СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 6, серия А, 2021

ОБЗОРЫ						
Атомно-силовая микроскопия биополимеров на графитовых поверхностях Е. В. Дубровин, Д. В. Клинов	359					
Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полиолефинов <i>А. А. Попов</i>						
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА						
Термоэластопласт для 3D-печати методом послойного наплавления материала М. В. Тимошенко, С. В. Балабанов, М. М. Сычев, Д. И. Никифоров	400					
Оптическая анизотропия ориентированных пористых пленок поливинилиденфторида						
Е. А. Ефремова, И. Р. Крылов, А. А. Зинчик, У. В. Прохорова, В. И. Шоев, О. В. Матвиевская, Д. И. Герасимов, И. С. Курындин, Г. К. Ельяшевич	405					
ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ						
Микроструктура и механико-прочностные свойства губок на основе хитозана, полученных из растворов полимера в угольной кислоте И. С. Чащин, М. С. Рубина, Н. А. Архарова, М. А. Пигалева	413					
СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ						
Влияние наноразмерных ограничений на кристаллизацию полиэтиленоксида в порах полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга <i>А. Ю. Ярышева, Н. А. Ситнов, А. В. Бакиров, Л. М. Ярышева,</i> <i>М. С. Аржаков, О. В. Аржакова, С. Н. Чвалун</i>	422					
Новые биоразлагаемые абсорбенты на основе полилактида, поли(3-гидроксибутирата) и хитозана для сорбции ионов железа и хрома						
С. З. Роговина, Л. А. Жорина, А. Л. Иорданский, Э. В. Прут, А. Р. Яхина, А. В. Грачев, А. В. Шапагин, О. П. Кузнецова, А. А. Берлин	430					
ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ						
Молелирование дрейфа макромолекулярного иона в газе под лействием						

Моделирование дрейфа макромолекулярного иона в газе под действием электрического поля С. А. Дубровский, Н. К. Балабаев

УДК 541.64:539.25

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ БИОПОЛИМЕРОВ НА ГРАФИТОВЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2021 г. Е. В. Дубровин^{а,b,*}, Д. В. Клинов^{b,c}

^а Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова. Физический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Россия ^b Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины Федерального медико-биологического агентства 119435 Москва, ул. Малая Пироговская, 1а, Россия ^c Научно-технологический университет "Сириус" 354340 Краснодарский край, Сочи, Олимпийский пр., 1, Россия *e-mail:dubrovin@polly.phys.msu.ru Поступила в редакцию 15.03.2021 г. После доработки 27.05.2021 г.

Принята к публикации 29.07.2021 г.

Рассмотрены основные закономерности взаимодействия молекул ДНК и белков с графитом. Проанализированы результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии адсорбции ДНК и белков на поверхности высокоориентированного пиролитическиого графита. Эти результаты сопоставлены с результатами моделирования методом молекулярной динамики и данными оптических методов исследования. Обсуждаются дегибридизация ДНК и денатурация многих белков на поверхности графита, связанные преимущественно с π - π -стэкинговым взаимодействием (для ДНК и белков), а также с ван-дер-ваальсовым и гидрофобным взаимодействием (для белков). Отмечена сильная подверженность поверхности высокоориентированного пиролитического графита случайным загрязнениям из окружающей атмосферы, которые значительно изменяют свойства поверхности и, как следствие, влияют на кинетику адсорбции молекул биополимера и их конформацию на поверхности. Большое внимание уделено анализу взаимодействия биополимеров с поверхностью высокоориентированного пиролитическиого графита, модифицированного монослоями органических молекул.

DOI: 10.31857/S230811202106002X

введение

Использование ACM для исследования (адсорбции) биополимеров

Вскоре после своего возникновения в 1986 г. атомно-силовая микроскопия [1] стала широко применяться для исследования биополимеров, в частности, ДНК и белков, а также различных биополимерных комплексов и структур (первые обзоры работ на эту тему появились уже через несколько лет [2, 3]). Благодаря своему высокому пространственному разрешению, достигающему на мягких биологических объектах 0.5 нм в латеральном направлении и 0.1 нм по вертикали [4], АСМ позволяет визуализировать отдельные молекулы биополимера и молекулярные комплексы, а также выявлять их конформационные особенности на наномасштабе.

Несмотря на то, что разрешение современных электронных (или гелиевых ионных) микроскопов зачастую превосходит разрешение ACM, значительная часть результатов, получаемых с помощью АСМ, остается уникальной и дополняет данные других методов исследования [5, 6]. Это связано с возможностью АСМ работать в условиях, не применимых для электронной (или гелиевой ионной) микроскопии, и определять характеристики образца, которые не могут быть получены другими методами микроскопии высокого разрешения. Так, АСМ позволяет работать в воздушных и водных средах (как правило, являющихся более естественными для биологических молекул, чем вакуум), использовать непрозрачные для электронов подложки (например, высокоориентированный пиролитический графит – ВОПГ), не требует металлизации или приготовления микросрезов образца, наконец, дает возможность исследовать динамические процессы в режиме реального времени. Несмотря на активное развитие низковакуумной просвечивающей электронной микроскопии, позволяющей работать в парах воды или в водных растворах, она не может заменить АСМ. Исследования таким методом требуют сложной подготовки пробы и подбора параметров работы, а разрешение данного метода применительно к биологическим объектам значительно уступает таковому у высоковакуумной микроскопии [7, 8]. Кроме того, современные атомно-силовые микроскопы предоставляют широкие возможности для картирования механических, оптических, электрических и химических свойств исследуемого образца на наномасштабе.

Адсорбция биополимера на твердой поверхности является необходимым условием его исследования с помощью АСМ. Кроме того, адсорбция биополимеров сама по себе имеет большое фундаментальное и прикладное значение. Например, адсорбция белков плазмы крови на поверхность антигена происходит уже с первых секунд после его попадания в организм, а биосовместимость материала во многом определяется особенностями адсорбции на нем белков контактирующей биологической жидкости [9-11]. Также адсорбция биополимеров на поверхности применяется при разработке различных биотехнологических устройств, например биосенсоров и адсорбционных хроматографов [12]. Наконец, помимо АСМ существуют и другие методы исследования поверхности, которые подразумевают адсорбцию изучаемого объекта на поверхности (например, кварцевые микровесы, эллипсометрия, поверхностный плазмонный резонанс), но не обладают (суб)нанометровым пространственным разрешением. В связи с этим АСМ, способная выявлять конформационные, морфологические, кинетические, механические и другие особенности адсорбированных молекул, является важным инструментом изучения адсорбции биополимеров, востребованным как в фундаментальных, так и прикладных исследованиях.

Анализ биополимеров с помощью АСМ применяется для решения задач в различных областях исследования, включая биофизику, физику полимеров, молекулярную биологию, биотехнологию и медицину. В частности, АСМ внесла большой вклад в изучение конформации ДНК и белков, структуры белок-белковых и нуклеиново-белковых комплексов [13-16], ряда молекулярно-биологических процессов (трансляции [17], транскрипции [18], репликации [19] и т.д.), амилоидной агрегации белка [20], а также поверхностной диффузии биополимеров [21]. Соответственно на основе теоретических представлений о структуре и свойствах полимеров была развита специальная методология для анализа конформации биополимеров по данным АСМ.

Наиболее распространенным режимом работы ACM, применяемым для исследования биополимеров, является режим прерывистого контакта [22]. В данном режиме кантилевер осуществляет вынужденные колебания с частотой, близкой к резонансной, а взаимодействие с поверхностью приводит к уменьшению амплитуды его колебания, значение которой и служит обратной связью для получения изображения. В режиме прерывистого контакта кантилевер воздействует на образец силами порядка 10 нН, а также позволяет минимизировать влияние капиллярных сил, ухудшающих разрешение микроскопа [23]. В последнее десятилетие режим прерывистого контакта постепенно вытесняется режимом пиковой силы (в англоязычной литературе PeakForce Tapping) или похожими режимами, называемыми гибридной модой (hybrid mode), прыгающим (jumping mode) или пульсирующим силовым режимом, которые основаны на получении силовой кривой (зависимости силы взаимодействия кантилевера с поверхностью от вертикального перемещения между образцом и кантилевером) в каждой точке растра изображения. Режим пиковой силы способен минимизировать силу взаимодействия кантилевера с образцом до значений порядка нескольких десятков пиконьютонов [23].

Методология анализа конформации полимеров по ACM-изображениям

Если разрешение ACM-изображения позволяет проследить контур адсорбированных полимерных молекул (что часто реализуется для молекул ДНК), становится возможным проведение анализа конформации полимера на основе статистического анализа контуров полимерных молекул. Для этого часто рассчитывают так называемый скейлинговый показатель степени v, определяемый из соотношения

$$\langle R^2 \rangle = \operatorname{const} \times L^{2\nu},$$
 (1)

где $\langle R^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами полимерной молекулы, L – ее контурная длина; значения R и L измеряются непосредственно из АСМ-изображений молекул полимеров [24]. Значение v наряду с анализом наличия самопересечений контура полимера позволяет приписать ему определенную конформацию. Например, v = 1 соответствует конформации жестких стержней (молекула линейно вытянута, самопересечения исключены), v = 0.75 при отсутствии самопересечений отвечает конформации самоизбегающих случайных блужданий, v ≈ 0.59 при наличии самопересечений – двухмерной проекции трехмерного клубка (кинетическому захвату поверхностью), v = 0.5 при отсутствии самопересечений – конформации компактной глобулы [6, 25, 26].

В том случае, когда молекулу полимера можно рассматривать как однородный упругий цилиндр

(этот случай обычно реализуется для ДНК [27]), для описания конформации используется червеобразная (или персистентная) модель.



В рамках этой модели распределение угла θ между касательными, проведенными в двух точках контура полимера, разделенных контурной длиной *l*, является гауссовым [28]:

$$N(\theta(l))_{2D} = \sqrt{\frac{P}{2\pi l}} e^{\frac{-P\theta^2}{2l}}$$
(2)

Здесь *P* – персистентная длина, являющаяся мерой гибкости молекулы полимера, а индекс 2D означает, что формула описывает двухмерный случай персистентной модели.

На практике персистентную длину определяют из одного из трех соотношений, являющихся следствием формулы (2):

$$\langle \theta^2 \rangle = l/P; \tag{3}$$

$$\langle \cos(\theta) \rangle = e^{-\frac{l}{2P}}$$
 (4)

$$\langle R^2 \rangle_{2D} = 4Pl \left(1 - \frac{2P\left(1 - e^{-\frac{l}{2P}}\right)}{l} \right)$$
(5)

Стоит отметить, что соотношения (3)–(5) не учитывают отталкивание различных звеньев полимера между собой (эффект исключенного объема). Такое приближение справедливо, когда контурная длина полимера не превышает 20*P* [27].

Для обоснованного применения параметра персистентной длины необходимо соответствие исследуемой системы червеобразной модели [28]. Зачастую оценку *P* по одной из формул (3)–(5) проводят без анализа применимости червеобразной модели к системе. В этом случае имеет смысл говорить об "эффективной" или "измеренной" персистентной длине.

В случае адсорбции полимера по сценарию кинетического захвата поверхностью для нахождения P может использоваться следующее соотношение между среднеквадратичным расстоянием $\langle R^2 \rangle$ и контурной длиной полимера l [27]:

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63

$$\left\langle R^{2}\right\rangle_{\text{проекц}} = \frac{4}{3} P l \left(1 - \frac{P\left(1 - e^{-\frac{l}{P}}\right)}{l}\right)$$
 (6)

Подложки для АСМ-исследования биополимеров

Высокая степень гладкости поверхности подложки является важным фактором при ACM-исследовании биополимеров из-за их размеров, как минимум один из которых обычно лежит в нанометровом диапазоне (например, диаметр В-формы ДНК составляет 2 нм, диаметр молекулы крупного глобулярного белка ферритина — 12 нм). Благодаря наличию протяженных (сотни квадратных микрон) участков поверхности с атомарной гладкостью и относительно низкой цене слюда является самой популярной подложкой для ACM-исследования биополимеров.

Слюда представляет собой класс слоистых алюмосиликатных кристаллов, характеризующихся отрицательным зарядом алюмосиликатных слоев, скомпенсированных одновалентными катионами (например, K⁺ в мусковитной слюде), расположенными между слоями [29]. При погружении поверхности слюды в воду происходит диссоциация катионов, приводящая к возникновению отрицательного поверхностного заряда (-0.0025 Кл/м² при нейтральном pH [30]), что в свою очередь препятствует адсорбции одноименно заряженных биополимеров (например, ДНК). В связи с этим для адсорбции таких молекул поверхность слюды модифицируют, например, двухвалентными катионами [31] или аминосиланами [13].

При скалывании слюды на воздухе в результате реакции между атмосферным CO_2 , водой и слюдой на ее поверхности образуется карбонат калия (K_2CO_3) с поверхностной концентрацией ≈ 1 молекула/нм², который кристаллизуется при низкой влажности [32]. Образование соли на поверхности слюды может приводить к нежелательным для ACM биополимеров эффектам, таким как высокая и неконтролируемая ионная сила в водном растворе вблизи поверхности подложки [33, 34], а также занижение измеряемой высоты адсорбированной молекулы, погруженной в солевую пленку.

Альтернативой слюде как подложке для ACM является ВОПГ. Поверхность ВОПГ представляет собой гексагонально упакованную решетку из углеродных атомов в *sp*²-гибридизации и тоже содержит протяженные участки атомарно гладкой поверхности. Однако в отличие от поверхности слюды поверхность ВОПГ электрически нейтральна, химически инертна (за исключением

№ 6

границ ступеней) и имеет высокую электрическую проводимость. Особые свойства ВОПГ, а также его производных, таких как фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ) и графена, делают их привлекательными для применения в качестве материала при разработке биосенсоров, катализаторов, устройств молекулярной электроники [35-39]. Кроме того, пиролитический графит используется в качестве материала для имплантов [9, 40, 41], а модифицированные биомолекулами графитовые структуры имеют большую перспективу как биосовместимые и водорастворимые материалы для биомедицинских применений, включая доставку лекарств [42, 43]. Таким образом, понимание особенностей взаимодействия молекул биополимера с графитовыми поверхностями, с одной стороны, представляет большую методическую ценность для развития АСМ биополимеров на графите, а с другой стороны – самостоятельный научный и прикладной интерес.

Круг анализируемых результатов

Несмотря на большое число работ по ACM-исследованию биополимеров на поверхности графита, можно отметить некоторую противоречивость результатов, касающихся конформации ДНК и белков на графитовых поверхностях. Аналитические литературные обзоры по этой теме отсутствуют. Цель настоящей работы – анализ, систематизация и обобщение научных достижений, напрямую связанных с ACM-исследованиями биополимеров (прежде всего ДНК и белков) на графитовых поверхностях.

Среди них стоит отметить обнаружение и визуализацию денатурирующего действия поверхности ВОПГ по отношению ко многим белкам, а также сильную подверженность поверхности ВОПГ случайным загрязнениям из окружающей атмосферы, которые значительно изменяют поверхностные свойства ВОПГ и, как следствие, влияют на кинетику адсорбции молекул биополимера и их конформацию на поверхности. Особое внимание будет уделено использованию поверхностей ВОПГ, модифицированных различными органическими соединениями, которые позволяют изменять свойства поверхности графита, придавая ей определенный заряд, степень гидрофильности/гидрофобности и создавая определенный нанорельеф поверхности.

Модифицированные поверхности ВОПГ представляют большой интерес как подложки при ACM-исследовании биополимеров, поскольку в ряде случаев значительно повышают информативность структурного анализа отдельных молекул биополимера по сравнению с другими поверхностями. Кроме того, модифицированный ВОПГ важен для развития биосовместимых материалов. На основе проведенного анализа литературных данных сформулированы перспективы применения ВОПГ как подложки для проведения фундаментальных АСМ-исследований, а также для биомедицинских и биотехнологических приложений.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИОПОЛИМЕРОВ СО СВЕЖЕСКОЛОТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ВОПГ

ДНК

ДНК представляет собой длинную цепочку чередующихся нуклеотидов (аденин, цитозин, гуанин, тимин), расположенных на каркасе из дезоксирибозы и соединенных фосфодиэфирными связями. Молекулы одноцепочечной ДНК хорошо адсорбируются на поверхности графитовых материалов, таких как УНТ [44], графен [38, 45], ВОПГ [46, 47]. Модельные эксперименты, теоретические расчеты и молекулярное моделирование показали, что основным механизмом нековалентной иммобилизации ДНК на графитовые поверхности является π - π -стэкинг между отдельными основаниями ДНК и ароматическими структурами поверхности графита, которые хорошо соответствуют друг другу (рис. 1а) [48-50]. Сила взаимодействия оснований с поверхностью графита изменяется в следующем порядке: гуанин > аденин > тимин > цитозин [46, 51, 52]. Было установлено, что энергия стэкингового взаимодействия нуклеотидных оснований с поверхностью графита (-20...-25 ккал/моль) сравнима с энергией водородных связей, формируемых уотсон-криковской парой нуклеотидных оснований [50].

Адсорбция на графитовые поверхности у двухцепочечной ДНК, как правило, слабее, чем у одноцепочечной [53–56]. Молекулы двухцепочечной ДНК адсорбируются на поверхность свежесколотого ВОПГ в виде разветвленных и переплетенных структур, не позволяющих различить отдельные молекулы биополимера (рис. 16). Адсорбция на поверхности ВОПГ треугольных наноструктур ДНК-оригами сопровождается значительным увеличением их толщины по сравнению с толщиной структур, адсорбированных на поверхность SiO₂ (рис. 1в) [54].

Специфику адсорбции двухцепочечной ДНК на графитовые поверхности можно объяснить особенностями взаимодействия нуклеотидных оснований с графитом. При адсорбции двухцепочечной ДНК на поверхность графита может происходить деформация или частичная дегибридизация (расхождение двойной спирали) ДНК, приводящая к выходу нуклеотидных оснований к поверхности графита и образованию π - π -стэкинга [54, 55]. Это приводит к нарушению целостности и потере жесткости двойной спирали



Рис. 1. а: Оптимизированные с помощью теории функционала плотности с учетом дисперсионной поправки структуры оснований ДНК (аденин, тимин, цитозин, гуанин и урацил) на C₉₆H₂₄. Перепечатано с разрешения Королевского Химического Общества из [50]; разрешение получено через Центр по проверке авторских прав. 6: АСМ-изображение (2 × 2 мкм²) молекул линеаризованной плазмидной ДНК (2000 пар оснований), адсорбированных на свежесколотой поверхности ВОПГ. Перепечатано с разрешения из [126]. Копирайт (2014) Американское Химическое Общество. в: АСМ-изображения (3 × 3 мкм²) треугольных наноструктур ДНК-оригами на поверхности ВОПГ (слева) и SiO₂ (справа) (изображения получены в режиме прерывистого контакта на воздухе). Перепечатано с разрешения из [54]. Копирайт (2017) Американское Химическое Общество. г: Слева полноатомная молекулярная модель фрагмента молекулации между средним количеством пар оснований, внутренних π–π-связей, внутренних водородных связей, водородных связей ДНК-стеариламин (для сравнения из [57]. Копирайт (2020) Американское Химическое Общество. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ДНК, адсорбированной на графит, и увеличению толщины наноструктур ДНК-оригами. Потеря стабильности двухцепочечной ДНК, адсорбированной на поверхности графита, убедительно продемонстрирована результатами полноатомного молекулярного моделирования, выявившего расхождение двойной спирали ДНК и уменьшение количества как водородных связей, так и π - π -связей внутри молекулы ДНК (рис. 1г) [57]. Таким образом, чистая поверхность ВОПГ непригодна для использования в АСМ-исследованиях ДНК и комплексов ДНК–белок. Для этих целей поверхность ВОПГ модифицируют органическими молекулами (см. раздел "Адсорбция биополимеров на модифицированной поверхности ВОПГ").

Белки

Белки характеризуются иерархической структурой, включающей в себя первичную (последовательность аминокислотных остатков), вторичную (α-спирали и β-структуры), третичную и четвертичную структуры. При адсорбции белка на

№ 6

подложке меняется окружение молекулы белка со стороны ее контакта с поверхностью: молекулы воды "вытесняются" поверхностью. Это может приводить к изменению баланса сил (ван-дер-ваальсовых, гидрофобных, электростатических, водородных связей) между частями белковой молекулы и конформационным перестройкам, например к частичной или полной денатурации молекулы белка [58-60]. В связи с этим конформация адсорбированных белков, вообще говоря, отличается от нативной конформации белка в растворе. Конформационные изменения белка при адсорбции имеют важное значение в биомедицине и биотехнологии, в частности, они могут активировать определенные биологические процессы (например, запускать систему комплемента [61]), уменьшать каталитическую активность адсорбированных на твердой поверхности ферментов [62], увеличивать токсичность модифицированных белками наночастиц [63].

Было предложено условное разделение белков на "мягкие" и "твердые" в зависимости от их подверженности конформационным изменениям [60, 64]. Примерами "мягких" белков являются миоглобин, фибриноген, казеин, иммуноглобулины; они характеризуются менее стабильной третичной структурой, более сильной деформацией и разворачиванием на поверхности. Примеры "твердых" белков — лизоцим, цитохром С, супероксиддисмутаза; такие белки, как правило, не испытывают значительных конформационных изменений при адсорбции на поверхности.

Свойства поверхности во многом определяют степень и характер конформационных изменений адсорбирующегося на ней белка. Для регистрации изменений вторичной структуры белка традиционно применяют такие методы как круговой дихроизм [65, 66], спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения [67, 68] и нейтронная рефлектометрия [69]. Данные методы основаны на анализе участка поверхности, содержащего ансамбли большого числа молекул. Таким образом было, например, показано, что гидрофобные поверхности, как правило, способствуют более сильному разворачиванию глобулярных белков, чем гидрофильные поверхности [70]. Традиционные методы не дают информацию о конформационных изменениях отдельных белковых молекул. Данные АСМ дополняют результаты оптических методов, предоставляя информацию о конформационных, кинетических и механических свойствах адсорбированных белков на уровне отдельных молекул с (суб)нанометровым пространственным разрешением.

При исследовании адсорбции белков на графитовые поверхности наибольшее внимание уделено белкам плазмы крови, таким как фибриноген, антитела класса IgG и сывороточные альбумины. Понимание их взаимодействия с графитом особенно важно в биомедицине и биотехнологии, поэтому рассмотрим их более подробно.

Фибриноген представляет собой гликопротеин с $M = 34 \times 10^4$, состоящий из трех пар полипептидных цепей (А α , В β и γ)₂, организованных в трехузловую структуру с одной центральной и двумя внешними глобулярными областями, соединенными спиральными участками. Молекула фибриногена также имеет неструктурированную концевую С часть А α -цепей с длиной 390 аминокислотных остатков, называемую α С-областью. Все 6 цепей скреплены вместе 29 дисульфидными связями [71].

АСМ-исследования фибриногена на поверхности ВОПГ, проведенные в фосфатно-солевом буфере, привели к противоречивым результам, касающимся конформации и динамики адсорбции молекул белка. В работе [72] сразу после нанесения фибриногена (концентрация 50 мкг/мл) наблюдалось формирование сетевидного монослоя высотой 3-4 нм, который нарастал по площади до сплошного монослоя за ~225 с. Через 30 мин после нанесения раствора фибриногена на поверхности ВОПГ появлялись глобулярные агрегаты высотой 8-60 нм, которые, вероятно. образовывались на сформировавшемся слое фибриногена [72, 73]. В работе [74] на поверхности ВОПГ возникал сетчатый адсорбат высотой около 1 нм уже через 1 мин после нанесения фибриногена (7 мкг/мл). В перечисленных работах адсорбция отдельных молекул на поверхности графита не наблюдалась, что авторы связывали с более сильным латеральным взаимодействием молекул белка друг с другом, чем с поверхностью ВОПГ [72] или с денатурацией белка при адсорбции [74]. В то же время в работе [75] происходила адсорбция на поверхности ВОПГ отдельных молекул фибриногена (0.5-1 мкг/мл), что подтверждалось типичной трехузловой структурой молекул, причем высота их глобулярных частей уменьшалась от ~2 до ~1 нм в течение 130 мин.

В ряде работ АСМ-исследование адсорбции фибриногена на поверхности ВОПГ или графена проводили на воздухе после высушивания образца. К.L. Marchin и С.L. Berrie отметили тенденцию фибриногена к формированию кластеров (агрегатов) высотой ~1 нм на поверхности ВОПГ, хотя фибриноген адсорбировался на поверхность и в виде отдельных вытянутых молекул высотой ~1 нм и длиной ~63 нм (0.05–10 мкг/мл: время адсорбции 10 мин) [76]. Такие размеры авторы связали с расплыванием молекулы фибриногена на поверхности ВОПГ, вызванным расправленной конфигурацией ее αС-областей. Образование похожих кластеров фибриногена на поверхности ВОПГ наблюдали R.T.T. Gettens с соавторами [77] при низкой концентрации фибриногена (0.01-





Рис. 2. а: Структуры, образующиеся через 60 мин после нанесения фибриногена (концентрация 2.5 мкг/мл) на поверхность ВОПГ (перепад высоты 10 нм). Перепечатано с разрешения из [77] Копирайт (2005) Уайли Периодикалс. б–г: Молекулы фибриногена (б), IgG (в), сывороточного альбумина человека (10–50 мкг/мл), адсорбированные на поверхности ВОПГ в течение 10 с (г). Перепечатано из [79], Копирайт (2016), с разрешения Эльзевир. д: Структуры, образующиеся через 1 мин после нанесения сывороточного альбумина человека (концентрация 10 мкг/мл) на поверхность ВОПГ. Перепечатано с разрешения из [86] Копирайт (2015) Уайли Периодикалс. е: АСМ-изображение поверхности ВОПГ, инкубированной в растворе додекамерного пептида GAMHLPWHMGTL. Перепечатано с разрешения из [91]. Копирайт (2012) Американское Химическое Общество. Представленные изображения получены на воздухе.

1 мкг/мл) и/или небольшом времени после нанесения образца (5–15 мин). При этом при увеличении концентрации или времени алсорбшии формировались сетчатые слои белка (рис. 2а). В обеих работах отмечалось преимущественная адсорбция фибриногена вдоль границ ступеней. Вытянутые молекулы, а также кластеры фибриногена наблюдали также R. Ohta с соавторами. которые интерпретировали заниженную высоту (~1.5 нм) и завышенные латеральные размеры (по сравнению с известными кристаллографическими данными) денатурацией фибриногена при адсорбции на поверхности ВОПГ [78]. N.A. Barinov с соавторами показали, что при нанесении фибриногена (10-50 мкг/мл) на свежесколотую поверхность ВОПГ в течение 10 с присутствуют отдельные частично денатурированные молекулы фибриногена, которые содержат внешние глобулы высотой 2.5 \pm 0.3 нм, погруженные в слой адсорбата высотой 0.5–1.0 нм (рис. 2б) [79].

Таким образом, в большинстве работ по ACMисследованию адсорбции фибриногена на поверхности ВОПГ наблюдается образование кластеров и/или сетчатых слоев белка, а также преимущественная адсорбция отдельных молекул и кластеров вдоль границ ступеней графита. Разными авторами отмечена разная высота сформированных структур (1–4 нм). Также есть некоторое противоречие в оценке обратимости адсорбции фибриногена на поверхности ВОПГ: в работе [77] отмечается обратимость адсорбции фибриногена на поверхности ВОПГ, тогда как в работе [72] – сильная адгезия фибриногена на поверхности ВОПГ и даже стойкость сетчатых структур фибриногена к промыванию детергентом (3%-ным додецилсульфатом натрия).

Антитела IgG представляют собой класс высококонсервативных гликопротеинов, состоящих из двух идентичных пар полипептидных цепей: легких ($M = 25 \times 10^3$) и тяжелых ($M = 50 \times 10^3$), связанных дисульфидными связями. Полипептидные цепи образуют молекулу Y-образной формы с двумя Fab-фрагментами (содержащими антиген-связывающий участок) и одним Fc-фрагментом на концах [80].

D. Cullen и C. Lowe в своем ACM-исследовании, проведенном в фосфатном буфере, сообщили о том, что молекулы IgG (50 мкг/мл) адсорбируются на поверхности ВОПГ лоскутами, содержащими 300–500 молекул, которые со временем увеличивались по площади, превращаясь в монослой с углублениями 2–3 нм, что позволило сделать предположение о нативной структуре адсорбированного белка [81]. J.G. Vilhena с соавторами тоже не выявили признаков денатурации адсорбированных на поверхности графена молекул IgG. Тем не менее, они обнаружили адсорбцию отдельных молекул IgG на поверхности графена и выявили несколько отличающихся по высоте и морфологии ориентаций адсорбированных молекул IgG, включая плоскую и три вида вертикальной ориентации. При этом значительная часть ориентаций характеризовалась обращенными в сторону от поверхности Fab-фрагментами, что должно означать сохранение биофункциональности адсорбированного белка [82]. Однако недавно проведенное АСМ-исследование на воздухе показало, что в течение 10 с после нанесения молекулы IgG расплываются на свежесколотой поверхности ВОПГ с уменьшением высоты до 1.1 ± 0.3 нм, что свидетельствует о сильной денатурации адсорбированных антител (рис. 2в) [79].

Сывороточный альбумин — основной белок плазмы крови млекопитающих, имеющий молекулярную массу 67×10^3 . Он состоит из одной полипептидной цепи, скрепленной 17 дисульфидными связями. Сывороточные альбумины разных млекопитающих высоко гомологичны по структуре и состоят в основном из α -спиралей, уложенных в три похожих между собой домена, формирующих сердцевидную структуру молекулы [83].

В АСМ-исследовании адсорбции бычьего сывороточного альбумина на поверхности ВОПГ в фосфатно-солевом буфере через 30 мин после нанесения белка наблюдалось образование на базальной плоскости графита глобулярных агрегатов высотой 6-13 нм (при концентрации белка 50 мкг/мл) либо сегрегированных доменов высотой 1.7 ± 0.3 нм (при концентрации белка 10 мкг/мл) [73]. Такая маленькая высота доменов указывает на денатурацию бычьего сывороточного альбумина на поверхности ВОПГ. Сильная денатурация отдельных молекул сывороточного альбумина человека наблюдалась уже через несколько секунд после нанесения белка (10 мкг/мл) на свежесколотую поверхность ВОПГ в работе [79] (рис. 2г). Отдельные молекулы бычьего сывороточного альбумина, нанесенные на поверхность ВОПГ с помощью электроспрея, адсорбировались как на базальную поверхность ВОПГ, так и на границы ступеней, причем на границах ступеней адсорбция обычно происходила сильнее, что, вероятно, связано с наличием заряда на них [84]. Характер адсорбции и размеры молекулы позволили сделать предположение о денатурации белка, однако она могла произойти при нанесении.

В другом ACM-исследовании сывороточный альбумин человека адсорбировался на поверхности ВОПГ из раствора низкой концентрации (1 мкг/мл) в виде отдельных нативноподобных молекул (т.е. молекул, имеющих форму, близкую к форме нативных молекул) высотой ~3 нм, тогда как при нанесении из раствора с более высокой концентрацией (100 мкг/мл) образовывал сетчатую структуру [85]. В работе [86] авторы также отмечают наличие нативноподобных молекул сывороточного альбумина человека высотой 1.91 ± \pm 0.22 нм на графите при адсорбции из раствора низкой концентрации (1 мкг/мл; время инкубации 72 мин) и образование сетчатых пленок высотой 2.2 \pm 0.3 нм при увеличении концентрации белка до 10 мкг/мл (рис. 2д).

АСМ-исследования адсорбции на поверхности ВОПГ глюкооксидазы [81], цитохрома С [87], фибронектина [85] и лакказы [88] выявили образование этими белками сетчатых пленок высотой от 0.5 до 3 нм, что свидетельствует о более сильном взаимодействии молекул белка между собой, чем с поверхностью графита. Молекулы рецептора мембраны тромбоцитов aIIbb3, мембранного арабиногалактана (AGP), а также октапептида NAP [89] адсорбировались на поверхности ВОПГ в виде глобул или их агрегатов и сетчатые структуры не образовывали.

Таким образом, характер адсорбции белков на поверхности графита сильно зависит от природы белка, его исходной концентрации и времени адсорбции. Адсорбция отдельных молекул обычно наблюдается при относительно небольших значениях концентраций и времени инкубации. При увеличении указанных параметров молекулы агрегируют на поверхности друг с другом, образуя конгломераты, разветвленные сети и слои. При этом во многих случаях наблюдается разворачивание белков на поверхности графита.

Для изучения конформационных и функциональных изменений белков, адсорбированных на графитовых поверхностях, в ряде работ использовали дополнительные методы. Так, с помощью кругового дихроизма было показано, что при адсорбции на поверхности УНТ фибриногена, гамма-глобулина и бычьего сывороточного альбумина значительно уменьшается доля α-спиралей и увеличивается доля β-структур, причем у фибриногена и гамма-глобулина эти изменения необратимые, а у бычьего сывороточного альбумина – частично обратимые [90]. Методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения обнаружен голубой сдвиг амидных областей адсорбированного на поверхности ВОПГ 12-звенного графен-связывающего пептида, что интерпретировано как нарушение α-спиральной структуры пептида за счет взаимодействия с поверхностью [91]. Адсорбированный на поверхности ВОПГ или графена пептид морфологически представляет собой сетчатый слой высотой около

1 нм (рис. 2е). С помощью кварцевых микровесов показана потеря аффинности адсорбированного на поверхности графена конковалина А к полисахаридам клеточной стенки *B. subtilis*, что может объясняться денатурацией белка, вызванной взаимодействием с поверхностью [92]. Однако при биоконъюгации конковалина А к поверхности графена способность связывать полисахариды сохраняется. Напротив, была отмечена потеря специфичности IgG при биоконъюгации на поверхности графена [93].

В некоторых работах были изучены вопросы сохранения функциональности белков после их адсорбции на графитовых поверхностях. Так, молекулы лакказы сохраняют свою каталитическую активность после адсорбции на поверхности ВОПГ. При ковалентной пришивке к поверхности графена молекул пероксидазы хрена (состоящих в основном из α -спиралей) и глюкооксидазы (состоящих из смеси α -спиралей и β -листов) повышается ферментативная активность у глюкозоксидазы и уменьшается у пероксидазы хрена, что демонстрирует возможную роль β -листов к стабилизации структуры адсорбированного на графитовых поверхностях белков [94].

В работе [95] с помощью спектроскопии генерации суммарной частоты и молекулярной динамики показано, что замена (мутация) двух ароматических аминокислотных остатков аланином уменьшает взаимодействие молекул пептида с поверхностью графена и приводит к изменению плоскостной ориентации адсорбированного пептида на вертикальную. Полученные результаты позволили сделать предположение, что взаимодействие пептидов с графеном зависит от конкуренции между планарными, т.е. содержащими ароматические боковые группы, и гидрофильными (например, лизином) остатками пептида.

Молекулярная динамика дает возможность более детально прояснить характер взаимодействия белков с графитовыми поверхностями. Отмечается большая роль π - π -стэкинга во взаимодействии ароматических групп аминокислотных остатков тирозина, триптофана и фенилаланина, а также гетероцикла гистидина с графитовыми поверхностями [42, 90, 95, 96]. Это связано с хорошим структурным соответствием циклических групп и гексагональной структуры графита. Многие УНТ- и графен-связывающие пептиды, полученные с помощью фагового дисплея, оказались богатыми ароматическими и гетероциклическими аминокислотными остатками, например, В1-B4, P1, GrBPS [97]. Помимо π - π -стэкинга другие виды взаимодействия, такие как гидрофобное, ван-дер-ваальсово и электростатическое (для заряженных участков поверхности, например, ступеней ВОПГ), могут играть важную роль во взаимодействии белков с графитовыми поверхностями [94—96].

В многочисленных работах по молекулярному моделированию адсорбции белков и пептидов на графитовых поверхностях сообщается о том, что адсорбция сопровождается изменениями вторичной структуры молекул, в частности частичной или полной денатурацией ряда глобулярных белков (или их доменов), включая фибриноген [98], сывороточный альбумин человека [99-101] и другие (рис. 3) [96, 102-104]. Это вызвано переориентацией отдельных доменов вследствие гидрофобного, вандерваальсового и π - π -стэкингового взаимодействия с поверхностью графита. Сравнение разных с точки зрения размера, топологии и стабильности белков продемонстрировало, что богатые В-листами белки остаются более стабильными после адсорбции на графит, чем αспиральные белки [96].

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ ВОПГ

Несколько лет назад было обнаружено, что графитовые поверхности в лабораторных условиях склонны к случайному, неконтролируемому загрязнению углеводородными примесями из атмосферы [105]. Для поверхности ВОПГ загрязнение приводит к увеличению угла смачивания водой с $64.4^{\circ} \pm 2.9^{\circ}$ для свежесколотой (~10 с) поверхности до ~90° для поверхности, находящейся на воздухе в течение ~10 мин [106, 107]. Таким образом, широко распространенное восприятие ВОПГ и графена как гидрофобных материалов не совсем верно, а их чистые поверхности являются слабо гидрофильными. Адсорбированные атмосферные примеси обычно образуют пленки на поверхности графита [105], которые зачастую самоорганизуются в периодические ламелярные структуры с периодом ламелей 4-5 нм [108]. Кроме того, была продемонстрирована контаминация поверхности графита примесями, выделяемыми стандартной пластиковой пипеткой, при нанесении воды на поверхность свежесколотого ВОПГ [109]. В этом случае также образовывались периодические ламеллярные структуры с периодом ~5 нм.

Высокая подверженность графитовых поверхностей загрязнению при контакте с воздухом или жидкостью может быть причиной противоречивых наблюдений, касающихся конформации и особенностей адсорбции белков на графите. Действительно, в большинстве таких АСМ-исследований отсутствует ключевая информация о времени нахождения графитовых поверхностей на воздухе после скалывания/очистки перед нанесением образца и нет учета возможной контаминации графита из воздуха или водного раствора. Адсорбцию биополимера на контаминированную



Рис. 3. Результаты молекулярного моделирования адсорбции стрептавидина на поверхности графита: а – первоначальные ориентации молекулы белка; б – конформация молекулы стрептавидина через 40 нс для каждой первоначальной ориентации. Перепечатано с разрешения из [102]. Копирайт (2016) Американское Химическое Общество.

углеводородными примесями графитовую поверхность можно рассматривать как адсорбцию на модифицированную поверхность графита. Например, молекулярное моделирование выявило уменьшение силы адсорбции инсулина на контаминированную этаном поверхность графита и отсутствие денатурации белка на такой поверхности в отличие от чистого графита [103]. В связи с этим актуален пересмотр интерпретации части результатов АСМ-исследования биополимеров, адсорбированных на графитовых поверхностях. В частности, при использовании графита в качестве подложки целесообразно минимизировать время его контакта с окружающей средой до секунд. Стоит отметить, что в работе, где нанесение молекул белка (фибриногена, ферритина, сывороточного альбумина человека, IgG) на поверхность ВОПГ проводилось в течение 10 с после скалывания, наблюдалась денатурация и расплывание молекул на поверхности [79].

АДСОРБЦИЯ БИОПОЛИМЕРОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОПГ

Дегибридизация ДНК и разворачивание многих белков на чистой поверхности графита значительно ограничивает его применение как подложки для стабильного и хорошо воспроизводимого ACM-анализа биополимеров, поэтому с начала 2000-х годов стали разрабатываться методики модификации поверхности графита. Модификация поверхности графита изменяет характер адсорбции на ней молекул биополимеров и в ряде случаев делает такую поверхность удобной для ACM-изучения структурных, конформационных и кинетических характеристик отдельных молекул биополимеров.

Адсорбция ДНК на модифицированной в плазме поверхности ВОПГ

Выдерживание поверхности ВОПГ в тлеющем разряде в присутствии паров пентиламина в течение нескольких секунд позволило модифицировать поверхность аминогруппами и сохранить низкую среднеквадратичную шероховатость поверхности (0.2–0.5 нм) [110, 111]. Таким образом модифицированная поверхность допускает хорошо воспроизводимую адсорбцию молекул ДНК из водного или солевого раствора в расправленном состоянии. В данном случае адсорбция ДНК осуществляется за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными



Рис. 4. а: АСМ-изображение самоорганизующегося слоя стеариламина на поверхности ВОПГ (слева вверху приведено Фурье-преобразование изображения). Перепечатано из [124], Копирайт (2010), с разрешения Эльзевир. 6: АСМ-изображение самоорганизующегося слоя стеариновой кислоты на поверхности ВОПГ. Перепечатано с разрешения из [119]. Копирайт (2013) Американское Химическое Общество. в: АСМ-изображение ДНК, нанесенной из 1 мМ раствора трис (pH 7.8) на самоорганизующийся слой додециламина на поверхности ВОПГ. Перепечатано с разрешения из [125]. Копирайт (2009) Американское Химическое Общество. г–е: АСМ-изображения ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$) ДНК на самоорганизующемся слое стеариламина (г, д), стеариновой кислоты (е) на поверхности ВОПГ в 5 мМ растворе NaCl(r), 10 мМ растворе MgCl₂ (д), 10 мМ растворе NaCl (е). Воспроизведено из [127] по лицензии СС ВУ-NC 3.0 – опубликовано Королевским Химическим Обществом. ж: слева полноатомная молекулярная модель фрагмента молекулы ДНК ((Γ Ц)₂₅), адсорбированного на поверхности модифицированного стеариламином графена; справа относящаяся к данной модели диаграмма корреляции между средним количеством пар оснований, внутренних π – π -связей, внутренних водородных связей, водородных связей ДНК-стеариламин и межфазовой энергией ДНК-поверхность. Перепечатано с разрешения из [57]. Копирайт (2020) Американское Химическое Общество. АСМ-изображения (а, в–е) получены в режиме прерывистого контакта на воздухе (а, в), в растворе (г–е) по каналу "фаза" (а, г–е), "высота" (в). АСМ-изображение (б) получено в растворе в режиме частотной модуляции по каналу "высота".

фосфатными группами ДНК и положительно заряженными аминогруппами на поверхности. Измеряемая из АСМ-изображений высота молекулы ДНК на модифицированной поверхности ВОПГ $(1.6 \pm 0.3 \text{ нм})$ оказалась большей, чем на слюде $(0.7 \pm 0.1 \text{ нм})$, что может быть связано как с отсутствием солевой "шубы" вокруг молекулы ДНК на модифицированной поверхности ВОПГ, так и с меньшей, чем на поверхности слюды, деформацией двойной спирали ДНК. В другой работе адсорбция расправленных молекул ДНК на поверхности ВОПГ, модифицированной в плазме в присутствии паров воды, происходила в присутствии одновалентных и двухвалентных катионов, которые, по всей видимости, перезаряжают активированную гидроксильными группами поверхность ВОПГ [112].

Модификация не растворимыми в воде органическими соединениями

Способность органических молекул к самоупорядочению на базальной поверхности графита была впервые продемонстрирована на примере алканов, чьи углеводородные цепочки выстраивались вдоль направлений кристаллографических осей поверхности ВОПГ [113]. В дальнейших исследованиях было показано, что самоорганизация на поверхности графита (образование так называемых наношаблонов) является общим свойством многих классов органических молекул, включая длинноцепочечные алканы, спирты, порфирины, олигопептиды, жирные кислоты, а также их производные (рис. 4а, 4б) [114-120]. Было установлено, что самоорганизация органических молекул происходит за счет ван-дер-ваальсовых сил и образования водородных связей между функциональными группами молекул [114, 118, 121, 122], причем большую роль играет соответствие длины связи С-С углеводородной цепочки и поверхности графита [116, 123]. В ряде работ была исследована адсорбция молекул ДНК на поверхности ВОПГ, модифицированной наношаблонами из стеариламина, додециламина, стеариновой кислоты и стеарилового спирта [47, 124-127]. Для формирования самоорганизующихся пленок данные соединения наносили из растворов в хлороформе, изопропаноле или этаноле с



Рис. 5. Зависимость среднеквадратичного расстояния $\langle R^2 \rangle$ от внутренней длины контура / для λ -ДНК, адсорбированной на наношаблонах стеариламина, стеарилового спирта и стеариновой кислоты. Прямые линии — линейные аппроксимации зависимостей (в двойном логарифмическом масштабе) по методу наименьших квадратов. Перепечатано с разрешения из [126]. Копирайт (2014) Американское Химическое Общество.

помощью спинкоутинга (центрифугирования), а также из паров.

ДНК. ДНК адсорбируется на наношаблонах стеариламина, додециламина, стеариновой кислоты и стеарилового спирта в расправленном состоянии, при этом наблюдается эпитаксиальный эффект: сегменты адсорбированных молекул ДНК вытянуты прямолинейно вдоль ламелей наношаблона, направленных вдоль осей симметрии третьего порядка на поверхности графита (рис. 4в-4е) [124, 126, 127]. Высота молекулы ДНК на наношаблонах, как правило, превышает 1 нм, как и в случае с модифицированной в плазме поверхностью графита. Контурная длина молекул ДНК на наношаблонах додециламина и стеариламина значительно (на 35 и 20% соответственно) превышает теоретическую длину в предположении Вформы, что свидетельствует о механическом растяжении "линейно-сегментированных" молекул ДНК на таких наношаблонах [124, 125].

На примере самоорганизованного слоя стеариламина на поверхности графена с помощью полноатомного молекулярного моделирования было показано, что молекулы модификатора увеличивают конформационную стабильность ДНК за счет стабилизации водородных связей между парными основаниями и стэкингового взаимодействия между парами нуклеотидов (рис. 1г и 4ж) [57]. Кроме того, присутствие молекул модификатора препятствует π - π -стэкингу ДНК с поверхностью графена, тем самым уменьшая дегибридизацию ДНК, адсорбированной на модифицированной поверхности графена по сравнению с немодифицированной.

Статистический анализ флуктуаций направлений контуров молекул ДНК, адсорбированных на три наношаблона на поверхности ВОПГ – наношаблоны из стеариламина, стеариновой кислоты и стеарилового спирта, различающихся лишь функциональной группой (-NH2, -COH и -COOH), продемонстрировал различную конформацию ДНК на этих поверхностях. На поверхностях наношаблона стеариламина и стеариновой кислоты адсорбцию ДНК можно охарактеризовать по-разному на двух масштабах (рис. 5). На малой длине (менее 200 нм для стеариламина и менее 400 нм для стеарилового спирта) конформация ДНК близка к конформации жестких стержней (v = = 0.87 ± 0.01), что соответствует наблюдаемой эпитаксии ДНК. На большой длине конформация ДНК соответствует конформации двухмерной плотной глобулы при отсутствии самопересечений ($v = 0.52 \pm 0.02$) для стеариламина и смешанной, не полностью релаксированной конформации ($v = 0.66 \pm 0.02$) для стеарилового спирта [126]. Наблюдаемое различие конформации ДНК на наношаблонах стеариламина и стеарилового спирта объясняется их разным взаимодействием с ДНК: с положительно заряженным наношаблоном стеариламина ДНК взаимодействует в основном посредством электростатического притяжения, а с практически нейтральным наношаблоном стеарилового спирта - посредством вандер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий.

Оценка персистентной длины λ -ДНК, адсорбированной на наношаблоне стеариламина, составила 31 ± 2 нм, что значительно меньше значения, получаемого для ДНК, нанесенной из раствора с низкой ионной силой (<20 мМ) на слюду (~53 нм) [27]. Это обстоятельство свидетельствует о потере жесткости молекулы ДНК, адсорбированной на наношаблоне стеариламина, что



Рис. 6. а: Последовательность ACM-изображений фрагмента молекулы ДНК бактериофага T7, адсорбированной на поверхности самоорганизующегося слоя стеариламина на поверхности ВОПГ в 5 мМ растворе NaCl. Снизу приведено время (в минутах) получения каждого ACM-изображения относительно первого. Стрелки показывают "перескок" контура ДНК между соседними ламелями стеариламина. Размер ACM-изображений 130×220 нм² (изображения получены в режиме прерывистого контакта по каналу "фаза" в растворе). Воспроизведено из [127] по лицензии CC BY-NC 3.0 – опубликовано Королевским Химическим Обществом. 6: Последовательность ACM-изображений осс ВУ-NC 3.0 – опубликовано Королевским Химическим Обществом. 6: Последовательность ACM-изображений сизображения 1-2) и после (изображения 3-4) добавления нуклеозидтрифосфатов. Стрелка указывает на молекулу PHK-полимеразы. Снизу приведено время (в минутах) получения каждого ACM-изображения относительно первого. Размер ACM-изображений 500×500 нм² (изображения получены в режиме пиковой силы в растворе). Перепечатано с разрешения из [132]. Копирайт (2017) Американское Химическое Общество.

можно объяснить частичной нейтрализацией отрицательного заряда ДНК положительно заряженными аминогруппами наношаблона. Было показано, что взаимодействие ДНК с положительно заряженными поверхностями может приводить к пятикратному уменьшению персистентной длины [128]. Другой фактор уменьшения персистентной длины – частичная денатурация ДНК на наношаблоне, которая подтверждается наличием на АСМ-изображениях пузырьков плавления (рис. 4в, стрелка). Причиной локальной денатурации ДНК может быть дополнительное напряжение в молекуле ДНК, вызываемое ее локальным распрямлением при адсорбции на поверхности наношаблона [129–131].

Взаимодействие ДНК с наношаблоном стеариновой кислоты оказалось слабее, чем с наношаблонами стеариламина и стеарилового спирта: конформацию ДНК на этой поверхности можно охарактеризовать моделью самоизбегающих случайных блужданий при отсутствии самопересечений ($v = 0.77 \pm 0.01$) [127], а при высушивании поверхности с адсорбированной ДНК наблюдается эффект "молекулярного расчесывания", приводящий к выстраиванию молекул ДНК ($v = 0.93 \pm 0.01$; рис. 5) за счет действия силы поверхностного натяжения вдоль направления отступающего мениска жидкости [126]. Такое поведение ДНК на поверхности наношаблона стеариновой кислоты можно объяснить небольшим отрицательным зарядом стеариновой кислоты, затрудняющим взаимодействие поверхности с одноименно заряженной ДНК (такое взаимодействие остается возможным за счет ван-дер-ваальсовой составляющей).

Было исследовано влияние ионной силы и катионного состава раствора на конформацию молекул ДНК, адсорбированных на поверхности наношаблона стеариламина. Так, увеличение ионной силы приводит к компактизации ДНК на поверхности (уменьшению $\langle R^2 \rangle$ для ДНК-сегментов фиксированной длины), а добавление 10 мМ раствора MgCl₂ – к образованию плотных "листовых" структур ДНК, в которых нить ДНК упакована в соседние ламели стеариламина (рис. 4д) [127]. Эти результаты объясняются уменьшением эффективной жесткости молекулы ЛНК из-за экранирования части ее отрицательного заряда, а также эффектом дебаевской экранировки, позволяющим сегментам ДНК приближаться друг к другу на ширину одной ламели стеариламина. Было обнаружено, что скейлинговый показатель степени V не зависит от ионной силы в диапазоне 0-20 мМ [127]. Значения v и эффективной персистентной длины Р для ДНК, адсорбированной на модифицированной поверхности ВОПГ из разных растворов, приведены в табл. 1.

В АСМ-исследованиях, проведенных in situ в режиме реального времени, было продемонстри-

Вид ДНК	Модификатор	Раствор	Среда в АСМ	ν	<i>Р</i> , нм	Литература
Двухцепочечная (λ)	Стеариламин	Вода	Воздух	0.52 ± 0.02 (<i>l</i> > 200 нм) 0.87 ± 0.01 (<i>l</i> ≤ 200 нм)	31 ± 2	124
Двухцепочечная (линеа- ризованная плазмидная, 2000 пар оснований)	Стеариламин	Вода	Воздух	0.53 ± 0.02 (<i>l</i> > 250 нм)	34 ± 2	124
Двухцепочечная (Т7)	Стеариламин	20 мM NaCl	20 мМ раствор NaCl	0.51 ± 0.01	—	125
Двухцепочечная (Т7)	Стеариламин	20 мM NaCl	20 мМ раствор NaCl	0.51 ± 0.01	-	125
Двухцепочечная (Т7)	Стеариламин	5 мМ MgCl ₂	5 мМ раствор MgCl ₂	0.54 ± 0.02	_	125
Двухцепочечная (λ)	Стеариловый спирт	Вода	Воздух	0.66 ± 0.02 (<i>l</i> > 400 нм) 0.87 ± 0.01 (<i>l</i> ≤ 400 нм)	_	124
Двухцепочечная (λ)	Стеариновая кислота	Вода	Воздух	0.93 ± 0.01	_	124
Двухцепочечная (Т7)	Стеариновая кислота	10 мM NaCl	10 мМ раствор NaCl	0.77 ± 0.01	—	125
Двухцепочечная (плазмидная, 3845 пар оснований)	GM	Вода	Воздух	0.59 ± 0.01	_	130
Одноцепочечная (5386 пар оснований)	GM	Вода	Воздух	0.73 ± 0.01	9.1 ± 0.3	134
Одноцепочечная (5386 пар оснований)	GM	~1 мM NaCl	Воздух	-	6.7 ± 0.2	134
Одноцепочечная (5386 пар оснований)	GM	~10 мM NaCl	Воздух	-	4.6 ± 0.3	134

Таблица 1. Скейлинговый показатель степени v и эффективная персистентная длина *Р* для ДНК, адсорбированной на модифицированной поверхности ВОПГ из разных растворов

ровано, что тепловое движение молекул ДНК на поверхностях наношаблонов стеариламина и стеариновой кислоты имеет направленный характер, причем направления движения совпадают с направлениями эпитаксии ДНК, т.е. движение сегментов ДНК происходит вдоль ламелей подстилающего наношаблона, выстроенных по трем направлениям симметрии поверхности ВОПГ (рис. 6а) [127, 132]. При этом наблюдается также движение сегментов ДНК поперек ламелей и вне плоскости поверхности.

Изучение транскрипции. С использованием модифицированной наношаблоном стеариламина поверхности ВОПГ в качестве подложки был разработан подход для АСМ-исследования транскрипции на масштабе отдельных молекул ДНК в режиме реального времени (рис. 6б) [132]. Остановленные элонгационные транскрипционные комплексы адсорбировали на поверхность наношаблона, после чего во время зацикленного ACM-сканирования добавляли набор нуклеозидтрифосфатов к раствору, в котором проводилось сканирование. На ACM-изображениях наблюдалась диссоциация PHK-полимеразы с ДНК после окончания транскрипции. Модифицированная молекулярными наношаблонами поверхность ВОПГ позволяет избежать высоких ионных концентраций вблизи поверхности, типичных для слюды, и, вероятно, может применяться для ACM-исследования других ДНК-белковых взаимодействий в режиме реального времени.



Puc. 7. a–B: ACM-изображения одноцепочечной ДНК M13mp18 (a, б), двухцепочечной λ -ДНК, адсорбированной из буфера 1 мМ трис–HCl (в) на поверхности GM–BOПГ(а, в), на поверхности слюды в присутствии 5 мМ Mg²⁺ (б). Перепечатано с разрешения из [134] Копирайт (2006) Федерация Европейских Биохимических Обществ. г: Последовательности ACM-изображений молекул плазмидной ДНК, адсорбированных на поверхности GM–BOПГ в воде (верхний ряд), в растворе 5 мМ NaCl (средний ряд), в растворе 100 мМ NaCl (нижний ряд). Стрелки указывают на движение сегментов молекул ДНК. Время получения каждого ACM-изображения приведено относительно первого ACM-изображения последовательности (в минутах). Размер ACM-изображений составляет 570 × 720 нм² (верхний ряд), 300 × 300 нм² (средний ряд) и 500 × 500 нм² (нижний ряд). Перепечатано с разрешения из [132]. Копирайт (2017) Амери-канское Химическое Общество. Представленные изображения получены в режиме прерывистого контакта по каналу "высота" на воздухе (а–в) и в растворе (г).

Модификация с помощью N,N'-(декан-1,10-диил)-бис-(тетраглицинамида)

Для проведения ACM-исследований на модифицированной поверхности ВОПГ была разработана процедура с использованием молекулы на основе олигоглицина и углеводорода: N,N'-(декан-1,10-диил)-*бис*-(тетраглицинамид) ([Gly₄-NHCH₂]C₈H₁₆[CH₂NH-Gly₄], **GM**). Данная линейная молекула содержит два положительно заряженных (при нейтральном значении pH) тетраглициновых участка по краям и один обладающий гидрофобными свойствами центральный углеводородный участок длиной в 10 атомов углерода. В отличие от модификаторов, описанных выше, молекулы GM хорошо растворимы в воде и наносятся из водного раствора с помощью дропкастинга (литья по каплям), образуя монослой высотой около 0.4 нм [133].

ДНК. Молекулы ДНК адсорбируются на поверхности GM-ВОПГ из воды или растворов со слабой ионной силой в расправленном состоянии и позволяют получать стабильные АСМ-изображения как в водной среде, так и после высушивания (рис. 7) [132, 134, 135]. Морфометрические характеристики ДНК на этой поверхности отличаются от таковых на слюде. Так, одноцепочечная ДНК адсорбируется на поверхность GM-ВОПГ без вторично структурированных элементов, образующихся при адсорбции на поверхность слюды (рис. 7а, 7б) [134, 136]. Высота молекулы, измеренная из АСМ-изображений, несколько больше для GM-BOПГ (0.35 ± 0.05 нм для одноцепочечной и 0.9 ± 0.1 нм для двухцепочечной ДНК), чем для слюды (0.3 ± 0.1 и 0.7 ± 0.1 нм), а значения контурной длины молекул соответствуют друг другу [134]. Равномерная адсорбция молекул ДНК также происходит на GM-модифицированной поверхности графена [137].

Алсорбция ДНК на поверхности GM-ВОПГ из водного раствора осуществляется за счет электростатического взаимодействия между аминогруппами монослоя GM и фосфатными группами молекул ДНК [134]. Конформация адсорбированных молекул двухцепочечной ДНК близка к проекции трехмерной конформации на двухмерную поверхность при наличии самопересечений $(v = 0.59 \pm 0.01)$, что соответствует сценарию "кинетического захвата" [132, 138]. Действительно, покадровые АСМ-исследования в воде, проведенные в режиме реального времени, продемонстрировали, что конформация ДНК на поверхности GM-ВОПГ зафиксирована, однако увеличение концентрации NaCl приводит к экранированию зарядов и возникновению теплового движения биомолекул на поверхности (рис. 7г) [132]. Для одноцепочечной ДНК на поверхности GM-ВОПГ было найдено значение $v = 0.73 \pm 0.01$, что характеризует ее конформацию как самоизбегающее случайное блуждание [136]. При этом эффективная персистентная длина одноцепочечной ДНК, адсорбированной на поверхности GM-ВОПГ, варьирует от ~9 нм при адсорбции из раствора очень низкой ионной силы до ~4.5 нм при адсорбции из 10 мМ раствора NaCl (табл. 1) [136].

Использование поверхности GM—ВОПГ в качестве подложки для ACM-исследования позволило улучшить качество морфологического анализа олигонуклеотидов и наноструктур на их основе. Анализ ACM-изображений таких структур позволяет различать вызванные образованием неканонических структур небольшие изменения длины олигонуклеотидов [139], а также различные неканонические структуры между собой по высоте [140] и морфологии [141, 142].

С помощью ACM высокого разрешения обнаружено аномально большое количество изгибов малого радиуса (<3.5 нм) на адсорбированных на поверхности GM-ВОПГ молекулах ДНК при адсорбции из воды или растворов с низкой ионной силой [138]. Такие изгибы сопряжены с локальным нарушением целостности двойной спирали ДНК [143] и появлением глазков плавления и шпилек ДНК, вызывающих механическую нестабильность молекулы биополимера. Возникновение волнообразного изгиба ДНК интерпретировано сверхкритическим изгибным напряжением, обусловленным анизотропным электростатическим взаимодействием ДНК с чередующимися линейными рядами положительных зарядов аминогрупп на подстилающих ламелях GM. Обнаруженный эффект подчеркивает особую роль одномерных периодически заряженных структур во взаимодействии с ДНК.

Белки. Конформация и кинетика адсорбции белков на GM-модифицированной поверхности ВОПГ значительно отличаются от таковых на немодифицированных графитовых поверхностях. С помощью ACM на воздухе были исследованы морфологические особенности белков, нанесенных на поверхность GM-ВОПГ из 1–50 мкг/мл раствора в воде или физиологическом буфере при длительности выдерживания после нанесения от нескольких секунд до 1 мин [74, 79, 133, 144–149]. Некоторые примеры приведены на рис. 8 (внизу представлены кристаллографические структуры исследуемых белков, визуализированные с помощью программы NGL Viewer [150]).

При таких условиях фибриноген адсорбируется на поверхности GM-ВОПГ в виде отдельных молекул вытянутой формы с ярко выраженной трехузловой структурой (рис. 8а) [74, 79, 133, 144-146]. Высота у внешних глобул составляет ~3 нм, а у центральной глобулы – ~2 нм (рис. 8а). Эти размеры значительно ближе к кристаллографическим размерам (5 и 3 нм соответственно [151]), чем значения, получаемые методом АСМ на других поверхностях, например поверхности стекла, свежесколотой и модифицированной слюды [133, 145]. Кроме того, на поверхности GM-ВОПГ становится возможна визуализация дополнительных структурных особенностей молекулы. таких как αС-домены, петли спиральных участков, субструктуры внешних глобул (γ- и β-узлов) [133, 144]. Таким образом, использование GM-ВОПГ позволяет повысить достоверность структурного анализа фибриногена на субмолекулярном уровне.

Молекулы IgG адсорбируются на поверхности GM—BOПГ в основном по отдельности в виде частиц высотой 2.9 ± 0.3 нм Y-образной структуры (рис. 8б), отражающей кристаллографическую структуру молекулы и указывающей на плоскостную ориентацию адсорбированной молекулы [79, 133]. Сравнение средних размеров молекулы IgG, полученных из ACM-изображений белка, адсор-

(a)

40

30

 ≥ 20

10

0

100 н

фибриноген

участок





Рис. 8. а: АСМ-анализ белков и ДНК-белковых комплексов на поверхности GM-ВОПГ. Слева АСМ-изображение молекул фибриногена, справа соответствующее распределение высот областей молекулы. Перепечатано с разрешения из [144] Копирайт (2015) Международное общество по изучению тромбозов и гемостаза – опубликовано издательством Уайли энд Сонс. Снизу приведена кристаллическая структура фибриногена (номер PDB 3GHG). б-в: ACMизображения молекул IgG (стрелками показаны молекулы с выраженной У-образной формой) (б) и сывороточного альбумина человека (в). Перепечатано из [72], Копирайт (2016), с разрешения Эльзевир. Снизу приведены кристаллические структуры IgG (номер PDB 1IGT) и сывороточного альбумина человека (номер PDB 1AO6). г: АСМ-изображение одиночных комплексов и суперкомплексов миелопероксидазы (МПО) и церулоплазмина (ЦП). Справа приведены профили сечения молекулы миелопероксидазы, церулоплазмина и суперкомплекса миелопероксидаза-церулоплазмин вдоль пунктирных линий на АСМ-изображении. Перепечатано из [147], Копирайт (2018), с разрешения Эльзевир. Снизу приведены кристаллические структуры миелопероксидазы человека (номер PDB 1MHL) и церулоплазмина человека (номер PDB 1KCW). д: ACM-изображение комплекса анти-ДНК IgG с ДНК. Перепечатано из [133], Копирайт (2020), с разрешения Эльзевир. Представленные изображения получены в режиме прерывистого контакта по каналу "высота" на воздухе. Кристаллические структуры белка визуализированы с помощью NGL Viewer [150].

бированного на разных поверхностях, свидетельствует о наименьшем искажении высоты на поверхности GM-ВОПГ [133].

Сывороточный альбумин человека тоже адсорбируется на поверхности GM-ВОПГ в виде индивидуальных молекул (рис. 8в). Молекулы имеют вытянутую глобулярную форму со средней высотой глобул 2.2 нм, что значительно выше средней высоты молекулы, измеренной из АСМизображений на поверхности слюды [152] или кремния [153].

АСМ-исследования продемонстрировали, что ряд других белков, таких как ферритин, миелопероксидаза, лактоферрин, церулоплазмин, фактор XIII и РНК-полимеразы, также адсорбируется на поверхность GM-ВОПГ в нативноподобной конформации с размерами, близкими к кристаллографическим [79, 147-149]. АСМ-анализ позволил выявить ряд новых структурных данных об этих белках и их комплексах. Например, была впервые охарактеризована наноморфология отдельных комплексов миелопероксидазы с церулоплазмином и лактоферрина с церулоплазмином, обнаружено формирование суперкомплексов миелопероксидазы с церулоплазмином, имеющих структуру плотно уложенных линейно выстроенных бусин (рис. 8г) [147], описаны изменения молекулярной организации фактора XIII, вызванные его активацией [148].

Реализация сценария "кинетического захвата" при адсорбции ДНК на поверхности GM–ВОПГ, а также адсорбция на этой поверхности отдельных молекул белка в нативноподобной конформации при недлительной адсорбции предполагают перспективу использования поверхности GM-ВОПГ для ACM-исследования структуры и свойств ДНК-белковых комплексов на уровне отдельных молекул. В работе [133] подтверждено сохранение целостности комплексов ДНК с анти-ДНК антителами класса IgG при их нековалентной адсорбции на поверхности GM-ВОПГ (рис. 8д). В работе [154] на модельных системах отдельных комплексов и квазикристаллов белка Dps с ДНК, адсорбированных на поверхности GM-ВОПГ, исследованы особенности упаковки генетического материала внутри бактериальных клеток. В частности, АСМ-анализ выявил неспецифический характер связывания Dps с ДНК, показал отсутствие накручивания ДНК вокруг молекулы Dps, оценил длину участка (~6 нм) взаимного контакта молекул, а также позволил сделать предположение о линейной упаковке ДНК вдоль рядов упорядоченных молекул Dps в кристалле.

Таким образом, применение поверхности GM-ВОПГ для структурного ACM-анализа отдельных молекул ДНК, белка и ДНК-белковых комплексов является перспективным. Данный подход может быть особенно важным для ACMисследования белков, содержащих неструктурированные участки, структуру которых затруднительно расшифровать кристаллографическими методами. Кроме того, поверхность GM-ВОПГ является перспективной для структурного ACMанализа полисахаридов [155].

Разворачивание белков. Для некоторых белков продемонстрирована сильная зависимость конформации адсорбированных молекул от времени их контакта с поверхностью GM—ВОПГ. Так, ACM-исследования, проведенные на воздухе после высушивания образцов через разные промежутки времени, продемонстрировали, что фибриноген разворачивается в тонкие фибриллярные структуры (высотой 0.3–2.0 нм) в течение нескольких минут после адсорбции на поверхность (рис. 9а, 9в), причем разворачивание разных глобулярных областей молекулы происходит независимо друг от друга [74, 146].

Также наблюдалось вызванное взаимодействием с поверхностью GM–ВОПГ разворачивание молекул холофермента РНК-полимеразы *E. coli* и РНК-полимеразы бактериофага SP6 в фибриллярные структуры высотой 1-2 нм [149]. Характерное время разворачивания молекул составляет ~7 мин, а эффективная персистентная длина развернутых молекул — 8 и 11 нм для РНК-полимеразы *E. coli* и бактериофага SP6 соответственно. Высота, контурная и персистентная длины образующихся в результате разворачивания фибрилл молекул фибриногена и РНК-полимеразы свидетельствуют о разворачивании в основном третичной структуры этих белков [74, 146, 149].

Относительно большое характерное время разворачивания молекул фибриногена и РНКполимеразы *E. coli* на поверхности GM-ВОПГ (7-10 мин) позволило на их примере впервые визуализировать процесс разворачивания отдельных молекул in situ в режиме реального времени. На рис. 96 проиллюстрировано разворачивание молекулы фибриногена, а на рис. 9г – разворачивание молекул РНК-полимеразы E. coli из нативной формы в фибриллярную [74, 149]. Зависимость средней высоты адсорбированных молекул РНК-полимеразы E. coli от времени (рис. 9д, нижняя кривая) демонстрирует постепенное уменьшение высоты, связанное с разворачиванием белка. Обнаруженные особенности поведения двух данных белков позволяют предположить, что поверхность GM-ВОПГ способна вызывать разворачивание третичной структуры и у других белков.

Причиной значительного изменения поведения биополимеров при адсорбции на поверхности GM-ВОПГ по сравнению с их поведением при адсорбции на свежесколотой поверхности ВОПГ может быть ряд факторов. Во-первых, это увеличение гидрофильности поверхности (проявляющееся в уменьшении среднего значения статического угла смачивания водой на 12°-15° [74, 133]). Вместе с тем наличие у молекул GM гидрофобного углеводородного участка, образующего протяженные ламели на поверхности графита [156], оставляет предпосылки для разворачивания контактирующей с ней молекулы белка. Гидрофобность поверхности является хорошо известным фактором, вызывающим денатурацию глобулярных белков при адсорбции [59, 60, 70, 157, 158]. Во-вторых, наличие электрического заряда у поверхности GM-ВОПГ может стабилизировать адсорбцию белка при наличии у него противоположно заряженного участка. Наконец, как было отмечено выше, модификация графита органическими молекулами затрудняет $\pi - \pi$ стэкинговое взаимодействие биополимера с поверхностью ВОПГ, вызывающее денатурацию ДНК и конформационные изменения белков при адсорбции. Для более детального понимания особенностей взаимодействия поверхности GM-



Рис. 9. а: АСМ-изображение ($1 \times 1 \text{ мкм}^2$) молекул фибриногена, нанесенных на поверхность GM—ВОПГ и инкубированных в воде 10 мин. Снизу приведены увеличенные участки поверхности с развернутыми молекулами фибриногена. Точечная стрелка указывает на центральную область молекулы, сплошные стрелки — на точки разветвления фибрилл во внешних областях молекулы; пунктирные стрелки — на фибриллы, соединяющие центральную область молекулы с внешней. Перепечатано из [146], Копирайт (2018), с разрешения Эльзевир. 6: Полученная в буферном растворе последовательность АСМ-изображений ($100 \times 100 \text{ нм}^2$) молекулы фибриногена, адсорбированной на поверхности GM—ВОПГ. Время получения каждого АСМ-изображения приведено относительно первого АСМ-изображения последовательности. в: Доля (в процентах) нативноподобных и развернутых молекул фибриногена как функция времени. б—в — Перепечатано с разрешения из [74]. Копирайт (2019) Американское Химическое Общество. г: Полученная в воде последовательность АСМ-изображений ($100 \times 100 \text{ нм}^2$) молекул РНК-полимеразы *E. coli*, адсорбированных на поверхности GM—ВОПГ. Время каждого АСМ-изображения приведено относительно первого АСМ-изображения последовательности. в: Доля (в процентах) нативноподобных и развернутых молекул фибриногена как функция времени. б—в — Перепечатано с разрешения из [74]. Копирайт (2019) Американское Химическое Общество. г: Полученная в воде последовательность АСМ-изображений ($100 \times 100 \text{ нм}^2$) молекул РНК-полимеразы *E. coli*, адсорбированных на поверхности GM—ВОПГ. Время каждого АСМ-изображения приведено относительно первого АСМ-изображения последовательность средней высоты молекул РНК-полимеразы *E. coli*, адсорбированных на поверхности ВОПГ, модифицированного GM и денатурированным слоем белка. Перепечатано из [149], Копирайт (2020), с разрешения Эльзевир. Представленные изображения получены в режиме прерывистого контакта на воздухе (а, в) и в режиме пиковой силы в растворе (б, г).

ВОПГ с белками перспективно использование методов молекулярной динамики.

Совокупность данных о морфологии ДНК и белков на поверхности GM-ВОПГ позволяет рассматривать данную поверхность как эффективный инструмент для структурных исследований биополимеров и биополимерных комплексов, способный повысить точность данных ACM. Вместе с тем следует учитывать особенности взаимодействия биополимеров с этой поверхностью, такие как волнообразный изгиб ДНК при малой ионной силе и разворачивающие действие со стороны поверхности GM-графита на некоторые белки на масштабе времени в несколько минут. Также для развития ACM биополимеров представляется перспективной контролируемая модификация графитовых поверхностей другими органическими соединениями.

Модификация денатурированным белком

Способность некоторых белков к сильной денатурации при адсорбции на чистой поверхности ВОПГ была использована для модификации поверхности графита слоем денатурированного белка. В работе [149] с помощью АСМ-исследования in situ в режиме реального времени наблюдали за морфологическими изменениями свежесколотой поверхности ВОПГ после добавления раствора холофермента РНК-полимеразы *Е. coli*. Было продемонстрировано, что в такой системе сначала происходит формирование денатурированного слоя белка на поверхности ВОПГ (рис. 10а, кад-

№ 6



Рис. 10. а: Последовательность АСМ-изображений свежесколотой поверхности ВОПГ до (кадр 1) и после (кадры 2– 16) добавления раствора РНК-полимеразы *E. coli*. Номера и время получения кадров приведены относительно первого кадра. Стрелками указаны примеры деадсорбировавшихся молекул, пунктирными кругами – области с наблюдаемой поверхностной диффузией молекул. 6: Серии увеличенных изображений из кадров 9–16. АСМ-изображения получены в режиме пиковой силы. Размеры изображений 1 × 1 мкм² (а) и 100 × 100 нм² (б). Перепечатано из [149], Копирайт (2020), с разрешения Эльзевир. Представленные изображения получены в режиме пиковой силы в растворе.

ры 1–2), за которым следует адсорбция на этом слое нативноподобных молекул РНК-полимеразы (рис. 10а, кадры 3–16). Причем адсорбированные на слое денатурированного белка молекулы РНК-полимеразы остаются стабильными по меньшей мере в течение ~1.5 часов (рис. 9д, верхняя кривая; рис. 10а, 10б). В данном случае можно говорить об "антиметаморфных" свойствах модифицированной денатурированным белком поверхности ВОПГ, т.е. поверхности, не вызывающей конформационных изменений адсорбирующихся на ней белков [159], в отличие от "метаморфной" поверхности GM—ВОПГ (и тем более немодифицированной поверхности ВОПГ), вызывающей разворачивание молекул РНК-полимеразы при адсорбции. Поскольку, как уже упоминалось, свежесколотая поверхность ВОПГ способна денатурировать многие белки, создание денатурированного слоя белка, выступающего в качестве модификатора поверхности графита, может быть использовано для получения различных графитовых биоматериалов. Стоит отметить, что "антиметаморфные" поверхности широко востребованы в биомедицине и биотехнологии, например, для разработки биосовместимых поверхностей или биосенсорных поверхностей, основанных на применении ферментов [62].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При контакте графитовых поверхностей с ДНК большую роль играет π - π -стэкинговое взаимодействие, а при контакте с белками – π – π стэкинговое, ван-дер-ваальсово и гидрофобное взаимодействие. Взаимодействие с поверхностью графита приводит молекулы ДНК к дегибридизации, а молекулы многих белков – к денатурации и агрегации на поверхности, что сужает возможности использования чистых графитовых поверхностей для нанесения биополимеров с сохранением их нативной структуры. В связи с этим применение свежесколотой поверхности ВОПГ в качестве подложки для АСМ-исследования биополимеров ограничено. Кроме того, большая подверженность графитовых поверхностей случайным и слабо контролируемым загрязнениям из окружающей среды ухудшает воспроизводимость и осложняет интерпретацию данных экспериментов, полученных на такой подложке.

Модификация графитовой поверхности (самоорганизующимся) монослоем органических молекул значительно изменяет свойства поверхности и характер ее взаимодействия с молекулами биополимера. В зависимости от молекулы модификатора наблюдаются различные конформации адсорбируемых молекул ДНК на поверхность модифицированного ВОПГ, включая такие, как конформация компактной глобулы, самоизбегающие случайные блуждания, двухмерная проекция трехмерного клубка. Такое разнообразие конформаций является следствием разных видов и сил взаимодействия биополимера с поверхностью. При адсорбции на модифицированных графитовых поверхностях диаметр молекул ДНК и высота молекул белка обычно подвержены меньшему искажению, чем при адсорбции на поверхности слюды, широко используемой для АСМанализа биополимеров.

На примере взаимодействия поверхности GM–ВОПГ с ДНК впервые выявлено влияние периодического линейно распределенного заряда на структуру адсорбированной молекулы ДНК, приводящее к возникновению аномально большого числа изгибов малого радиуса вдоль контура молекулы. Конформация некоторых белков на поверхности GM-ВОПГ зависит от времени контакта с ней. При относительно небольшом времени адсорбции (до 1 мин) все исследованные на данный момент белки имеют нативноподобную конформацию. При таких условиях нанесения ACM позволила значительно улучшить качество структурного анализа некоторых белков по сравнению с экспериментами на других подожках и сделать ряд новых важных наблюдений. При увеличении времени контакта некоторых белков с поверхностью GM-ВОПГ до нескольких минут наблюдается медленное разворачивание третичной структуры молекул белка из глобулярных в фибриллярные структуры.

С помощью ACM-анализа продемонстрирована стабилизация конформации молекул PHK-полимеразы при адсорбции на поверхности ВОПГ, модифицированной слоем того же белка, денатурированного от взаимодействия со свежесколотой поверхностью ВОПГ. Данный подход к модификации поверхности графита может быть использован для разработки широко востребованных в биотехнологии биосовместимых поверхностей.

Большое разнообразие конформаций и кинетики адсорбции молекул ДНК и белков на модифицированных графитовых поверхностях делает такие поверхности перспективными для широкого применения в биотехнологии и медицине. Кроме того, модифицированные (в частности, с помощью N,N'-(декан-1,10-диил)-*бис*-(тетраглицинамида)) поверхности ВОПГ перспективны как подложки для развития основанного на АСМ структурного анализа ДНК, белков и структур на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-13-50047).

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20-13-50047.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Binnig G., Quate C., Gerber C. // Phys. Rev. Lett. 1986.
 V. 56. № 9. P. 930.
- Hansma H.G., Sinsheimer R.L., Groppe J., Bruice T.C., Elings V., Gurley G., Bezanilla M., Mastrangelo I.A., Hough P.V.C., Hansma P.K. // Scanning. 1993. V. 15. № 5. P. 296.
- 3. *Lal R., John S.A.* // Am. J. Physiol.-Cell Physiol. 1994. V. 266. № 1. P. C1.
- Müller D.J., Janovjak H., Lehto T., Kuerschner L., Anderson K. // Progr. Biophys. Molec. Biol. 2002. V. 79. № 1. P. 1.
- Dufrêne Y.F., Ando T., Garcia R., Alsteens D., Martinez-Martin D., Engel A., Gerber C., Müller D.J. // Nat. Nanotechnol. 2017. V. 12. № 4. P. 295.

№ 6

- 6. *Gallyamov M.O.* // Macromol. Rapid Commun. 2011. V. 32. № 16. P. 1210.
- Mirsaidov U.M., Zheng H., Casana Y., Matsudaira P. // Biophys. J. 2012. V. 102. P. L15.
- Carter B., Williams D.B. // Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging and Spectrometry. Springer, 2016.
- Jandt K.D. // Adv. Eng. Mater. 2007. V. 9. № 12. P. 1035.
- Xu L.-C., Bauer J.W., Siedlecki C.A. // Colloids Surf. B. 2014. V. 124. P. 49.
- Pinto A.M., Gonçalves I.C., Magalhães F.D. // Colloids Surf. B. 2013. V. 111. P. 188.
- Fu Q., Si Y., Liu L., Yu J., Ding B. // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 555. P. 11.
- Lyubchenko Y.L., Shlyakhtenko L.S. // Methods. 2009. V. 47. № 3. P. 206.
- Lyubchenko Y.L. // Biophys Rev. 2014. V. 6. № 2. P. 181.
- 15. *Lyubchenko Y.L.* // J. Phys. D. 2018. V. 51. № 40. P. 403001.
- 16. *Beckwitt E.C., Kong M., Van Houten B.* // Seminars Cell Development. Biol. 2018. V. 73. P. 220.
- Skabkin M.A., Kiselyova O.I., Chernov K.G., Sorokin A.V., Dubrovin E.V., Yaminsky I.V., Vasiliev V.D., Ovchinnikov L.P. // Nucleic Acids Res. 2004. V. 32. № 18. P. 5621.
- 18. Billingsley D.J., Bonass W.A., Crampton N., Kirkham J., Thomson N.H. // Phys. Biol. 2012. V. 9. № 2. P. 021001.
- 19. Chao J., Zhang P., Wang Q., Wu N., Zhang F., Hu J., Fan C.H., Li B. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 11. P. 5842.
- Adamcik J., Mezzenga R. // Macromolecules. 2012.
 V. 45. № 3. P. 1137.
- Sanchez H., Suzuki Y., Yokokawa M., Takeyasu K., Wyman C. // Integrative Biol. 2011. V. 3. № 11. P. 1127.
- Zhong Q., Inniss D., Kjoller K., Elings V. // Surf. Sci. 1993. V. 290. № 1-2. P. L688.
- 23. Xu K., Sun W., Shao Y., Wei F., Zhang X., Wang W., Li P. // Nanotechnol. Revs. 2018. V. 7. № 6. P. 605.
- Stokke B., Brant D. // Biopolymers. 1990. V. 30. № 13– 14. P. 1161.
- 25. Valle F., Favre M., De Los Rios P., Rosa A., Dietler G. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. № 15. P. 158105.
- 26. Ercolini E., Valle F., Adamcik J., Witz G., Metzler R., De Los Rios P., Roca J., Dietler G. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. № 5. 058102.
- 27. *Rivetti C., Guthold M., Bustamante C. //* J. Mol. Biol. 1996. V. 264. № 5. P. 919.
- Frontali C., Dore E., Ferrauto A., Gratton E., Bettini A., Pozzan M., Valdevit E. // Biopolymers. 1979. V. 18. № 6. P. 1353.
- Müller D.J., Amrein M., Engel A. // J. Struct. Biol. 1997.
 V. 119. № 2. P. 172.
- Pashley R.M. // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 80. № 1. P. 153.

- 31. Vesenka J., Guthold M., Tang C., Keller D., Delaine E., Bustamante C. // Ultramicroscopy. 1992. V. 42. P. 1243.
- 32. Christenson H.K., Thomson N.H. // Surf. Sci. Rep. 2016. V. 71. № 2. P. 367.
- Pastre D., Pietrement O., Fusil P., Landousy F., Jeusset J., David M.O., Hamon C., Le Cam E., Zozime A. // Biophys. J. 2003. V. 85. № 4. P. 2507.
- Sorel I., Piétrement O., Hamon L., Baconnais S., Le Cam E., Pastré D. // Biochemistry. 2006. V. 45. № 49. P. 14675.
- 35. *McCreery R.L.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2646.
- 36. Ensafi A.A., Heydari-Bafrooei E., Dinari M., Mallakpour S. // J. Mat. Chem. B. 2014. V. 2. № 20. P. 3022.
- 37. Walcarius A. // Trends Analyt.Chem. 2012. V. 38. P. 79.
- 38. *Bonanni A., Pumera M.* // ACS Nano. 2011. V. 5. № 3. P. 2356.
- Jang S.K., Jang J., Choe W.-S., Lee S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 2. P. 1250.
- 40. Vesel A., Elersic K., Modic M., Junkar I., Mozetic M. // Materials. 2014. V. 7. № 3. P. 2014.
- 41. *Pesakova V., Klezl Z., Balik K., Adam M.* // J. Mater. Sci., Mater. Med. 2000. V. 11. № 12. P. 793.
- Zhang L., Sheng Y., Yazdi A.Z., Sarikhani K., Wang F., Jiang Y., Liu J., Zheng T., Wang W., Ouyang P., Chen P. // Nanoscale. 2019. V. 11. № 6. P. 2999.
- 43. Wei X.-Q., Hao L.-Y., Shao X.-R., Zhang Q., Jia X.-Q., Zhang Z.-R., Lin Y.-F., Peng Q. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 24. P. 13367.
- Zheng M., Jagota A., Semke E.D., Diner B.A., Mclean R.S., Lustig S.R., Richardson R.E., Tassi N.G. // Nature Materials. 2003. V. 2. № 5. P. 338.
- 45. Husale B.S., Sahoo S., Radenovic A., Traversi F., Annibale P., Kis A. // Langmuir. 2010. V. 26. № 23. P. 18078.
- Manohar S., Mantz A.R., Bancroft K.E., Hui C.-Y., Jagota A., Vezenov D.V. // Nano Lett. 2008. V. 8. № 12. P. 4365.
- 47. Xiong X., Han J., Chen Y., Li S., Xiao W., Shi Q. // Nanotechnology. 2020. V. 32. № 5. P. 055601.
- 48. Freund J.E., Edelwirth M., Kröbel P., Heckl W.M. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 8. P. 5394.
- 49. Edelwirth M., Freund J., Sowerby S.J., Heckl W.M. // Surface Sci. 1998. V. 417. № 2. P. 201.
- Antony J., Grimme S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. № 19. P. 2722.
- 51. Sowerby S.J., Cohn C.A., Heckl W.M., Holm N.G. // PNAS. 2001. V. 98. № 3. P. 820.
- 52. Shi X., Kong Y., Zhao Y., Gao H. // Acta Mech. Sin. 2005. V. 21. № 3. P. 249.
- 53. *Lin L., Liu Y., Zhao X., Li J.* // Anal. Chem. 2011. V. 83. № 22. P. 8396.
- 54. *Ricardo K.B., Xu A., Salim M., Zhou F., Liu H.* // Langmuir. 2017. V. 33. № 16. P. 3991.
- 55. *Tang L., Chang H., Liu Y., Li J.* // Adv. Funct. Materials. 2012. V. 22. № 14. P. 3083.

- 56. He S., Song B., Li D., Zhu C., Qi W., Wen Y., Wang L., Song S., Fang H., Fan C. // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. № 3. P. 453.
- 57. Kim H.S., Brown N.A., Zauscher S., Yingling Y.G. // Langmuir. 2020. V. 36. № 4. P. 931.
- Coglitore D., Janot J.-M., Balme S. // Adv.Colloid Interface Sci. 2019. V. 270. P. 278.
- Rabe M., Verdes D., Seeger S. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. V. 162. № 1–2. P. 87.
- Norde W., Lyklema J. // Adv. Colloid Interface Sci. 2012. V. 179. P. 5.
- 61. *Deng Z.J., Liang M., Monteiro M., Toth I., Minchin R.F.* // Nat. Nanotechnol. 2011. V. 6. № 1. P. 39.
- 62. *Bolivar J.M., Nidetzky B.* // Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics. 2020. V. 1868. № 2. P. 140333.
- 63. Liu J., Peng Q. // Acta Biomater. 2017. V. 55. P. 13.
- 64. Norde W. // Colloids Surfaces B. 2008. V. 61. № 1. P. 1.
- 65. *Norde W., Giacomelli C.E.* // J. Biotechnol. 2000. V. 79. № 3. P. 259.
- Vieira E.P., Rocha S., Carmo Pereira M., Möhwald H., Coelho M.A.N. // Langmuir. 2009. V. 25. № 17. P. 9879.
- 67. Sethuraman A., Belfort G. // Biophys. J. 2005. V. 88. № 2. P. 1322.
- 68. *Sharp J.S., Forrest J.A., Jones R.A.L.* // Biochemistry. 2002. V. 41. № 52. P. 15810.
- 69. *Su T.J., Lu J.R., Thomas R.K., Cui Z.F., Penfold J. //* J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 203. № 2. P. 419.
- 70. Lu D.R., Park K. // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 144. № 1. P. 271.
- Mosesson M.W. // J. Thrombosis Haemostasis. 2005.
 V. 3. № 8. P. 1894.
- 72. Ta T.C., Sykes M.T., McDermott M.T. // Langmuir. 1998. V. 14. № 9. P. 2435.
- Ta T.C., McDermott M.T. // Colloid Surf. B. 2003. V. 32. № 3. P. 191.
- 74. *Dubrovin E.V., Barinov N.A., Schäffer T.E., Klinov D.V.* // Langmuir. 2019. V. 35. № 30. P. 9732.
- Agnihotri A., Siedlecki C.A. // Langmuir. 2004. V. 20. № 20. P. 8846.
- Marchin K.L., Berrie C.L. // Langmuir. 2003. V. 19. № 23. P. 9883.
- 77. Gettens R.T.T., Bai Z.J., Gilbert J.L. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2005. V. 72. № 3. P. 246.
- Ohta R., Saito N., Ishizaki T., Takai O. // Surf. Sci. 2006. V. 600. № 8. P. 1674.
- Barinov N.A., Prokhorov V.V., Dubrovin E.V., Klinov D.V. // Colloids Surf. B. 2016. V. 146. P. 777.
- Vidarsson G., Dekkers G., Rispens T. // Front. Immunol. 2014. V. 5. P. 1.
- Cullen D., Lowe C. // J. Colloid Interface Sci. 1994.
 V. 166. № 1. P. 102.
- Vilhena J.G., Dumitru A.C., Herruzo E.T., Mendieta-Moreno J.I., Garcia R., Serena P.A., Pérez R. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 27. P. 13463.

- 83. Bujacz A. // Acta Cryst. D. 2012. V. 68. № 10. P. 1278.
- Rauschenbach S., Stadler F.L., Lunedei E., Malinowski N., Koltsov S., Costantini G., Kern K. // Small. 2006. V. 2. № 4. P. 540.
- Orasanu-Gourlay A., Bradley R.H. // Adsorpt. Sci. Technol. 2006. V. 24. № 2. P. 117.
- Peng X., Fu H., Liu R., Zhao L., Zu Y., Xu F., Liu Z. // Scanning. 2015. V. 37. № 2. P. 158.
- Boussaad S., Tao N.J., Arechabaleta R. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 280. № 3–4. P. 397.
- Gonzalez Arzola K., Gonzalez Orive A., Arevalo M.C., Vazquez L., Hernandez Creus A., Falcon M.A. // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. № 2. P. 1011.
- 89. Korolkov V.V., Allen S., Roberts C.J., Gozes I., Tendler S.J.B. // Peptides. 2014. V. 62. P. 55.
- Ge C., Du J., Zhao L., Wang L., Liu Y., Li D., Yang Y., Zhou R., Zhao Y., Chai Z., Chen C. // PNAS. 2011. V. 108. № 41. P. 16968.
- Katoch J., Kim S.N., Kuang Z., Farmer B.L., Naik R.R., Tatulian S.A., Ishigami M. // Nano Lett. 2012. V. 12. № 5. P. 2342.
- Alava T., Mann J.A., Théodore C., Benitez J.J., Dichtel W.R., Parpia J.M., Craighead H.G. // Anal. Chem. 2013. V. 85. № 5. P. 2754.
- 93. Mann J.A., Alava T., Craighead H.G., Dichtel W.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 11. P. 3177.
- 94. Hou B., Radadia A.D. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2018. V. 4. № 2. P. 675.
- 95. Zou X., Wei S., Jasensky J., Xiao M., Wang Q., Brooks C.L., Chen Z. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 5. P. 1928.
- 96. *Guo J., Yao X., Ning L., Wang Q., Liu H.* // RSC Adv. 2014. V. 4. № 20. P. 9953.
- Walsh T.R., Knecht M.R. // Bioconjugate Chem. 2019.
 V. 30. № 11. P. 2727.
- 98. Koehler S., Schmid F., Settanni G. // Langmuir. 2015. V. 31. № 48. P. 13180.
- 99. *Raffaini G., Ganazzoli F.* // Langmuir. 2003. V. 19. № 8. P. 3403.
- 100. Raffaini G., Ganazzoli F. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2006. V. 76. № 3. P. 638.
- 101. *Muecksch C., Urbassek H.M.* // Langmuir. 2011. V. 27. № 21. P. 12938.
- 102. Muecksch C., Urbassek H.M. // Langmuir. 2016. V. 32. № 36. P. 9156.
- 103. Muecksch C., Roesch C., Mueller-Renno C., Ziegler C., Urbassek H.M. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 22. P. 12496.
- 104. *Raffaini G., Ganazzoli F.* // Langmuir. 2004. V. 20. Nº 8. P. 3371.
- 105. Martinez-Martin D., Longuinhos R., Izquierdo J.G., Marele A., Alexandre S.S., Jaafar M., Gomez-Rodriguez J.M., Banares L., Soler J.M., Gomez-Herrero J. // Carbon. 2013. V. 61. P. 33.

А том 63 № 6 2021

- 106. Li Z., Wang Y., Kozbial A., Shenoy G., Zhou F., McGinley R., Ireland P., Morganstein B., Kunkel A., Surwade S.P. // Nat. Mater. 2013. V. 12. № 10. P. 925.
- 107. Kozbial A., Li Z., Sun J., Gong X., Zhou F., Wang Y., Xu H., Liu H., Li L. // Carbon. 2014. V. 74. P. 218.
- 108. Temiryazev A., Frolov A., Temiryazeva M. // Carbon. 2019. V. 143. P. 30.
- 109. Seibert S., Klassen S., Latus A., Bechstein R., Kühnle A. // Langmuir. 2020. V. 36. № 27. P. 7789.
- 110. *Klinov D.V., Dubrovin E.V., Yaminsky I.V. //* AIP Conf. Proc. 2003. V. 696. P. 452.
- Klinov D.V., Dubrovin E.V., Yaminsky I.V. // Phys. Low-Dimens. Struct. 2003. V. 3–4. P. 119.
- 112. Klinov D.V., Martynkina L.P., Yurchenko V.Yu., Demin V.V., Streltsov S.A., Gerasimov Yu.A., Vengerov Yu.Yu. // Russ. J. Bioorgan. Chem. 2003. V. 29. № 4. P. 363.
- 113. *Groszek A.J.* // Proc. Roy. Soc. London A. 1970. V. 314. № 1519. P. 473.
- 114. Medina S., Benitez J.J., Castro M.A., Cerrillos C., Millan C., Alba M.D. // Thin Solid Films. 2013. V. 539. P. 194.
- 115. *Silly F.* // Nanotechnology. 2012. V. 23. № 22. P. 225603.
- 116. *Yang T., Berber S., Liu J.-F., Miller G.P., Tomanek D. //* J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 12. P. 124709.
- 117. Krukowski P., Klusek Z., Olejniczak W., Klepaczko R., Puchalski M., Dabrowski P., Kowalczyk P.J., Gwozdzinski K. // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. № 21. P. 8769.
- 118. Prokhorov V.V., Klinov D.V., Chinarev A.A., Tuzikov A.B., Gorokhova I.V., Bovin N.V. // Langmuir. 2011. V. 27. № 10. P. 5879.
- 119. *Hiasa T., Onishi H. //* Langmuir. 2013. V. 29. № 19.
 P. 5801.
- 120. De Cat I., Gobbo C., Van Averbeke B., Lazzaroni R., De Feyter S., van Esch J. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 51. P. 20942.
- 121. Dickerson P.N., Hibberd A.M., Oncel N., Bernasek S.L. // Langmuir. 2010. V. 26. № 23. P. 18155.
- 122. den Boer D., Habets T., Coenen M.J.J., van der Maas M., Peters T.P.J., Crossley M.J., Khoury T., Rowan A.E., Nolte R.J.M., Speller S., Elemans J.A.A.W. // Langmuir. 2011. V. 27. № 6. P. 2644.
- 123. Arrigoni C., Schull G., Bleger D., Douillard L., Fiorini-Debuisschert C., Mathevet F., Kreher D., Attias A.-J., Charra F. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. № 1. P. 190.
- 124. Dubrovin E.V., Gerritsen J.W., Zivkovic J., Yaminsky I.V., Speller S. // Colloid Surf. B. 2010. V. 76. № 1. P. 63.
- 125. *Adamcik J., Tobenas S., Di Santo G., Klinov D., Dietler G. //* Langmuir. 2009. V. 25. № 5. P. 3159.
- 126. Dubrovin E.V., Speller S., Yaminsky I.V. // Langmuir. 2014. V. 30. № 51. P. 15423.
- 127. Dubrovin E.V., Schächtele M., Schäffer T.E. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 83. P. 79584.
- 128. Podesta A., Indrieri M., Brogioli D., Manning G.S., Milani P., Guerra R., Finzi L., Dunlap D. // Biophys. J. 2005. V. 89. № 4. P. 2558.

- 129. Strick T.R., Allemand J.F., Bensimon D., Bensimon A., Croquette V. // Science. 1996. V. 271. № 5257. P. 1835.
- 130. Strick T.R., Allemand J.F., Bensimon D., Croquette V. // Biophys. J. 1998. V. 74. № 4. P. 2016.
- Cocco S., Monasson R. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 24. P. 5178.
- 132. Dubrovin E.V., Schächtele M., Klinov D.V., Schäffer T.E. // Langmuir. 2017. V. 33. № 38. P. 10027.
- 133. Klinov D.V., Protopopova A.D., Andrianov D.S., Litvinov R.I., Weisel J.W. // Colloids Surf B. 2020. V. 196. P. 111321.
- 134. Adamcik J., Klinov D.V., Witz G., Sekatskii S.K., Dietler G. // FEBS Lett. 2006. V. 580. № 24. P. 5671.
- 135. Klinov D.V., Neretina T.V., Prokhorov V.V., Dobrynina T.V., Aldarov K.G., Demin V.V. // Biochemistry (Moscow). 2009. V. 74. № 10. P. 1150.
- 136. Rechendorff K., Witz G., Adamcik J., Dietler G. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 9. P. 095103.
- 137. Frolov A.V., Barinov N.A., Klinov D.V., Koledov V.V., Lega P.V., Orlov A.P., Smolovich A.M. // J. Commun. Technol. Electron. 2018. V. 63. № 10. P. 1226.
- 138. Prokhorov V.V., Barinov N.A., Prusakov K.A., Dubrovin E.V., Frank-Kamenetskii M.D., Klinov D.V. // Nano-Micro Lett. 2021. V. 13.
- 139. Sekridova A.V., Varizhuk A.M., Tatarinova O.N., Severov V.V., Barinov N.A., Smirnov I.P., Lazarev V.N., Klinov D.V., Pozmogova G.E. // Biochem. Moscow Suppl. B. 2017. V. 11. № 1. P. 62.
- 140. Varizhuk A.M., Protopopova A.D., Tsvetkov V.B., Barinov N.A., Podgorsky V.V., Tankevich M.V., Vlasenok M.A., Severov V.V., Smirnov I.P., Dubrovin E.V., Klinov D.V., Pozmogova G.E. // Nucleic Acids Res. 2018. V. 46. № 17. P. 8978.
- 141. Protopopova A.D., Tsvetkov V.B., Varizhuk A.M., Barinov N.A., Podgorsky V.V., Klinov D.V., Pozmogova G.E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 5. P. 3543.
- 142. Brylev V.A., Ustinov A.V., Tsvetkov V.B., Barinov N.A., Aparin I.O., Sapozhnikova K.A., Berlina Y.Y., Kokin E.A., Klinov D.V., Zatsepin T.S., Korshun V.A. // Langmuir. 2020. V. 36. № 49. P. 15119.
- 143. Vologodskii A., D. Frank-Kamenetskii M. // Nucleic Acids Res. 2013. V. 41. № 14. P. 6785.
- 144. Protopopova A.D., Barinov N.A., Zavyalova E.G., Kopylov A.M., Sergienko V.I., Klinov D.V. // J. Thromb. Haemost. 2015. V. 13. № 4. P. 570.
- 145. Protopopova A.D., Litvinov R., Galanakis D.K., Nagaswami C., Barinov N.A., Mukhitov A.R., Klinov D.V., Weisel J. // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 13707.
- 146. Barinov N.A., Protopopova A.D., Dubrovin E.V., Klinov D.V. // Colloids Surf. B. 2018. V. 167. P. 370.
- 147. Barinov N.A., Vlasova I.I., Sokolov A.V., Kostevich V.A., Dubrovin E.V., Klinov D.V. // Biochim. Biophys. Acta, General Subjects. 2018. V. 1862. № 12. P. 2862.
- 148. Protopopova A.D., Ramirez A., Klinov D.V., Litvinov R.I., Weisel J.W. // J. Thrombosis Haemostasis. 2019. V. 17. № 5. P. 737.

- 149. Dubrovin E.V., Klinov D.V., Schäffer T.E. // Colloids Surf. B. 2020. V. 193. P. 111077.
- 150. Rose A.S., Bradley A.R., Valasatava Y., Duarte J.M., Prlić A., Rose P.W. // Bioinformatics. 2018. V. 34. P. 3755.
- 151. Kollman J.M., Pandi L., Sawaya M.R., Riley M., Doolittle R.F. // Biochemistry. 2009. V. 48. № 18. P. 3877.
- 152. Quist A., Bjorck L., Reimann C., Oscarsson S., Sundqvist B. // Surf. Sci. 1995. V. 325. № 1–2. P. L406.
- 153. Jachimska B., Tokarczyk K., Lapczynska M., Puciul-Malinowska A., Zapotoczny S. // Colloid Surf. A. 2016. V. 489. P. 163.
- 154. Dubrovin E.V., Dadinova L.A., Petoukhov M.V., Soshinskaya E.Yu., Mozhaev A.A., Klinov D.V.,

Schäffer T.E., Shtykova E.V., Batishchev O.V. // J. Mol. Biol. 2021. V. 433. P.166930.

- 155. Ovodova R.G., Popov S.V., Bushneva O.A., Golovchenko V.V., Chizhov A.O., Klinov D.V., Ovodov Yu.S. // Biochemistry (Moscow). 2006. V. 71. P. 538.
- 156. Barinov N.A., Tolstova A.P., Bersenev E.A., Ivanov D.A., Dubrovin E.V., Klinov D.V. // Colloids Surf. B. 2021. V. 206. 111921.
- 157. Nakanishi K., Sakiyama T., Imamura K. // J. Biosci. Bioeng. 2001. V. 91. № 3. P. 233.
- 158. *Roach P., Farrar D., Perry C.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 22. P. 8168.
- 159. Blaszykowski C., Sheikh S., Thompson M. // Trends Biotechnol. 2014. V. 32. № 2. P. 61.

УДК 541.64:542.91

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ¹

© 2021 г. А. А. Попов^{*a,b,**}

^а Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук 119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия ^b Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова 117997 Москва, Стремянный пер., 36, Россия *e-mail: anatoly.popov@mail.ru Поступила в редакцию 13.04.2021 г. После доработки 28.07.2021 г. Принята к публикации 20.08,2021 г.

Обсуждены подходы придания биоразлагаемых свойств синтетическим полимерам, наиболее устойчивым к внешним воздействиям - полиолефинам. Рассматривается роль различных факторов в формировании биодеструктивных свойств, в первую очередь роль исрархии структуры полимера и его смесевых композиций с различными соединениями. Обсуждены особенности биодеструкции двойных и тройных композиций полиолефинов с биоразлагаемыми полимерами природного и биотехнологического происхождения. Объектами рассмотрения являются синтетические полимеры: полиэтилен низкой плотности, полипропилен, полипропилены с включением этиленовых звеньев. сополимеры этилена с винилацетом и этилена с 1-октеном, смеси полиэтилена низкой плотности с полипропиленом, в исходном состоянии и их композиции с биоразлагаемыми полимерами в основном растительного происхождения. Проведен анализ влияния состава и строения как отдельных компонентов, так и композиции на формирование биоразлагаемых свойств. Наряду с традиционными методами исследования для установления закономерностей биодеструкции использованы модельные опыты с тест-культурами плесневых грибов, а также почвенный тест в стационарных (лабораторные испытания) и природных условиях (натурные испытания на полигоне) с гостированным грунтом. Получены новые представления о влиянии ряда факторов на кинетику биодеструкции, включая роль структурных напряжений поверхностного происхождения в смесевых композитах, масштабного фактора природных наполнителей и т.д. Показана неуниверсальность наиболее распространенного способа оценки степени биодеградации, заключающегося в измерении потери массы образцов в процессе испытаний.

DOI: 10.31857/S2308112021060092

введение

Среди многочисленных работ, посвященных модификации высокомолекулярных соединений, особое место занимают исследования, направленные на придание биоразлагаемых свойств синтетическим полимерам. В первую очередь это относится к полиолефинам, которые составляют половину от всех производимых полимеров. Они очень устойчивы к внешним воздействиям, и после эксплуатации — один из главных источников загрязнения окружающей среды. В связи с этим к вопросу создания биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов обращено внимание многих исследователей, что отражено в ряде обзоров [1—7].

Большое число работ посвящено смесям синтетических полимеров с веществами природного происхождения с позиций влияния последних на структуру и свойства композиций, включая биоразложение, полученных на основе полистирола [8], полипропилена [9–14]. Наибольшее число публикаций посвящено композициям на основе полиэтиленов различной плотности [15–25]. В качестве добавок применяются биоразлагаемые полимеры биотехнологического и природного происхождения: полигидроксиалканоаты [26], полилактид [27], крахмал, отходы сельского хозяйства и деревообрабатывающей промышленности [28], а также целлюлоза [29–31].

Несмотря на наличие в литературе большого количества исследований, посвященных проблеме биоразлагаемости синтетических полимеров, на данный момент нет устоявшегося общепринятого подхода к пониманию роли многочисленных

¹ Работа была подготовлена для публикации в тематическом выпуске "Полимеры и окружающая среда" (Серия С).

факторов, влияющих на процесс, что во многом обусловлено проведением экспериментов в различных условиях. В связи с этим в данном сообщении приводятся в основном результаты, полученные в идентичных экспериментальных условиях.

Для установления влияния различных факторов на процесс биодеструкции полимеров нужно рассмотреть несколько составляющих. К ним, в частности, относятся иерархия полимерного строения, природа биоразлагаемого компонента, вклад компатибилизатора и другие. Необходимо установить роль структуры макромолекул, включая химическое строение и конформацию мономерных звеньев, разветвленности макроцепи, химического состава сополимеров полиолефинов, регулярности распределения инородных звеньев по цепи, а также надмолекулярной структуры полимера и фазового строения смесей полиолефинов.

СВОЙСТВА ГОМОПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ИЗВЕСТНОГО СОСТАВА

Роль первичной структуры макроцепи в формировании свойств полимера прослеживается на примере полиэтилена и полипропилена. Известно, что химическое строение мономерного звена определяет оптимальную конформацию ПЭ – плоский зигзаг, а ПП – спираль 3_1 . В отличие от кристаллитов, сформированных макроцепями в указанной конформации, в аморфной фазе нет идеального конформационного порядка. Плотность аморфной фазы полиэтилена ρ_a составляет 0.87 г/см³, полипропилена – 0.82 г/см³. Меньшее значение данного параметра у ПП связано с более объемной спиральной конформацией цепи по сравнению с плоским зигзагом ПЭ.

Известно, что молекулярная динамика макромолекул в аморфной фазе влияет на различные свойства полимера. Время корреляции вращательного движения радикала-зонда τ_c , введенного в полимер, отражает сегментальную подвижность макроцепей в аморфной фазе. Величина τ_c нитроксильного радикала Темпо I у ПЭНП находится в интервале (4–5) × 10^{-10} с, а τ_c у ПП, в зависимости от молекулярных параметров, в диапазоне (17 × 10⁻¹⁰)–(28 × 10⁻¹⁰) с, при 20°С. Отсюда следует, что гибкость цепей ПП в аморфной фазе, несмотря на меньшую плотность, заметно меньше по сравнению с гибкостью сегментов ПЭНП. В работе использовали следующие марки: ПЭНП 15803-020 производства Открытого акционерного общества "НефтеХимСэвилен" (Казань), ГОСТ 16337-77 и ПП 01003 Каплен ТУ 2211-015-00203521, а также полипропилены с включением этиленовых звеньев производства LG Южная Корея.

В работах [32, 33] устанавливалось влияние параметров ρ_a и τ_c на свойства ПЭНП и ПП, включая биоразлагаемость. Диффузия низкомолекулярных веществ в аморфную фазу ПП происходит медленнее, чем у ПЭНП, на что указывает скорость насыщения 1 мкг аморфной фазы стабильным нитроксильным радикалом-зондом Темпо I, адсорбируемого из паров. Для ПЭНП данная величина равна 24 × 10⁶ спин/с, для ПП – 3×10^{6} спин/с; это согласуется со значениями τ_{c} . Что касается равновесной концентрации нитроксильного радикала, то она составляет 4.5 × 10¹² спин/(мкгам ф) для ПП и 3.5×10^{12} спин/(мкг ам ф) для ПЭНП, что соответствует величинами ра. Введение в синтетический полимер природной биоразлагаемой добавки 30% мелкодисперсной целлюлозы не влияет на величину τ_c для ПП и для ПЭНП, а также для их смесей любого состава. Неизменность времени корреляции радикала-зонда, растворимого лишь в неполярном полиолефине, указывает на то, что введение в полимер природного наполнителя не влияет на сегментальную подвижность макроцепей в аморфной фазе полимера.

Роль инородных звеньев, включенных в основную макромолекулу, прослеживается на примере изотактического ПП и сополимеров пропилена и этилена: 1 – сополимер со статистическим распределением 3% этилена (стПП), 2 – сополимер с блочным распределением 9% этилена (блПП). В работах [34–36] приведены параметры, характеризующие их структуру и свойства, как исходных полипропиленов, так и их композиций с содержанием целлюлозы и древесной муки 30%.

Параметры кристаллической структуры – степень кристалличности χ и температура плавления $T_{\text{пл}}$ полимеров в исходном состоянии составляют $62 \pm 1\%$ и $169 \pm 0.5^{\circ}$ С для ПП, $63 \pm 1\%$ и $166 \pm \pm 0.5^{\circ}$ С для блПП, $46 \pm 1\%$, $152 \pm 0.5^{\circ}$ С с плечом при 134° С для стПП.

Влияние инородных звеньев рассматривалось и на примере сополимера с 1-октеном со значительной долей последнего (38 мол. %) производства "LG Chem", Южная Корея. Наличие большого числа разветвлений существенно снизило долю кристаллитов ($\alpha = 6\%$, $T_{\pi\pi} = 57^{\circ}$ C). Проведем сравнение средней величины τ_c в ряду представленных полиолефинов в порядке ее уменьшения: ПП (28×10^{-10} с) – блПП (12×10^{-10} с) – стПП (6×10^{-10} с) – ПЭНП (4.5×10^{-10} с) – сополимер этилена с октеном (1.5×10^{-10} с). Можно сделать вывод о том, что в указанной последовательности увеличивается сегментальная подвижность макроцепей в аморфной фазе.

Помимо сополимеров, образованных сходными гидрофобными звеньями, как в случае полипропиленов и сополимера этилен—октен, имеет смысл рассмотреть сополимеры, в которых присутствуют гидрофобные и гидрофильные звенья, например, сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) (Открытое акционерное общество "Сэвилен", Казань) с содержанием последнего 6, 12, 16, 22 и 28 мас. % [39, 40]. В составе сополимеров имеются как одиночные, так и блочные включения винилацетатных звеньев. Преобладание блочных включений наблюдается у сополимеров, содержащих значительную долю ВА (22 и 28%). Роль молекулярной массы анализировалась при испытании образцов с одинаковым содержанием ВА (28%), но с большей и меньшей ММ (показатель текучести расплава 13.6 (СЭВА-28') и 34.2 (СЭВА-28") г/10 мин соответственно). По мере роста доли ВА степень кристалличности и температура плавления уменьшаются с 21% и 96°С у СЭВА-6 до 6% и 78°С у СЭВА-28', до 3% и 71°С у СЭВА-28".

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Особенности деструктивных процессов двухкомпонентных полимерных композиций рассмотрены на примере смесей полиэтилена с полипропиленом [32, 33, 36].

Создание двух и более многокомпонентных полимерных композиций открывает дополнительную возможность влияния на скорость и глубину химических процессов за счет имеющихся в таких системах термодинамически неравновесных областей. При смешении термодинамически несовместимых полимеров существует диапазон составов, в которых имеется особенно значительная площадь раздела компонентов, когда один из полимеров, находящийся в меньшем количестве, образует мелкодисперсную фазу в объеме основного компонента, формирующего дисперсионную среду. С помощью ИК-спектроскопии В.И. Веттегренем с сотрудниками было установлено существование перенапряженных связей на поверхности полимеров [41]. Ранее на примере циклических углеводородов и напряженных полимеров было показано изменение реакционной способности структурно деформированных систем. В зависимости от механизма химической реакции и типа деформации константа скорости может меняться на несколько десятичных порядков как в большую, так и в меньшую сторону. В случае деструктивных процессов полиолефинов, как правило, лимитирующей стадией служит отрыв атома водорода с переходом атома углерода из *sp*³- в *sp*²-состояние. Растягивающие напряжения, ускоряют такие процессы [42, 43].

С этих позиций можно объяснить аномальное, на первый взгляд, явление ускорения различных деструктивных процессов смесей ПЭ–ПП при составах, содержащих ПП в диапазоне 10–30% и 70–80%. Согласно диаграмме состояния, при этих составах меньший компонент находится в дисперсной фазе и реализуется максимальная поверхность раздела компонентов.

Именно в указанном диапазоне составов ПЭ– ПП наблюдалась высокая скорость озонного окисления [44, 45]. Такая зависимость сохраняется у смесей ПП как с ПЭНП, так и с ПЭВП, а также при изменении ММ и ММР исходных полимеров, надмолекулярной организации (изомерная и ориентированная структура), если есть внешняя нагрузка (режим ползучести и релаксации напряжения). Не вызывает сомнения, что ускоренный процесс озонного окисления обусловлен наличием напряженных связей на поверхности раздела фаз [46].

Наблюдаемое явление, видимо, носит общий характер, и справедливо для других деструктивных процессов. Об этом свидетельствуют результаты биодеструкции двойных полимерных композиций ПЭНП с полилактидом, с натуральным каучуком, а также с различными полисахридами.

Существенная роль межфазной поверхности была продемонстрирована на примере двойных композиций ПЭНП и полилактида [47, 48]. Так, экспонирование исходных образцов ПЭНП и полилактида в почвенном грунте в лабораторных условиях в течение 12 месяцев не сопровождалось уменьшением их массы. В то же время у смесевых композиций ПЭНП-полилактид потеря массы варьировалась от 5 до 18%. Сходная картина наблюдалась при испытаниях в естественных условиях в открытом грунте в течение 24 месяцев. Потеря массы исходных полимеров не превышала 3% (полилактид). Аналогичная величина для композиций достигала 10% (ПЭНП : полилактид = = 80 : 20). Таким образом, показано, что смесевые композиции приобретают способность к биоразложению.

В работе [49] показано, что добавка натурального каучука к ПЭНП создает благоприятные условия для биодеградации композиции. Потеря массы в почвенном грунте в течение 6 месяцев составляет 10% для состава ПЭНП : натуральный каучук = 50 : 50, а после 24 месяцев – 42% (лабораторные условия).

В работе [50] обнаружено, что композиты ПЭНП-полилактид, содержащие 50% полилактида, более устойчивы к воздействию почвенных грибов, чем образцы с 30% полилактида. В процессе деградации происходит разрыв цепей полилактида и деполимеризация.

При исследовании системы ПЭНП с различными полисахаридами было установлено, что они обладают повышенной биодеградируемостью, а также высокими физико-механическими параметрами. При этом увеличивается кристалличность исходного ПЭНП [51].



Рис. 1. Микрофотографии в проходящем свете пленочных материалов на основе ПЭНП с наполнением 30 мас. % целлюлозы (а), льна (б) и пшеницы (в). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

В первую очередь рассмотрим характеристику природных органических добавок, добавляемых к полимерам для придания композиции биоразлагаемых свойств.

Природные полимеры как биоразлагаемые добавки к полиолефинам

Важная роль отводится природному биоразлагаемому наполнителю. Следует учитывать его химическую природу, гранулометрические характеристики, надмолекулярную организацию, включая степень кристалличности, форму частиц. К числу важных параметров относится его доля в композиции, характер распределения по объему, степень дисперсности, наличие агломерации.

В качестве наполнителей взято доступное природное сырье, в основном отходы производства. В композициях серии I, в которой в качестве полиолефиновой матрицы служили смеси ПЭНП-ПП [32] использовали порошковую целлюлозу, "Полицелл ПЦС", ТУ 5410-029-32957739; крахмал кукурузный нативный, ГОСТ Р 51953; костру льна масличного (костра – стебли льна, остающиеся после переработки), сорт ЛМ98; полову озимой пшеницы (полова – отходы при обмолоте и очистке зерна) сорт Краснодарская-99; древесная мука еловых пород – порошок, полученный в результате измельчения опилок; продукт гидролиза кератина птичьего пера Новопетровской птицефабрики, полученный с применением фермента протеолитического действия.

В композициях серии II, в которой полиолефиновой матрицей служил ПЭНП с разной добавкой СЭВА в качестве компатибилизатора [52], использовали следующие наполнители: костра льна прядильного (предоставлена кафедрой технологии производства льняного волокна Костромского государственного университета); лигносульфонат натрия (Сокольский целлюлозно-бумажный комбинат); лузга подсолнечника — шелуха семян (Краснодарский край); березовые листья и сено разнотравное (собраны в Московской области Одинцовского района); кожура банана (Коста-Рика) (табл. 1).

Перед смешением наполнители высушивали в течение 3 ч при 80°С. Измельчение проводили в электрической мельнице с ротационным ножом, просеивание – на ситовом анализаторе А30. Для изготовления композиций использовали фракшию наполнителей размером частиц до 80 мкм в серии I и до 200 мкм в серии II. Содержание наполнителей во всех композициях составляло 30 мас. %. Компаундирование компонентов серии I осуществляли в смесителе типа Брабендер (ИХФ РАН, Россия) в атмосфере аргона при температуре $(190 \pm 2)^{\circ}$ С и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 5 мин. Компаундирование компонентов серии II проводили с помощью обогревательных смесительных вальцев ВК-6 (Россия) при 160°С, фрикции 1.4, скорости врашения тихохолного валка 9 мин $^{-1}$ в течение 5 мин. Затем материал измельчали с помощью ножевой мельницы РМ 120 и подвергали прессованию на прессе ПРГ-10 при 190 ± 2°С и 7 кН. Толщина образцов составляла 130 ± 10 мкм. Компаундирование с некоторыми добавками (перо и банан) проволили при 140°С.

Химический состав и физико-химические свойства наполнителей, используемых при приготовлении композиционных материалов, представлены в табл. 1.

В результате смешения наполнитель равномерно распределялся по объему полимерной матрицы. В качестве примера на рис. 1 приведены микрофотографии композиций на основе ПЭНП с наполнением 30 мас. % целлюлозы, льна масличного и пшеницы.

Большинство используемых наполнителей представляют собой композицию трех природных полимеров — целлюлозы, гемоцеллюлозы и лигнина. Их среднее суммарное содержание находится в интервале 70–80 мас. %, в отдельных

ПОПОВ

таолица т. ларак	стеристика на	полнителей	г, применя	смых для и	зготовления ком	позиции		
Наполнитель	Химический состав				Параметры			
	целлюлоза + + гемицел- люлоза + + лигнин	целлюлоза	белки	жиры	температура начала деструкции (ТГА),°С (Δ ± 3°С)	объемная плотность, г/см ³ ($\Delta \pm 0.01$ г/см ³)	характеристи- ческое отно- шение L : D	
Костра льна масличного	64–96	47-58	3–9	2-4	240	0.24	8.0	
Костра льна прядильного	75–79	38-40	2—4	2-8	200	0.2	5.4	
Пшеница	68-86	40-46	1-2	6-8	270	0.33	3.0	
Лузга	80-85	35-36	2-4	3-5	>200	0.8	2.9	
Древесная мука	83-91	45-48	1-2	1-2	275	0.31	3.0	
Листья	60–66	24-26	_	-	>200	0.49	1.5	
Банан	19-30	7-12	9	13	165	0.45	1.8	
Сено	68-91	35-49	7–9	2.0	>200	0.41	6.4	
Перо	—	—	100	—	190	0.69	1.0	
Крахмал	—	_	_	-	280	0.75	1.0	
Целлюлоза	—	100	_	_	290	0.11	10.0	
Джут	87-95	61-71	4.7	0.3	250	0.68	—	
Бамбук	76-91	40-50	0.3	2.6	200	_	—	
Ананас	93	70-80	1.0	0.12	—	—	—	
Рапсовая солома	_	_	17.5	3.5	—	0.1	_	

Таблица 1. Характеристика наполнителей, применяемых для изготовления композиций

Примечание. Банановая кожура (банан) содержит также пектин и крахмал в сумме до 45%. Четыре последних наполнителя приведены из литературных источников как добавки к полиолефинам, они представляют собой следующее: джут — средние части джутовых волокон, измельченные до длины 1—3 мм; бамбук — регенерированное целлюлозное волокно, изготовленное из стебля бамбука; ананас — волокна листьев ананаса; рапсовая солома — сухие стебли рапса, травянистого растения рода капуста.

случаях — до 90% (древесина). У разных наполнителей диапазон содержания каждого из трех полимеров колеблется в широких пределах. Даже в различных древесных породах содержание лигнина варьируется от 18—24% в лиственных породах до 23—50% в хвойных. Для выяснения влияния различного содержания целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в наполнителе был проведен эксперимент с разными породами деревьев на биоразлагаемость.

Испытания природных добавок на биоразлагаемость в модельных условиях

Исследование интенсивности прироста биомассы нескольких культур микромицет на среде Чапека в присутствии древесной муки нескольких, отдельно испытанных хвойных и лиственных пород деревьев, а также целлюлозы в качестве сравнения, не выявило заметной разницы. Только у древесной муки осины был замечен пониженный прирост биомассы на 10 ± 2% [34, 35]. Следовательно, вариация процентного соотношения трех полимерных компонентов — целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, входящих в состав природных наполнителей, существенно не влияет на их биоразлагаемость. В связи с этим имеет смысл обратить внимание на другие соединения, входящие в состав природных добавок.

Помимо целлюлозы и древесной муки были проведены испытания на биоразлагаемость и с другими природными добавками, включая костру льна прядильного, костру льна масличного, полову пшеничную, листья березовые, лузгу подсолнечника, кожуру банана, сено разнотравное, гидролизат кератина птичьего пера, лигносульфонат натрия [32, 33, 52–56].

Относительная скорость ассимиляции нескольких природных добавок по сравнению с крахмалом и целлюлозой приведена на рис. 2 (серия I). Эта скорость оценивалась по диаметру развития посевной колонии четырех тест-культур плесневых грибов (Aspergillus niger, Aspergillus terreus, Penicillium chrysogenum, Paccilomyces variotti)





Рис. 2. Относительная интенсивность утилизации природных добавок – пера (1), льна масличного (2), пшеницы (3), крахмала кукурузного (4), древесной муки (5), целлюлозы (6) тест-культурами плесневых грибов. Оценка проведена по диаметру развития микромицетов на 28 сутки на агаризованной среде (а) и по приросту биомассы на 14 сутки на водных средах с 30 мас. % наполнителя (б).



Рис. 3. Относительная интенсивность утилизации природных добавок — банана (1), сена (2), лузги (3), листьев (4), льна (5), лигносульфоната натрия (6) тест-культурами плесневых грибов по развитию на 28 сутки на агаризованной среде в баллах (а) и по приросту биомассы на 14 сутки на водных средах с 10 мас. % наполнителя (б).

на агаризованных средах (рис. 2а), а также по приросту биомассы шести тест-культур (к четырем добавлены Aspergillus flaus и Paccilomyces суclopium) на водных средах (рис. 26) [32, 33].

В работах [52, 53] была оценена эффективность другой серии наполнителей (серия II) в баллах по росту тест-культур Aspergillus terreus на 28 день на агаризованной среде с 10% добавки (рис. 3а), а также по приросту биомассы четырех тест-культур (Aspergillus niger, Aspergillus terreus, Trich. viricle, Penicil. chrys.) на водных средах с

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63

10 мас. % добавки на 14 сутки после посева (рис. 36).

Сравнение двух серий показывает, что в первой из них сохраняется порядок интенсивности утилизации природных добавок тест-культурами в двух методах испытания (рис. 2). Отличие лишь в положении крахмала и древесной муки. Во второй серии видны существенные отличия. В водной среде добавки банана и лузги заметно снижают свою привлекательность для микромицет в отличие от лигносульфоната, который обладает самой высокой интенсивностью утилизации

том 63 № 6 2021

тест-культурами (рис. 36). Наблюдаемая разница объясняется его высокой растворимостью в воде. Наличие некоторой доли экстрактивных компонентов в сене и в листьях, видимо, является причиной более высоких значений интенсивности утилизации по сравнению с тремя другими добавками (рис. 36).

В модельном опыте [52, 53], проделанном с целью установления возможности диффузии низкомолекулярных соединений из наполнителей в ПЭНП, было изучено растворение таких соединений в гексадекане при условиях, аналогичных условиям получения композиций с полиолефином (5 мин при 160°С выдерживался наполнитель (30%) с гексадеканом). Методом УФ-спектроскопии, по поглощению в области 270 нм, определена концентрация растворенных веществ в гексадекане (вытяжка из наполнителей), относительная величина которой располагается в такой последовательности: листья (30) > сено (11) > лузга (4) > банан (2.5) > лен (1). Наибольшее содержание низкомолекулярных веществ, растворимых в неполярной среде, содержится в листьях березы и сене разнотравном.

Различие характера зависимости интенсивности роста тест-культур в разных условиях (рис. 3) указывает на необходимость более полного учета особенностей наполнителей.

На агаризованной среде (рис. 3а) первые три позиции занимают добавки, содержащие в своем составе белок: банан (9%), сено (10–11%), лузга (3–5%). В то же время три последние позиции занимают добавки, не содержащие в своем составе белок — листья березы, костра прядильного льна и лигносульфонат.

Существенную роль белка подтверждают результаты, полученные для первой серии испытаний (рис. 2). Наиболее интенсивная консоминация плесневыми грибами наблюдается у гидролизата кератина пера (олигопептиды), костры льна масличного (до 9% белка), и половы пшеницы (до 5% белка), тогда как три последние позиции занимают добавки, не содержащие белка — крахмал, древесная мука и целлюлоза. Следовательно, наличие белка в природной добавке значительно повышает интенсивность ее утилизации тесткультурами.

Влияние содержания жиров по имеющимся данным однозначно установить не удается. Оба сорта льняной костры (лен и лен масличный) и лузги подсолнечника содержат в своем составе 2– 4% жира, сено, полова пшеницы и древесная мука – до 2%. Остальные добавки не содержат жирового компонента. Только у кожуры банана относительно высокое содержание жира – 13%. Не исключена возможность, что жировая составляющая вместе с белком (9%), приводит к тому, что кожура банана наиболее привлекательная добав-

Относительный рост тест-культур



Рис. 4. Относительный рост тест-культур на образцах композитов ПЭНП с наполнителями (30%) перо (1), лен масличный (2), пшеница (3), крахмал кукурузный (4), древесная мука (5), целлюлоза (6) в течение 84 суток кондиционирования.

ка для микроорганизмов из серии шести добавок в опытах на агаризованной среде (рис. 3а).

Испытания композиций полиолефинов с природными наполнителями на биоразлагаемость в модельных условиях

Выше рассмотрены модельные испытания с использованием культур плесневых грибов, воздействующих на отдельные наполнители. Важно сравнить, как эти же природные соединения, находящиеся в композициях с ПЭНП, утилизируются микромицетами. На рис. 4 показано развитие тест-культур A. niger, P. chrysogenum, T. viride и P. variotti на пленочных образцах композиции ПЭНП-наполнитель (70:30) за 84 дня кондиционирования [32].

Сравним показатели для отдельно взятых природных соединений (рис. 2) и для их композиций с ПЭНП (рис. 4). Для обоих случаев видна тенденция снижения зависимости начиная от кератина пера и до целлюлозы. Отклонение в большую сторону наблюдается у композиции ПЭНП с древесной мукой и небольшое снижение – у композиции с кострой масличного льна.

Рассмотрим, как влияет добавка природного наполнителя на структуру и свойства сополимеров этилена с винилацетатом [39, 40].

Добавка термопластичного крахмала, добавленного в количестве 10% практически не влияет на кристаллическую структуру сополимеров. С ростом доли ВА повышается дисперсность термопластичного крахмала. Наблюдается крупнозернистое распределение у СЭВА-6 и СЭВА-12 в диапазоне 50–100 мкм и более мелкие включения у СЭВА-28' (менее 45 мкм) и СЭВА-28'' (менее 10 мкм).

Водопоглощение исходных образцов СЭВА не превышает 1%. Композиции с термопластичным крахмалом в разной степени абсорбируют воду, разделившись на две группы: с равновесным водопоглощением в 10% (образцы с 6, 12 и 16% ВА) и в диапазоне 20% (СЭВА-22, СЭВА-28' и СЭВА-28"). По-видимому, большое количество ВА с заметной долей блочного строения совместно с полярным наполнителем способны сформировать продолженную фазу, способствующую росту водопоглощения.

В модельных опытах по биодеструкции использовалось 12 тест-культур мицелиальных грибов. Из всех композиций с 10% термопластичного крахмала наиболее активному воздействию микромицет подверглись композиции на основе сополимеров СЭВА-22, СЭВА-28' и СЭВА-28''. Причем у последнего наблюдался наиболее активный процесс. Таким образом, рост доли полярного мономера ВА в сополимере и уменьшение ММ приводит к биообрастанию и последующей коррозии образцов.

Испытания композиций полиолефинов с природными наполнителями в реальных условиях

Следующей стадией испытаний, позволяющей оценить реальную эффективность биоразлагаемых добавок, должны быть опыты с почвенным грунтом. В модельных опытах нет контакта с окружающей средой, что не позволяет прогнозировать интенсивность биодеструкции отслуживших свой срок полимерных материалов в реальных условиях, включающих воздействие внешней среды.

В литературе приводятся многочисленные данные по биодеструкции смесевых композиций в почве. Так, в работе [57] показано существенное различие в скорости биоразложения в почве композиций на основе ПП с природными волокнами различного происхождения. По количеству выделившегося CO_2 в течение 90 дней устанавливали степень биодеградации композитов, составившей 15, 10 и 5% для образцов с волокнами бамбука, листьев ананаса и банана соответственно.

Анализ влияния мезопористого нанокремнезема на биодеградацию композитов ПЭНП– крахмал проведен в работе [58]. Образцы с добавкой и без добавки нано-SiO₂, полученной из рисовой шелухи, выдерживались как в садовой почве, так и в растительных отходах в течение 18 месяцев. Добавление 1.5% нанокремнезема к смеси 80% ПЭНП и 20% крахмала показало почти такую же скорость биодеградации, как и без него (оценивали по потере массы), но привело к улучшению механических свойств композиций, повысив начальную жесткость и удельное сопротивление деформации.

Влияние размерного фактора джутовых волокон в композициях с ПЭВП и с ПП изучали по потере массы в компосте и садовой земле [59]. С увеличением длины волокон растет скорость потери массы образцов.

Как было показано в работе [17], в результате биодеструкции в почве в течение 12 недель композиции ПЭНП с термопластичным крахмалом с добавкой каррагенана заметно изменились физико-механические показатели образцов: снизился модуль (в ~4 раза), уменьшилось и разрывное напряжение (на ~30%), в то время как деформация при разрыве увеличилась на ~40%.

Авторы работы [16] исследовали биодеструкцию композитов, полученных на основе смеси вторичных ПЭНП и ПП в соотношении 35 : 65 с добавлением измельченной рапсовой соломы от 20 до 50 мас. %. В течение 1 года образцы выдерживали в компосте, а также садовой и лесной почвах. Во всех случаях разрывная нагрузка уменьшалась при сохранении деформационного параметра.

Композиции ПП с банановой кожурой (70/30) с 2% добавкой компатибилизатора — малеинизированного ПП испытавали на биодеструкцию в компосте в течение 12 месяцев [60]. Потеря массы составила 35%. В случае предварительного УФоблучения величина Δm заметно повышалась.

Несмотря на наличие в литературе большого количества экспериментальных данных в этом направлении, количественному сравнению полученных результатов препятствуют различные условия проведения опытов, включая широкий диапазон почвенного состава, температуры, влажности и т.д.

Опыты с одним и тем же гостированным почвенным грунтом как в условиях лаборатории, так и в условиях открытого полигона приближают к решению данной проблемы, что будет изложено ниже на примере указанных ранее композиций серии I и серии II.

Чаще всего степень биодеструкции оценивают по потере массы образца. На рис. 5 показана потеря массы тройных композиций, содержащих наполнитель и добавку СЭВА в качестве компатибилизатора: ПЭНП с 30% наполнителя и с 3.5% СЭВА, а также ПЭНП с 30% наполнителя и с 10.5% СЭВА после выдержки в почвенном грунте в течение 1 года в лабораторных испытаниях [52, 53]. На рисунке не приведены данные по потере массы двойных композиций ПЭНП : наполнитель = 70 : 30, в которых отсутствует компатибилизатор СЭВА. Но и у них при этих же условиях выдержки в грунте происходит аналогичное снижение массы Δm , хотя и в меньшей степени по



Рис. 5. Потеря массы композиций ПЭНП с 30% наполнителя и 3.5% СЭВА (светлые столбики) и композиций ПЭНП с 30% наполнителя и 10.5% СЭВА (темные столбики) после 1 года выдержки в грунте в лабораторных условиях: *1* – сено, *2* – лигносульфонат натрия, *3* – лузга, *4* – банан, *5* – лен, *6* – листья.

сравнению с композициями с СЭВА. Присутствие компатибилизатора способствует снижению массы образцов. С ростом его содержания в тройных композициях до 10.5% падение массы композиций на 15–30% превышает потерю массы двойных композиций. Исключение составляет лишь композиция ПЭНП–листва.

Рассмотрим, какие факторы определяют величину Δm . По величинам равновесного водопоглощения, полученным на 55 день, композиции, содержащие 10.5% компатибилизатора, можно разделить на три группы: 23% (ПЭНП-лигносульфонат натрия), 13-15% (ПЭНП с лузгой, льном и сеном) и 6-8% (ПЭНП с листьями и с бананом). Значительное водопоглощение композита с лигносульфонатом связано с гидрофильностью последнего. Более того, учитывая его степень вымывания (~20%), реальное водопоглощение данной композиции, видимо, будет находиться в диапазоне 30%. С учетом вымывания кожуры банана (9%) водопоглощение композиции с данным наполнителем составит ~11%. По vменьшению величины водопоглошения компорасполагаются зиции следующим образом: лигносульфонат натрия (30%) > сено = лузга = = лен (13–15%) > банан (11%) > листья (8%). Из полученных данных следует, что несмотря на сходную тенденцию, не удается на количественном уровне сопоставить падение массы Δm с величиной водопоглощения, даже без учета результатов, полученных для композиции с лигносульфонатом натрия.

Следует отметить, что потеря массы, как и водопоглощение, отражает свойства, определяемые структурой композитов, включая особенности наполнителя.

Как выяснилось, важной характеристикой наполнителя является масштабный фактор: фракционный состав и асимметричность формы частиц [52-54]. Для получения смесевых композиций с полиолефином все наполнители предварительно измельчали и просеивали. Просев, содержащий частицы менее 200 мкм, отбирался для смешения с полимером. Предварительно определялась доля мелкодисперсной (менее 80 мкм) и более крупной (80-200 мкм) фракции. Во всех случаях, кроме лузги подсолнечника, преобладала мелкодисперсная часть с массовой долей 0.5-0.7. По содержанию фракции 80-200 мкм наполнители расположились в следующий ряд: лузга (63) > сено (51) > банан (43) > лен (41) > лигносульфонат натрия (30). Для характеристического отношения длины L к диаметру D частиц, отражающего вытянутость частиц, получена последовательность (отн. ед.): сено (6.3) > лен (5.2) > лузга (3.0) > банан (1.8) > листья (1.5) > лигносульфонат натрия (1.0).

П.В. Пантюховым (2013 г.) предложен параметр – индекс формы-фракции *P*, равный произведению характеристического отношения *L/D* и весовой доли крупной фракции 80–200 мкм, содержащейся в составе всей массы частиц наполнителя 0–200 мкм ($W = m_{80-200}/m_{0-200}$). На рис. 6 представлена зависимость величины Δm от индекса *P*.

Полученные данные указывают на существенную зависимость биодеструктивной способности композитов от размерного фактора наполнителя. Эта способность увеличивается как с ростом доли крупнодисперсной фракции наполнителя, так и характеристического отношения *L* : *D*, свидетельствующего о преимуществе вытянутой, волокни-


Рис. 6. Зависимость снижения массы Δm , % тройных композиций ПЭНП с 30% наполнителя и 10.5% СЭВА от индекса формы-фракции после выдержки в почвенном грунте в течение 1 года в лабораторных условиях (ЛС – лигносульфонат натрия).

стой формы частиц перед сферической. Видимо, это связано с увеличением площади контакта частицы с полимерной матрицей и повышением вероятности образования собственной сетки, увеличивающей возможность проникновения микромицет в объем образцов. На это указывает величина водопоглощения (13-15%) композиций ПЭНП с вытянутыми частицами сена, льна, лузги, которая в два раза превышает аналогичную величину (6-8%), полученную для композиций со сферическими частицами листьев и банана.

Рассматриваемая зависимость (рис. 6) позволяет оценить и роль химического состава наполнителя. Выше этой зависимости находятся данные, полученные для композиций с сеном, лузгой подсолнечника и кожурой банана, т.е. с наполнителями, содержащими белок и жиры. А ниже зависимости – композиция с кострой льна прядильного, не имеющего в своем составе ни белка, ни жиров. Наблюдаемая картина свидетельствует об эффективности белковой составляющей в формировании биоразлагаемых свойств полимерных композиций. Что касается жировой компоненты, на данный момент недостаточно экспериментальных данных для однозначной оценки ее роли.

По невысокому значению Δm у композиции с листьями (рис. 6), можно заключить, что экстракция низкомолекулярных соединений из наполнителя в полимерную матрицу не играет существенной роли.

Немаловажны в понимании изучаемого процесса данные об изменении степени кристалличности. Известно, что деструктивные процессы начинаются и протекают в аморфной фазе полимера. Биодеградация не является исключением. В то же время активный процесс деструкции в аморфной фазе может влиять и на кристаллическую фазу.

Почвенные испытания показали, что степень кристалличности ПЭНП снижается во всех композициях с наполнителями серии II как в двойных, так и тройных системах. Значительнее всего степень кристалличности снижается в композициях с сеном, на ~20% от исходного значения [52, 53].

За пять месяцев нахождения в грунте (лабораторные испытания) композиции ПЭНП с содержанием наполнителей серии I (30%) по потере массы расположились в следующем ряду (Δm , %): перо (9.5) > лен масличный (8) > пшеница (6) > > целлюлоза (2) > древесина (0.5) > крахмал (0.3). Незначительная потеря массы композиции с крахмалом, видимо, связана с тем, что, находясь в мелкодисперсном состоянии, сферические частицы крахмала закапсулированны в наибольшей степени по сравнению с другими наполнителями [32, 55, 56].

Композиции с первыми тремя добавками потеряли в весе в несколько раз больше, чем с тремя последними. Несомненно, что содержание белка сыграло определенную роль, добавки расположились в порядке уменьшения его содержания. Однако дальнейшее наблюдение за динамикой процесса указывает на то, что наличие белка не единственный и, видимо, не главный фактор, определяющий потерю массы. Начальная скорость уменьшения массы композиции симбатна доле растворимой в воде фракции наполнителя. Наполнители расположились в следующий ряд по мере уменьшения растворимой доли (%): перо (56) > пшеница (32) > лен масличный (26) > древесина (10) > крахмал (5) = целлюлоза (5).

Видимо, большая доля растворимой фракции первых трех наполнителей вносит заметный вклад в потерю массы композиций на начальном этапе. У композиции с пером после двух месяцев выдержки в почве масса практически не меняется (зависимость Δm от времени выходит на плато), у композиции с пшеницей уменьшение массы наблюдается вплоть до 14 месяцев с дальнейшим выходом на плато. Композиция с кострой масличного льна продолжает терять массу вплоть до окончания периода наблюдения, до двадцатого



Рис. 7. Композиции ПЭНП/ПП-целлюлоза 30% (соотношение ПЭНП : ПП в полиолефиновой матрице 80 : 20) до (а) и после выдержки в почвенном грунте 6 (б) и 18 месяцев (в). Натурные испытания.

месяца, хотя интенсивность этого процесса постоянно снижается. У остальных композиций с целлюлозой, древесиной и крахмалом, с малой долей растворимой фракции величина Δm понижается практически линейно. К 20 месяцу выдержки в земле получены следующие результирующие значения Δm (%) композиций, содержащих целлюлозу (16), лен (15), пшеницу (12), перо (11), древесину (6), крахмал (2).

Очевидно, что относительно быстрая потеря массы (в первую очередь у образцов с гидролизатом кератина пера) обусловлена вымыванием проникающей в композит водой. Действительно, в отличие от самого ПЭНП для его композитов с пшеницей и с целлюлозой за 15 дней нахождения в воде достигается равновесное набухание, составляющее 9%, а с масличным льном — 14.5% в расчете на наполнитель. За это же время (15 дней), происходит вымывание наполнителя из композита со льном масличным на 4.5%, а с пшеницей — 3.5%.

Кинетическая зависимость уменьшения массы композиций, содержащих наполнители серии I, позволяет сделать вывод о вкладе в данный процесс наряду с биотической еще и абиотической составляющей. Потеря массы образца с гидролизатом кератина пера, видимо, связана с вымыванием гидролизата. У композитов с кострой льна масличного и с пшеницей к активной биодеструкции добавляется вымывание. Лишь у образцов с целлюлозой, древесиной и с крахмалом основным вкладом, очевидно, является биодеструктивный процесс.

Приводимое заключение подтверждается микроскопической оценкой интенсивности развития почвенных микроорганизмов на поверхности данных образцов. Отсутствие следов биообрастания на поверхности образцов ПЭНП : перо = 70 : 30, выдержанных 20 месяцев в грунте (лабораторные испытания), подтверждает вывод об относительно быстром (до двух месяцев) вымывании гидролизата. На поверхности образцов с пятью другими наполнителями зафиксировано развитие мицелиальных грибов. Наиболее интенсивное развитие мицелия с формированием спороношения обнаружено на образцах с масличным льном, лревесиной и крахмалом. Может показаться непонятным активное биообрастание образцов с древесиной и крахмалом, сходное с биообрастанием композиции с льном масличным. Иными словами, с одной стороны, сходство в биообрастании, а с другой — различие в потере массы Δm , которое максимально у образцов с масличным льном и минимально у композиций с древесиной и крахмалом. Но если учесть, что все три композиции получают прибавку в весе за счет биообрастания, а значительное уменьшение Δm за счет вымывания происходит только у композиции ПЭНП-лен масличный, то наблюдаемая картина объясняется непротиворечивым образом.

Отсюда следует, что величина Δm — это результирующий параметр, суммирующий потерю массы за счет деструкции и вымывания, и увеличение веса за счет биомассы, нарастающей на поверхности и в объеме композиций.

Похожая картина наблюдается и при анализе результатов, полученных для композиций ПП– ПЭНП–целлюлоза. Как будет рассмотрено ниже, наиболее активное биообрастание наблюдается у образцов с содержанием ПП в полиолефиновой матрице в диапазонах 10-30% и 60-80%. Именно у таких образцов с максимальным биообрастанием обнаружены минимальные значения Δm , т.е. уменьшение массы образцов за счет биоразложения частично компенсируется приростом биомассы.

Таким образом, часто используемый в литературе параметр уменьшения массы не может быть полноценным критерием, количественно характеризующим биодеструкцию полимерных композиций.

Дополнительным подтверждением данного вывода является изменение цвета образцов в процессе выдерживания в грунте [32]. Так, на рис. 7 приведены фотографии образцов в исходном состоянии и после нахождения в почве различное время. Потемнение образцов в процессе выдержки в грунте обусловлено деструкцией наполните-



Рис. 8. Микрофотографии композиций ПЭНП/ПП–целлюлоза 30%, (соотношение ПЭНП : ПП в полиолефиновой матрице 80 : 20) после 15 месяцев пребывания в почве.



Рис. 9. Микрофотографии образцов после 10 месяцев нахождения в почве. Композиции ПЭНП/ПП–целлюлоза 30% с соотношением ПЭНП : ПП в полиолефиновой матрице 70 : 30 (а) и 40 : 60 (б).

ля. На микрофотографиях видно изменение окраски частиц целлюлозного волокна, вероятно, за счет пигментов типа меланинов, принадлежащих всевозможным таксономическим группам грибов и ряду бактерий (рис. 8а). На поверхности и в объеме образцов наблюдается развитая сетка мицелия из темных гифов размером до 5 мкм с наличием спороношения (рис. 8б).

Рост мицелиальной сетки гифов почвенных микромицетов сопровождается образованием дефектов на поверхности образцов (рис. 9) [32].

Рассмотрим, как добавка природного наполнителя влияет на структуру и свойства изотактического ПП и сополимеров пропилена и этилена со статистическим распределением последнего (стПП, 3% этилена), и блочным распределением (блПП, 9% этилена), о которых сообщалось в разделе "Свойства гомополимеров и полимеров известного состава".

Введение 30% мелкодисперсного наполнителя, как целлюлозы, так и древесной муки практически не меняют кристаллические параметры, сохраняя их близость для ПП и блПП: $\chi = 62 \pm 4\%$ и $T_{\rm пл} = 166 \pm 3^{\circ}$ С. Заметные изменения наблюдались для стПП, а именно снижение χ на 16% и $T_{\rm пл}$ на 17°С.

Несмотря на сходство кристаллической структуры наполненных композитов ПП и блПП, анализ кинетики биодеградации образцов в модельных экспериментах (воздействие штаммами трех культур микроорганизмов) и в натурных испытаниях (воздействие микроорганизмов почвы) показал близость процесса для блПП и стПП с некоторыми преимуществами у последнего. Это объясняется большей дефектностью аморфной фазы блПП по сравнению с аморфной областью ПП.

При формировании кристаллической структуры блочные фрагменты вытесняются в аморфную фазу, что сопровождается уменьшением ее плотности. Об этом свидетельствуют значения времени корреляции τ_c радикала-зонда, абсорбированного из паров исходными полимерами ПП, блПП и стПП: $\tau_c = 28 \times 10^{-10}$, 12×10^{-10} и 6×10^{-10} с соответственно.

В еще большей степени на это указывают данные равновесного водопоглощения композиций с 30% наполнителя: с целлюлозой 5%, 13% и 10%,

Nº 6

2021



Рис. 10. Зависимость от содержания ПП в полиолефиновой матрице композиций ПП–ПЭНП–целлюлоза, 30%: а – интенсивность развития микроорганизмов после выдерживания в почвенном грунте 20 месяцев (лабораторные испытания) (темные точки) и 18 месяцев (натурные испытания на полигоне) (светлые точки); б – отношение полос поглощения ИК-спектра D_{1650}/D_{1455} после 20 месяцев пребывания в почвенном грунте (лабораторные испытания).

и с древесной мукой 15%, 27% и 26% для ПП, блПП и стПП. Водопоглощение испытуемых образцов является важной характеристикой, позволяющей оценить их доступность для проникновения микроорганизмов в весь объем композиции.

Данные, полученные для полиолефинов, свидетельствуют о значительном влиянии включения инородных звеньев в основную цепь на способность к биодеструкции. При этом большое значение имеет не только количество таких звеньев, но и их распределение по цепи.

Несложно предположить, какую роль могут играть разветвления основной цепи макромолекулы в процессе биоразложения. Известно, что процесс деструкции любой природы на начальном этапе протекает в аморфной фазе, как правило, не затрагивая кристаллиты из-за диффузионных и сорбционных ограничений. В связи с этим наличие разветвлений, снижающих степень кристалличности и препятствующих оптимальному формированию аморфной фазы, что сопровождается понижением ее плотности, будет облегчать протекание деструкции. Данное заключение очевидно, однако оно имеет лишь качественный характер.

Для количественной оценки роли разветвлений проведено сравнение композиций двух полиолефинов – ПЭНП ($\alpha = 26\%$, $T_{пл} = 108$ °C) и сополимера этилена со значительной долей 1-октена (35 мол. %, $\alpha = 6\%$, $T_{пл} = 57$ °C). В обеих композициях содержание мелкодисперсной костры льна составляло 30%. Равновесное водопоглощение композиции ПЭНП-костра льна 13%, потеря массы 11% после выдержки в почве 12 месяцев [52, 53]. Водопоглощение образцов (сополимер этилен-октен)-костра льна 26%, потеря массы 20% за 10 месяцев нахождения в почве [54]. В данном случае наблюдается двукратное ускорение деструктивного процесса. Такая значительная разница в водопоглощении и в потере массы не может быть объяснена лишь увеличением доли аморфной фазы сополимера (94%) по сравнению с ПЭНП (74%). Несомненно, причина кроется в том, что боковые разветвления препятствуют формированию оптимальной упорядоченности аморфной фазы.

Рассмотрим роль межфазной границы ПЭНП и ПП в тройных композициях с наполнителем. Как было отмечено в разделе "Смеси полимеров", максимальная скорость озонного окисления двойных смесей ПЭ-ПП наблюдается при составах, содержащих ПП в диапазоне 10-30% и 70-80% и имеющих максимальную поверхность раздела компонентов. Для указанных соотношений полиэтилена и полипропилена характерна ускоренная биодеструкция композиций ПЭНП-ПП-природный наполнитель (30%) [32, 33, 36]. Об этом свидетельствует максимальная интенсивность развития микроорганизмов на образцах с содержанием ПП в полиолефиновой матрице в диапазоне 10-30% и 60-80% композиций ПП-ПЭНП-целлюлоза 30% после кондиционирования в почвенном грунте как в модельных лабораторных условиях, так и при натурных испытаниях на полигоне (рис. 10а).

Поглощение



Рис. 11. ИК(МНПВО)-спектры композиции ПП– ПЭНП–целлюлоза 30% с содержанием ПП в полиолефиновой матрице 20%. *1* – исходный образец; *2*, *3* – образцы, выдержанные в почвенном грунте 10 (*2*) и 20 (*3*) месяцев. Лабораторные испытания.

Именно в указанных диапазонах состава обнаружена и повышенная интенсивность ИК-полос поглощения в области 1650 см⁻¹, отвечающих за валентные колебания амидных групп. Появление данных групп связано с образованием на поверхности образцов азотосодержащего полисахарида хитина клеточной стенки грибного мицелия (рис. 10б).

В этих же областях состава ПП в полиолефиновой матрице (10–30% и 60–80%) композиции ПП–ПЭ–целлюлоза 30% наиболее интенсивно растут полосы поглощения карбонильных групп С=О (1700–1770 см⁻¹). Причем на начальной стадии выдерживания в почвенном грунте в лабораторных условиях (до 10 месяцев) увеличивается интенсивность полосы при 1742 см⁻¹ (кетоны). Но при дальнейшей консоминации (до 20 месяцев) растет полоса при 1712 см⁻¹, относящаяся к концевым карбоксильным группам (рис. 11).

Следует также отметить, что характер зависимости степени биодеструкции тройной композиции от соотношения ПЭНП–ПП сохраняется помимо целлюлозы и в присутствии других природных добавок — костры льна масличного и половы пшеницы. На сохранение той же фазовой структуры в тройной системе ПЭНП–ПП–наполнитель, что и в двойной ПЭНП–ПП, указывают одинаковые значения времени корреляции радикала зонда τ_c для двойных и тройных композиций во всем диапазоне соотношения ПЭНП и ПП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена созданию биоразлагаемых композиций на основе синтетических и биодеструктируемых полимеров, в основном растительного происхождения. Объектами синтетических полимеров выбраны полиолефины. Проведен анализ влияния структурных элементов макромолекул на формирование биоразлагаемых свойств. На примере полиэтилена, полипропилена и сополимеров разного типа показано, что вариации химического строения макромолекулы, конформации звеньев, разветвленности полимерной цепи оказывают свое влияние на изучаемые свойства в основном через изменение упорядоченности аморфной фазы полиолефинов, через ее плотность и сегментальную подвижность макроцепей.

Предложен принципиально новый подход к приданию биодеструктивных свойств путем реализации значительной поверхности раздела фаз в многокомпонентных полимерных смесях. На примере смесей ПЭНП-ПП с добавками природного наполнителя экспериментально показано существенное ускорение биодеструктивного процесса образцов в диапазоне состава 10-30% ПП и 60-80% ПП полиолефиновой матрицы. Согласно диаграмме состояния, именно в указанном диапазоне состава смесей ПЭНП-ПП меньший компонент находится в дисперсной фазе. Известно, что площадь раздела фаз компонентов смеси при таких составах максимальна. Ранее было показано существование на поверхности раздела фаз перенапряженных макроцепей с повышенной реакционной способностью к различным деструктивным процессам. Следует отметить, что именно у композиций указанного состава обнаружена максимальная биодеструкция.

Биодеструктивный процесс, протекающий в аморфной фазе полиолефина, оказывает влияние и на кристаллическую фазу. На примере композиций ПЭНП с различными природными наполнителями с добавками и без добавления СЭВА в качестве компатибилизатора обнаружено снижение степени кристалличности полиолефина, достигающее 20% от исходного значения после выдержки в грунте в течение 1 года.

Анализ эффективности природных наполнителей указывает на то, что результаты модельных опытов с тест-культурами не позволяют однозначно прогнозировать интенсивность биоразложения в реальных условиях. Так, гидролизат кератина птичьего пера наиболее активно утилизируется тест-культурами плесневых грибов по сравнению с рядом других наполнителей как в

чистом виде, так и в композиции с ПЭНП. В ре-**VCЛОВИЯХ** испытания композиция альных ПЭНП-перо оказалась наименее подверженной биокоррозии, несмотря на относительно быструю и значительную потерю массы. После экспонирования в грунте в течение 20 месяцев было установлено полное отсутствие следов биообрастания. Причиной этого, видимо, является высокая растворимость низкомолекулярных олигопептидов. Весьма привлекательные для микроорганизмов стебли масличного льна и полова пшеницы тоже обладают значительной растворимой долей, которая намного медленнее диффундирует из смесевых образцов с ПЭНП по сравнению с гидролизатом пера. Создаются благоприятные условия для закрепления микромицет на поверхности и проникновения в объем образцов. Наименее привлекательные для тест-культур добавки – крахмал, древесная мука и целлюлоза с малой растворимой долей, в реальных условиях активно подвергаются деструкции. Причем наиболее активное обрастание микромицетами наблюдается на композициях с крахмалом и древесной мукой, которые медленнее других композиций снижают массу в течение выдержки в грунте.

Обнаружено, что наличие белковой составляющей в природном наполнителе относится к важному фактору, ускоряющему биодеструкцию. Этот факт был отмечен на примере композиций ПЭНП с сеном, лузгой подсолнечника, кожурой банана, кострой масличного льна.

Помимо химического состава природных добавок значительную роль играет масштабный фактор, индекс формы-фракции, учитывающий несимметричность частиц наполнителя и весовую долю крупной фракции. Чем выше отношение усредненных значений длины к диаметру частиц L: D и больше доля крупной фракции, тем активней протекает процесс биодеструкции.

Компатибилизатор ускоряет биоразложение за счет улучшения совместимости компонентов и увеличения поверхности раздела фаз.

Сделан вывод о том, что величина потери массы испытуемых образцов не является универсальным критерием степени биодеструкции, показан ее интегральный характер.

Основная часть приводимых данных в работе получена в идентичных условиях для возможности количественной сравнительной оценки способности к биодеструкции различных композиций на основе полиолефинов. Однако следует подчеркнуть, что приведенные автором заключения в полной мере справедливы лишь для полимерных систем, использованных в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bledzki A.K., Fink H.-P. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 11. P. 1552.
- 2. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.-P., Sain M. // Macromolec. Mater. Eng. 2014. V. 299. № 1. P. 9.
- Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. // Biotechnol. Adv. 2008. V. 26. P. 246.
- 4. Kawai F. // Biochem. Eng. 1995. V. 52. P. 151.
- 5. *Rudnik E., Briassoulis D.* // J. Polym. Environment. 2011. V. 19. № 1. P. 18.
- Ammala A., Batemana S., Deana K., Petinakisa E., Sangwana P., Wonga S., Yuana Q., Yua L., Patrickb C., Leong K.H. // Progr. Polym. Sci. 2011. V. 36. № 8. P. 1015.
- 7. Brebu M. // Polymers. 2020. V. 12. № 1. P. 166.
- Poletto M., Dettenborn J., Zeni M., Zattera A.J. // Waste Manag. 2011. V. 31. № 4. P. 779.
- 9. Arbelaiz A., Ferna'ndez B., Cantero G. // Composites A. 2005. V. 36. № 12. P. 1637.
- Makio H., Fujita T. // 14 Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress. Singapore? 2012. P. 760.
- 11. *Karian H.G.* // Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. 2003. P. 576.
- 12. Arkatkar A., Arutchelvi J., Sudhakar M., Bhaduri S., Parasu Veera Uppara, Mukesh Doble // The Open Environmental Eng. 2009. V. 2. № 1. P. 68.
- Bazunova M.V., Khlobystova E.S., Vasyukova A.S., Kulish E.I., Zakharov V.P., Fakhretdinov R.K., Galiev L.R. // Vestnik Bashkirskogo Universiteta. 2018. V. 23. № 1. P. 56.
- 14. *Nayak Sanjay K.* // Int. J. Plast. Technol. V. 13. № 1. P. 47.
- 15. AlMaadeed M.A., Nógellová Z., Mičušík M., Novák I., Krupa I. // Mater. Des. 2014. V. 53. P. 29.
- Moreno D.D.P., Saron C. // Compos. Struct. 2017. V. 176. P. 1152.
- 17. *Araújo J.R., Waldman W.R., De Paoli M.A.* // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. № 10. P. 1770.
- 18. *Blom H.P., Teh J.W., Bremner T., Rudin A.J.* // Polymer. 1998. № 39. P. 4011.
- 19. Youssef A.M., Hasanin M.S., Abd El-Aziz M.E., Darwesh O.M. // Heliyon. 2019. V. 5. № 3. e01332.
- Kirsh I.A., Beznaeva O.V., Bannikova O.A., Romanova (Budaeva) V.A., Barulya I.V. // Int. J. Adv. Biotechnol. Res. 2019. V. 10. № 2. P. 15.
- 21. *Barton-Pudlik J., Czaja K., Grzymek M., Lipok J. //* Int. Biodeterioration Biodegradation. 2017. V. 118. P. 10.
- 22. Orhan Yüksel, Hrenović Jasna, Büyükgüngör Hanife // Acta Chim. Slov. 2004. № 51. P. 579.
- 23. *Gautam N., Kaur I.* // J. Environment. Chem. Ecotoxicol. 2013. V. 5. № 6. P. 147.
- 24. Zahra S., Abbas S.S., Mahsa M.T., Mohsen N. // Waste Management. 2010. V. 30. № 3. P. 396.
- 25. *Quitadamo A., Massardier V., Valente M. //* Int. J. Polym. Sci. 2019. V. 2019. P. 9.
- Siracusa V., Karpova S.G., Olkhov A.A., Iordanskii A.L., Zhulkina A., Kosenko R.Yu. // Eur. Polym. J. 2017. V. 91. P. 149.

- Lv S., Gu J., Tan H. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134.
 № 16. P. 1.
- Dikobe D.G., Luyt A.S. // Thermochim. Acta. 2017. V. 654. P. 40.
- 29. Trache D., Hussin M.H., Chuin C.T.H., Sabar S., Fazita M.R.N., Taiwo O.F.A., Haafiz M.K.M. // Int. J. Biol. Macromol. 2016. V. 93. P. 789.
- Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Prut E.V., Gorenberg A.Ya. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. № 1. P. 194.
- Кузина С.И., Шилова И.А., Иванов В.Ф., Михайлов А.И. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 70.
- 32. *Масталыгина Е.Е.* Дис. ... канд. хим. наук М.: ИБХФ РАН, 2016.
- Mastalygina E.E., Popov A.A., Kolesnikova N.N., Karpova S.G. // Int. J. Plastics Technol. 2015. V. 19. № 1. P. 68.
- 34. *Луканина Ю.К.* Дис. ... канд. хим. наук М: ИБХФ РАН, 2011.
- 35. Lukanina Yu.K., Kolesnikova N.N., Khvatov A.V., Likhachev A.N., Popov A.A. // J. Balkan Tribological Association. 2012. V. 18. № 1. P. 142.
- 36. *Popov A.A., Zykova A.K., Mastalygina E.E.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 3. P. 533.
- 37. Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Popov A.A. // Polym. Compos. 2014. V. 37. № 5. P. 1461.
- Zykova A.K., Pantyukhov P.V., Popov A.A. // Polym. Eng. Sci. 2017. V. 57. № 7. P. 756.
- 39. *Сычугова О.В.* Дис. ... канд. хим. наук М: ИБХФ РАН, 2004.
- 40. Сычугова О.В., Колесникова Н.Н., Лихачев А.Н., Попов А.А. // Пласт. массы. 2004. № 9. С. 29.
- Tshmel E., Vettegren V., Zolotarev V. // J. Macromol. Sci. B. 1982. V. 21. № 2. P. 243.
- 42. Попов А.А., Заиков Г.Е. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1178.
- 43. Popov A.A., Zaikov G.E. // J. Macromol. Sci. C. 1987.
 V. 27 № 3–4. P. 343.
- 44. Леднева О.А., Попов А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 785.

- 45. *Леднева О.А., Попов А.А. //* Хим. физика. 2002. Т. 21. № 6. С. 37.
- 46. *Крисюк Б.Э., Попов А.А., Заиков Г.Е.* // Высокомолек соед. А.1980. Т. 22. № 2. С. 329.
- 47. *Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. //* Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 6. С. 737.
- 48. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Попов А.А. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 8. С. 9.
- 49. Mastalygina E.E., Varyan I.A., Kolesnikova N.N., Gonzalez M.I.C., Popov A.A. // Polymers. 2020. V. 12. № 2. P. 437.
- Rogovina S.Z., Prut E.V., Aleksanyan K.V., Krasheninnikov V.G., Perepelitsyna E.V., Shashkin D.P., Ivanushkina N.E., Berlin A.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 22. P. 277.
- Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Vladimirov L.V., Prut E.V., Berlin A.A. // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 465. P. 270.
- 52. *Пантюхов П.В.* Дис. ... канд. хим. наук М: ИБХФ РАН, 2013.
- 53. Pantyukhov P.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. // Polym. Compos. 2016. V. 37. № 5. P. 1461.
- Zykova A.K., Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Monakhova T.V., Popov A.A. // J. Polymers Environment. 2018. V. 26. № 4. P. 1343.
- Mastalygina E.E., Pantyukhov P.V., Popov A.A. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 369.
- 56. Pantyukhov P.V., Monakhova T.V., Popov A.A., Zykova A.K. // Proc. AIP Conf. 2016. V. 1736.
- Sanjay K. Chattopadhyay, Sanjay Singh, Nilay Pramanik, Niyogi U.K., Khandal R.K., Ramagopal Uppaluri, Aloke K. Ghoshal // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 121. № 4. P. 2226.
- Datta D., Halder G. // J. Polymers Environment. 2019. V. 27. P. 710.
- Kh. Mumtahenah Siddiquee, Dr. Md. Maksud Helali, Dr. Md. Abdul Gafur, Soma Chakraborty // Am. J. Eng. Res. 2014. V. 3. № 1. P. 200.
- Nayak Sanjay K. // Int. J. Plast. Technol. 2009. V. 13. № 1. P. 47.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 6, с. 400-404

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:678.84

ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА

© 2021 г. М. В. Тимошенко^{а,*}, С. В. Балабанов^а, М. М. Сычев^{а,b}, Д. И. Никифоров^b

^а Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук 199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, Россия ^b Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет) 190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Россия

> *e-mail: timoshe-mikhail@mail.ru Поступила в редакцию 13.04.2021 г. После доработки 01.07.2021 г. Принята к публикации 15.07.2021 г.

Получен и исследован новый термоэластопласт на основе бутадиен-стирольного каучука и полипропилена для 3D-печати по технологии FDM ("Fused Deposition Modelling"). Изучены физикомеханические характеристики изделий, изготовленных из нового материала, обладающего высокой прочностью и упругостью одновременно. Разработанный материал найдет применение в автомобилестроении, гражданском судостроении, авиакосмической технике, в амортизирующих системах для железнодорожного транспорта и в других областях.

DOI: 10.31857/S2308112021060134

введение

Термоэластопласты — это класс полимеров, которые характеризуются модулем Юнга низкими значениями, благодаря чему данные материалы могут деформироваться, изменяя свою геометрию на тысячу процентов и более не разрушаясь [1]. Такие материалы получают смешением жесткого термопластичного полимера, с эластомером с содержанием последнего 20—70%. Они обладают упругостью и способны выдерживать высокие механические нагрузки [2].

В настоящее время все больше различных материалов применяют в 3D-печати, и термопластичные эластомеры не исключение. Для создания более сложных геометрий традиционные методы, такие как литье под давлением и экструзия, становятся менее актуальными. На замену им приходят аддитивные технологии, которые позволяют получать изделия практически любой геометрии и любых размеров. Предлагается использовать материалы для получения изделий сложной топологией методом 3D-печати для работы в условиях экстремальных нагрузок [3-5]. Так, большинство аддитивных производств включает обработку материала в виде нити, которая принудительно подается в экструдер с нагретым концом с применением различных систем зацепления [6].

Выбор материалов для 3D-печати с высокой эластичностью и высокой прочностью весьма ограничен. Такие материалы как ABS, PLA, HIPS, PP, PETG, PC имеют низкую эластичность [7]. Поэтому представляет интерес разработка новых эластичных материалов с высокой прочностью, что позволит изготавливать изделия методом 3D-печати.

Сочетание в термоэластопласте ПП и стирола(этилен-бутилен)-стирола (SEBS) на основе метода смешивания сохраняет преимущества печати полипропилена и эластичность SEBS. Полипропилен широко используют для различных товарных и промышленных нужд благодаря своей низкой стоимости, отличной обрабатываемости, механическим свойствам, технологичности и т.д. [8]. SEBS представляет собой эластомер, обладающий высоким удлинением при разрыве, низкими значениями температуры обработки, вязкости расплава и деформации при экструзии [9, 10]. Поэтому ожидается, что смешивание ПП с SEBS позволит представить новые термопластичные эластомерные материалы для 3D-печати с более широким спектром свойств. Контроль содержания термопластичного эластомера в смесях дает возможность варьировать гибкость и эластичность получаемого материала, а также печатной части с расширенным диапазоном использования.

401

Компонент	Содержание, мас.%
Бутадиен-стирольный кау- чук SEBS YH503	44
Полипропилен PP H030 GP	44
Концентрат просветлителя П0023/22	2
Концентрат красителя чер- ного ПФ1901/09	2
Масло вазелиновое МХ-200	8

Таблица 1. Состав термоэластопласта

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе подобрали состав термоэластопласта (табл. 1). Выбор термопласта проводили из ряда ПЭНД, ПП и ПС. Для компаундов на основе ПС прослеживалась неравномерность прохода материала через формующую головку, а следовательно, невозможность производства филамента с максимальным отклонением ±0.03 мм. Для ПЭНД характерна высокая степень усадки при 3D-печати и сильное искажение готовых изделий по сравнению с заданными размерами печати.

Выбор бутадиен-стирольного каучука осуществляли по УФ-стойкости, рассматривали марки "SBS Л30-01А" и "SEBS YH503". Испытания проводили УФ-лампой "ОУФК-320" с длиной волны 300 нм на протяжении 14 суток. В ходе испытаний образец марки "SBS Л30-01А" желтел и деструктировал, образец марки "SEBS YH503" оставался без внешних изменений. В качестве пластификатора использовали вазелиновое масло, так как оно имело низкое содержание примесей, а также полное отсутствие серы в составе. Подбор текучести компаунда проводили, выбирая различные соотношения компонентов. Стабильно ровная печать с минимальным количеством дефектов обеспечивается при текучести компаунда в диапазоне от 2 до 6 г/10 мин (масса груза 5 кг, температура 190°С). Такой состав отличается оптимальными характеристиками для 3Dпечати (табл. 2): гомогенен, хорошо экструдируется, обладает гладкой поверхностью и не имеет не проплавляемых включений.

В 3D-печати по технологии FDM обычно используют пруток круглого сечения (филамент) из термоэластопласта, самый распространенный диаметр филамента 1.75 мм. Для изготовления филамента применяли одношнековый экструдер "ABB ACS510" производительностью 5 кг в час с установленной фильерой диаметром 1.78 мм. Так, получали филамент, который с помощью тянущего устройства доводили до диаметра 1.75 мм с максимальным отклонением ±0.03 мм.

Для проведения испытаний печатали стандартные лопатки второго типоразмера по ГОСТ ISO37-2013 [11].

Управляющие программы для печати (g-code) лопатки сгенерировали в программе "Cura" в трех вариациях с различным направлением печати: параллельным направлению нагрузки при испытании на разрыв, перпендикулярным направлению нагрузки и с чередующимся нанесением слоев (рис. 1). В первом варианте при изготовлении лопатки слои накладывали параллельно друг другу и параллельно направлению нагрузки, лопатки второго вида представляли собой параллельные слои, перпендикулярные направлению нагрузки, в третьем варианте каждый последующий слой накладывали перпендикулярно предыдущему. В качестве образца сравнения изготовили плоскую ленту на экструдере, после чего из нее вырубили лопатки аналогичного типоразмера.

Для 3D-печати использовали принтер "Wanhao Duplicator i3", работающий по FDM-технологии, диаметр сопла составлял 0.4 мм. Затем подобрали параметры печати 3D-принтера, при которых каждый слой печатался равномерно, имел хорошую межслойную адгезию, а также адгезию к поверхности столика (температура сопла 230°C, температура столика 90°C, скорость печати 20 мм/с). Откат прутка в экструдере отключили. На 3Dпринтере изготовили лопатки второго типоразмера со 100%-ным заполнением, выполненные по ГОСТ ISO37-2013 (рис. 2).

Лопатки испытывали на разрывной машине "LAB-KITS WDW-2" с максимальной силой разрыва 2000 H, ход активного захвата 500 мм/мин

Показатель	Методика испытаний	Термоэластопласт	SEBS	ПП
Твердость по Шору <i>D</i> (усл. ед.)	ISO 868 : 2003	50	25	85
Плотность (г/см ³)	ISO 2781 : 2008	0.92	0.88	0.91
Текучесть расплава (г/10 мин)	ISO 1133-1 : 2011	1.6 (190°С, 5 кг)	—	25 (230°С, 2.16 кг)

Таблица 2. Характеристики термоэластопласта и его отдельных компонентов



Рис. 1. Рендеры лопаток: а, б – слои, расположенные перпендикулярно и параллельно нагрузке соответственно; в – чередующееся расположение слоев.

при температуре окружающей среды $23 \pm 2^{\circ}$ С по ГОСТ ISO37-2013.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были получены зависимости напряжения от относительного удлинения образцов лопаток при растяжении. Деформационные кривые представлены на рис. 3. Каждый эксперимент проводился на трех образцах, затем результаты усреднялись.

Прочность при растяжении для лопаток, выполненных экструзионным методом, составила 22.1 МПа при удлинении на 1133%, а лопаток, выполненных по FDM-технологии с перпендикулярным, параллельным и чередующимся нанесением слоев относительно нагрузке, 21.1 МПа при удлинении на 960% и 22.8 МПа при удлинении на 1000% и 18.3 МПа при удлинении на 900% соответственно (табл. 3). По мере растяжения образцов происходил резкий скачок напряжения до удлинения образца на 50%. Эта точка является пределом текучести материала, после чего прослеживается плавное нарастание напряжения вплоть до разрыва образцов.

На рис. 3 видно, что предел текучести для образцов, изготовленных 3D-печатью, существенно выше, а относительное удлинение для них ниже, чем для образцов, выполненных методом экстру-

ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Материал	Относительное удлинение, %	Плотность, г/см ³	Напряжение при 100% растяжении, МПа	Условная прочность, МПа	Остаточная деформация после разрыва материала, %
Экструзионная	1133	0.92	6.6 ± 0.2	22.1 ± 0.2	633 ± 20
лопатка					
Лопатка со сло-	960	0.85	8.9 ± 0.2	21.1 ± 0.2	650 ± 20
ями, перпендику- лярными					
нагрузке					
Лопатка со сло-	998	0.86	8.9 ± 0.2	22.8 ± 0.2	666 ± 20
ными нагрузке					
Лопатка с череду- ющимся нанесе-	900	0.82	8.4 ± 0.2	18.3 ± 0.2	566 ± 20
нием слоев					

Таблица 3. Свойства разработанного материала для 3D-печати при разрыве

зии. Вместе с тем, механические свойства образцов 3D-печати между собой различаются мало. Можно полагать, что процесс получения филамента — экструдирование через тонкое отверстие фильеры, а также процесс 3D-печати — продавливания нити через сопло, оказывают ориентирующее действие на изготавливаемый материал. При двумерной вытяжке предел прочности материала на растяжение в продольном и поперечном направлениях вследствие эффекта ориентации увеличивается [12].

Остаточная деформация после разрыва образцов составляла 633% для экструзионного образца, а для образцов, напечатанных по FDM-технологии, с перпендикулярными, параллельными и чередующимися слоями относительно нагрузки 650, 666 и 566% соответственно. Такой порядок остаточной деформации связан с низким пределом обратимой деформации для данного материала, который составляет 30% от первоначальной длины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образец, напечатанный на 3D-принтере с параллельным нанесением слоев, показывает более высокие значения прочности при растяжении по сравнению с образцами с другим заполнением, а также сделанными методом экструзии. Прослеживается четкая зависимость плотности 3D-печатных образцов от относительного удлинения и прочности при растяжении, чем сильнее сгруп-



Рис. 2. Фотография лопаток, полученных методом FDM-печати.



Рис. 3. Деформационные кривые при растяжении.

пированы слои (уплотнены), тем выше механические характеристики этого изделия.

Все образцы, выполненные методом 3D-печати, выдерживают напряжение при одинаковом растяжении выше на 10–15%, чем экструзионный образец. Таким образом, несмотря на меньшую плотность, образец, полученный по FDM-технологии, из разработанного материала превосходит по прочности материал, выполненный по технологии экструзии, и может быть рекомендован к применению в аддитивных технологиях.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (грант № 20-73-10171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ismail H., Suryadiansyah S.* // Polym. Test. 2002. V. 21. № 4. P. 389.
- Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 15. P. 10212.
- Sychov M.M., Lebedev L.A., Dyachenko S.V., Nefedova L.A. // Acta Astronautica. 2018. V. 150. P. 81.

- Шевченко В.Я., Сычев М.М., Лапшин А.Е., Лебедев Л.А., Груздков А.А., Глезер А.М. // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 6. С. 644.
- Дьяченко С.В., Лебедев Л.А., Сычев М.М., Нефедова Л.А. // Журн. техн. физики. 2018. Т. 88. С. 1014.
- Jian-Yuan Lee, Jia An, Chee Kai Chua // Appl. Mater. Today. 2017. V. 7. P. 120.
- 7. Шкуро А.Е., Кривоногов П.С. Технологии и материалы 3D-печати: учеб. пособие. Екатеринбург: Уральский гос. лесотехн. ун-т, 2017.
- Banerjee S.S., Bhowmick A.K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 8137.
- Wilkinson A., Clemens M., Harding V. // Polymer. 2004. V. 45. P. 5239.
- Setz S., Stricker F., Duschek T. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. P. 1117.
- ГОСТ ISO 37-2013 Резина или термопластик. Определение упругопрочностных свойств при растяжении. Введ. 2016-01-01 М. 2014. 28 с.
- Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов. М.: Госхимиздат, 1962.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:535.012

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2021 г. Е. А. Ефремова^{*a*}, И. Р. Крылов^{*b*}, А. А. Зинчик^{*a*,*}, У. В. Прохорова^{*b*}, В. И. Шоев^{*a*}, О. В. Матвиевская^{*b*}, Д. И. Герасимов^{*c*}, И. С. Курындин^{*c*}, Г. К. Ельяшевич^{*c*}

^а Университет ИТМО. Физический факультет 197101 Санкт-Петербург, ул. Чайковского, 14, Россия ^b Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет 198504 Санкт-Петербург, Университетская наб., 14, Россия ^c Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия *e-mail: alexander.zinchik@metalab.ifmo.ru Поступила в редакцию 07.07.2021 г. После доработки 19.07.2021 г. Принята к публикации 02.08.2021 г.

Исследована оптическая анизотропия ориентированных пленок поливинилиденфторида, сформованных экструзией расплава, и пористых пленок, полученных методом двустадийной вытяжки отожженных экструдированных образцов. По изменению поляризации света при его прохождении через пленки определена разность показателей преломления света, поляризованного в двух взаимно ортогональных плоскостях. Измерено пропускание света обоих направлений поляризации.

DOI: 10.31857/S2308112021060043

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид находит сегодня все более широкое применение в качестве пьезоактивного полимерного материала. Это касается прежде всего разнообразных пленочных материалов из ПВДФ для перспективных устройств нового поколения, таких как пьезосуперконденсаторы и пьезобиосенсоры [1-4]. Большинство процессов производства пленок и волокон ПВДФ основано на относительно простых и дешевых методах формования из растворов или расплавов [5-7]. Новым направлением является использование пленок из ПВДФ в качестве разделительного материала (сепаратора) в источниках тока с различными электролитами, что связано со стойкостью ПВДФ к органическим растворителям, кислотам и щелочам. Пористые пленки также могут служить основой (матрицей или подложкой) для нанокомпозитов, изготавливаемых путем нанесения на пленку различных покрытий [8–10]. Кроме того, эти пленки перспективны как материалы, в которых пьезоподложка сочетается с другими активными компонентами, что дает возможность создания целого ряда гибридных систем. В центре внимания находятся пленки ПВДФ, получаемые экструзией расплава полимера, поскольку экструзия — экологически безопасный процесс, в котором не используются

токсичные растворители и/или добавки. Благодаря ориентированной структуре, которая формируется в условиях деформирующих воздействий, такие пленки демонстрируют сильное наведенное двулучепреломление [11–13].

Показатель преломления и двойное лучепреломление являются фундаментальными оптическими свойствами, поскольку они напрямую связаны с другими физическими характеристиками полимерных пленок, такими как кристалличность и функция ориентации молекул. Любая ориентированная полимерная пленка имеет два основных показателя преломления: один (n_{\parallel}) измеряется для света, поляризованного в плоскости, параллельной направлению ориентации, а другой (n_{\perp}) – для света, поляризованного в плоскости, перпендикулярной направлению ориентации. Разница между ними $(n_{\perp} - n_{\parallel})$ определяет двулучепреломление, которое характеризует оптическую анизотропию пленки.

Объектами исследования в настоящей работе служат пористые пленки ПВДФ, полученные экструзией расплава с последующими стадиями отжига и одноосного растяжения при комнатной и повышенной температурах (стадии порообразования). Формование пленок на стадии экструзии происходит в условиях приложения к расплаву растягивающего напряжения (фильерной вы-



Рис. 1. Модель структуры пленок ПВДФ на стадиях экструзии (а), изометрического отжига (б) и одноосного растяжения (порообразования) (в), L_1 и L_2 – рентгеновский большой период, b_1 и b_2 – толщина ламели.

тяжки). Как было показано ранее [14-18], при кристаллизации расплава формируется ориентированная надмолекулярная структура в виде складчатых ламелярных кристаллитов, расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно направлению течения расплава. После отжига пленки приобретают жесткоэластические свойства, а именно, способность к большим обратимым деформациям (порядка сотен процентов) [14, 15]. При последующем одноосном растяжении жесткоэластических образцов в пленках появляются разрывы сплошности – поры. При оптимальном выборе условий формирования пористой структуры в данном процессе были получены пленки с высокими значениями общей пористости (25-30%) [19, 20]. В отличие от хорошо изученных непористых слабоориентированных пленок ПВДФ [21] и пленок с низкой общей пористостью, составляющей порядка 10% [16-18], высокопористые пленки ПВДФ, которые являются новыми материалами, обладающими и пористостью, и пьезоактивными свойствами, практически не изучены.

В результате трансформации структурной организации пленки ПВДФ на разных этапах ее формирования имеют существенно различающиеся оптические свойства. Соответственно методы оптического неразрушающего контроля могут предоставить новую информацию о структуре полимера. Кроме того, устройства оперативного управления могут быть интегрированы непосредственно в установку по производству пористых пленок из ПВДФ. Одним из способов неразрушающего контроля является определение разницы показателей преломления для ортогональных направлений пленки — в направлении ориентации и в перпендикулярном к нему. Эта разница зависит от степени ориентации полимерного материала, которая определяется кратностью фильерной вытяжки на стадии экструзии и степенью деформации при растяжении жесткоэластических образцов.

Анизотропный характер структуры исследуемых пленок, обусловленный их ориентированной надмолекулярной организацией, предполагает большую разницу показателей преломления $(n_{\perp} - n_{\parallel})$, сравнимую с различием показателей преломления кристаллитов, полученных в работах [22–25]. Целью данной работы было исследование двойного лучепреломления ориентированных (экструдированных отожженных и пористых) пленок ПВДФ методом оптического неразрушающего контроля и установление связи между кратностью фильерной вытяжки на стадии формования исходных пленок и разницей показателей преломления для двух ортогональных плоскостей поляризации света.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ориентированные пленки ПВЛФ получали из гранул ПВДФ марки Kynar-720 ("Atofina Chemicals Inc.", США) с молекулярной массой $M_w =$ $= 1.9 \times 10^5$, температурой плавления 168°C и плотностью 1.78 г/см³. Пленки формировали на лабораторной линии ("SCAMIA", Франция) путем экструзии расплава полимера при температуре 200°С через плоскощелевую фильеру. Кристаллизация полимера происходила в зоне выхода расплава из фильеры, охлаждаемой потоком воздуха. Степень ориентации расплава регулировали кратностью фильерной вытяжки Л, определяемой как отношение скорости приема пленки к скорости ее выхода из фильеры; Л варьировали от 20 до 121. Экструдированные пленки отжигали в изометрическом состоянии в течение 1 ч при температуре, близкой к температуре плавления полимера.

На стадиях экструзии и изометрического отжига пленки приобретают ориентированную кристаллическую структуру, состоящую из стопок крупных ламелей (рис. 1) (пластинчатых кристаллов), в которых молекулярные цепи вытянуты в направлении ориентации пленки.



Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография поверхности пористой пленки, сформованной при $\Lambda = 121$.

Отожженные пленки подвергали двум стадиям одноосного растяжения: на 50% при температуре 25°С ("холодная" вытяжка), затем дополнительно на 40% при 100°С ("горячая" вытяжка). Процесс одноосного растяжения отожженных пленок приводит к раздвижению ламелей и появлению пор между ними. При высоких степенях деформации пленок при их получении в результате увеличения размера и числа пор в пленках формируются сквозные каналы, и образец становится проницаемым для жидкостей [19, 20]. Для стабилизации пористой структуры пленки выдерживаются в растянутом состоянии при 100°С для снятия внутренних напряжений, накопленных при одноосной деформации.

Степень ориентации пленок регулируется условиями их получения: для экструдированных образцов она определяется кратностью фильерной вытяжки Λ , а для пористых пленок ее величина возрастает как с повышением Λ , так и с увеличением степени одноосного растяжения на стадиях порообразования. В данной работе суммарная степень растяжения на "холодной" и "горячей" стадиях была одинаковой для всех образцов, что позволило исследовать зависимость характеристик оптической анизотропии пористых пленок от кратности фильерной вытяжки.

На рис. 2 представлен электронно-микроскопический снимок поверхности пористой пленки ПВДФ, сформованной при $\Lambda = 121$. Снимок демонстрирует рельефный характер поверхности, который связан с появлением в образце сквозных каналов [19]. Чередование расположенных параллельно друг другу рельефных образований из отвержденного материала и впадин (пор) между ними отражает характер внутренней структуры пористого состоящей образца, ИЗ стопок кристаллических ламелей, расположенных параллельно друг другу и соединенных "мостиками" напряженных проходных цепей. Ранее было показано [14], что структура данных пористых пленок характеризуется фрактальным набором структурных образований, имеющих разный масштаб: рельеф поверхности имеет субмикронный масштаб, а размер элементов внутренней кристаллической структуры — ламелей — составляет порядка десятков нанометров. В процессе растяжения и появления пор прозрачная отожженная пленка становится молочно-белой (непрозрачной в видимом свете) из-за сильного оптического рассеяния на стенках пор.

В работе регистрировали изменение направления плоскости поляризации света, проходящего через пленку ПВДФ. Измерения были произведены в зависимости от кратности фильерной вытяжки Λ как для экструдированных и затем отожженных пленок, так и для пористых образцов. По изменению направления поляризации была рассчитана разность показателей преломления Δn для света, поляризованного вдоль и поперек направления ориентации пленки. Разницу показателей преломления определяли с помощью установки, схема которой приведена на рис. 3.

Установка состоит из лазера и последовательно расположенных вдоль его оптической оси поляризатора, образца полимерной пленки, четвертьволновой пластинки, собирающей линзы, анализатора и фотоприемника. Первоначально



Рис. 3. Оптическая схема установки для определения разности показателей преломления.

все элементы установки располагаются перпендикулярно лазерному лучу, однако образец пленки можно вращать вокруг вертикальной оси X, чтобы изменить угол падения света на поверхность пленки. Ось пропускания поляризатора, находящегося перед исследуемым образцом, наклонена и образует угол 45° с направлением вытяжки пленки (с вертикальной осью X). В качестве источников излучения использовали лазеры с длиной волны 633, 532 и 407 нм.

Линейно поляризованный свет, проходя через полимерную пленку, становится эллиптически поляризованным в результате двойного лучепреломления. Для угла 45° между осью поляризатора и направлением ориентации полимерной пленки ось эллипса поляризации параллельна оси поляризатора для любой степени анизотропии пленки. После выхода из полимерной пленки луч проходит через четвертьволновую пластину. Ее "быстрая" ось направлена параллельно оси поляризатора и параллельно оси эллипса эллиптической поляризации света, падающего на четвертьволновую пластинку. На выходе из четвертьволновой пластинки свет снова становится линейно поляризованным, а направление поляризации зависит от эксцентриситета эллипса поляризации света перед четвертьволновой пластинкой и образует некоторый угол θ с направлением оси пропускания поляризатора. Линза собирает свет, рассеянный полимерной пленкой, на приемник. С помощью анализатора и приемника измеряется угол поворота плоскости линейной поляризации света в при его прохождении через полимерную пленку и четвертьволновую пластинку.

Угол поворота плоскости поляризации θ и раз-

ность фаз $\varphi = 2\pi \frac{n_{\perp}h - n_{\parallel}h}{\lambda}$, которую вносит полимерная пленка толщиной *h* при прохождении света, линейно поляризованного в направлении, перпендикулярном направлению ориентации пленки, и направлении, параллельном направлению ориентации, связаны простым соотношени-

ем $\theta = \frac{\phi}{2}$, где $\theta > 0$ и $n_{\perp} > n_{\parallel}$, если поляризация начинает поворот в сторону направления ориентации пленки. Тогда по измеренному углу θ можно рассчитать разность показателей преломления по формуле

$$n_{\perp} - n_{\parallel} = \frac{\theta \cdot \lambda}{\pi \cdot h},\tag{1}$$

где λ — длина световой волны в вакууме.

Угол θ поворота плоскости линейной поляризации света при прохождении полимерной пленки и четвертьволновой пластинки связан с измеряемым углом θ_0 соотношением $\theta = \theta_0 + m \times 180^\circ$, где *m* – целое число.

На практике угол θ оказывается больше 180°. В таком случае величина $m \times 180^{\circ}$ вносит неоднозначность в определение угла поворота поляризации θ по измеряемому углу θ_0 .

Для устранения неопределенности $m \times 180^{\circ}$ нами были проведены аналогичные измерения для полимерной пленки, повернутой на различные углы относительно вертикального направления — направления ориентации пленки (вокруг оси Х). Если свет падает на пленку под некоторым углом α , эффективная толщина пленки увеличивается. Соответственно повышается разность хода (и разность фаз) для двух направлений поляризации. Так как она квадратично зависит от угла поворота пленки, при малых углах поворота пленки изменение поворота поляризации заведомо лишено неопределенности $m \times 180^{\circ}$.

$$\delta \theta = \pi \frac{h}{\lambda} (\sqrt{n_{\perp}^2 - \sin^2(\alpha)} - n_{\perp} - \frac{1}{\sqrt{n_{\parallel}^2 - \sin^2(\alpha)}} + n_{\parallel})$$
(2)

Набор данных для значений угла поворота плоскости поляризации θ , соответствующих разным углам поворота пленки α , позволяет снять неопределенность, связанную с величиной $m \times 180^\circ$.

Угол поворота поляризации света θ при нормальном падении света на пленку определяет раз-



Рис. 4. Разница показателей преломления света, поляризованного в двух ортогональных направлениях, в зависимости от кратности фильерной вытяжки для отожженных (1–3) и пористых (4–6) пленок. Длина волны $\lambda = 407$ (1, 4), 532 (2, 5) и 633 нм (3, 6).

ность показателей преломления полимерной пленки по формуле (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 приведены рассчитанные по приведенной методике разности показателей преломления для двух ортогональных направлений поляризации света как функции кратности фильерной вытяжки для экструдированных и пористых пленок ПВДФ.

Отсутствие данных для пористой пленки, полученной при кратности фильерной вытяжки $\Lambda = 20$, при длине волны источника 407 нм связано с нулевым пропусканием образца в этом спектральном диапазоне.

Образцы со слабой ориентацией имеют разницу показателей преломления Δn порядка 0.01. Величина Δn практически линейно растет с повышением кратности фильерной вытяжки Λ и достигает 0.04 для отожженных образцов при Λ , стремящейся к 80. Затем величина Δn более плавно увеличивается с ростом Λ .

Как следует из рис. 4, для пористых пленок дополнительное одноосное растяжение в процессе порообразования приводит к дальнейшему существенному повышению разности показателей преломления, тем более значительному, чем выше была Λ при получении исходных образцов. Отметим, что зависимости Δn от Λ для пористых пленок сохраняют резкий практически линейный рост в диапазоне значений Λ от 20 до 80 и более плавное увеличение при $\Lambda > 80$. Можно предположить, что проскальзывание полимерных цепей при высоких скоростях деформации расплава Λ приводит к замедлению роста степени ориентации образцов и, соответственно, характеристик их степени анизотропии.

Для сравнения можно привести результаты работы [21], которые демонстрируют рассчитанную разницу показателей преломления Δn для непористых сильно ориентированных пленок из ПВДФ, достигающую 0.04, что хорошо коррелирует с экспериментальными значениями, полученными в нашей работе.

Используя формулу (2) и экспериментальную зависимость угла поворота поляризации θ от поворота пленки α , можно методом наименьших квадратов найти с относительно высокой точностью (0.2 – 1%) разность показателей преломления $n_{\perp} - n_{\parallel}$ (рис. 4) и с гораздо меньшей точностью (1.5–7.0%) – сами показатели преломления. Результаты расчетов для $\lambda = 633$ нм приведены в табл. 1. Погрешности, указанные в табл. 1, равны утроенным стандартным отклонениям, полученным из разброса экспериментальных данных.

На основании данных этой таблицы можно предположить, что показатель преломления n_{\parallel} для света, поляризованного в направлении, параллельном направлению ориентации пленки, почти не зависит от кратности фильерной вытяжки. Показатель преломления n_{\perp} для света, поля-

2021

Таблица 1. Показатели преломления пленок ПВДФ для света ($\lambda = 633$ нм), поляризованного в двух направлениях, рассчитанные по изменению направления поляризации света

Λ	<i>h</i> , мкм	n_{\perp} $\Delta n = n_{\perp} - n_{\parallel}$		$n_{\parallel} = n_{\perp} - \Delta n$	
		Отожжен	ная пленка		
20	96	1.42 ± 0.07	0.0110 ± 0.0001	1.41	
29	57	1.39 ± 0.05	0.0146 ± 0.0001	1.37	
46	36	1.41 ± 0.05	0.0280 ± 0.0002	1.39	
76	23	1.42 ± 0.05	0.0451 ± 0.0005	1.38	
121	17	1.45 ± 0.05	0.0497 ± 0.0005	1.40	
Пористая пленка					
20	66	1.40 ± 0.05	0.0136 ± 0.0001	1.38	
29	45	1.42 ± 0.05	0.0254 ± 0.0002	1.39	
46	20	1.46 ± 0.05	0.0468 ± 0.0003	1.41	
76	17	1.49 ± 0.02	0.0843 ± 0.0003	1.41	
121	15	1.50 ± 0.10	0.0930 ± 0.0015	1.41	

ризованного в направлении, перпендикулярном направлению ориентации, увеличивается с ростом кратности фильерной вытяжки А. Такой результат означает, что степень ориентации ламелей в структуре полимера повышается с увеличением кратности фильерной вытяжки, так как в противном случае пористость пленки должна только уменьшать показатели преломления.

Пористые пленки заметно рассеивают свет. Результаты измерения пропускания света пленками ПВДФ в зависимости от длины волны света представлены в табл. 2. Пропускание и рассеяние света пленками в зависимости от поляризации света приведены в табл. 3.

Таблица 2. Коэффициент пропускания пленками ПВДФ света разных длин волн

٨	h mym	T_{\perp}			
11	<i>n</i> , mkm	λ = 633 нм	λ = 532 нм	$\lambda = 407 \text{ hm}$	
	Отох	кженная пл	енка		
20	96	0.84	0.84	0.70	
29	57	0.85	0.84	0.71	
46	36	0.91	0.87	0.81	
76	23	0.92	0.90	0.85	
121	17	0.92	0.90	0.85	
	По	ристая пле	нка	I	
20	66	0.22	0.18	_	
29	45	0.60	0.36	0.21	
46	20	0.74	0.45	0.38	
76	17	0.85	0.69	0.50	
121	15	0.94	0.82	0.71	

Экструдированные и отожженные пленки ПВДФ характеризуются высокими коэффициентами пропускания света в видимой части спектра, особенно в ее длинноволновой области [26]. Коэффициент пропускания света с длиной волны 633 нм составляет 80% при толщине пленки 20 мкм. В нашем случае для той же длины волны света коэффициент пропускания для отожженных пленок находится в пределах 85–90%. В то же время при переходе к коротковолновой области видимого диапазона спектра коэффициент пропускания для них значительно понижается, а рассеяние света увеличивается.

В табл. 3 приведены данные по коэффициенту пропускания T и коэффициенту рассеяния R, рассчитанному из T по соотношению

$$T \approx \left(1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\right) \cdot \left(1 - R\right) \cdot \left(1 - \left(\frac{1-n}{1+n}\right)^2\right),$$

гле *n* ≈ 1.4.

Пропускание пленок измерено на длине волны 532 нм в двух направлениях поляризации света: параллельном (T_{\parallel}) и перпендикулярном (T_{\perp}) направлению ориентации пленок. Интересно, что более сильное рассеяние наблюдается для света, поляризованного в направлении, параллельном ориентации пленки, а показатель преломления является более высоким для света, поляризованного в перпендикулярном направлении.

Пористые пленки, как и можно было ожидать, в большей степени рассеивают свет и в меньшей степени его пропускают. Кроме того, для пористых образцов прослеживается более сильная зависимость коэффициента рассеяния от толщины пленки, чем для отожженных. Это может означать, что рассеяние от неровной рельефной по-

Таблица 3. Коэффициенты пропускания и рассеяния для света, поляризованного в направлении, параллельном направлению ориентации пленки ПВДФ, и ортогональном направлении, при $\lambda = 532$ нм

	-		-			
м	Λ	<i>h</i> , мкм	T_{\parallel}	T_{\perp}	R_{\parallel}	R_{\perp}
	Отожженная пленка					
	20	96	0.78	0.84	0.17	0.11
	29	57	0.83	0.84	0.12	0.11
	46	36	0.86	0.87	0.09	0.08
	76	23	0.84	0.90	0.11	0.05
	121	17	0.86	0.90	0.09	0.05
			Пориста	я пленка		
	20	66	0.16	0.18	0.83	0.81
	29	45	0.30	0.36	0.68	0.62
	46	20	0.43	0.45	0.54	0.52
	76	17	0.65	0.69	0.31	0.27
	121	15	0.76	0.82	0.20	0.13
_						-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 6 2021

верхности пористых пленок (рис. 2) вносит заметный вклад в рассеяние света такими пленками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных измерений получена разность показателей преломления для двух ортогональных направлений поляризации света для ориентированных отожженных и пористых пленок ПВДФ. Интересным результатом является то, что в видимой области спектра разность показателей преломления как у отожженных, так и у пористых пленок возрастает с увеличением длины волны света. Показано, что и отожженные, и пористые пленки ПВДФ сильнее рассеивают свет, поляризованный в направлении, параллельном направлению ориентации пленки, и имеют более высокий показатель преломления для света. поляризованного в перпенликулярном направлении. С ростом кратности фильерной вытяжки показатель преломления для света, поляризованного в направлении ориентации пленки, почти не изменяется, а для света, поляризованного в перпендикулярном направлении, повышается.

Полученные результаты показывают, что различие показателей преломления отожженных пленок определяется их структурой, формируемой на стадии экструзии из расплава, что связано с появлением преимущественной ориентации в одном из направлений. Разница показателей преломления Δn , которая незначительна для слабо ориентированной отожженной пленки, с ростом кратности фильерной вытяжки Λ увеличивается практически линейно и достигает 0.04 при Λ , стремящейся к 80. При дальнейшем росте Λ величина Δn повышается гораздо слабее, что, по-видимому, свидетельствует о снижении эффективности фильерной вытяжки при больших скоростях течения расплава.

Одноосное растяжение на этапе порообразования позволяет достичь существенно более высоких значений разности показателей преломления для пористых пленок, чем для отожженных образцов. Однако при этом сохраняется резкий практически линейный рост Δn в диапазоне кратности фильерной вытяжки Λ от 20 до 80 и более плавный рост при Л выше 80. На рис. 4 также видно, что различие в значениях Δn для пористых пленок и отожженных образцов возрастает с увеличением А несмотря на то, что степень деформации на этапе порообразования была для всех образцов одинаковой. Аналогичный ход зависимостей Δn для отожженных и пористых образцов, а также рост различия в Δn для пористых и отожженных пленок при увеличении Λ показывают, что величина фильерной вытяжки оказывает влияние на эффективность повышения ориентации

и на стадии экструзии, и при последующем одноосном растяжении на стадии порообразования.

Поскольку кратность фильерной вытяжки А является параметром технологического процесса получения полимерных пленок, проведенные в работе исследования позволяют сделать вывод о возможности осуществления неразрушающего контроля и оперативного вмешательства в процесс производства ориентированных и пористых полимерных материалов. Результаты исследований и технические разработки могут быть использованы на предприятиях полимерной промышленности при создании сепараторов для химических источников тока и диафрагм для электролитических конденсаторов.

Авторы выражают благодарность Ресурсному центру оптических и лазерных материалов СПбГУ и Междисциплинарному ресурсному центру нанотехнологий СПбГУ за предоставленное оборудование для проведения исследований.

Авторы, также выражают благодарность А.В. Курочкину и А.А. Шимко (Ресурсный центр оптических и лазерных материалов СПбГУ) за плодотворную дискуссию и помощь в проведении измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Bar-Cohen Y., Zhang Q.* // Electroactive Polymer Actuators and Sensors. MRS Bulletin. 2008. V. 33. № 3. P. 173.
- Chang Y.M., Lee J.S., Kim K.J. // Solid State Phenomena. 2007. V. 124–126. P. 299.
- Lebrun L., Guyomar D., Guiffard B., Cottinet P.-J., Putson C. // Sens. Actuators A. 2009. V. 153. № 2. P. 251.
- 4. Oshima K.H., Evans-Strickfaden T.T., Highsmith A.K., Ades E.W. // Biologicals. 1996. V. 24. P. 137.
- 5. *Khayet M., Feng C.Y., Khulbe K.C., Matsuura T. //* Polymer. 2002. V. 43. № 14. P. 3879.
- Seol W.H., Lee Y.M., Park J.K.J. // Power Sources. 2006. V. 163. P. 247.
- Kong J., Li K.J. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. P. 1643.
- Rowan C.K., Paci I. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 8316.
- Ibrahim N.A., Wirzal M.D., Nordin N.A., Abd Halim N. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. V. 140. P. 012021.
- Shanshool H.M., Yahaya M., Yunus W.M.M., Abdullah I.Y. // Braz. J. Phys. 2015. V. 45. P. 538.
- 11. *McFee J.H., Bergman Jr.J.G., Crane G.R.* // Ferroelectrics. 1972. V. 3. № 1. P. 305.
- 12. Indra Devi P., Sivabharathy M., Ramachandran K. // Optik. 2013. V. 124. P. 3872.
- Ohmori Y., Yoshino K., Inuishi Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. P. 263.
- 14. Dmitriev I.Yu., Bukošek V., Lavrentyev V.K., Elyashevich G.K. // Acta Chim. Slov. 2007. V. 54. P. 784.

- Park I.K., Noether H.D. // Colloid Polym. Sci. 1975. V. 253. P. 824.
- Sadeghi F., Tabatabaei S.H., Ajji A., Carreau P.J. // J. Polym Sci., Polym. Phys. 2009. V. 47. P. 1219.
- 17. Salimi A., Yousefi A.A. // Polym. Test. 2003. V. 22. P. 699.
- Hu B., Cai Q., Xu R., Mo H., Chen C., Zhang F., Lei C. // J. Plast. Film. Sheeting. 2015. V. 31. P. 269.
- Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Lavrent'ev V.K., Dmitriev I.Yu. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 6. P. 734.
- Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Dmitriev I.Yu., Lavrentyev V.K., Saprykina N.N., Bukošek V. // Chinese J. Polym. Sci. 2019. V. 37. № 12. P. 1283.

- 21. Dessouky H.M., Lawrence C.A., Voice A.M., Lewis E.L., Ward I.M. // J. Opt. A. 2009. V. 9. P. 1041.
- 22. *Cakmak M., Wang Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. P. 977.
- 23. Hahn B., Wendorff J. // Polymer. 1985. V. 26. P. 1619.
- 24. *Ruan L., Yao X., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X. //* Polymers. 2018. V. 10. P. 228.
- Duan C., Mei W.N., Yin W., Liu J., Hardy J.R., Bai M., Ducharme S. // J. Phys., Condens.Matter. 2003. V. 15. № 22. P. 3805.
- Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. Казань: Казанский гос.-техн. ун-т, 2010.

ПРИРОДНЫЕ <u>—</u> ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:539(2+3):547.995.12

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИКО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГУБОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРА В УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЕ

© 2021 г. И. С. Чащин^{а,*}, М. С. Рубина^а, Н. А. Архарова^b, М. А. Пигалева^c

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия ^b Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук 119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия ^c Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, Россия *e-mail: chaschin@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 13.05.2021 г. После доработки 30.06.2021 г. Принята к публикации 14.07.2021 г.

Впервые полимерные губки на основе хитозана получены из растворов хитозана в угольной кислоте, а также из гелей на основе таких растворов, сшитых нецитотоксичным агентом природного происхождения — генипином. Проведен сравнительный анализ структуры и механико-прочностных свойств губок, приготовленных из растворов хитозана в угольной кислоте и растворов в уксусной кислоте. Показано, что добавление генипина в количестве ~2 мас. % к раствору хитозана в угольной кислоте приводит к уменьшению среднего размера пор в ~2.5 раза и значительному повышению прочностных характеристик материала по сравнению с губкой, приготовленной без генипина.

DOI: 10.31857/S2308112021060018

введение

В настоящее время большое внимание научного сообщества направлено на материалы, получаемые из возобновляемых ресурсов, в частности из природных полимеров и их производных, таких как хитозан, коллаген, альгинат и другие. В особенности это касается материалов, используемых в биомедицине, где необходимо соблюдение биосовместимости и антимикробности, например, в пористых каркасах для задач тканевой инженерии или матрицах с инкапсулированными активными веществами [1, 2]. Так, одним из перспективных направлений является создание пластырей для трансдермальной доставки лекарств (ТДЛ), которые в течение времени нахождения материала на коже пациента способны диффундировать в кровоток [3].

Деацетилированное производное хитина – хитозан представляет собой полисахарид, широко применяемый для изготовления материалов биомедицинского назначения, в том числе материалов для ТДЛ в форме пористых губок, микрогранул, гидрогелей, пленок и т.д. [4]. Полимерная пористая губка из хитозана – особенно удобная форма материала для контакта с кожными покрокоторые органические кислоты. "Классический рецепт" получения пористых губок хитозана включает в себя стадии растворения хитозана (1– 2 мас. %) в разбавленном (1–2 об. %) растворе уксусной кислоты, замораживания и лиофильной сушки [5]. Несмотря на низкое содержание кислоты в таких материалах, при контакте с ними на кожных покровах могут развиваться аллергические реакции. В связи с этим, становится крайне важной разработка новых способов переработки данного полимера и поиск новых сред для растворения. Альтернативным способом получения растворов хитозана можно назвать растворение полиса-

вами. В качестве растворителей для переработки данного полимера в новые формы биоматериалов

используют минеральные неорганические и не-

ров хитозана можно назвать растворение полисахарида в воде, насыщенной CO_2 под высоким давлением [6]. В воде, насыщенной диоксидом углерода, формируется угольная кислота, причем под давлением можно достичь кислотности вплоть до рН 2.8 при температуре 25°С и давлении 30 МПа [7]. Важная особенность данного метода состоит в том, что он позволяет получать биоматериал минуя стадию химической нейтрализации. Действительно, кислота, образующаяся при контакте воды с CO_2 под высоким давлением, самонейтрализуется простым сбросом давления до атмосферного. Кроме того, данный биоматериал параллельно проходит и стадию стерилизации, поскольку угольная кислота оказывает инактивирующее действие на микроорганизмы [8]. Такие особенности выгодно отличают этот растворитель в качестве среды для получения хитозановых губок для использования там, где требуется применение материалов высокой чистоты.

Важно отметить, что пористые губки, изготовленные исключительно из хитозана без каких-либо низко- или высокомолекулярных добавок, не обладают необходимыми для ряда медицинских задач механическими свойствами, в частности, имеют низкую эластичность и прочность [5, 6]. Между тем, механическая стабильность материалов для ТДЛ особенно важна при их эксплуатации.

Для улучшения механических свойств полимерных губок на основе хитозана полимерные цепи сшивают с помощью альдегидов (например, глицеринового и глутарового), карбодиимидов, ионных сшивателей [9–12]. На сегодняшний день существуют спорные данные о токсичности широко используемых синтетических сшивающих агентов. В особенности это касается альдегидов. В любом случае, при их применении следует контролировать остаточное содержание несвязанного сшивателя и появление возможных побочных продуктов, образующихся в результате протекающих при сшивании побочных реакций [13, 14].

Генипин – химическое соединение, обнаруженное в экстракте плодов гардении. Его получают путем гидролиза генипозида, β-D-глюкопиранозида генипина, экстрагированного из плодов гардении, с помощью β-глюкозидазы [15]. Генипин является нетоксичным бифункциональным сшивающим агентом с цитотоксичностью во много раз меньше, чем у распространенного сшивателя глутарового альдегида [16]. Генипин сшивает первичные аминогруппы. Он был широко исследован при сшивании как 2D-гелей, так и 3D-скаффолдов на основе аминосодержащих полимеров, таких как хитозан, коллаген и желатин [17]. Использование данного сшивающего агента для получения биосовместимых механически прочных материалов для ТДЛ крайне оправдано [18-20]. Однако для изготовления патчей или конденсированных полимерных пленок с соответствующими той или иной прикладной задаче механическими свойствами необходимо подбирать оптимальное соотношение генипина и полимера, а также время сшивания [21].

Цель настоящей работы состояла в демонстрации принципиальной возможности получения хитозановых губок из растворов полимера в угольной кислоте — воде, насыщенной диоксидом углерода под высоким давлением, исследование их внутренней микроструктуры, пористости, механико-прочностных свойств, а также сопоставление этих данных с параметрами полимерных губок, полученных из традиционного растворителя — уксусной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали хитозановый порошок (номер по каталогу 448877) и генипин (номер по каталогу 4796) производства "Sigma-Aldrich", CO₂ высокой чистоты (99.995%; Московский газоперерабатывающий завод), очищенную перед каждым экспериментом на установке "Millipore" Milli-Q воду, химически чистые ледяную уксусную кислоту и гидроксид натрия.

Очистка хитозана

Очистку хитозана проводили путем переосаждения полимера в его основной форме. Хитозан (1 мас. %) растворяли в 0.5 моль/л растворе соляной кислоты. Осадок, не растворившийся в кислоте, отделяли с помощью центрифугирования на скорости 10000 об/мин. На следующем этапе pH раствора доводили до значения 5.4, добавляя по каплям 0.5 моль/л раствор гидроксида натрия. Готовый раствор хитозана при интенсивном перемешивании осаждали 0.05 моль/л раствором гидроксида натрия. Осадок центрифугировали, многократно промывали дистиллированной и деионизованной водой (финишное промывание) и лиофильно высушивали при остаточном давлении 12 Па.

Молекулярную массу хитозана после переосаждения определяли вискозиметрическим методом. Полимер растворяли в ацетатном буфере, состоящем из 0.3 моль/л уксусной кислоты и 0.2 моль/л ацетата натрия. Время истечения буфера и растворов полимера разной концентрации измеряли на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0.54 мм. Средневязкостную молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка—Хаувинка при K = 0.074 и a = 0.76 [22]. Степень деацетилирования переосажденного хитозана находили методом линейного потенциометрического титрования по методике, подробно описанной в работе [23].

Получение полимерных губок поливом из растворов хитозана в уксусной кислоте

Переосажденный хитозан (100 мг) растворяли в водном растворе 0.2 моль/л уксусной кислоты (10 мл) при перемешивании в течение суток. Полученный раствор хитозана наливали в чашки Петри диаметром 5.6 см и замораживали при температуре –25°С в течение двух суток. Далее образцы лиофильно высушивали на установке "Alpha 1-2 LD" ("Christ", Германия) при температуре – 50°С и остаточном давлении 12 Па.

Получение полимерных губок поливом из растворов хитозана в угольной кислоте

В автоклав объемом 30 мл добавляли 10 мл деионизованной воды и 100 мг переосажденного хитозана. При температуре 25° С реактор заполняли CO₂, создавая внутри давление 30 МПа. Содержимое реактора перемешивали на магнитной мешалке в течение семи суток при комнатной температуре. После этого проводили медленную декомпрессию автоклава со скоростью 0.5 МПа/мин. В результате описанной процедуры получали раствор хитозана в угольной кислоте. Полимерные губки готовили путем полива раствора в чашки Петри, замораживания и лиофильной сушки.

Получение хитозановых губок, сшитых генипином

Для приготовления хитозановой губки, сшитой генипином, в раствор хитозана в угольной кислоте при перемешивании по каплям добавляли 500 мкл 0.32 мас. % раствора генипина (1.6% от массы хитозана). Согласно данным работы [21], такое соотношение генипина и полимера, должно обеспечить максимальную прочность губок. Раствор оставляли перемешиваться на магнитной мешалке в течение 10 мин. Далее раствор выливали в чашки Петри, замораживали и высушивали лиофильно.

Методы исследования структуры хитозановых губок

ИК-спектры хитозановых губок получали на спектрометре "ThermoNicolet IS5 FT-IR" ("Nexus FT-IR", США). Спектры регистрировали на приставке многократного нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла селенида цинка.

Морфологию поперечных сколов лиофильно высушенных хитозановых губок изучали методом низковольтной растровой электронной микроскопии на микроскопе "Scios" ("FEI", США) при ускоряющем напряжении 1 кВ в режиме вторичных электронов. Образцы скалывали после замораживания в жидком азоте непосредственно перед съемкой. Исследовали поверхность скола, перпендикулярного плоскости образца. Долю пор на поверхности сколов и пористость оценивали по электронно-микроскопическим изображениям с помощью программы Image J.

Исследование механико-прочностных свойств хитозановых губок

Механико-прочностные свойства полимерных губок исследовали на анализаторе текстуры "TA.XT Plus" ("Texture Technologies", США). Для испытаний использовали образец губки длиной 40 мм, шириной 10 мм и толщиной 0.3 мм. Кривую напряжение—деформация определяли для трех образцов, и из полученных данных рассчитывали средние значения прочностных характеристик. Предел прочности губки на растяжение о, т.е. максимальное напряжение, которое материал может выдержать при растяжении, оценивали из соотношения

$$\sigma = \frac{F}{S},\tag{1}$$

где *F* – нагрузка в момент разрушения, *S* – площадь сечения губки.

Относительное удлинение губки при разрыве є устанавливали с помощью уравнения

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \tag{2}$$

Здесь Δl — абсолютное удлинение образца перед разрывом, l — исходная длина образца.

Модуль Юнга Е находили из соотношения

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{3}$$

Пористость хитозановых губок

Пористость губок определяли путем заполнения свободного пространства губки 95% этиловым спиртом. Образец полимерной губки с известными геометрическими параметрами и массой погружали в виалу со спиртом. Через 5 минут образец вынимали из виалы, с помощью фильтровальной бумаги удаляли избыток этанола и взвешивали. Пористость ф рассчитывали по формуле

$$\varphi = \left(\frac{m_f - m_i}{\rho V}\right) \times 100\%,\tag{4}$$

где m_f — масса губки после экспозиции в спирте; m_i — масса исходной губки; V — объем губки, рассчитанный из геометрических параметров образца; ρ — плотность 95% этилового спирта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы коммерческий препарат хитозана был очищен с помощью переосаждения и охарактеризован. Молекулярная масса хитозана, определенная вискозиметрическим методом, составила 283 × 10³. Согласно результатам потенциометрического титрования, степень деа-

№ 6

2021



Рис. 1. Схема получения хитозановых губок из раствора полимера в угольной кислоте. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

цетилирования, т.е. мольная доля D-глюкозоаминных звеньев равна 0.73 ± 0.04 .

В результате растворения хитозана, последующего полива, замораживания раствора и лиофильного высушивания были получены полимерные губки (рис. 1; табл. 1). В качестве раство-

Таблица 1. Образцы хитозановых губок, полученные в работе

Шифр образца	Исходная система
ХТЗ_УК	раствор хитозана в 0.2 моль/л уксус- ной кислоте
ХТ3+Ген_УК	раствор хитозана в 0.2 моль/л уксус- ной кислоте с добавлением генипина (1.6% от массы хитозана)
ХТЗ_УГ	раствор хитозана в угольной кислоте
ХТ3+Ген_УГ	раствор хитозана в угольной кислоте с добавлением генипина (1.6% от массы хитозана)

рителей для хитозана выступали уксусная и угольная кислоты.

Для объекта медицинского назначения (например, для патча, используемого в качестве биосовместимой матрицы для внедрения биоактивных веществ через кожу, или для материала для тканевой инженерии) очень важна структурная стабильность, т.е. способность выдерживать различные механические воздействия, неизбежно возникающие при жизнедеятельности пациента. Чтобы исследовать механические свойства полимерных губок, для них были сняты деформационные кривые (рис. 2).

Обнаружено, что прочность при растяжении для губки, полученной из 1 мас. % раствора хитозана в уксусной кислоте (0.05 ± 0.01 МПа), совпадает с таковой для губки, приготовленной из раствора такой же концентрации в угольной кислоте (0.05 ± 0.02 МПа).

Полученные значения о согласуются с имеющимися в литературе данными по пределу прочности хитозановых губок – 0.01–0.07 МПа [24–



Рис. 2. Кривые напряжения–деформации для хитозановых губок, полученных из растворов полимера в угольной и уксусной кислотах: *1* – XT3_УГ, *2* – XT3+Ген_УГ, *3* – XT3_УК, *4* – XT3+Ген_УК.

26]. Для повышения прочности хитозановых губок проводили сшивание полимера в растворе сшивающим агентом природного происхождения генипином.

Небольшая добавка генипина (1.6% от массы хитозана) в раствор хитозана в угольной кислоте дает возможность получать значительно более прочный и жесткий материал (возрастание величины предельного напряжения на $\Delta \sigma = 40 \pm 15\%$, снижение величины деформации разрыва на $\Delta \varepsilon = 150 \pm 20\%$) с характерной для эластичных материалов кривой напряжение—деформация (рис. 2, табл. 3). Напротив, сшивка генипином хитозана в растворе уксусной кислоты при тех же условиях приводит к двукратному снижению прочности губки.

Методом ИК НПВО, позволяющим зондировать состав приповерхностного слоя образца, было доказано наличие генипина в хитозановой матрице, а также исследован характер взаимодействия макромолекул и сшивателя. Глубина проникновения падающего излучения составляет порядка нескольких микрон и позволяет анализировать состав вещества в объеме губок.

ИК-спектры хитозановых губок, полученных из растворов в угольной кислоте без сшивателя (ХТЗ_УГ) и с добавлением генипина (ХТЗ+Ген_УГ), показаны на рис. За. В спектрах губок присутствуют абсорбционные полосы, характерные для основной формы хитозана: 3350 см⁻¹ – валентные колебания N–H и O–H, 1645 см⁻¹ – деформационные колебания C=O (амид I), 1551 см⁻¹ – де-

формационные колебания N–H (амид II), 1159 см⁻¹ – валентные колебания С–О–С в гликозидной связи [27]. Уменьшение интенсивности полосы с волновым числом 1551 см⁻¹, которая соответствует колебаниям N–H в аминогруппе, и сдвиг в область больших волновых чисел полосы амид I указывают на появление ковалентной связи между аминогруппой хитозана и олефиновым атомом углерода молекулы генипина с образованием гетероциклического амина [28]. На спектрах губок, полученных из растворов в уксусной кислоте, (XT3_УК + Ген) отсутствуют пики и сдвиги, свидетельствующие об образовании ковалентной связи между аминогруппой хитозана и олефиновым атомом углерода молекулы генипина (рис. 36).

Такая разница в спектрах губок с генипином, приготовленных из растворов хитозана в угольной и уксусной кислотах, связана с различием в степени сшивания полимерных цепей молекулами генипина. Действительно, из литературы известно, что скорость и эффективность сшивания хитозановых гелей генипином зависит от pH pacтвора [29]. У раствора хитозана в уксусной кислоте pH составил 3.86 ± 0.05 . В отличие от этого, pH раствора хитозана в угольной кислоте после сброса давления быстро увеличивается и в условиях данного эксперимента был равен 5.70 ± 0.05. С уменьшением кислотности среды возрастает доля свободных непротонированных аминогрупп, которые способны вступать в реакцию образования сшивок с молекулами генипина.

Существенную разницу в прочности губок, получаемых из растворителей двух типов, в част-

2021



Рис. 3. ИК-спектры хитозановых губок, получаемых из угольной кислоты (а) и приготавливаемых из уксусной кислоты (б): *1* – губки без сшивателя, *2* – губки с добавления 1.6 мас. % генипина.



• Сшивка генипином междоменная (показана стрелками)

Рис. 4. Конформации макромолекул хитозана в водном растворе без сшивателя (а), с генипином при низкой плотности сшивания (случай сшивания хитозана в уксусной кислоте) (б), с генипином при высокой плотности сшивания (случай сшивания хитозана в угольной кислоте) (в).

ности аномальное двукратное снижение прочности при добавлении сшивателя в растворе уксусной кислоты, можно объяснить влиянием конформационных особенностей полимерных цепей в растворе, а также различием в плотности сшивания цепей генипином. Действительно, без сшивателя прочность губок примерно одинаковая и определяется физическими сшивками за счет взаимного переплетения макромолекул в растворе (рис. 4а). При добавлении генипина происходит образование химических сшивок – ковалентных меж- и внутримолекулярных связей между аминогруппами хитозана и генипином. Вследствие внутримолекулярного сшивания изменяется конформация макромолекул и образуются домены.

В растворе угольной кислоты, где реализуется высокая плотность сшивки полимерных цепей, междоменное связывание намного сильнее, чем в растворе уксусной кислоты (рис. 46, 4в). В случае образования многочисленных междоменных сшивок, как это происходит в растворе угольной кислоты (рис. 4в), интегральное (общее) связывание всех макромолекул в системе выше, чем в растворе без сшивателя. Напротив, при добавлении генипина в раствор хитозана в уксусной кислоте интегральное связывание макромолекул в системе снижается (рис. 4б) вследствие уменьшения общего количества межмолекулярных сшивок. Действительно, в отсутствие сшивателя макромолекулы хитозана в растворе и при дальнейшем замораживании имеют равновесную конформацию (рис. 4а), количество физических сшивок при этом значительно выше, чем в случае слабой сшивки генипином, гле домены с цепями с неравновесной (сжатой) конформацией слабо связаны между собой и свободными макромолекулами (рис. 4б).

Для анализа особенностей деформационного поведения полученных губок была исследована внутренняя микроструктура образцов. Электрон-



Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения поверхности сколов хитозановых губок, полученных из растворов полимера в угольной и уксусной кислотах: а – XT3_УK, б – XT3+Ген_УK, в – XT3_УГ, г – XT3+Ген_УГ.

но-микроскопические изображения поверхности поперечного скола лиофильно высушенных губок, полученных из растворов полимера в уксусной и угольной кислоте, представлены на рис. 5. Для микроструктуры хитозановой губки, приготовленной из раствора в уксусной кислоте, характерно наличие как крупных пор размерами до 100 мкм, так и пор с размерами порядка единиц мкм, что существенно отличается от микроструктуры губки, полученной из раствора в угольной кислоте (рис. 56, 5д), в которой имеются поры гораздо большего размера (при сохранении мелких пор диаметром в несколько мкм). Средний размер пор в губке, приготовленной из раствора хи-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 6 2021

Образец	Средний размер пор, мкм	Доля пор на поверхности скола площадью 3 мм ² , %
ХТЗ_УК	25 ± 1	4.5 ± 0.3
ХТ3+Ген_УК	20 ± 1	4.1 ± 0.3
ХТЗ_УГ	67 ± 3	9.4 ± 0.3
ХТ3+Ген_УГ	25 ± 1	5.0 ± 0.3

Таблица 2. Средний размер пор и доля площади пор на поверхности поперечных сколов полимерных губок

тозана в угольной кислоте, составляет 67 \pm 3 мкм, что почти в 3 раза превышает средний размер пор в губке, полученной из раствора в уксусной кислоте (табл. 2). При этом площадь пор на поверхности у губки XT3_УГ в 2 раза выше, чем у губки XT3_УК. Такая макропористая архитектура полимерной губки может быть особенно полезна для приложений тканевой инженерии [30]. Поры в объеме материала после сшивания губки генипином несколько уменьшаются, что косвенно свидетельствует о потере подвижности макромолекул вследствие химической сшивки, что проявляется также в небольшом снижении предельного растяжения губок ($\Delta = 10 \pm 3\%$; табл. 3).

На рис. 5 видно, что микроструктура хитозановой губки, полученной из раствора в угольной кислоте и сшитой генипином, близка к структуре хитозановой губки, сшитой генипином, но приготовленной из раствора в уксусной кислоте при нормальных атмосферных условиях. Таким образом, сшивая генипином губку, полученную из раствора хитозана в угольной кислоте, можно добиться стандартного распределения пор по размерам, для которого доказана эффективность при загрузке и пролонгированной доставке лекарственных средств (известно, что хитозановые губки, полученные из растворов в уксусной кислоте, с успехом применяются при доставке лекарственных средств благодаря наличию развитой пористой микроструктуры [31]). При этом губки, полученные из растворов в воде, насыщенной CO_2 под высоким давлением, обладают неоспоримыми преимуществами: применяемый растворитель абсолютно биосовместим, экологичен и не требует пост-обработки в виде, например, нейтрализации кислоты, использующейся при создании материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые показано, что хитозановые губки с хорошими механико-прочностными свойствами можно получать из растворов полимера в биосовместимом, самонейтрализующемся растворителе – угольной кислоте. Проведено сравнительное исследование морфологии и механико-прочностных характеристик губок, полученных из раствора в угольной кислоте и в традиционном для хитозана растворителе — уксусной кислоте. Показано, что для губок хитозана, приготовленных из раствора полимера в угольной кислоте, характерно наличие крупных пор с размерами до 300 мкм, что вдвое больше, чем для губок, полученных из уксусной кислоты. Обнаружено, что сшивание губок генипином приводит к уменьшению среднего размера пор для обеих губок, при этом для губки, полученной из угольной кислоты, средний размер пор уменьшается в 2.5 раза. Продемонстрировано, что механикопрочностные характеристики у полимерных губок, полученных из растворов в угольной кислоте и дополнительно сшитых генипином. значительно лучше, чем у традиционных композитов, приготовленных из растворов в уксусной кислоте при нормальном атмосферном давлении. В частности, их модуль Юнга в 2-4 раза выше. Такие механико-прочностные характеристики позволят применять новые пористые хитозановые материалы даже при сложных условиях эксплуатации,

Образец	σ, МПа	Деформация при начале разрыва, %	Деформация при окончании разрыва, %	φ, %	Е, МПа
ХТЗ_УК	0.05 ± 0.02	4.5 ± 0.5	15 ± 1	78 ± 5	1.2 ± 0.4
ХТ3+Ген_УК	0.021 ± 0.001	3.7 ± 0.4	19 ± 2	80 ± 5	0.6 ± 0.1
ХТЗ_УГ	0.05 ± 0.01	5.0 ± 1.0	15 ± 5	85 ± 5	1.0 ± 0.1
ХТ3+Ген_УГ	0.07 ± 0.01	4.5 ± 1.0	8 ± 4	85 ± 5	2.5 ± 0.2

Таблица 3. Механико-прочностные характеристики и пористость хитозановых губок, полученных лиофильной сушкой растворов полимера в угольной и уксусной кислоте

например, в качестве составной части патча с биоактивными веществами на коже человека.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10180). Полученные материалы были охарактеризованы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования ИНЭОС РАН (ИК НПВО спектроскопия), СЭМ-исследования осуществлены при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R.M., Chiellini E. // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. P. 981.
- Wei S., Ching Y.C., Chuah C.H. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 231. P. 115744.
- 3. *Shariatinia Z., Azam Barzegari A.* // Polysaccharide Carriers for Drug Delivery, Sawston. Cambridge: Woodhead Publ., 2019.
- Bakshi P.S., Selvakumar D., Kadirvelu K., Kumar N.S. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 150. P. 1072.
- Pallela R., Venkatesan J., Janapala V.R., Kim S.K. // J. Biomed. Mater. Res. 2012. V. 100. № 2. P. 486.
- Pigaleva M.A., Portnov I.V., Rudov A.A., Blagodatskikh I.V., Grigoriev T.E., Gallyamov M.O., Potemkin I.I. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 5749.
- Toews K.L., Shroll R.M., Wai C.M., Smart N.G. // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 4040.
- 8. Garcia-Gonzalez L., Geeraerd A.H., Spilimbergo S., Elst K., Van Ginneken L., Debevere J., Van Impe J.F., Devlieghere F. // Int. J. Food Microbiol. 2007. V. 117. № 1. P. 1.
- 9. Ornoff D.M., Wang Y., Proctor A., Shah A.S., Allbritton N.L. // Biomaterials. 2016. V. 74. P. 77.
- 10. Xu L., Huang Y.-A., Zhu Q.-J., Ye C. // Int. J. Mol. Sci. 2015. V. 16. № 8. P. 18328.
- Ghosh P., Rameshbabu A.P., Das D., Francis N.K., Pawar H.S., Subramanian B., Pal S., Dhara S. // Colloids Surf. B. 2015. V. 125. P. 160.
- 12. *Shu X., Zhu K.* // Int. J. Pharm. 2002. V. 233. № 1–2. P. 217.

- Lai J.Y., Li Y.T., Wang T.P. // Int. J. Mol. Sci. 2010. V. 11. P. 5256.
- Gallyamov M.O., Chaschin I.S., Khokhlova M.A., Grigorev T.E., Bakuleva N.P., Lyutova I.G., Kondratenko J.E., Badun G.A., Chernysheva M.G., Khokhlov A.R. // Mater. Sci. Engineer. C. 2014. V. 37. P. 127.
- 15. Fujikawa S., Fukui Y., Koga K., Iwashita T., Komura H., Nomoto K. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 1.
- Dimida S., Demitri C., De Benedictis V.M., Scalera F., Gervaso F., Sannino A. // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 28. Article ID 42256.
- Muzzarelli R.A.A. // Carbohydr. Polym. 2009. V. 77. № 1. P. 2009.
- Chiono V., Pulieri E., Vozzi G., Ciardelli G., Ahluwalia A., Giusti P. // J. Mater. Sci., Mater. Med. 2008. V. 19. P. 889.
- Subrata Deb Nath S.D., Abueva C., Kima B., Lee B.T. // Carbohydr. Polym. 2015. V. 115. P. 160.
- Gorczyca G., Tylingo R., Szweda P., Augustin E., Sadowska M., Milewski S. // Carbohydr. Polym. 2014. V. 102. P. 901.
- Kildeeva N., Chalykh A., Belokon M., Petrova T., Matveev V., Svidchenko E., Surin N., Sazhnev N. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1.
- 22. *Rinaudo M., Milas M., Le Dung P. //* Int. J. Biol. Macromol. 1993. V. 15. P. 281.
- 23. Tan S.C., Khor E., Tan T.K., Wong S.M. // Talanta. 1998. V. 45. P. 713.
- Madihally S.V., Matthew H.W.T. // Biomaterials. 1999.
 V. 20. № 12. P. 1133.
- 25. *Suh J.K.F., Matthew H.W.T.* // Biomaterials. 2000. V. 21. № 24. P. 2589.
- Ikeda T., Ikeda K., Yamamoto K., Ishizaki H., Yoshizawa Y., Yanagiguchi K., Yamada S., Hayashi Y. // Biomed. Res. Int. 2014. Article ID 786892.
- Van de Velde K., Kiekens P. // Carbohydr. Polym. 2004.
 V. 58. P. 409.
- 28. Butler M.F., Ng Y.-F., Pudney P.D.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 3941.
- 29. *Delmara K., Bianco-Peled H. //* Carbohydr. Polym. 2015. V. 127. P. 28.
- Griffon D.J., Sedighi M.R., Schaeffer D.V., Eurell J.A., Johnson A.L. // Acta Biomaterialia. 2006. V. 2. № 3. P. 313.
- Anitha A., Sowmya S., Sudheesh Kumar P.T., Deepthi S., Chennazhi K.P., Ehrlich H., Tsurkan M., Jayakumar R. // Progr. Polym. Sci. 2014. V. 39. P. 1644.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 6, с. 422-429

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:539.379

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В ПОРАХ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

© 2021 г. А. Ю. Ярышева^{*a*,*}, Н. А. Ситнов^{*a*}, А. В. Бакиров^{*b,c*}, Л. М. Ярышева^{*a*}, М. С. Аржаков^{*a*}, О. В. Аржакова^{*a*}, С. Н. Чвалун^{*b,c*}

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

^b Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"

123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

^с Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

117393, Москва, Профсоюзная ул., 70, Россия *e-mail: alyonusha@gmail.com

> Поступила в редакцию 29.04.2021 г. После доработки 02.07.2021 г. Принята к публикации 16.07.2021 г.

Получены полимерные смеси полиолефинов с полиэтиленоксидом путем деформации пленок полипропилена и полиэтилена высокой плотности в водно-этанольных растворах ПЭО по механизму крейзинга. Содержание ПЭО с молекулярной массой 4×10^3 в смесях зависит от пористости полиолефиновых матриц и возрастает с увеличением степени растяжения пленок до 28% в смесях ПЭВП–ПЭО, до 32% в смесях ПП–ПЭО. Методом ДСК установлено, что кристаллизация ПЭО сопровождается его понижением температуры плавления на 4–6 К в матрице ПЭВП и на 6–7 К в ПП, а также степени кристалличности на 24–49% в ПЭВП и 44–76% в ПП по сравнению с ПЭО, закристаллизованном в "свободном" состоянии. Впервые по данным рентгеноструктурного анализа проведен расчет размеров кристаллитов ПЭО с $M = 4 \times 10^3$ в порах полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга, и показано, что макромолекулы ПЭО ориентируются перпендикулярно оси растяжения матриц ПП и ПЭВП.

DOI: 10.31857/S2308112021060146

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое распространение получили исследования, направленные на изучение систем, в которых структурообразование полимеров ограничено на наноуровне. К подобным системам относятся тонкие полимерные пленки или слои, полимеры, включенные в нанопористые материалы с различной морфологией пор, совместимые и несовместимые полимерные смеси, блоксополимеры, нановолокна, нанотрубки, нанокомпозиты и многие другие системы, в том числе биологического происхождения [1-20]. Вопросы структурообразования полимеров в условиях ограниченного пространства рассматриваются как для аморфных стеклообразных полимеров, так и для систем, в которых хотя бы один из компонентов способен к кристаллизации.

Общие закономерности, наблюдаемые для полимеров в условиях ограниченного нанопространства, в первую очередь связаны с изменением молекулярной подвижности вследствие увеличения соотношения поверхности и объема. Для аморфных полимеров было обнаружено сильное понижение температуры стеклования T_c в наноразмерных дисперсиях, тонких пленках и поверхностных слоях по сравнению с соответствующей величиной блочного полимера [2, 4, 9]. Для кристаллизующихся полимеров изменение T_c определяет нижнюю границу температуры кристаллизации, и степень переохлаждения (разница между температурой кристаллизации полимера в блоке и в нанообъеме) позволяет судить о механизме кристаллизации.

В первую очередь влияние пространственных ограничений отражается на процессе зародышеобразования, поскольку критический размер зародыша кристаллизации обычно составляет несколько нанометров. По мере уменьшения объема полимерной фазы происходит изменение механизма зародышеобразования от гетерогенного, характерного для блочного полимера, к поверхностному зарождению на межфазной грани-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пленки ПП "Moplen" толщиной 90 мкм, ПЭВП "Stamylan" толщиной 25 мкм и полуразбавленный 20 мас. % водно-этанольный (85% этанола) раствор ПЭО ("Sigma-Aldrich") $M_w = 4 \times 10^3$. Пленки с размерами рабочей части 20 × 40 мм растягивали в растворе ПЭО со скоростью 5 мм мин⁻¹ с помощью динамометра "Instron-1122". После чего образцы протирали и сушили в вакууме. Объемную пористость полимера в процессе вытяжки определяли по изменению геометрических размеров образцов: W = $= (V_t - V_0)/V_t$, где V_t – объем образца после вытяж-ки, V_0 – исходный объем образца. Содержание ПЭО в смесях устанавливали массовым методом $\Delta m/m_t = (m_t - m_0)/m_t \times 100\%$, где m_0 – масса исходной пленки, *m*_t – масса смеси. Средняя ошибка измерения составила $\pm 2\%$. Теоретическое содержание ПЭО в смесях вычисляли в предположении, что весь объем пор ($W = \Delta V/V_t$) занят раствором 20% концентрации C: $\Delta m/m_t$ (теория) = $= CW_t / [(1 - W_t)\rho + CW_t] \times 100\%, \rho$ – плотность $0.95 \,\Gamma \,\text{cm}^{-3}$ (ПЭВП), $0.91 \,\Gamma \,\text{cm}^{-3}$ (ПП).

Структуру деформированных полимеров исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии на микроскопе "Solver BIO Olympus" ("Нанотехнология МДТ", Россия). Сканирование проводили в контактном режиме. Полученные изображения обрабатывали в программе FemtoScan Online. Степень кристалличности ПЭО вычисляли по формуле: $\chi = \Delta H / \Delta H_{100\%} \times 100\%$, где $\Delta H_{100\%} = 196.8$ Дж г⁻¹ – теплота плавления идеального кристалла ПЭО. Величину ΔH находили по данным ДСК (термоанализатор "ТА 4000", "Mettler"), масса образцов составляла 1–2 мг, скорость нагревания 10 К мин⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ полимерных смесей в больших углах выполняли на станции ДИКСИ Курчатовского синхротрона. Источником излучения служил поворотный магнит 1.7 Тл, дающий излучение 7.65 кэВ (1.625 А) с разрешением (dE/E) × 10⁻³ и потоком фотонов 10⁹. Размер пучка на образце 0.5 × 0.3 мм, для регистрации картин дифракции использовали детектор "Dectris Pilatus 1M".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Деформация частично кристаллических полимеров в физически-активных жидких средах по механизму межкристаллитного (делокализованного) крейзинга сопровождается формированием фибриллярно-пористой структуры с размерами пор и фибрилл в нанометровом диапазоне размерности (рис. 1). В работах [23–25] было установлено, что выбранные для работы ПЭВП с исходной гоw-структурой и ПП с исходной α-сфе-

це и в крайних случаях к гомогенному зародышеобразованию. Температура плавления также снижается с увеличением ограничения, но в меньшей степени. Объемные ограничения оказывают влияние и на кинетику кристаллизации полимеров. Как правило, с увеличением степени ограничения скорость кристаллизации падает, показатели степени в уравнении Аврами уменьшаются и могут достигать значений равных единице (или ниже) [1, 6–8, 10, 11, 13, 20].

Следует отметить, что наряду с общими закономерностями поведения полимеров в условиях ограниченного пространства для каждой из наносистем (тонких пленок, полимерных смесей, блоксополимеров, нанокомпозитов и других) существуют свои особенности и дополнительные факторы, влияющие на процесс кристаллизации. Большое число фундаментальных исследований по установлению влияния пространственных ограничений на структурообразование полимеров проведено на системах на основе пористых матриц с контролируемым размером пор, например трековых мембран [21], мембран на основе анодированной окиси алюминия, содержащих регулярно выстроенные цилиндрические нанопоры [1, 6, 8, 10–12, 14, 19].

В настоящей работе в качестве пористых материалов для введения высокомолекулярных соединений и исследования их структурообразования в условиях пространственных ограничений использованы полимеры, деформированные по механизму крейзинга в физически-активных жидких средах, со специфической нанопористой структурой [8, 22-24]. Крейзинг позволяет не только создавать в полимере пористую структуру, но и получать гибридные нанокомпозиты и полимер-полимерные смеси непосредственно в процессе вытяжки полимера в активных жидких срелах. солержаших низко- или высокомолекулярные соединения. Преимушество крейзинга заключается в том, что изменение природы физически-активных жидких сред и условий деформирования полимера (температура, степень вытяжки) позволяют варьировать морфологию и размер пор формирующейся пористой структуры, т.е. размер "затрудняющего" кристаллизацию пространства.

В качестве вводимого компонента смеси был выбран полиэтиленоксид, который в силу доступности и узкого MMP часто служит модельным полимером для исследования кристаллизации полимеров в таких системах, как тонкие пленки, слоевые композиты, пористые темплаты и другие.

Цель данной работы — получение полимерных смесей и изучение влияния нанопористых матриц ПП и ПЭВП, деформированных по механизму крейзинга, на кристаллизацию ПЭО.



Рис. 1. АСМ-изображения ПЭВП (а) и ПП (б), деформированных в физически-активных жидких средах на 200%. Стрелками указано направление растяжения.

ролитной структурой имеют характерные общие морфологические признаки развития деформации по механизму межкристаллитного крейзинга: раздвижение и фрагментация ламелей, перестроение ламеллярной структуры в фибриллярную с ориентацией фибрилл в направлении растяжения, формирование пор в межкристаллитном пространстве, длина и ширина которых увеличиваются с повышением степени вытяжки.

Однако, как видно на рис. 1, деформация исследуемых частично кристаллических полимеров имеет свои особенности, связанные с разной исходной надмолекулярной структурой, что приводит к разной морфологии и параметрам формирующихся пористых матриц (табл. 1). Например, после деформации по механизму крейзинга для приведенных на рисунке ПЭВП и ПП одной степени вытяжки 200% средние значения большого периода, определяемого по профилям АСМ-сечений как расстояние между вершинами ламелей, составили 75 \pm 36 нм (ПЭВП) и 45 \pm 17 нм (ПП) [23, 24], что позволяет оценить среднюю длину пор с учетом толщины ламелей ~60 нм для ПЭВП и 25 нм для ПП. Ширина пор. измеряемая как расстояние между вершинами фибрилл, методом АСМ была определена для ПЭВП и ПП со степенью вытяжки 300% (близость этого параметра для ПП 100, 200% степеней вытяжки и радиуса кривизны кантиллевера не позволяет однозначно его измерить). Отметим, что с увеличением степени вытяжки средняя длина пор ПЭВП и

ПП и ширина пор ПЭВП увеличиваются (табл. 1), но при одинаковых степенях вытяжки размер пор в ПЭВП превышает размер пор в ПП. Выявленные особенности структуры при близкой химической природе делают матрицы полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга, удобными модельными объектами для исследования влияния пространственных ограничений на структурообразование введенных в нанопоры кристаллизующихся веществ.

Добавление ПЭО в водно-этанольный раствор, действующий как физически-активная жидкая среда, не влияет существенно на процесс деформации ПП и ПЭВП [26–28], и сопровождается проникновением ПЭО в формирующуюся при крейзинге пористую структуру (рис. 2а), что подтверждается данными по увеличению массы пленок (рис. 2б) после удаления летучей жидкой среды. С повышением степени вытяжки содержание ПЭО увеличивается в соответствии с ростом пористости полимерной матрицы и при всех степенях вытяжки оказывается выше теоретических значений, вычисленных, как приведено выше, в предположении полного заполнения пор раствором ПЭО с концентрацией 20 мас. %.

В работе [29] была рассмотрена зависимость коэффициента разделения (отношения концентрации полимера в поре к его концентрации в растворе) от радиуса пор. При отсутствии взаимодействия между макромолекулами и стенками пор, коэффициент разделения меньше единицы

Степень вытяжки	<i>L/D</i> , нм		<i>Т</i> _{пл} ПЭО, °С		Степень кристалличности ПЭО, %	
ПП и ПЭВП, %	ПЭВП [24]*	ПП [23]*	ПЭВП–ПЭО	ПП–ПЭО	ПЭВП–ПЭО	ПП–ПЭО
100	55 / 19	36 / -	56	55	45	18
200	75 / 20	47 /	58	56	58	38
300	100 / 33	55 / 23	58	56	70	50
Гомополимер ПЭО		62		94		

Таблица 1. Размер пор (большой период *L*/ширина поры *D*) деформированных полиолефинов и теплофизические свойства ПЭО в смесях ПП–ПЭО, ПЭВП–ПЭО

*Приведены средние значения.

вследствие потери энтропии при вхождении макромолекул в нанопоры. Однако коэффициент разделения в порах может резко возрастать, если существуют взаимодействия между макромолекулами и стенками пор [30–32]. Видимо, наблюдаемый эффект концентрирования ПЭО связан с его адсорбцией в порах деформированных полимеров, которые обладают хорошими сорбционными свойствами вследствие диспергирования



Рис. 2. а – Зависимость пористости W от степени вытяжки є пленок ПП (1) и ПЭВП (2) в водно-этанольной среде (85% этанола); б – зависимость содержания ПЭО в смесях ПП-ПЭО (1) и ПЭВП-ПЭО (2), а также содержание ПЭО в смесях ПП-ПЭО (3) и ПЭВП-ПЭО (4), вычисленное в предположении, что поры ПП и ПЭВП заполняются раствором ПЭО с концентрацией 20%.

на наноразмерные фибриллярные агрегаты и формирования высокоразвитой поверхности $(50-100 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1})$ в процессе крейзинга [22–24].

Исследование теплофизических свойств полученных смесей показало наличие на термограммах двух отдельных эндотермических пиков, соответствующих плавлению полимерной матрицы и ПЭО, что свидетельствует о фазовом разделении компонентов. Значения температуры плавления ПЭВП и ПП в смесях по сравнению с исходными полимерами не изменяются. Однако в отличие от "свободной" кристаллизации в блоке, кристаллизация ПЭО в нанопорах ПП и ПЭВП приводит к изменению фундаментальных характеристик ПЭО и сопровождается понижением степени кристалличности и температуры плавления ПЭО в смесях по сравнению с ПЭО, закристаллизованным в блоке (табл. 1; рис. 3).

В зависимости от степени вытяжки степень кристалличности ПЭО уменьшается на 24–49% в смесях с ПЭВП и на 44–76% в смесях с ПП, размеры пор в котором заметно меньше, чем в плен-ках ПЭВП. Температура плавления ПЭО снижается на 4–6 К в смесях с ПЭВП и 6–7 К в смесях с ПП.

Полученные данные согласуются с результатами работ по исследованию кристаллизации полимеров в "затрудненных" условиях, когда рост ламелей хотя бы в одном из направлений ограничен нанометровыми размерами: в тонких пленках на поверхности субстратов или в тонких слоях соэкструдированных пленок, в блоксополимерах и полимерных смесях, содержащих ПЭО в виде отдельной фазы, в растворах или расплавах ПЭО, содержащих высокодисперсные частицы и в нанопористых материалах [1-20]. В указанных работах показано, что в условиях нанометровых пространственных ограничений степень кристалличности и температура плавления ПЭО уменьшаются. Степень кристалличности снижается тем больше, чем меньше размер ограничения (диаметр пор), вплоть до полной потери способности полимера к кристаллизации [1, 3, 6-8, 33, 34]. При кристаллизации полимеров в ограниченном пространстве процесс зародышеобразо-

425



Рис. 3. Термограммы плавления ПЭО с $M = 4 \times 10^3$ в смесях ПП-ПЭО (а) и ПЭВП-ПЭО (б) в зависимости от степени вытяжки полимеров на 100 (1), 200 (2) и 300% (3). Штриховой линией отмечена температура плавления блочного ПЭО.

вания превалирует над процессом роста, что приводит к уменьшению размеров кристаллитов и увеличению площади их межфазной поверхности [35]. В связи с этим плавление таких кристаллитов происходит при более низкой температуре. Очевидно, такие же причины имеет понижение температуры плавления ПЭО в смесях ПП–ПЭО и ПЭВП-ПЭО. Снижение степени кристалличности, вероятно, связано с тем, что часть ПЭО в нанопористой структуре ПП и ПЭВП оказывается в условиях, при которых ПЭО не способен закристаллизоваться из-за пространственных "затруденений". Кроме того, адсорбция ПЭО на высокоразвитой поверхности полимеров, деформированных по механизму крейзинга. может понижать подвижность макромолекул в поверхностном слое, препятствуя их кристаллизации [34].

Как видно из таблицы, чем больше степень деформации при крейзинге, тем большего размера поры развиваются в полимерной матрице. Изменение в размерах нанопор ПП и ПЭВП, которые в данном случае выступают в качестве ограничивающего кристаллизацию ПЭО пространства, влияет на структуру ПЭО в полученных смесях. Действительно, увеличение степени вытяжки ПЭВП и ПП приводит к увеличению степени кристалличности ПЭО в смесях, хотя они так и не достигают значений ПЭО, закристаллизованного в блоке (табл. 1).

Разница в значениях температуры плавления ПЭО в смесях по сравнению с исходным гомополимером с увеличением степени вытяжки пленок также уменьшается (рис. 3). Например, для смесей ПП-ПЭО, полученных деформированием ПП в растворе ПЭО на 100%, степень кристалличности ПЭО составляет всего 18%, а температура плавления по сравнению с гомополимером падает на семь градусов. Для смеси, полученной деформированием ПП в том же растворе ПЭО на 300%, степень кристалличности ПЭО возрастает до 50%, а температура плавления по сравнению с гомополимером ниже на шесть градусов. Аналогичные эффекты прослеживаются для смесей ПЭВП–ПЭО (табл. 1; рис. 3).

Сравнение теплофизических свойств смесей на основе ПП, ПЭВП и анализ АСМ-изображений (см. рис. 1) позволяет предположить, что более выраженное понижение температуры плавления и степени кристалличности ПЭО в смесях ПП-ПЭО по сравнению со смесями на основе ПЭВП связано с размерами пор ПП, которые, как было показано выше, в 2–3 раза меньше размеров пор ПЭВП при одинаковых степенях растяжения. Таким образом, процесс кристаллизации ПЭО, действительно, определяется пространственными ограничениями нанопористой полимерной матрицы.

Исследование полимер-полимерных смесей, полученных деформированием полиолефинов в растворах ПЭО на 200%, методом рентгеновского рассеяния в больших углах позволило оценить размеры области когерентного рассеяния кристаллитов ПЭО, которая составила 15 нм (в экваториальном направлении) и 21 нм (в меридиональном) в матрице ПЭВП, 10 нм (в экваториальном) и 18 нм (в меридиональном) в матрице ПП.

Анализ картин рентгеновского рассеяния образцами ПП-ПЭО и ПЭВП-ПЭО позволил определить ориентацию макромолекул ПЭО относительно направления вытяжки (рис. 4). На кривых рассеяния наряду с рефлексами ПЭВП (110, 200), ПП (110, 040, 130, 111 и 131/041) присутствуют рефлексы ПЭО (120) и перекрывающиеся рефлексы (112/004), соответствующие межплоскостным расстояниям 4.63 и 3.86/3.97 Å, характерным для моноклинной структуры [36]. Видно, что и в матрице ПП и в ПЭВП пик ПЭО (120) в меридиональном направлении значительно вы-



Рис. 4. Кривые рентгеновского рассеяния в больших углах в экваториальном (*1*) и меридиональном (*2*) направлении смесей ПЭВП–ПЭО (а) и ПП–ПЭО (б); в – азимутальное распределение интенсивности рефлекса ПЭО (120) в ПП (*1*) и ПЭВП (*2*); г – схематичное представление ориентации длинных осей макромолекул ПЭО с *M* = 4 × 10³ в порах полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга.

ф, град

ше, чем в экваториальном (рис. 4а, 4б). Азимутальные распределения интенсивности рефлекса ПЭО (120) в смесях ПП-ПЭО и ПЭВП-ПЭО показали наличие максимумов под углом 90° к экватору (на меридиане) (рис. 4в). Локальные максимумы при 0° и 180° азимутального угла возникают из-за наложения рефлексов ПЭО (120) и ПП (130). Таким образом, в смесях ПП-ПЭО и ПЭВП-ПЭО оси макромолекул ПЭО перпендикулярны оси растяжения или незначительно отклоняются от этого направления, что позволяет сделать вывод о преимущественной ориентации макромолекул ПЭО в направлении перпендикулярном оси растяжения полиолефинов или плоскостной ориентации ламелей ПЭО по отношению к фибриллам, как показано на схеме рис. 4г.

Возникновение ориентации макромолекул ПЭО при кристаллизации в нанопорах, т.е. в ограниченном пространстве, связано с особенностями кристаллизации высокомолекулярных соединений [3, 6-8, 10-16, 19, 37, 38]. Свободная поверхностная энергия грани, образованной складками макромолекул, значительно выше, чем свободная энергия боковых поверхностей: плоскостная ориентация ламелей по отношению к субстрату должна быть предпочтительной. Однако в зависимости от природы взаимодействия кристаллизующегося полимера и субстрата, геометрии ограниченного пространства и условий кристаллизации возможна различная ориентация ламелей. Так, например, авторы работы [28] наблюдали ориентацию ламелей ПЭО с молекулярной массой 20 × 10³ параллельно фибриллам ПП и ПЭВП.

Очевидно, что геометрия и размер пор как ограничивающего фактора и взаимодействие кристаллизующегося полимера с поверхностью субстрата влияют на процессы зародышеобразования и роста кристаллов. В смесях ПП–ПЭО и ПЭВП-ПЭО поровое пространство заполнено нанофибриллами, формирующимися при деформации полиолефинов по механизму крейзинга, и зародышеобразование ПЭО, вероятно, происходит на их поверхности. Зародышеобразованию на поверхности фибрилл также может способствовать предшествующая кристаллизации адсорбция ПЭО (см. рис. 26). При контурной длине 253.2 Å [39] макромолекул ПЭО с молекулярной массой 4×10^{3} и размерах кристаллитов по полученным ланным 100-210 Å ПЭО способен кристаллизоваться не более чем с одной-двумя складками. Можно предположить, что часть макромолекулы ПЭО остается связанной при адсорбции на поверхности фибрилл ПП и ПЭВП, а оставшаяся часть слишком мала, чтобы образовывать складку. и ПЭО кристаллизуется с выпрямленными цепями перпендикулярно оси вытяжки ПП и ПЭВП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что ПЭО кристаллизуется в нанопорах с ПЭВП и ПП, деформированных по механизму крейзинга, с понижением температуры плавления и степени кристалличности по сравнению со "свободно" закристаллизованным ПЭО. Понижение значений базовых теплофизических характеристик ПЭО связано с пространственными затруднениями в процессе кристаллизации и зависит от размера пор полимерных матриц, который определяется степенью вытяжки и исходной морфологией полиолефина – row-структура ПЭВП и сферолитная структура ПП. Процесс кристаллизации ПЭО в нанопорах сопровождается ориентацией макромолекул перпендикулярно направлению растяжения и, соответственно, плоскостной ориентацией ламелей ПЭО. Таким образом, размеры пор ПЭВП и ПП, деформированных по механизму крейзинга, определяют структурообразование введенного ПЭО. Обнаруженный эффект может представлять практический интерес для получения материалов на основе ПЭО с пониженной степенью кристалличности, используемых в качестве газоразделительных мембран или твердых полиэлектролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2020-794).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sangroniz L., Wang B., Su Y., Liu G., Cavallo D., Wang D., Muller A.J. // Progr. Polym. Sci. 2021. P. 101376.
- Arutkin M., Raphaël E., Forrest J., Salez T. // Phys. Rev., Amer. Phys. Soc. (APS). 2020. V. 101. P. 032122.
- 3. Chengtao Yu, Qing Xie, Yongzhong Bao, Guorong Shan, Pengju Pan // Crystals. 2017. V. 7. № 5. P. 147.
- Cangialosi D., Alegría A., Colmenero J. // Progr. Polym. Sci. 2016. V. 54–55. P. 128.
- 5. *Mijangos C., Hernández R., Martín J. //* Progr. Polym. Sci. 2016. V. 54–55. P. 148.
- Michell R.M., Müller A.J. // Progr. Polym. Sci. 2016. V. 54–55. P. 183.
- 7. *Prud'homme R.E.* // Progr. Polym. Sci. 2016. V. 54–55. P. 214.
- Volynskii A.L., Yarysheva A.Yu., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Bakeev N.F. // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 5. P. 515.
- 9. *Ediger M.D., Forrest J.A.* // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 471.
- Michell R.M., Blaszczyk-Lezak I., Mijangos C., Muller A.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2014. V. 52. P. 1179.
- 11. Michell R.M., Blaszczyk-Lezak I., Mijangos C., Müller A.J. // Polymer. 2013. V. 54. P. 4059.
- 12. *Lin M.C., Nandan B., Chen H.-L.* // Soft Matt. 2012. V. 8. P. 3306.
- 13. Carr J.M., Langhe D.S., Ponting M.T., Hiltner A., Baer E. // J. Mater. Res. 2012. V. 27. № 10. P. 1326.
- Wu H., Su Z., Takahara A. // Soft Matt. 2012. V. 8. P. 3180.
- Martín J., Maiz J., Sacristan J., Mijangos C. // Polymer. 2012. V. 53. P. 1149.
- 16. Li H., Yan S. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 417.
- 17. *Chen R., Huang D.* // Front. Chem. China. 2011. V. 6. Nº 4. P. 332.
- Chrissopoulou K., Andrikopoulos K.S., Fotiadou S., Bollas S., Karageorgaki C., Christofilos D., Voyiatzis G.A., Anastasiadis S.H. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 9710.
- Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes / Eds by L.J. Dunne, G. Manos. Springer Science+Business Media B.V., 2010.
- 20. *Liu Y.-X., Chen E.-Q.* // Coordination Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 1011.
- 21. Grefe A.-K., Kuttich B., Stühn L., Stark R., Stühn B. // Soft Matt. 2019. V. 15. P. 3149.
- 22. Yarysheva A.Yu., Arzhakova O.V., Yarysheva L.M., Volynskii A.L. // Polymer. 2018. V. 158. P. 243.
- Yarysheva A. Yu., Bagrov D.V., Bakirov A.V., Yarysheva L.M., Chvalun S.N., Volynskii A.L. // Eur. Polym. J. 2018. V. 100. P. 233.
- 24. Yarysheva A.Yu., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Bagrov D.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Eur. Polym. J. 2015. V. 66. P. 458.
- Yarysheva A., Rukhlya E., Grokhovskaya T., Dolgova A., Arzhakova O.V. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. P. 48567.
- Yarysheva A.Y., Dolgova A.A., Yarysheva L.M., Arzhakova O.V. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 4. P. 507.
- Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 10. P. 779.
- Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Bakirov A.V., Tarasevich B.N., Grohovskaya T.E., Yarysheva L.M., Chvalun S.N., Volynskii A.L. // Macromolecules. 2017. V. 50. № 7. P. 2881.
- 29. *Casassa E.F., Tagami Y. //* Macromolecules. 1969. V. 2. Nº 1. P. 14.
- 30. Caspi Y., Zbaida D., Cohen H., Elbaum M. // Macromolecules. 2009. V. 42. № 3. P. 760.
- Grull H., Shaulitch R., Yerushalmi-Rozen R. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 23. P. 8315.

- 32. *Teraoka I., Langley K.H., Karasz F.E.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 2. P. 287.
- 33. *Shin K., Woo E., Jeong Y.G., Kim C., Huh J., Kim K.-W.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 18. P. 6617.
- 34. *Thitisomboon W., Gu Q., Weng Lu-Tao, Gao P. //* Polymer. 2021. V. 217. P. 123449.
- 35. *Maiz J., Martin J., Mijangos C. //* Langmuir. 2012. V. 28. № 33. P. 12296.
- 36. *Takahashi Y., Tadokoro H.* // Macromolecules. 1973. V. 6. № 5. P. 672.
- 37. *Guan Y., Liu G.M., Gao P.Y., Li L., Ding G.Q., Wang D.J.* // ACS Macro Lett. 2013. V. 2. № 3. P. 181.
- 38. Su Li X., Zhang X., Müller A.J., Wang D., Liu G. // Macromolecules. 2018. V. 51. № 23. P. 9484.
- 39. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Гарбар Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 6, с. 430-442

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.995.12:546(72+76)

НОВЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ АБСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА) И ХИТОЗАНА ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА¹

© 2021 г. С. З. Роговина^{*a*,*}, Л. А. Жорина^{*a*}, А. Л. Иорданский^{*a*}, Э. В. Прут^{*a*}, А. Р. Яхина^{*a*}, А. В. Грачев^{*a*}, А. В. Шапагин^{*b*}, О. П. Кузнецова^{*a*}, А. А. Берлин^{*a*}

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

^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

119071 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

*e-mail: s.rogovina@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 05.07.2021 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Получены пленочные биоразлагаемые тройные композиции полилактида и поли(3-гидроксибутирата) с хитозаном различного состава. Исследованы термические свойства и абсорбционная способность композиций по отношению к ионам железа и хрома. Показано, что сорбционная активность зависит как от соотношения компонентов в композициях, так и от природы ионов металлов и их концентрации в растворе. С использованием модели Ленгмюра рассчитаны кинетические и сорбционные характеристики процесса. При изучении морфологической структуры композиций, содержащих абсорбированные ионы металлов, методом сканирующей электронной микроскопии обнаружено значительное изменение их поверхности, а также появление новой фазы в виде дисперсных частиц, форма и распределение которых зависят от природы металла.

DOI: 10.31857/S2308112021060109

введение

Очистка водной среды от промышленных отходов — важная экологическая проблема, успешное решение которой связано как с необходимостью больших финансовых вложений, так и с поиском эффективных методов осуществления процесса.

Среди прочих загрязнений ионы тяжелых металлов, в том числе железа и хрома, будучи токсичными, занимают особое место, неся угрозу человеческому организму [1].

Железо и его химические соединения являются одними из наиболее распространенных веществ земной коры. При попадании в искусственные и природные водоемы в виде промышленных отходов ионы железа резко ухудшают экологию водных ресурсов. Нерастворимые оксиды, сульфаты и сульфиты железа, накапливаясь в организмах водных обитателей, оказывают негативное воздействие на их жизнедеятельность [2]. В этой связи, в Евросоюзе установлены нормы на предельное общее содержание железа, не превышающее 1.0–1.5 мг/л, а для его растворимых форм этот предел еще ниже и составляет 0.10–0.35 мг/л [3].

Соединения хрома представляют серьезную опасность для здоровья человека, поражая, главным образом, печень, легкие и желудок [4]. Учитывая высокую токсичность ионов хрома для питьевой воды, европейские и североамериканские нормативы строго регламентируют общее содержание в ней Cr (3+) и Cr (6+). Так, например, Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) ограничивает верхний предел концентрации этих ионов величиной 5 \times 10⁻² [5], тогда как в США, согласно разработанным американским Агентством по охране окружающей среды критериям, эта величина несколько выше и составляет 0.1 мг/л [6]. Значительно более высокие значения концентрации хрома содержатся в сточных водах после попадания в них отходов электронной промышленности, где применяется хром, а также при производстве различных изделий с его использованием, например при дублении кожи. Разработка эффективных методов удаления хрома из водных сред является важной задачей.

¹ Работа была подготовлена для публикации в тематическом выпуске "Полимеры и окружающая среда" (Серия С).

Существует ряд традиционных методов очистки воды, таких как осаждение, флокуляция, ионный обмен, разделение с помощью мембран, однако они малоэффективны и в настоящее время активно замещаются абсорбционными технологиями, где в качестве абсорбентов используются неорганические частицы, а также полимерные селективные мембраны и волокна.

Абсорбция считается наиболее эффективным и распространенным способом удаления металлов из сточных вод, о чем свидетельствует большое количество работ, посвященных этой проблеме. Преимуществами данной технологии являются низкий расход энергии, высокая производительность и относительно невысокая цена. При этом возникает проблема выбора эффективного селективного абсорбента, отвечающего этим требованиям. Такими абсорбентами могут быть активированный уголь, обладающий хорошо развитой поверхностью, неорганические частицы различной природы, некоторые магнитные нанокомпозиционные материалы, продемонстрировавшие высокую абсорбционную способность, а также полимерные селективные мембраны и волокна. Среди многочисленных абсорбентов особый интерес представляет природный полисахарид хитозан, получаемый путем дезацетирования полисахарида хитина, содержащегося в панцирях ракообразных. Благодаря наличию функциональных аминогрупп, хитозан помимо прочих многочисленных областей применения также хорошо зарекомендовал себя в качестве селективного абсорбента ионов металлов из сточных вод. Хорошо известна его способность образовывать комплексы и хелаты с поливалентными тяжелыми металлами, включая железо [7] и хром [8], что позволяет успешно применять хитозан для удаления токсичных веществ из водной среды. Однако серьезным недостатком хитозана как экологически безопасного абсорбента считается его значительное набухание в водных средах и, как следствие, невысокие механические характеристики.

В этой связи, целесообразным представляется использование хитозана в составе композиций, компоненты которых обладают хорошими механическими характеристиками наряду со способностью к биоразложению. Таким требованиям, в частности, соответствуют получаемые из природного сырья полиэфиры – полилактид (ПЛА) и поли(3-гидроксибутират) (ПГБ), композиции которых были изучены в работе [9]. ПЛА является продуктом полимеризации молочной кислоты, образующейся при брожении сельскохозяйственных отходов, в то время как ПГБ синтезируется микробиологическим путем. Несмотря на свое природное происхождение, ПЛА активно деструктирует лишь в активных средах (компост, морская вода) [10], он относительно дешевый, в

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 6

то время как стоимость полностью биоразлагаемого ПГБ достаточно высокая. Присутствие ПГБ улучшает биоразлагемость композиций, в то время как наличие ПЛА позволяет их удешевить. Ранее в работе [11] была продемонстрирована возможность использования таких композиций в качестве биоразлагаемых сорбентов нефти из сточных вод.

Двойные композиции хитозана с ПЛА и ПГБ для разделительных мембран были исследованы в работах [12, 13]. В таких композициях полиэфиры выполняли армирующую функцию, улучшая механические характеристики мембран, и регулировали их гидрофильно-гидрофобный баланс, определяющий интенсивность и механизм набухания и диффузии. Подробно композиции ПЛА с хитозаном описаны также в работах [14, 15].

Использование биоразлагаемых полимерных композиций в качестве инновационных абсорбентов является в настоящее время активно развивающимся направлением работ, проводимых в этой области [16]. Комбинация ПЛА и ПГБ с хитозаном позволяет создавать новые недорогие биоразлагаемые композиции, устойчивые в водных средах с хорошими механическими параметрами и обладающие сорбционной способностью по отношению к ионам металлов, которые могут быть утилизированы после окончания срока эксплуатации.

Цель настоящей работы — получение и изучение термических и сорбционных свойств биоразлагаемых тройных композиций на основе биополиэфиров ПЛА, ПГБ и хитозана, предназначенных для абсорбции ионов железа и хрома из сточных вод и способных разлагаться после окончания срока эксплуатации под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования выступали полилактид марки "4034D" производства "Nature Works", США ($M_w = 2.2 \times 10^5$, $T_{пл} = 155^{\circ}$ С, прозрачность 2.1%); ПГБ производства "Biomer", Германия ($M_w = 2.05 \times 10^5$, $T_{пл} = 175^{\circ}$ С); хитозан производства "Биопрогресс", Россия ($M = 4.4 \times 10^5$, степень дезацетилирования 0.87); безводный хлорид железа ("Fluka Chemie", Швейцария); хром сернокислый водный квалификации ч.д.а. ("ХимПэк", Россия).

Пленки готовили путем смешивания растворов ПЛА и ПГБ в хлороформе. В полученный раствор при механическом перемешивании вводили хитозан в виде порошка. Сформированные пленки, толщина которых составляла 0.2–0.3 мм, вы-

2021



Рис. 1. ДСК-кривые хитозана (*1*), ПЛА (*2*), ПГБ (*3*) и композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов 70 : 20 : 10 мас. % (*4*).

сушивали при комнатной температуре. Пленки, помещали в водные растворы солей металлов различной концентрации и выдерживали в растворах в течение определенного времени, после чего их высушивали при температуре 50–60°С.

Теплофизические характеристики исходных полимеров и их смесей исследовали методом ДСК и ТГА на дифференциально сканирующем калориметре "Netzch", модель "DSC-F1" (Германия) при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне температуры 40–250°С. Навески образцов составляли ~10 мг. Точность измерения температуры 0.1°С.

Процентное содержание сорбированных ионов железа и хрома в пленочных композициях определяли методом рентгено-флуоресцентного анализа на рентгено-флуоресцентном волнодисперсионном спектрометре "ARL PERFORM'X X-ray Fluorescene Spectrometer" ("Thermo Fisher Scientific", США). Регистрацию спектров и все дальнейшие манипуляции с ними проводили с помощью метода "SIALMO.UQ".

Морфологию поверхности тройных композиционных пленок ПГБ–ПЛА–хитозан до и после абсорбции ионов железа и хрома исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа "Philips SEM-500" (Нидерланды) во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 15 кэВ. Подготовка образцов заключалась в термонапылении в вакууме углерода на поверхность пленок с использованием вакуумного универсального поста "ВУП-5" (Россия). Для получения сплошного токопроводящего углеродного покрытия образцы в процессе термораспыления вращали в одной плоскости.

Информацию об элементном составе исследуемых образцов получали методом рентгеноспектрального микроанализа (**PCMA**) с использованием рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергии "Eumex" (Германия) при ускоряющем напряжении 15 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое поведение ПГБ, ПЛА, хитозана и их композиций различного состава было изучено методами ДСК и ТГА (рис. 1–4; табл. 1). На рис. 1 и 2 представлены ДСК-кривые исходных полимеров и их композиций в температурном интервале 40–250°С, а на рис. 3 и 4 полученные ТГА соответствующие кривые потери массы в температурном интервале 40–600°С.

Как видно на рис. 1, на ДСК-кривых исследуемых полимеров присутствуют несколько пиков, определяемых их температурными переходами. У хитозана (кривая *I*) наблюдается широкий эндотермический пик с максимумом при 67°С, связанный с разрушением водородных связей, образованных молекулами воды и функциональными группами хитозана, при десорбции воды в процессе нагревания.

На ДСК-кривой ПЛА (кривая 2) наблюдаются три термических перехода. Пик при 66°С обусловлен релаксационным переходом из стеклообразного в высокоэластичное состояние, экзотер-



Рис. 2. ДСК-кривые композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов 25 : 25 : 50 мас. % (*1*) и той же композиции, содержащей сорбированные ионы железа (*2*) и хрома (*3*).



Рис. 3. ТГА-кривые хитозана (*1*), ПЛА (*2*), ПГБ (*3*) и композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов 70 : 20 : 10 мас. % (*4*).

мический максимум в области 75.4°C соответствует холодной кристаллизации $T_{x.\kappa}$ и пик при 161°C — температуре плавления, при этом удельная энтальпия плавления ΔH , определяемая из площади пика, равняется 28 Дж/г (табл. 1).

У хорошо кристаллизующегося ПГБ на ДСКкривой (кривая *3*) присутствует лишь один эндотермический пик плавления при 177°С, а соответствующая удельная теплота плавления составляет 80 Дж/г (кривая 2), что выше, чем у ПЛА.

Из рассмотрения ДСК-кривой тройной композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов (70:20:10 мас. %) (кривая 4) видно, что в результате существующего различия в значениях температуры плавления ПЛА и ПГБ их высокотемпературные эндотермические максимумы хорошо разделены. Для этой композиции

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 6 2021



Рис. 4. ТГА-кривые композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов 25 : 25 : 50 мас. % (1) и этой же композиции, содержащей сорбированные ионы железа (2) и хрома (3).

наблюдаются все описанные выше термические переходы за исключением перехода при температуре стеклования T_c и некоторые изменения температурных значений. Так, у пика выделения воды из хитозана максимум смещается на 13°С, а холодная кристаллизация ПЛА протекает при более высокой температуре (82.5°С) по сравнению с исходным ПЛА (75.4°С).

На рис. 2 представлены термические переходы полимеров в исходной тройной композиции с

преобладающим содержанием хитозана и одинаковым содержанием ПЛА и ПГБ (ПЛА : ПГБ : хитозан = 25 : 25 : 50, мас. %) (кривая *I*) и этой же композиции, содержащей абсорбированные ионы железа (кривая *2*) и хрома (кривая *3*). Видно, что у тройной композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с указанным соотношением компонентов максимумы эндотерм плавления по сравнению с исходными полиэфирами практически не смещены, однако пик холодной кристаллизации ПЛА, в отличие от композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с

Состав композиций, мас. %	Пик выделения воды, °С	<i>T</i> _c , °С ПЛА	<i>Т</i> _{х.к} , °С ПЛА	<i>Т</i> _{пл} , °С		ПЛА/ПГБ		
				ПЛА	ПГБ	Δ <i>H</i> _{пл} , Дж/г	χ, %	<i>T</i> ₀ , °C
Хитозан	67.0	_	—	_	_	_	_	261
ПЛА	—	66	75.0	161	—	28	30	346
ПГБ	—	_	—		177	80	55	280
ПЛА-ПГБ-хитозан (70 : 20 : 10)	54.0	_	82.5	159	181	41/11	62/38	270
ПЛА-ПГБ-хитозан (25 : 25 : 50)	63.0	_	—	159	176	6/7	25/19	268
ПЛА-ПГБ-хитозан (25 : 25 : 50) + Fe(3+)	66.5	_	_	158	174	3/11	12/30	186
ПЛА-ПГБ-хитозан (25 : 25 : 50) + Cr(3+)	87.0	_	_	159	177	3/8	12/22	273

Таблица 1. Термические характеристики хитозана, ПЛА, ПГБ и их композиций различного состава

соотношением компонентов 70 : 20 : 10 (мас. %) отсутствует. По-видимому, для композиции с соотношением компонентов 25 : 25 : 50 (мас. %), 50%-ное содержание хитозана препятствует холодной кристаллизации ПЛА, или же пик холодной кристаллизации ПЛА перекрывается широким эндотермическим пиком хитозана.

Сравнение ДСК-кривых тройных композиций ПЛА-ПГБ-хитозан различного состава (рис. 1, кривая 4 и рис. 2, кривая 1) показывает, что наиболее заметные изменения термических переходов наблюдаются, когда концентрация ПЛА в смеси максимальна. В этом случае происходит также значительное возрастание степени кристалличности ПЛА, как полиэфира с более низкой температурой кристаллизации, чем ПГБ, за счет того, что 10%-ное содержание хитозана не мешает процессу кристаллизации. При 50% содержании хитозана в композиции процесс кристаллизации затруднен, вследствие чего происходит снижение кристалличности обоих полиэфиров (табл. 1).

При рассмотрении кривых ДСК композиций, содержащих абсорбированные ионы железа и хрома, отчетливо видно изменение формы пика хитозана, что, очевидно, связано с сорбцией функциональными группами хитозана ионов железа и хрома. Действительно, если в тройных композициях, в отсутствие ионов металлов форма характеристического пика определяется количеством связанной воды, то в присутствие ионов металлов в результате их сорбции функциональными группами хитозана, по-видимому, устанавливается равновесие между сорбированной водой и ионами металлов, влияющими на конечную форму пика хитозана.

Важно отметить, что при этом одновременно происходит значительное снижение кристалличности обоих полиэфиров ПЛА и ПГБ (табл. 1), т.е., по-видимому, присутствие ионов железа и хрома в растворе затрудняет процесс кристаллизации полиэфиров.

Таким образом, композиции, содержащие абсорбированные ионы металлов, менее кристалличны, чем исходные, что облегчает последующую сорбцию.

Начальная температура разложения Т₀ исходных полимеров и их композиций на кривых потери массы, полученных методом ТГА (рис. 3, 4), была определена по пересечению касательных к этим кривым.

Из данных ТГА (рис. 3) видно, что в температурной области до 200°С у полиэфиров ПГБ и ПЛА потери массы не наблюдается, и следовательно, при этих значениях температуры они являются термостабильными полимерами. Однако

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А

для хитозана в температурном интервале 50-75°C происходит ~11% потеря массы относительно исходного образца. Более отчетливо данный переход виден на кривой ДСК (рис. 1, кривая 1), где он присутствует в виде широкого эндотермического пика с максимумом при 67°С.

435

Совокупность данных, представленных методами ТГА и ДСК при исследовании термического поведения хитозана, позволяет предположить, что указанные переходы связаны с перераспределением водородных связей и испарением воды из образца. Являясь гидрофильным полимером, полисахарид хитозан имеет высокое сродство к молекулам воды и прочно удерживает их путем образования системы водородных связей с участием групп – OH и – NH₂. В процессе нагревания образца водородные связи разрушаются, и происхолит выделение воды с соответствующей потерей массы и изменением энтальпии полимерной системы в результате отрицательного вклада энтальпии испарения. Ширина и положение максимума определяются соотношением групп - ОН и -NH₂ в хитозане, т.е. зависят от степени дезацетилирования.

Значения температуры разложения хитозана. ПГБ и ПЛА составляют 261, 280 и 346°С соответственно (рис. 3). Начальная температура разложения композиции ПЛА-ПГБ-хитозан (70: 20: 10, мас. %) равняется ~273°C, т.е. ниже, чем температура разложения ПГБ и ПЛА. Аналогичный эффект прослеживается и для композиции ПЛА-ПГБ-хитозан с соотношением компонентов 25 : : 25 : 50 (мас. %), начальная температура разложения которой составляет ~268°С, т.е. в композициях с большим содержанием хитозана изменение начальной температуры разложения проявляется более заметно.

Как видно на рис. 4, присутствие абсорбированных ионов железа в отличие от ионов хрома приводит к дополнительному снижению начальных значений температуры разложения композиций, что, по-видимому, объясняется различным влиянием этих металлов на протекание процессов термодеструкции.

В табл. 1 приведены определенные из кривых ДСК и ТГА, а также рассчитанные теплофизические характеристики исходных полимеров и в композициях, где *T*_c – температура стеклования; $T_{\rm x.\kappa}$ — температура холодной кристаллизации (°C); $T_{\rm nn}$ — температура плавления (°C); $\Delta H_{\rm nn}$ энтальпия плавления; χ – степень кристалличности; Т₀ – температура начала разложения. Также представлены характеристики композиций, содержащих абсорбированные ионы Fe(3+) и Cr(3+) из 0.3 моль/л растворов FeCl₃ и $Cr_2(SO_4)_3$ соответственно.

Степень кристалличности ПЛА и ПГБ была вычислена по известной формуле [17]:

$$\chi = \frac{\Delta H_{\rm nn}}{\Delta H_{\rm nn}^0} \times 100\%,\tag{1}$$

где ΔH_{nn}^0 — величины энтальпии плавления ПЛА и ПГБ при 100% кристалличности равные 93.7 [18] и 146 Дж/г [19] соответственно.

Кристалличность ПЛА в смесях рассчитывали по формуле

$$\chi = \frac{\Delta H_{\Pi\Pi\Lambda} - \Delta H_{x.\kappa}}{W_{\Pi\Pi\Lambda} \Delta H_{\Pi\Pi}^0} \times 100\%$$
(2)

Здесь $W_{\Pi Л A}$ – массовая доля ПЛА в смеси.

Степень кристалличности ПГБ в композициях была рассчитана согласно формуле:

$$\chi = \frac{\Delta H_{\Pi\Pi}}{W_{\Pi\Gamma\bar{\Gamma}}\Delta H_{\Pi\bar{\Pi}}^0} \times 100\%, \qquad (3)$$

где $W_{\Pi\Gamma 5}$ – массовая доля ПГБ в смеси.

Анализ приведенных на рис. 1–4 и в табл. 1 данных ДСК и ТГА подтверждает полученные ранее результаты, кратко представленные в работе [20].

Поиск эффективных абсорбентов для извлечения металлов из сточных вод требует тщательного изучения равновесных изотерм абсорбции. Существует большое число моделей, используемых для анализа изотерм абсорбции природными абсорбентами – полипептилами, коллагеном, хитозаном и другими. Эти модели могут быть подразделены на двухпараметрические модели типа Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Темкина и трех-параметрические модели, такие как модели Редлиха-Петерсона, Сипса, Тота, основанные на наличии одного центра абсорбции. Третья группа моделей, описывающая многоцентровую абсорбцию, основывается на мультипараметрических моделях: Бранауэр-Эмметт-Теллера, Френкеля-Халси-Хилла и Макмиллана-Теллера. Для всех этих моделей характерна простота математической обработки уравнений, описывающих абсорбционные процессы и однозначном представлении о природе абсорбционных центров.

В общем случае многостадийный механизм абсорбции ионов включает в себя их транспорт к поверхности абсорбента во внешней диффузионной области, последующую диффузию в объем полимерной системы и непосредственно физико-химическое взаимодействие ионов с функциональными группами полимера [21, 22].

Для неорганических и органических молекул большого диаметра вклад внешней диффузии может быть достаточно значителен, тогда как для ионов металлов малого диаметра в условиях интенсивного перемешивания диффузией во внешнем растворе и частично в объеме полимерного набухающего абсорбента можно пренебречь. Более надежно определить соотношение диффузии и кинетики абсорбции возможно, анализируя зависимости концентрации поглощенного полимером вещества от времени абсорбции (*t*). В случае преобладания диффузионных процессов эти зависимости описываются соотношением $C_{\rm Me}(t) \sim t^{0.5}$, где $C_{\rm Me}$ — концентрация абсорбированных ионов, зависяшая от времени. В том случае, когда скорость извлечения ионов из водной среды определяется кинетикой их взаимодействия с функциональными группами полимера. т.е. собственно абсорбцией, характер кинетических кривых поглощения ионов металлов полимером меняется и часто приближенно описывается дифференциальным уравнением первого порядка [23]:

$$dC_{\rm Me}/dt = k_a(C_{\infty} - C_{\rm Me}) \tag{4}$$

Здесь C_{∞} — предельное значение абсорбции ионов при $t \to \infty$, т.е. при достижении максимального равновесия; k_a — константа скорости абсорбции, и dC_{Me}/dt — производная концентрации по времени, которая соответствует скорости накопления абсорбированных ионов в полимере.

Решение уравнения (4) при начальном условии, когда t = 0, $C_{Me} = 0$, позволяет легко перейти к его более удобному для обработки результатов логарифмическому виду:

$$\ln\left[1 - C_{\rm Me}/C_{\infty}\right] = -k_a t \tag{5}$$

На рис. 5 приведены кинетические кривые абсорбции ионов Fe(3+) из 1 × 10⁻² моль/л и 5×10^{-3} моль/л растворов FeCl₃ и Cr(3+) из 1 × $\times 10^{-2}$ моль/л раствора $Cr_2(SO_4)_3$ пленочной композицией ПЛА-ПГБ-хитозан с соотношением компонентов 25:25:50 (мас. %). Концентрация абсорбированных ионов в пленках (Сме) была определена методом ренгено-флуоресцентного анализа. Видно, что абсорбция ионов монотонно возрастает до предельных значений, при этом для ионов Fe(3+) максимальная величина абсорбции зависит от их содержания в растворе (1×10^{-2} и 5×10^{-3} моль/л) и возрастает с увеличением концентрации соли. Полученные результаты хорошо аппроксимируются полулогарифмической анаморфозой в координатах уравнения (5) (рис. 6).

Результаты расчета параметров уравнения (5) по специальной программе линейной аппроксимации экспериментальных точек "Origin 2018" представлены в табл. 2. Приведенный в таблице



Рис. 5. Кинетические кривые абсорбции ионов Fe(3+) и Cr(3+) композицией ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов 25 : 25 : 50 мас. %. Концентрация солей Cr₂(SO₄)₃ (*1*) и FeCl₃ (*2*, *3*) в водных растворах 1×10^{-2} (*1*, *2*) и 5 × 10^{-3} моль/л (*3*) соответственно.

коэффициент корреляции R^2 линейной регрессии уравнения (5) имеет высокие значения, что подтверждает хорошее соответствие между кинетической моделью и экспериментальными данными. Слабая зависимость предельных величин абсорбции от времени, вероятно, объясняется высокой степенью их гидратации.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, равновесная концентрация C_{∞} и константа скорости абсорбции k_a определяются природой иона и его концентрацией в растворе. В динамических условиях абсорбционного процесса скорость образования комплекса "ион металла—полимер"

Таблица 2. Кинетические характеристики абсорбции ионов Fe(3+) и Cr(3+) композицией ПЛА–ПГБ–хи-тозан с соотношением компонентов 25:25:50 (мас. %)

Концентрация ионов в растворе, моль/л	<i>С</i> ∞, мас. %	$k_a \times 10^3,$ \mathbf{y}^{-1}	R^2	
$1 \times 10^{-2} \operatorname{Cr}(3+)$	0.98	2.97 ± 0.25	0.948	
$1 \times 10^{-2} \mathrm{Fe}(3+)$	1.0	3.20 ± 0.47	0.960	
5×10^{-3} Fe(3+)	0.71	6.08 ± 0.39	0.993	



Рис. 6. Кинетические кривые абсорбции ионов Fe(3+) и Cr(3+) в полулогарифмических координатах уравнения (5) первого порядка. Концентрация солей $Cr_2(SO_4)_3$ (*1*) и $FeCl_3$ (*2*, *3*) в водных растворах 1×10^{-2} (*1*, *2*) и 5×10^{-3} моль/л (*3*) соответственно.

зависит как от степени гидратации иона, так и от его электронного строения. Поэтому константа скорости абсорбции k_a ионов хрома ниже, чем ионов железа. Наблюдаемое при этом двукратное уменьшение константы скорости с ростом концентрации железа в растворе может быть связано с изменением гидратной оболочки ионов.

Таким образом, характер кинетических кривых абсорбции ионов Cr(3+) и Fe(3+) тройной композицией ПЛА–ПГБ–хитозан позволяет сделать вывод о механизме процесса, согласно которому абсорбция ионов функциональными группами хитозана протекает в кинетическом, а не в диффузионном режиме. Абсорбция хорошо описывается уравнением первого порядка, что позволяет рассчитать ее кинетические (k_a) и равновесные (C_{∞}) параметры.

Для определения эффективности использования тройной композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением 25 : 25 : 50 (мас. %) в качестве абсорбента было проведено сравнительное изучение ее абсорбционной способности по отношению к 3-валентным ионам железа и хрома.

Описание абсорбции тяжелых металлов хитозаном, который является компонентом исследуемых в данной работе композиций, наиболее часто проводится с использованием модели типа Ленгмюра или Фрейндлиха [24, 25]. В нейтральной

Nº 6

2021



Рис. 7. Изотермы равновесной абсорбции ионов Fe(3+) (1) и Cr(3+) (2) композицией ПЛА–ПГБ–хи-тозан с соотношением компонентов 25 : 25 : 50 мас. %.

или слабокислой среде взаимодействие между абсорбируемыми ионами железа и хрома и молекулами хитозана может включать в себя электростатическое взаимодействие, комплексообразование и хелатную иммобилизацию поливалентного иона функциональными группами хитозана.

Экспериментальные значения были получены для растворов с умеренными показателями концентрации ионов железа и хрома (0.05, 0.1 и 0.3 моль/л), соответствующими их концентрации в сточных водах, и значениями pH ~6, предотвращающими растворение хитозана.

На рис. 7 приведены изотермы абсорбции ионов Fe(3+) и Cr(3+) при 25°C. Как видно на рисунке, с увеличением концентрации солей в растворе происходит монотонный рост концентрации абсорбированных ионов, однако при одной и той же концентрации ионов металлов в исходных растворах более активно абсорбируются ионы железа. Таким образом, предельные значения ионной абсорбции зависят от природы электролита и для исследуемых ионов различаются примерно в 2.5 раза.

Полученные зависимости имеют типичный вид кривых ленгмюровского типа и описываются формулой:

$$C_{\rm Me} = C_{\rm Me}^0 K_{\rm J} C_{\rm p} / (1 + K_{\rm J} C_{\rm p}), \qquad (6)$$

где $C_{\rm p}$ — равновесная концентрация ионов в растворе; $C_{\rm Me}^0$ — максимальное количество абсорби-



Рис. 8. Изотермы абсорбции ионов Fe(3+) (1) и Cr(3+) (2) композицией ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов 25 : 25 : 50 мас. % в обратных координатах уравнения Ленгмюра.

рованного вещества, соответствующее предельному равновесному значению, K_{Π} – характеристическая константа Ленгмюра.

Преобразованное уравнение Ленгмюра имеет вид, удобный для расчета абсорбционных характеристик (рис. 8):

$$1/C_{\rm Me} = 1/C_{\rm Me}^0 + 1/(C_{\rm Me}^0 K_{\rm J} C_{\rm p})$$
(7)

и показывает хорошее соответствие между экспериментальными результатами и модельным расчетом, что подтверждается высокими значениями коэффициента корреляции (R^2), а именно, 0.9677 для иона Cr(3+) и 0.9980 для иона Fe(3+).

Таблица 3. Характеристики равновесной абсорбции ионов Fe(3+) и Cr(3+) композицией ПГБ-ПЛА-хи-тозан с соотношением компонентов 25:25:50 (мас. %)

Абсорбируе- мый ион	С _{Ме} , мас. %	1/(C ⁰ _{Me} K _Л)×10 ³ , моль/л	K_{Π} , л/моль
Fe(3+)	3.05 ± 0.22	8.41 ± 0.52	39 ± 4.3
Cr(3+)	1.12 ± 0.16	2.83 ± 0.37	315 ± 27

пористая структура



Рис. 9. Микрофотографии поверхности пленок композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов 25 : : 25 : 50 мас. %, полученные методом СЭМ.

Использование линейной регрессии позволяет рассчитать характеристические параметры абсорбции ионов Fe(3+) and Cr(3+) тройной композицией ПЛА–ПГБ–хитозан (табл. 3).

Морфология полученных композиций была исследована с использованием метода СЭМ. На рис. 9 представлены микрофотографии поверхности исходной пленочной композиции ПГБ– ПЛА–хитозан (25:25:50, мас. %) при различных увеличениях. При больших увеличениях отчетливо видны волокна ПЛА и ПГБ и мелкопористая структура хитозана, представляющие собой отдельные фазы. Именно благодаря пористой структуре хитозана происходит абсорбция металлов из водных растворов, полиэфиры же обеспечивают механическую прочность абсорбентов.

На рис. 10 представлены микрофотографии композиций ПЛА–ПГБ–хитозан, содержащие соли железа, абсорбированные из 0.3 моль/л раствора FeCl₃ при различных увеличениях. Видно, что абсорбция приводит к сглаживанию поверхности и исчезновению пористости хитозана, которая отчетливо наблюдалась у исходной композиции. Вместе с тем, в области высокой концентрации соли Fe(3+), превышающей их термодинамическую растворимость, образуется самостоятельная фаза хлорного железа, имеющая вид мелкодисперсных частиц.

При небольшом увеличении подобная картина снижения рельефности наблюдается и для поверхности смесевых пленок после их экспозиции в 0.3 моль/л растворе сернокислого хрома (рис. 11). Однако, как и в случае соли железа, в области высокой концентрации соли Cr(3+), превышающей их термодинамическую растворимость, образуется фаза $Cr_2(SO_4)_3$, имеющая вид отдельных сферических частиц с широким распределением по размеру и максимальным диаметром ~10 мкм.

Таким образом, абсорбция ионов металлов, происходящая при экспонировании тройной смеси ПЛА-ПГБ-хитозан в концентрированных водных растворах исследуемых электролитов, приводит к заметным морфологическим изменениям полимерной поверхности, а также в области высоких значений концентрации к формированию фазы электролитов в виде дисперсных частиц, чья форма и распределение зависят от природы электролита. Так, для соли хрома (3+) эти частицы имеют сфероподобный вид и пространственно отделены друг от друга, тогда как соли Fe(3+) образуют мелкодисперсный слой, где все частицы контактируют друг с другом. В целом же следует отметить, что абсорбция ионов тяжелых металлов композицией ПЛА-ПГБ-хитозан вследствие ее неоднородной структуры представляет собой сложный процесс, сопровождающийся структурной перестройкой полимерной матрицы, связанный с набуханием гидрофильного компонента хитозана в водной среде и гетерогенным распределением адсорбируемых ионов Fe(3+) и Cr(3+) в матрице и на поверхности композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиции ПЛА–ПГБ–хитозан являются термостабильными материалами и, благодаря присутствию хитозана, могут использоваться в качестве экологически безопасных промышленных абсорбентов с последующей утилизацией по-

2021



Рис. 10. Микрофотографии поверхности пленок композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов 25 : 25 : 50 мас. % после абсорбции из 0.3 моль/л раствора FeCl₃, полученные методом СЭМ. Пояснения в тексте.

сле окончания срока эксплуатации. С использованием модели Ленгмюра проведена оценка абсорбционной способности тройных композиций по отношению к ионам Fe(3+) и Cr(3+), наиболее часто встречающимся в индустриальных сточных водах. При одинаковой концентрации ионов железа и хрома в растворе количество абсорбированного железа выше, чем хрома, что, очевидно, связано с различиями электронного строения ионов, определяющих их взаимодействие с функциональными группами хитозана.

Абсорбция ионов тяжелых металлов тройной композицией ПЛА–ПГБ–хитозан представляет собой сложный процесс, сопровождающийся структурной перестройкой полимерной матрицы, обусловленной набуханием ее гидрофильно-го компонента хитозана в водной среде и специ-



Рис. 11. Микрофотографии поверхности пленок композиции ПЛА–ПГБ–хитозан с соотношением компонентов 25 : 25 : 50 мас. % после абсорбции из 0.3 моль/л раствора Cr₂(SO₄)₃, полученные методом СЭМ. Пояснения в тексте.

фическим распределением в ней адсорбируемых ионов Fe(3+) и Cr(3+).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проект 18-29-05017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Rene P., Schwarzenbach T., Hofstettter T., Gunteb U., Wehrli B. // Soc. Sci. Electronic Publ. 2019. V. 35. P. 109.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А

- 2. Briff J., Sinagra E., Blundell R. // Helion. 2020. V. 6. e04691. P. 1.
- 3. *Haldar D., Duarah P., Purkait M.K.* // Chemosphere. 2020. V. 251. P. 126388.
- Flora S.D., Camoriano A., Bagnasco M., Bennicelli C., Corbett G.E., Kerger B.D. // Carcinogenesis. 1997. V. 18. P. 531.
- Vaiopoulou E., Glikas P. // Chemosphere. 2020. V. 254. P. 126876.
- Huang J., Zhang X., Bai L., Yuan S. // J. Env. Sci. 2012.
 V. 24. P. 1433.

441

том 63 № 6 2021

- Zhung L., Zeng Y., Cheng Z. // J. Molecul. Liq. 2016. V. 214. P. 175.
- Qian S., Huang G., Jiang J., He F., Wang Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 77. P. 3216.
- Zhorina L.A., Rogovina S.Z., Prut E.V., Kuznetsova O.P., Grachev A.V., Ivanuskina N.E., Iordanskii L.A., Berlin A.A. // Polymer Sci. A. 2020. V. 62. № 4. P. 361.
- Luo Y., Lin Z., Guo G. // Nanoscale. Res. Lett. 2019. V. 14. P. 156.
- Iordanskii A.L., Samoylov N.A., Olkhov A.A., Markin V.S., Rogovina S.Z., Kildeeva N.R., Berlin A.A. // Dokl. Phys. Chem. 2019. V. 487. № 2. P. 106.
- 12. Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V., Grachev A.V., Berlin A.A., Prut. E.V. // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. P. 361.
- Ivantsova E.L., Iordanskii A.L., Kosenko R.Yu., Rogovina S.Z., Grachev A.V., Prut E.V. // Pharm. Chem. J. 2011. V. 45. P. 51.
- Claro P.I.C., Neto A.R.S., Bibbo A.C.C., Mattoso L.H.C., Bastos M.S.R., Marconcini J.M.J. // J. Polym. Environ. 2016. V. 24. P. 363.
- Marudova M., Yorov T. // Int. J. Polym. Mater. 2019. V. 68. P. 99.

- Luttenberger L.R.J. // Clean Prod. 2020. V. 256. P. 120495.
- 17. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry / Ed. by *S.Z.D. Cheng.* Amsterdam: Elsiever, 2002. V. 3.
- Suksut B., Deeprasertkul C. // J. Polym. Ennviron 2011. V. 19. P. 288.
- 19. Kizilitas A., Gardner D.J., Han Y., Yang H. // Thermochim Acta. 2011. V. 519. P. 38.
- Zhorina L.A., Iordanskii A.L., Rogovina S.Z., Grachev A.V., Yakhina A.R., Prut E.A., Berlin A.A. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 104.
- 21. *Gao X., Guo C., Hao J., Zhao Z., Long H., Li M.* // Int. J. Biological Macromol. 2020. V. 164. P. 4423.
- 22. Wang R., Liang R., Dai T., Chen J., Shual X., Liu C. // Trends Food Sci. Technol. 2019. V. 91. P. 319.
- 23. Beni A.A., Esmaeli A. // Enviromental Technol. Innovat. 2020. V. 17. P. 100503.
- 24. *Moberly J.G., Bernards M.T., Waynant K.V. //* J. Cheminform. 2018. V. 10. P. 5.
- Zhang L., Zeng Y., Cheng Z. // J. Mol. Liq. 2016. V. 214. P. 175.
- 26. *Kumar M., Tripathi B.P., Shahi V.K.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. P. 1041.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 6, с. 443-454

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:537.212

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДРЕЙФА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА В ГАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2021 г. С. А. Дубровский^{а,*}, Н. К. Балабаев^b

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

^b Институт математических проблем биологии филиал Института прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук 142290 Пущино, Московская область, Россия *e-mail: sd@chph.ras.ru Поступила в редакцию 19.05.2021 г. После доработки 09.07.2021 г.

Принята к публикации 26.07.2021 г.

Предложен новый метод молекулярной динамики для моделирования дрейфа макромолекулярного иона в газе под действием однородного электростатического поля. Метод явно учитывает все атомы системы ион—газ и поддерживает постоянную температуру газа с помощью столкновительного термостата. Метод применен к дрейфу протонированной цепи полиэтиленоксида в гелии. Скорость дрейфа, температура, размер и степень ориентации этого макромолекулярного иона определены в широком диапазоне напряженности поля. Подвижность в слабых полях согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Зависимость подвижности от напряженности поля в наиболее сильных полях близка к зависимости, предсказываемой теорией ионного транспорта. Расчетная и теоретическая зависимости температуры ионов от скорости дрейфа также близки. В сильных полях нагрев иона и растяжение, вызванное потоком газа, вынуждают полимерную цепь иона принимать развернутые конформации. Поле ориентирует диполь иона вдоль вектора напряженности поля. Сечение столкновения иона рассчитано на основе коэффициента сопротивления сферы, движущейся в разреженном газе. На него влияет как разворачивание, так и дипольная ориентация иона.

DOI: 10.31857/S2308112021060031

ВВЕДЕНИЕ

Движение ионов в газах под действием однородного электростатического поля давно привлекает пристальное внимание исследователей. Это во многом связано с развитием спектрометрии ионной подвижности (СИП), аналитического метода для разделения и определения характеристик ионизированных молекул в газовой фазе на основе их подвижности. СИП применима к широкому спектру веществ. В частности, большие полимерные молекулы могут быть проанализированы при использовании методов мягкой ионизации, таких как матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация [1, 2] и ионизация электрораспылением [3]. Традиционное применение СИП – обнаружение взрывчатых веществ, запрещенных наркотиков и токсичных соединений [4-6]. СИП также имеет множество приложений в пищевой и фармацевтической промышленности [7, 8]. В качестве инструмента исследования СИП используется для идентификации и структурного анализа малых и больших молекул, включая синтетические полимеры и

биомолекулы [9], а также находит место в метаболомике, липидомике и протеомике [10].

СИП разделяет ионизированные молекулы в соответствии с их подвижностью K, определяемой как отношение v_d/E скорости дрейфа к напряженности поля. Измерения в достаточно слабых полях дают подвижность, не зависящую от напряженности поля, которую можно легко преобразовать в сечение столкновения, тесно связанное с молекулярной структурой иона. В более сильных полях подвижность является сложной функцией напряженности поля, свойств иона и параметров состояния газа, и расчет сечения столкновения затруднен. Однако в этом случае могут возникнуть дополнительные полезные возможности выявления характеристик ионов [11].

Теоретические основы интерпретации данных СИП были заложены несколько десятилетий назад [12, 13]. Они включают три основных подхода: 1) теория свободного полета (иногда называемая теорией свободного пробега) — упрощенная модель, основанная на понятии среднего времени или расстояния, пройденного между столкновениями; 2) — теория передачи импульса, которая вычисляет импульс, полученный ионом за счет наличия поля; 3) — более точная кинетическая теория, основанная на решении нескольких первых моментов уравнения Больцмана. Наиболее важные теоретические результаты обобщены в недавнем обзоре [14].

Наряду с аналитической теорией был разработан метод молекулярной динамики (МД) для моделирования движения ионов в газах под действием электростатического поля [15]. Метод был применен к атомным системам (K^+ -He, K^+ -Ar, Ba⁺-Ar), и было обнаружено, что результаты моделирования согласуются с результатами кинетической теории и экспериментальными данными. Позже этот метод был распространен на молекулярные ионы, такие как NO⁺ [16], H₂O⁺ [17] и некоторые другие ионы [18], но в большинстве случаев моделирование проводилось для небольших молекулярных ионов. Недавно метод МД был использован для воспроизведения транспорта и динамики более крупных ионов, способных изменять свою конформацию, например олигопептидов [19, 20]. Чтобы учесть гибкость пептидов, была введена упрощенная молекулярная модель, которая состоит из двух связанных жестких цилиндрических тел, взаимодействующих посредством внутримолекулярного модельного потенциала.

Здесь мы представляем новый метод МД, который позволяет изучать индуцированный полем дрейф макромолекулярных ионов на атомистическом уровне. Метод имеет некоторое сходство с предложенным ранее [15], но отличается механизмом рассеяния энергии, используемым для поддержания температуры газа. В то время как в предыдущем методе ионы взаимодействуют только с образами молекул газа и поэтому газ не нагревается, в нашем методе ион взаимодействует с самими молекулами газа, и избыточная энергия газа передается на внешний столкновительный термостат. Последний подход кажется более правильным в случае макромолекулярных ионов.

В настоящей работе предложенный метод применен к протонированной цепи полиэтиленоксида (далее — ион ПЭО—Н⁺), дрейфующей в гелии. Такой выбор обусловлен тем, что протонированные цепи ПЭО представляют собой простой пример гибких макромолекулярных ионов и исследованы экспериментально [21–23].

Целью работы является определение скорости дрейфа, температуры, размера и степени ориентации иона ПЭО–Н⁺ в широком диапазоне напряженности поля и сравнение этих результатов с предсказаниями теории подвижности и имеющимися экспериментальными данными. В частности, рассматриваются влияние напряженности поля на подвижность и температуру иона, а также эффекты разворачивания и ориентации иона. Кроме того, с использованием теоретического коэффициента сопротивления сферы, движущейся в разреженном газе, рассчитывается сечение столкновения иона.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования экспериментов с дрейфовой трубкой макромолекулярный ион помещается в центр расчетной ячейки в форме прямоугольного параллелепипеда. Молекулы газа случайным образом размещаются в свободном объеме ячейки. В этой системе есть три типа взаимодействий: во-первых, все атомы здесь могут взаимодействовать друг с другом; во-вторых, атомы иона взаимодействуют с электрическим полем: в-третьих, молекулы газа взаимодействуют с внешним столкновительным термостатом. Последний моделируется посредством стохастических столкновений молекул газа с виртуальными частицами [24, 25]. Подчеркнем, что виртуальные частицы термостата взаимодействуют с молекулами газа, а не с ионом. С учетом этих взаимодействий траектории всех атомов в системе вычисляются путем численного интегрирования классических уравнений Ньютона. Вычисления выполняются с использованием алгоритма Верле [26] и периодических граничных условий.

Под действием сильного электрического поля ион приобретает очень высокую скорость и за несколько наносекунд преодолевает расстояние в тысячи нанометров. Чтобы избежать проблем, связанных с обработкой таких больших смещений иона, расчетная ячейка перемещается на каждом шаге моделирования в соответствии с перемещением иона. Эта процедура не приводит к ошибкам, поскольку сила и скорость атомов не изменяются для ячейки с периодическими граничными условиями при ее поступательном движении. Ячейка перемещается вдоль осей неподвижной системы отсчета так, чтобы ее центр совпал с центром масс иона. После перемещения расчетной ячейки следующий шаг траектории вычисляется в системе отсчета. связанной с ячейкой. В таком расчете молекулы газа, которые не попали в смещенную расчетную ячейку, заменяются их образами. Затем ячейка снова перемещается. Движения ячейки суммируются, и результат сохраняется в виде положения центра масс иона в стационарной системе отсчета.

Рассматривается дрейф иона ПЭО–H⁺ в гелии. Ион представляет собой цепь полиэтиленоксида, состоящую из 80 мономерных звеньев (CH₃(CH₂–CH₂–O)₈₀H), к которой присоединен один протон. Другими словами, это комплекс цепи ПЭО и протона. Протон H⁺ захватывается цепью вследствие электростатического взаимодействия с атомами кислорода цепи. Для валентных связей цепи ПЭО используется потенциал Морзе. Он был выбран потому, что явно включает эффекты разрыва связи и позволяет моделировать фрагментацию полимерных цепей. Остальные взаимодействия в системе описываются полноатомным силовым полем PCFF [27]. Парциальные атомные заряды цепи берутся из инкрементов связей, заданных в силовом поле PCFF. Электростатические силы вычисляются без введения радиуса обрезания. Параметры потенциала Морзе и некоторых невалентных взаимодействий, а также парциальные атомные заряды приведены в нашей работе [28].

Расчетная ячейка имеет фиксированный размер $400 \times 200 \times 200$ Å³. Она содержит один ион ПЭО-Н⁺ и 396 молекул гелия. Такое количество молекул газа соответствует давлению 769 мм рт. ст. при температуре 300 К. Начальная температура иона в большинстве расчетов равна 300 К. Температура термостата также составляет 300 К. Массы виртуальных частиц термостата равны массе молекулы газа (4 а.е.м.). Частота столкновений молекулы газа с виртуальными частицами 0.1 пс⁻¹. Столкновения с такой частотой обеспечивают постоянство температуры газа при незначительных нарушениях движения молекул газа. Напряженность поля поддерживается постоянной и находится в интервале от 3.2×10^5 до 8.8×10^7 В/м. Шаг интегрирования составляет 0.5 фс. В типичном моделировании ион достигает стационарных значений скорости дрейфа, температуры и размера за 10–15 нс. Затем статистика для этих величин собирается и усредняется еще 10-15 нс. При каждом значении напряженности поля моделирование проводится для 16 независимых реализаций исходных данных системы и взаимодействия со столкновительным термостатом. Полученные результаты усредняются. Если электрическое поле очень сильное, полимерная цепь может разорваться во время расчета. Это происходит из-за разрыва связей С-О или С-Н. Кроме того, от цепи может оторваться протон. Когда это происходит, расчет траектории прекращается.

При расчете регистрируется ряд характеристик макромолекулярного иона. К ним относятся, в частности, положение и скорость центра масс, температура, радиус инерции и расстояние между концами, а также расстояние от центра масс до протона. Одновременно записываются траектории иона, т.е. координаты всех его атомов в системе отсчета, связанной с расчетной ячейкой. Шаг регистрации 10 пс.

Температура иона ПЭО $-H^+$ T_{ion} вычисляется из скоростей \mathbf{v}_i атомов иона и скорости \mathbf{V}_{cm} его центра масс как

$$T_{ion} = \frac{1}{k_{\rm B}} \left\langle \frac{\sum_{i=1}^{N_{ion}} m_i \left(\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_{cm} \right)^2}{3N_{ion}} \right\rangle,\tag{1}$$

где m_i — масса атома i, N_{ion} — общее количество атомов в ионе, $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, а усреднение выполняется по интервалу траектории 10 пс. Определенная таким образом температура является внутренней температурой иона. Отметим, что при установившемся дрейфе распределение компонент скорости атомов иона в системе отсчета центра масс является максвелловским даже при высокой напряженности поля.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Результаты нашего моделирования можно сравнить с результатами двухтемпературной кинетической теории переноса ионов в газах [29, 30], которая удовлетворительно описывает влияние напряженности поля на подвижность для многих экспериментальных ситуаций [14]. Второе приближение этой теории гласит, что для ионов массы *m* и молекул газа массы *M* подвижность равна

$$K = \frac{3}{16} \left(\frac{2\pi}{\mu k_{\rm B} T_{\rm eff}} \right)^{1/2} \frac{ze\left(1 + \alpha\left(T_{\rm eff}\right)\right)}{N\Omega\left(T_{\rm eff}\right)}.$$
 (2)

Здесь $\mu = mM/(m + M)$ – приведенная масса, *ze* – заряд иона, *e* – элементарный заряд, *N* – числовая плотность газа, *T*_{eff} – эффективная температура, характеризующая среднюю энергию столкновения иона с молекулой газа, а Ω – сечение столкновения (усредненный по ориентациям интеграл бинарных столкновений первого порядка, часто обозначаемый как $\Omega_{avg}^{(1,1)}$). Сечение столкновения зависит от *T*_{eff} и потенциала взаимодействия иона с газом и может быть рассчитано численно, если потенциал известен [14]. Эффективная температура определяется как

$$T_{\rm eff} = T + \frac{M v_d^2}{3k_{\rm B}} (1 + \beta(T_{\rm eff}))$$
(3)

(T -температура газа). Отметим, что эффективная температура T_{eff} , вводимая уравнением (3), является поступательной, тогда как ионная температура T_{ion} , рассчитанная из уравнения (1), – внутренней. Для многоатомных ионов в атомарном газе эти температуры должны быть одинаковыми в стационарном состоянии [13].

В уравнениях (2) и (3) коэффициенты α и β представляют собой небольшие поправочные члены, которые зависят от T_{eff} . В пределе слабого поля и α , и β стремятся к нулю, T_{eff} стремится к T, и уравнение (2) становится хорошо известным

том 63

№ 6

2021

уравнением Мейсона–Шампа [13]. Это уравнение обычно используется для определения сечения столкновения по экспериментальной подвижности, измеренной при низкой напряженности поля. При более высоких напряженностях поля поправочные коэффициенты α и β зависят от отношения m/M массы иона к массе молекулы газа, а также от потенциала взаимодействия иона с газом [11]. Когда $m \gg M$, что типично для макромолекулярных ионов, β пренебрежимо мало, но α может быть значительным. При очень больших *E* величина α достигает 0.1 для потенциала твердой оболочки и ~0.07–0.08 для реалистичных потенциалов отталкивания.

Дополнительную информацию можно получить из сравнения результатов моделирования с теорией движения макроскопических объектов в разреженном газе [31]. В этой теории сила сопротивления, действующая на частицу, движущуюся в газовой среде, представляется как

$$F_D = c_D \frac{ANMv^2}{2} \tag{4}$$

Здесь c_D – коэффициент сопротивления, A – площадь поперечного сечения частицы, N – количество молекул газа в единице объема, M – масса молекулы газа, v – скорость частицы. В экспериментах с дрейфовой трубкой сила сопротивления F_D , приложенная к иону, уравновешивается силой *zeE*, действующей на ион со стороны электрического поля. Уравнение баланса определяет скорость дрейфа ионов как функцию коэффициента сопротивления

$$v_d^2 = \frac{1}{c_D} \frac{2zeE}{ANM}$$
(5)

Коэффициенты сопротивления были рассчитаны для ряда различных объектов, движущихся в газе с низкой плотностью. Рассматривалось как зеркальное, так и диффузное рассеяние молекул газа от поверхности объекта. В случае зеркального рассеяния составляющая импульса, параллельная поверхности объекта, сохраняется, а составляющая, перпендикулярная поверхности, меняется на противоположную. При диффузном рассеянии молекулы газа переизлучаются с поверхности с косинусоидальным распределением относительно нормали к поверхности [31]. Коэффициент сопротивления сферы в случае зеркального рассеяния определяется уравнением

$$c_D = \frac{2\exp(-s^2)}{\sqrt{\pi s}} \left(1 + \frac{1}{2s^2}\right) + 2\left(1 + \frac{1}{s^2} - \frac{1}{4s^4}\right) \operatorname{erf}(s), \ (6)$$

где *s* — отношение скорости сферы *v* к тепловой скорости молекул газа $(2k_{\rm B}T/M)^{1/2}$ (см., например, работу [32]). Этот результат относится к свободномолекулярному режиму, в котором средняя длина свободного пробега молекулы в газе на-

много больше размера сферы. Его можно использовать для описания индуцированного полем движения макромолекулярных ионов в газе, поскольку характерный размер таких ионов обычно намного меньше средней длины свободного пробега.

Уравнения (5) и (6) неявно определяют скорость дрейфа иона как функцию напряженности поля, заряда иона, площади поперечного сечения, массы молекулы газа и параметров состояния газа. Система этих уравнений может быть решена численно. Мы используем такую возможность, чтобы получить площадь поперечного сечения *A* из данных моделирования. В предельных случаях слабого и сильного полей система уравнений (5) и (6) имеет аналитические решения. В пределе слабого поля, когда $s \ll 1$ и $c_D = 16/(3\pi^{1/2}s)$, мы приходим к формуле

$$v_d = \frac{3}{16} \left(\frac{2\pi}{Mk_{\rm B}T} \right)^{1/2} \frac{zeE}{AN},$$
 (7)

которая совпадает с уравнением Мейсона–Шампа для случая $m \gg M$ (макромолекулярные ионы) и $\Omega = A$ (потенциал твердых сфер). В пределе сильного поля, когда $s \gg 1$ и $c_D = 2$, получаем

$$v_d^2 = \frac{zeE}{ANM}.$$
(8)

Этот результат немного отличается от предсказания двухтемпературной теории для предела сильного поля в случае $m \gg M$ и $\Omega = A$. Однако он точно совпадает с соответствующим результатом уточненной теории передачи импульса, которая работает лучше, когда $m \gg M$ [33]. Учитывая, что система уравнений (5) и (6) приводит к правильным результатам при очень низкой и очень высокой напряженности поля, мы полагаем, что данные уравнения также хорошо работают в промежуточном диапазоне. Однако важно отметить, что приведенные уравнения предполагают следующее: масса иона намного больше, чем масса молекулы газа, а взаимодействия твердых сфер точно представляют реальные взаимодействия иона с газом. Хотя первое из предположений верно для макромолекулярных ионов, второе, строго говоря, неверно. По этой причине использование уравнений (5) и (6) для извлечения сечения столкновения из данных о подвижности приводит к эффективному сечению столкновения. Данная величина характеризует столкновения твердых сфер, которые в некотором смысле эквивалентны реальным столкновениям ионов с молекулами газа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подвижность и температура дрейфующего иона ПЭО-H⁺

Здесь мы рассматриваем результаты моделирования, касающиеся влияния напряженности поля *E* на подвижность *K* и температуру T_{ion} иона ПЭО–H⁺. Влияние изучено для широкого диапазона значений напряженности поля, верхний предел которого определяется началом диссоциации иона. Отношение *E*/*N* напряженности поля к числовой плотности газа в этих исследованиях находится в диапазоне от примерно 10 до примерно 3600 Тд (1 Тд = 10^{-21} В м²).

В большинстве экспериментов по измерению подвижности наблюдаются два типа зависимостей K от E/N [11]. Подвижность либо монотонно уменьшается с увеличением E/N, либо сначала увеличивается, а затем уменьшается [34, 35]. Зависимости первого типа наблюдаются, когда тепловая энергия ионов и молекул газа больше глубины ямы потенциала взаимодействия иона с газом. В этом случае сечение столкновения Ω и, следовательно, К определяется отталкивающей частью потенциала. Начальное увеличение К до максимума при конечном E/N появляется тогда, когда тепловая энергия меньше глубины потенциальной ямы и важны дальнодействующие силы притяжения. Подвижность возрастает, потому что повышение Е/N приводит к увеличению энергии столкновения ионов с газом и ослабляет влияние сил притяжения [36], что, в свою очередь, приводит к уменьшению сечения столкновения. При некотором значении Е/N силы притяжения становятся незначительными, и поведение K(E/N) начинает определяться отталкивающей частью потенциала взаимодействия. Для исследуемого здесь иона ПЭО-Н⁺ зависимость подвижности от нормированной напряженности поля E/N относится ко второму типу, описанному выше (рис. 1а). При низком Е/N подвижность практически не зависит от напряженности поля. С увеличением Е/N подвижность сначала повышается до максимума, а затем уменьшается. Отметим, что разница между начальным и максимальным значениями К составляет около 11%, что превышает ошибку моделирования (не более 3%).

Для сравнения результатов моделирования с имеющимися экспериментальными данными рассчитаем приведенную подвижность $K_0 = K(N/N_0)$, где N_0 – плотность газа при стандартных температуре (273.15 К) и давлении (760 мм рт. ст.). При самом низком E/N (13 Тд) приведенная подвижность $K_0 = 8.03 \times 10^{-5} \text{ м}^2/(\text{B c})$. Это значение можно сравнить с данными о подвижности в гелии цепей монометилового эфира полиэтиленоксида, ионизированных Na⁺ (ПЭО–Na⁺) [22]. Указанные данные включают измеренные в слабом поле

значения K_0 для ряда ионов ПЭО–Na⁺, содержащих от 7 до 24 мономерных звеньев в цепи (они приведены во вспомогательной информации к статье). Зависимость К₀ от количества мономерных звеньев хорошо описывается степенным законом с ожидаемым для полимерных глобул показателем 2/3. Экстраполяция такого закона (с коэффициентом, полученным для числа звеньев в цепи от 15 до 24) на количество звеньев, равное 80, и учет разницы температур моделирования и эксперимента приводят к $K_0 = 8.96 \times 10^{-5} \, \text{м}^2 / (\text{B c}).$ Данное значение на 12% выше, чем приведенная подвижность в слабом поле, найденная при моделировании ($K_0 = 8.03 \times 10^{-5} \text{ м}^2/(\text{B c})$). Причины такого различия в настоящее время не совсем понятны. Вклад в него может возникать из-за систематической ошибки результатов моделирования. вызванной несоответствием параметров силового поля реальным взаимодействиям иона с молекулами газа. Другая возможная причина заключается в том, что для определения подвижности иона с довольно длинной цепью были использованы экспериментальные данные для относительно короткоцепочечных ионов ПЭО. Длинноцепочечные ионы ПЭО исследованы экспериментально [23]. Однако результаты их исследования трудно сопоставить с нашими, так как в цитируемой работе дрейф ионов происходил не в гелии, а в сухом воздухе.

В самых сильных полях, изученных нами, подвижность иона ПЭО–H⁺ уменьшается с увеличением E/N как $(E/N)^{-\gamma}$ с $\gamma = 0.50 \pm 0.04$. Это можно сравнить с тем, что предсказывает теория для предела сильного поля. В данном пределе K_0 , согласно теории, пропорциональна $(E/N)^{-\gamma}$, где $\gamma =$ = 0.5 для потенциала твердых сфер и находится в диапазоне от 0.33 до 0.40 для реальных потенциалов взаимодействия [11]. Из сравнения значений показателя степени следует, что смоделированная зависимость K(E/N) близка к ожидаемой из теории. В то же время предел сильного поля в наших расчетах не достигается. Этот предел не может быть достигнут из-за начала диссоциации иона ПЭО–H⁺, вызванной его нагревом.

На рис. 16 показана зависимость температуры иона T_{ion} от E/N. При низкой напряженности поля увеличение E/N не приводит к заметному повышению T_{ion} . Температура иона остается близкой к температуре газа. При напряженности поля, превышающей 300 Тд, T_{ion} быстро возрастает с увеличением E/N. Отметим, что максимальное значение подвижности наблюдается, когда температура иона еще близка к температуре газа.

Согласно уравнению (3), температура иона должна увеличиваться пропорционально квадрату скорости дрейфа до тех пор, пока напряженность поля мала. Для исследуемого иона это



Рис. 1. Стационарные значения подвижности (а) и температуры (б) иона ПЭО–Н⁺, дрейфующего в гелии (769 мм рт. ст., 300 К), как функции нормированной напряженности поля. Штриховая линия – температура газа. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

предсказание выполняется (рис. 2). Однако коэффициент пропорциональности между T_{ion} и v_d^2 в слабых полях примерно на 11% ниже, чем предсказывается уравнением (3). С увеличением v_d^2 (вызванным ростом E/N) зависимость $T_{ion}(v_d^2)$ ослабевает, ее наклон уменьшается. Это можно описать, предположив, что поправочный коэффициент β в уравнении (3) не равен нулю. Но двухтемпературная теория утверждает, что для макромолекулярных ионов ($m \gg M$) β близко к нулю. Таким образом, обнаруженное в наших расчетах изменение температуры иона ПЭО–Н⁺ не полностью согласуется с двухтемпературной теорией.

Разворачивание и ориентация дрейфующего иона ПЭО-H⁺

Поскольку ион ПЭО–Н⁺ представляет собой гибкую макромолекулу, можно ожидать, что повышение его температуры приведет к увеличению его размера. Такой эффект действительно наблюдается (рис. 3). Расстояние между концами иона ПЭО–H⁺ R_e возрастает с повышением температуры иона. Это отражает переход от глобулярного к развернутому состоянию макромолекулярной цепи. При максимальной температуре иона (около 1300 K) R_e становится примерно в четыре раза больше, чем при температуре газа. Столь большое изменение размера иона, очевидно, должно приводить к значительному изменению сечения столкновения и, следовательно, подвижности иона.

На рис. 3 показано, что в зависимости от T_{ion} дрейфующий в гелии ион ПЭО-Н⁺ может иметь такой же или больший размер, что и ион, не дрейфующий в газе под действием поля. При T_{ion} менее 900 К дрейфующий и недрейфующий ионы имеют одинаковый размер. Когда температура иона выше, дрейфующий ион имеет большее расстояние между концами полимерной цепи. Наблюдаемое различие в размерах ионов можно объяснить растяжением дрейфующего иона потоком газа. Дрейфующий ион растягивается, потому что сила, действующая на него со стороны поля, прикладывается локально (в "точке" цепи



Рис. 2. Температура иона ПЭО–Н⁺ как функция квадрата скорости дрейфа иона. Штриховая линия – линейная аппроксимация данных для низкой скорости дрейфа.



Рис. 3. Расстояние между концами полимерной цепи иона $\Pi \Theta O - H^+$ как функция температуры иона для иона, дрейфующего в гелии (769 мм рт. ст., 300 K), (*1*) и иона в вакууме в отсутствие электрического поля [28] (*2*).

ПЭО, к которой присоединен H⁺), а сила сопротивления, оказываемая газом, действует по всей длине полимерной цепи. Растяжение, аналогичное растяжению иона ПЭО–H⁺, движущегося в газе, наблюдалось для молекул ДНК в гидродинамическом потоке, когда один конец молекулы удерживался неподвижным с помощью лазерной ловушки [37]. Снимки типичных конформаций иона ПЭО–H⁺, дрейфующего в гелии при напряженности поля 5×10^7 В/м, представлены на рис. 4. В таких условиях температура иона составляет около 940 К. Полимерная цепь иона частично развернута. Протон, захваченный цепью, почти всегда находится у атома кислорода концевой гидроксильной группы цепи. Это связано с тем, что данный атом кислорода имеет наибольший отрицатель-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 63 № 6 2021



Рис. 4. Типичные конформации иона ПЭО– H^+ при стационарном дрейфе в гелии (769 мм рт. ст., 300 K) при напряженности поля 5 × 10⁷ В/м. Время дрейфа 31 (а), 31.5 (б) и 32 нс (в). Протон H^+ и концевые мономерные звенья цепи ПЭО показаны в виде 3D-моделей, остальная часть цепи представлена в виде проволочной модели. Протон – синий, атомы углерода и водорода – серые, а атомы кислорода – красные (см. электронную версию).

ный парциальный заряд. Иногда протон перескакивает с него на другой, который подходит достаточно близко и начинает притягивать протон. В любом случае большую часть времени протон находится на довольно большом расстоянии от центра масс полимерной цепи. Отсюда следует, что электрическое поле действует на точку цепи, не совпадающую с центром масс цепи.

Поскольку точка приложения силы, создаваемой полем, находится на некотором расстоянии от центра масс цепи, возникает крутящий момент, влияющий на вращение цепи. Крутящий момент пропорционален дипольному моменту иона ПЭО–H⁺ $p = eR_+$, где e – заряд протона, R_{+} – расстояние от центра масс цепи ПЭО до протона. Крутящий момент стремится ориентировать диполь вдоль поля. Диполь, расположенный параллельно электрическому полю, имеет самую низкую потенциальную энергию (-pE), а диполь, ориентированный в противоположном направлении, - самую высокую потенциальную энергию (*pE*). Разница в этих энергиях $E_d = 2pE$ создает энергетический барьер для вращения. Когда она превышает энергию вращения иона E_{R} , ион перестает вращаться и начинает совершать маятниковое движение вокруг оси, перпендикулярной вектору напряженности поля Е. Такой эффект (дипольная ориентация иона) может возникать в сильных полях, когда р достаточно велико [11].

Чтобы охарактеризовать степень ориентации иона ПЭО–H⁺, вычисляли единичный вектор $\mathbf{R}_{t, n}$, направленный от центра масс к одному из концов цепи ПЭО. Компоненты данного вектора — это степени ориентации в соответствующих направлениях. Компонента $x_{t, n}$ представляет собой степень ориентации в направлении поля, компонен-

ты $y_{t,n}$ и $z_{t,n}$ описывают ориентацию в перпендикулярных направлениях. В слабых полях все компоненты близки к нулю, что свидетельствует о хаотичном вращении и отсутствии ориентации иона ПЭО–H⁺. Повышение напряженности поля не влияет на $y_{t,n}$ и $z_{t,n}$. Напротив, $x_{t,n}$ увеличивается по абсолютной величине с повышением напряженности поля. Следовательно, ион ПЭО–H⁺ перестает свободно вращаться, его вращение вокруг оси, перпендикулярной вектору напряженности поля **E**, сначала затрудняется, а затем переходит в маятниковое движение, при котором $x_{t,n}$ не меняет своего знака.

Степень ориентации вдоль поля x_{t, n} как функция отношения E_d/E_R дипольного энергетического барьера к энергии вращения представлена на рис. 5. Как и в теории дипольной ориентации [11], здесь энергия вращения оценивается как $E_R =$ $= k_B T_R$, где вращательная температура T_R принимается равной внутренней температуре иона *T_{ion}*. Это предполагает, что все внутренние и внешние степени свободы иона находятся в равновесии. В соответствии с теорией поле начинает ориентировать диполь иона при E_d, близком к E_R. При больших E_d/E_R значения $x_{t,n}$ довольно велики. Данный результат свидетельствует о том, что дипольная ориентация существенно влияет на сечение столкновения и, как следствие, на подвижность иона ПЭО-Н⁺ в сильных полях.

Коэффициент сопротивления и эффективное сечение столкновения дрейфующего иона ПЭО-H⁺

Здесь мы рассматриваем влияние напряженности поля E на сечение столкновения иона ПЭО- H^+ . Эффективное сечение столкновения



Рис. 5. Степень ориентации вдоль поля в зависимости от отношения дипольного энергетического барьера E_d к вращательной энергии E_R для иона ПЭО–Н⁺, дрейфующего в гелии (769 мм рт. ст., 300 К). Штриховая линия показывает среднее значение $|x_{t,n}|$ при низких напряженностях поля ($E/N \le 207$ Тд); штрихпунктирная линия – касательная к зависимости при больших E_d/E_R , проведенная через точку при $E_d/E_R = 1$ и $|x_{t,n}| = 0$.

(площадь поперечного сечения A), вычисленное из данных моделирования с использованием уравнений (5) и (6), сравнивается с сечением столкновения Ω , полученным из двухтемпературной теории (уравнения (2)).

Рассчитанный по уравнению (6) коэффициент сопротивления c_D для сферы, движущейся в разреженном газе в условиях зеркального рассеяния (кривая) показан на рис. 6. Когда скоростное отношение *s* низкое, *c*_D уменьшается пропорционально 1/s. При высоких скоростных отношениях с_D стремится к постоянному значению, равному двум. На рис. 6 также приведены коэффициенты сопротивления для иона ПЭО-Н⁺, рассчитанные по уравнению (5) при двух различных предположениях о площади поперечного сечения А. Предполагается, что площадь поперечного сечения либо равна сечению столкновения в слабом поле Ω_0 , найденному из уравнения Мейсона-Шампа, либо изменяется в зависимости от размера иона как $A = \Omega_0 [R_g(E/N)/R_g(0)]^2$, где $R_g - C_g(E/N)/R_g(0)$ радиус инерции. При низких скоростных отношениях оба допущения приводят к коэффициентам сопротивления иона, близким к ожидаемым для сферы в разреженном газе. При высоких значениях s ни одно из этих предположений не приводит к коэффициентам сопротивления, согласующимся с предсказанными уравнением (6). Это означает, что площадь поперечного сечения иона изменяется с ростом напряженности поля, но

данное изменение не связано напрямую с увеличением размера иона.

На рис. 7 показана площадь поперечного сечения иона ПЭО-Н⁺, рассчитанная по уравнениям (5) и (6) в предположении, что c_D как функция s для иона совпадает с *с*_D для сферы. При наименьшем Е/N площадь поперечного сечения А равна сечению столкновения в слабых полях Ω_0 (6.66 нм²). С увеличением Е/N площадь поперечного сечения сначала уменьшается до минимума, а затем возрастает. Это можно объяснить следующим образом (см. также обсуждение рис. 1 выше). Площадь поперечного сечения при самом низком *Е/N* определяется притягивающей частью потенциала взаимодействия иона с газом. Уменьшение площади поперечного сечения с увеличением *E*/*N* отражает ослабление влияния сил притяжения и повышение роли отталкивающей части потенциала. Последующее увеличение площади поперечного сечения обусловлено ростом размера иона из-за повышения его температуры. Однако следует подчеркнуть, что площадь поперечного сечения увеличивается в меньшей степени, чем

 R_g^2 , что связано с дипольной ориентацией иона ПЭО-H⁺.

Уравнение (2) вместе с равенством $T_{\rm eff} = T_{ion}$ позволяет вычислить отношение $\Omega/(1 + \alpha)$ сечения столкновения к поправочному коэффициенту по данным моделирования. Значения Ω , полу-



Рис. 6. Коэффициент сопротивления *с*_D в зависимости от скоростного отношения *s* для сферы, движущейся в разреженном газа в условиях зеркального рассеяния, (кривая) и для иона ПЭО–Н⁺, дрейфующего в гелии (769 мм рт. ст., 300 K) (точки). Коэффициенты сопротивления для иона рассчитаны в двух предположениях: *1* – площадь поперечного сечения *A* равна сечению столкновения в слабом поле Ω_0 , *2* – площадь поперечного сечения изменяется пропорционально квадрату радиуса инерции иона.



Рис. 7. Площадь поперечного сечения *A* (*1*) и сечение столкновения Ω (*2*, *3*) как функции нормированной напряженности поля для иона ПЭО–Н⁺. Сечение столкновения рассчитано при $\alpha = 0$ (*2*) и 0.08 (*3*).

ченные из этого отношения при $\alpha = 0$ и 0.08, сравниваются с площадью поперечного сечения *A* иона ПЭО–Н⁺ на рис. 7. Согласно теории, сечение столкновения, вычисленное из уравнения (2) при $\alpha = 0$, верно при низких *E*/*N*, в то время как Ω , рассчитанное при $\alpha = 0.08$, близко к правильному при высоких E/N. Площадь поперечного сечения A (точки I) близка к Ω , вычисленному при $\alpha = 0$ (точки 2), при низкой напряженности поля и к Ω , рассчитанному при $\alpha = 0.08$ (точки 3), при высокой напряженности поля. Следовательно, площадь поперечного сечения A правильно вос-

производит сечение столкновения как при низкой, так и при высокой напряженности поля. Исходя из этого, мы считаем, что она правильно представляет сечение столкновения иона ПЭО– H^+ во всем диапазоне E/N.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы представляем новый метод молекулярно-динамического моделирования дрейфа иона в газе под действием однородного электростатического поля. Метод отличается от аналогов главным образом механизмом диссипации энергии и предназначен для полноатомного моделирования систем со многими внутренними степенями свободы, таких как макромолекулярные ионы. В качестве простого примера мы изучили дрейф протонированной цепи полиэтиленоксида в гелии и рассчитали ее скорость дрейфа, температуру, размер и степень ориентации в широком диапазоне напряженности поля. Сравнение результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными показывает, что моделирование удовлетворительно воспроизводит подвижность иона ПЭО-Н⁺ в слабых полях. Правильность результатов моделирования подтверждается также тем, что моделируемые и теоретические зависимости подвижности от напряженности поля в наиболее сильных полях, а также моделируемые и теоретические зависимости температуры иона от скорости дрейфа близки.

Расчеты указывают на то, что в слабых и умеренных полях ион $\Pi \Theta O - H^+$ свободно вращается, а его размер определяется его температурой. При высокой напряженности поля ион не вращается, а совершает маятниковое движение, вызванное дипольной ориентацией. На размер иона $\Pi \Theta O - H^+$ в этих условиях влияет как его температура, так и растяжение, вызванное потоком газа. Дипольная ориентация и растяжение иона $\Pi \Theta O - H^+$ потоком газа становятся заметными при примерно одинаковой напряженности поля.

Мы показываем, что теория движения сферы в разреженном газе точно описывает дрейф массивных ионов как при чрезвычайно низкой, так и при чрезвычайно высокой напряженности поля, когда взаимодействие ионов с газом может быть аппроксимировано потенциалом твердых сфер. Площадь поперечного сечения, рассчитанная с использованием этой теории, адекватно представляет сечение столкновения иона ПЭО–H⁺ при произвольной напряженности поля. Расчеты площади поперечного сечения свидетельствуют о том, что как разворачивание, так и дипольная ориентация иона ПЭО–H⁺ влияют на его сечение столкновения при высоких напряженностях поля. Предложенный метод МД дает важную информацию о дрейфующем ионе, которую невозможно получить в экспериментах по подвижности. Следовательно, он может быть полезен при изучении подвижности ионов, особенно подвижности многоатомных ионов в сильных полях, которая не вполне изучена. В частности, этот метод может помочь в структурной интерпретации данных о подвижности макромолекулярных ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН на 2013—2020 гг. (проекты 0082-2019-0005 и 0017-2019-0009).

Расчеты проводились на суперкомпьютерах Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН и Объединенного суперкомпьютерного центра РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Karas M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1987. V. 78. P. 53.
- Hillenkamp F., Peter-Katalinic J. // MALDI MS: A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- 3. Fenn B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M. Science. 1989. V. 246. P. 64.
- Ehlert S., Walte A., Zimmermann R. // Anal. Chem. 2013. V. 85. P. 11047.
- Puton J., Namieśnik J. // Trends Anal. Chem. 2016. V. 85. P. 10.
- 6. Armenta S., Esteve-Turrillasa F.A., Alcalàb M. // Anal. Methods. 2020. V. 12. P. 1163.
- Hernández-Mesa M., Ropartz D., García-Campaña A.M., Rogniaux H., Dervilly-Pinel G., Le Bizec B. // Molecules. 2019. V. 24. P. 2706.
- 8. *O'Donnell R.M., Sun X., Harrington P. //* Trends Anal. Chem. 2008. V. 27. P. 44.
- 9. Lanucara F., Holman S.W., Gray C.J., Eyers C.E. // Nature Chem. 2014. V. 6. P. 281.
- Chouinard C.D., Nagy G., Smith R.D., Baker E.S. // Compr. Anal. Chem. 2019. V. 83. P. 123.
- 11. Shvartsburg A.A. Differential Ion Mobility Spectrometry. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009.
- 12. McDaniel E.W., Mason E.A. The Mobility and Diffusion of Ions in Gases. Wiley, New York, 1973.
- 13. Mason E.A., McDaniel E.W. Transport Properties of Ions in Gases. Wiley, New York, 1988.
- 14. Larriba-Andaluz C., Prell J.S. // Int. Rev. Phys. Chem. 2020. V. 39. P. 569.
- 15. Koutselos A.D. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 7216.
- Baranowski R., Thachuk M. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 11383.
- 17. Chen X., Thachuk M. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 174501.
- Lai R., Dodds E.D., Li H. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 064109.
- Litinas I., Koutselos A.D. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 12935.

- Litinas I., Koutselos A.D. // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 5683.
- 21. von Helden G., Wyttenbach T., Bowers M.T. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1995. V. 146/147. P. 349.
- Haler J.R.N., Kune C., Massonnet P., Comby-Zerbino C., Jordens J., Honing M., Mengerink Y., Far J., De Pauw E. // Anal. Chem. 2017. V. 89. P. 12076.
- 23. *Ude S., de La Mora J.F., Thomson B.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 12184.
- Lemak A.S., Balabaev N.K. // Mol. Simul. 1995. V. 15. P. 223.
- Lemak A.S., Balabaev N.K. // J. Comput. Chem. 1996.
 V. 17. P. 1685.
- 26. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulations of Liquids. Clarendon Press, Oxford, U.K., 1987.
- Hill J.R., Sauer J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 9536.
- Dubrovskii S.A., Balabaev N.K. // Polym. Sci., Ser. A. 2018. V. 60. P. 404.

- Viehland L.A., Mason E.A. // Ann. Phys. 1978. V. 110. P. 287.
- Viehland L.A., Mason E.A. // Ann. Phys. 1975. V. 91. P. 499.
- 31. Kogan M.N. Rarefied Gas Dynamics. New York: Springer Science+Business Media, 1969.
- 32. Ashley H. // J. Aeronaut. Sci. 1949. V. 16. P. 95.
- 33. *Siems W.F., Viehland L.A., Hill H.H.* Analyst. 2016. V. 141. P. 6396.
- Barnett D.A., Ells B., Guevremont R., Purves R.W., Viehland L.A. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2000. V. 11. P. 1125.
- Hickling H.L., Viehland L.A., Shepherd D.T., Soldán P., Lee E.P.F., Wright T.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 4233.
- Johnsen R., Tosh R., Viehland L.A. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 7264.
- 37. Perkins T.T., Smith D.E., Larson R.G., Chu S. // Science. 1995. V. 268. P. 83.