбирующей поверхности. В отсутствие адсорбирующего потенциала ($V = 0$) уравнение (П1.1) принимает вид уравнения на собственные значения оператора свободной диффузии, или уравнения Гельмгольца, записанного в некоторых криволинейных координатах, в рассматриваемом в данной работе случае – сфероидалных координатах для области вне сфероиды.

Так, в вытянутых сфероидалных координатах [29]:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi(\xi, \eta) + \frac{6d^2 \varepsilon}{4a^2 kT} \psi(\xi, \eta) = \\ = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + c^2 (\xi^2 - \eta^2) \psi(\xi, \eta) = 0, \quad (\text{П1.2}) \\ \left(c = \frac{d}{2a} \sqrt{\frac{6\varepsilon}{kT}} \right) \end{aligned}$$

В работах [17–20] предложено использовать потенциал $V(r)$ поля сферической наночастицы в виде δ – функциональной ямы, моделирующей притяжение звеньев макромолекулы к поверхности наночастицы на сфере радиуса r_0 , с барьером в виде твердой стенки при $r = R$:

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha \delta(r - r_0), & r > R \\ \infty, & r = R \end{cases} \quad (\text{П1.3})$$

В случае малого заряда q или слабого внешнего поляризующего поля E_0 учет потенциалов (5) и (10) может быть осуществлен в рамках теории возмущений, как сделано в работах [17], [20]. Если же заряд q и поле E_0 не малы, необходимо решать уравнение Гроссберга–Хохлова (П1.1) с потенциалами (5), (10) или (11) в общем виде, что представляет собой сложную задачу. Поэтому в данной работе была рассмотрена упрощенная модель формирования конформаций макроцепи при ее адсорбции на заряженной или поляризованной сфероидалной наночастице. В такой модели статическое поле (5) поверхностного заряда или поле поляризации (10) для равновесных конформаций макромолекулы учитывается лишь в показателе больцмановского фактора (13), а в уравнении (1) – только ван-дер-ваальсов потенциал (в виде дельта-функциональной ямы) и потенциал твердой стенки $V_1(\xi)$.

Упрощенная модель несвязанных звеньев во внешнем поле используется в данной работе для иллюстрации формирования конформаций макроцепи при ее адсорбции на поляризованной и(или) заряженной сфероидалной наночастице. В такой модели результирующее квазистационарное поле (12), в котором рассматриваются локально равновесные конформации макромолекулы, учитывается в показателе больцмановского фактора с энергией взаимодействия звеньев с этим электрическим полем, а короткодействующий ван-дер-ваальсов потенциал $V_{attr}(\xi_1 = 0 | \delta r_0)$ поверхности наночастицы вводится для закрепления на ней контактирующих сегментов полимера.

Ниже показано, при каких условиях проявление поля V_2 в формировании конформационной функции $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\xi, \eta)$ редуцируется к больцма-

новскому фактору $W(\xi, \eta) = \exp[-V_2(\xi, \eta)/kT]$. Пусть функция $\psi_0(\mathbf{r}) = \psi_0(\xi, \eta, \varphi)$ представляет собой решение уравнения

$$-\frac{a^2}{6} \nabla^2 \psi_0(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon}{kT} \psi_0(\mathbf{r}), \quad (\text{П1.4})$$

т.е. уравнения (П1.1) при $V = 0$. Представляя функцию $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\xi, \eta, \varphi)$ в факторизованном виде

$$\begin{aligned} \psi(\xi, \eta, \varphi) &= \psi_0(\xi, \eta, \varphi) W(\xi, \eta) = \\ &= F(\xi) S(\eta) \exp(\pm im\varphi) \exp[-V(\xi, \eta)/kT], \end{aligned} \quad (\text{П1.5})$$

подставляя уравнение (П1.5) в (П1.4), можно прийти к выводу, что функция (П1.5) является решением уравнения (П1.4) при выполнении следующего равенства для безразмерного потенциала $V(\xi, \eta)/kT$:

$$\begin{aligned} \frac{a^2 kT}{6V(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r})} \exp\left(\frac{V(\mathbf{r})}{kT}\right) \nabla^2 \psi_0(\mathbf{r}) \times \\ \times \left[\exp\left(-\frac{V(\mathbf{r})}{kT}\right) - 1 \right] = 1 \end{aligned} \quad (\text{П1.6})$$

Если потенциалы (10) или (11) не удовлетворяют условию (П1.6), то для оправдания использования аппроксимации решения в факторизованном виде (П1.5) можно считать заряд q_1 и дипольный момент \mathbf{p} (или температуру T) вариационными параметрами задачи для выполнения неравенства (П1.6). Решения уравнения (П1.1) могут быть представлены в факторизованном виде через радиальную $F(\xi)$ и угловую $S(\eta)$ вытянутые сфероидальные функции [24, 28]:

$$\psi_0(\xi, \eta, \varphi) = F(\xi) S(\eta) \exp(\pm im\varphi) \quad (\text{П1.7})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Уравнение Лапласа $\nabla^2 \varphi(\xi, \eta) = 0$ для потенциалов $\varphi^{(e)}(\xi, \eta)$ статического и квазистационарного поля в вытянутых сфероидальных координатах

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial \eta} \right] = 0, \quad (\text{П2.1})$$

с граничными условиями $\varphi_q(\xi_1 = 0) = \text{const}$ и $\varphi_q(\xi_1 \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ для заряженного сфероида и соответствующими условиями на поверхности и вдали от нее $\varphi^{(e)}(\xi_1 \rightarrow \infty, \eta)$ для нейтрального сфероида, поляризованного в однородном поле, дает решения для потенциалов в виде формул (5а), (5б), а также (7) и (8).

Из выражения (5а) для потенциала

$$\varphi_q(\xi_1) = \frac{q}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{\sqrt{\xi_1 + a^2} + \sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{\xi_1 + a^2} - \sqrt{a^2 - b^2}}$$

статического поля заряженного сфероида можно определить поверхностную плотность заряда на сфероиде через производную по эллипсоидальной координате ξ_1 на поверхности сфероида $\xi_1 = 0$:

$$\begin{aligned} \sigma_q &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \varphi_q}{\partial n} \Big|_{\xi_1=0} = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{h_1} \frac{\partial \varphi_q}{\partial \xi_1} \right) \Big|_{\xi_1=0} = \\ &= \frac{q}{4\pi a b^2} \left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2 + z^2}{b^4} \right)^{-1/2}, \end{aligned} \quad (\text{П2.2})$$

где h_1 – коэффициент Ламе, т.е. получить формулу (1).

Аналогичным способом из формул (7) или (8) может быть определено поверхностное распределение плотности заряда на сфероиде (2) при его поляризации в однородном внешнем поле E , статическом (7) или переменном (8):

$$\begin{aligned} \sigma_p &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial n} \Big|_{\xi_1=0} = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{h_1} \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial \xi_1} \right) \Big|_{\xi_1=0} = \\ &= \frac{p_s x}{4\pi a^3 b^2} \left(\frac{x^2}{a^4} + \frac{y^2 + z^2}{b^4} \right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{П2.3})$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Busch R.T., Karim F., Weis J., Sun Y., Zhao C., Vasquez E.S. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 15269.
2. Lemmers M., Spruijt E., Akerboom S., Voets I.K., van Aelst A.C., Cohen Stuart M.A., van der Gucht J. // Langmuir. 2012. V. 28. P. 12311.
3. Tollefson E.J., Allen C.R., Chong G., Zhang X., Rozanov N.D., Bautista A., Cerda J.J., Pedersen J.A., Murphy C.J., Carlson E.E., Hernandez R. // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 6856.
4. Kozłowski R., Ragupathi A., Dyer R.B. // Bioconjugate Chem. 2018. V. 29. P. 2691.
5. Deyev S., Proshkina G., Ryabova A., Tavanti F., Menziani M.C., Eidelstein G., Avishai G., Kotlyar A. // Bioconjugate Chem. 2017. V. 28. P. 2569.
6. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Burov A.M., Le Ru E.C., Khlebtsov N.G. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 10647.
7. Bridonneau N., Noel V., Zrig S., Carn F. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 900.
8. Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J., Gartia M.R., Schulten K., Liu L. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 10. P. 8847.

9. Hao Q., Xia G., Miao B., Tan H., Niu X., Liu L. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 8513.
10. Pei Y., Travas-Sejdic J., Williams D.E. // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 8072.
11. Martin L.J., Akhavan B., Bilek M.M.M. // *Nature Commun.* 2018. V. 9. P. 357.
12. Budkov Y., Kolesnikov A., Kiselev M. // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 201102.
13. Budkov Y., Kolesnikov A. // *Eur. Phys. J. E*. 2016. V. 39. № 11. P. 110.
14. Brilliantov N., Budkov Y., Seidel C. // *Phys. Rev. E*. 2016. V. 93. P. 032505.
15. Kolesnikov A., Budkov Y., Basharova E., Kiselev M. // *Soft Matter*. 2017. V. 13. P. 4363.
16. Budkov Y., Kiselev M. // *J. Phys., Condensed Matter*. 2018. V. 30. № 4. P. 1.
17. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid J.* 2020. V. 82. № 2. P. 136.
18. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. № 7. P. 1433.
19. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 1. P. 79.
20. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. № 2. P. 362.
21. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid J.* 2020. V. 82. № 4. P. 392.
22. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Eurasian Phys. Technical J.* 2021. V. 18. № 1. P. 16.
23. Kruchinin N.Yu. // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 3. P. 326.
24. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 5. P. 591.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1982.
26. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *High Energy Chem.* 2021. V. 55. № 6. P. 442.
27. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. *Статистическая физика макромолекул*. М.: Наука, 1989.
28. Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю. *Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции*. М.: Наука, 1976.
29. Абрамовиц М., Стиган И. *Справочник по специальным функциям*. М.: Наука, 1979.
30. Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K. // *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26. P. 1781.
31. MacKerell A.D., jr., Bashford D., Bellott M., Dunbrack R.L., jr., Evanseck J.D., Field M.J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchnir L., Kuczera K., Lau F.T.K., Mattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D.T., Prodhom B., Reiher III W.E., Roux B., Schlenkrich M., Smith J.C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wiorkiewicz-Kuczera J., Yin D., Karplus M. // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 3586.
32. Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 17281.
33. Verde A.V., Acres J.M., Maranas J.K. // *Biomacromolecules*. 2009. V. 10. P. 2118.
34. Walsh T.R. // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. P. 1617.
35. Cannon D.A., Ashkenasy N., Tuttle T. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. P. 3944.
36. Bellucci L., Corni S. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 11357.
<https://doi.org/10.1021/jp502494k>
37. Tang M., Gandhi N.S., Burrage K., Gu Y. // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 4435.
38. French W.R., Iacovella C.R., Cummings P.T. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 18422.
39. Shao Q., Hall C.K. // *Nanoscale*. 2017. V. 9. P. 380.
40. Darden T., York D., Pedersen L. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 10089.
41. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 926.
42. Shankla M., Aksimentiev A. // *Nature Commun.* 2014. V. 5. P. 5171.

ТАТЬЯНА МАКСИМОВНА БИРШТЕЙН (1928–2022)

DOI: 10.31857/S2308112022030130



23 февраля 2022 года ушла из жизни выдающийся российский учёный, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации Татьяна Максимовна Бирштейн.

Татьяна Максимовна родилась 20 декабря 1928 г. в Ленинграде. В годы Великой Отечественной войны, будучи еще школьницей, она помогала защищать родной город и была награждена медалью “За оборону Ленинграда” за работу в военном госпитале. В 1951 г. Татьяна Максимовна окончила физический факультет Ленинградского государственного университета, а в 1958 г. — аспирантуру кафедры теоретической физики Ленинградского педагогического института им. А.И. Герцена под руководством проф. М.В. Волькенштейна. В 1958 г. Т.М. Бирштейн поступила на работу в Институт высокомолекулярных соединений АН СССР и до последних дней ее жизнь в науке была неразрывно связана с ИВС РАН.

Работы Татьяны Максимовны определили направление развития как классических, так и наиболее современных областей науки о полимерах. В ее исследованиях 1950–1970 гг. были заложены основы конформационной статистики цепных молекул и теории внутримолекулярных конформационных переходов в полимерах и биополимерах, основанной на предположенной М.В. Волькенштейном поворотной-изомерной модели и специально развитом матричном методе усреднения конформационных характеристик макромолекул. Эти работы были обобщены в широко из-

вестной монографии Т.М. Бирштейн и О.Б. Птицына “Конформации макромолекул”, вышедшей в 1964 г. в СССР и в английском переводе — в 1966 г. В дальнейшем аналогичный подход был использован Татьяной Максимовной для построения теории адсорбции макромолекул на поверхностях различной геометрии и изучения взаимного влияния адсорбции и внутримолекулярного перехода порядок—беспорядок в модельных биополимерах.

Начиная с 1980-х годов Т.М. Бирштейн активно развивает скейлинговый и среднеполевой подходы для теоретического изучения полимерных систем сложной архитектуры: растворов разветвленных макромолекул, самоорганизующихся структур блок-сополимеров, полимерных, полиэлектролитных и жидкокристаллических щеток, для описания конформационных переходов типа клубок—глобула в индивидуальных макромолекулах, а также фазовых переходов и микрофазового расслоения в полимерных щетках. В последние годы исследования Татьяны Максимовны охватывали широкий круг проблем от изучения механических свойств индивидуальных макромолекул до создания теории конформаций иерархически разветвленных макромолекул и дендронных щеток.

Вместе с М.В. Волькенштейном, О.Б. Птицыным и Ю.Я. Готлибом Татьяна Максимовна Бирштейн основала знаменитую ленинградскую школу теоретической физики полимеров. Несколько поколений ученых, воспитанных в этой научной школе, сейчас успешно работают в ведущих научных центрах России и за рубежом. Т.М. Бирштейн подготовила более 20 кандидатов наук, а многие из ее учеников стали впоследствии докторами наук.

Татьяна Максимовна всегда уделяла особое внимание образованию и воспитанию молодого поколения отечественной науки, ее жизнь была тесно связана с Санкт-Петербургским государственным университетом. Вместе с М.В. Волькенштейном она стояла у истоков создания абсолютно новаторской специализации “Молекулярная биофизика” на физическом факультете в середине 60-х годов. Татьяна Максимовна была профессором кафедры молекулярной биофизи-

ки, а затем – кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров. Более 50 лет, вплоть до 2019 года, Т.М. Бирштейн читала на кафедре курс лекций по молекулярной биофизике, руководила дипломными, бакалаврскими, магистерскими работами студентов, обучающихся на физическом факультете, многие из которых впоследствии защищали кандидатские диссертации под ее руководством.

На протяжении многих десятилетий Татьяна Максимовна была одним из самых активных и ярких членов нашего научного сообщества, постоянным участником наиболее представительных научных конференций, членом экспертных советов и редколлегий научных журналов, в том числе журнала “Высокомолекулярные соединения”. Вместе с Ю.Я. Готлибом и А.А. Даринским Татьяна Максимовна Бирштейн организовала и регулярно проводила традиционный Санкт-Петербургский международный симпозиум “Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах”, который пользуется неизменным успехом и на протяжении более чем двух десяти-

летий привлекает ведущих ученых в области физики и химии полимеров со всего мира.

Т.М. Бирштейн была руководителем многочисленных российских и международных научных проектов, активно сотрудничала со многими научно-исследовательскими центрами и университетами в нашей стране и с ведущими научными лабораториями и коллективами Германии, Швейцарии, Нидерландов, Франции и Чехии.

Заслуги Татьяны Максимовны отмечены престижными российскими и международными наградами, включая премию L’Oréal-UNESCO “За вклад в понимание формы, размеров и подвижности больших молекул” в 2007 г. и премию РАН имени В.А. Каргина за цикл работ “Теория наномасштабной самоорганизации в приповерхностных полимерных слоях” в 2008 г.

Редколлегия и редакция журнала “Высокомолекулярные соединения” выражают искренние соболезнования семье и коллегам Татьяны Максимовны Бирштейн в связи с невозможной утратой. Память о ней, выдающемся учёном и прекрасном человеке, сохранится на долгие времена в сердцах всех, кто её знал.