

ISSN 2308-1147

Том 65, Номер 1

Сентябрь 2023



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия С

Самоорганизация в «мягких» средах:
достижения и современное состояние

www.sciencejournals.ru

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



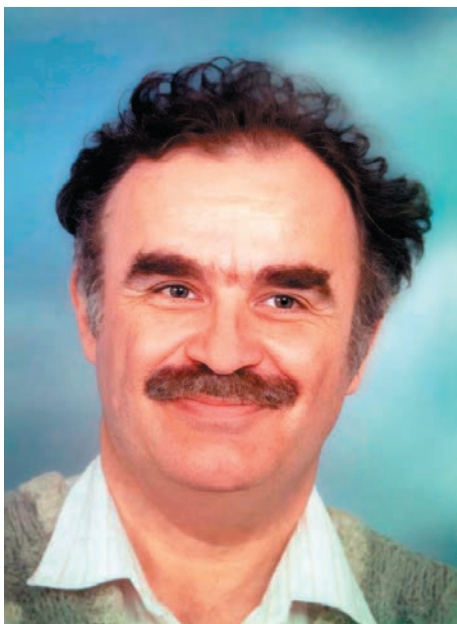
СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 1, серия С, 2023

Памяти И. Я. Ерухимовича	3
Геометрические особенности структурирования амфифильных макромолекул на поверхности сферической наночастицы <i>Д. А. Митьковский, А. А. Лазутин, А. С. Ушакова, А. Л. Талис, В. В. Василевская</i>	5
Реологическое поведение нитей полимерных растворов <i>А. В. Субботин, И. А. Ныrkova, А. Н. Семенов</i>	14
Упругость сильно зацепленных полимерных сеток и гелей: обзор моделей и теория неаффинных деформаций <i>С. В. Панюков</i>	31
Влияние диэлектрической неоднородности на поведение растворов полиэлектролитов в заряженных нанопорах: понимание на уровне теории среднего поля <i>Ю. А. Будков, Н. Н. Каликин</i>	51
Об устойчивости однородного состояния расплава диблок-сополимера в электрическом поле в приближении случайных фаз <i>Ю. А. Криксин, Я. В. Кудрявцев</i>	59
Адсорбция статистического сополимера на химически неоднородной периодической поверхности с текстурой из чередующихся полос <i>А. С. Иванова, А. А. Полоцкий</i>	67
Стержневые структуры из тетраэдрических атомов на основе политопа 240: сравнение со структурами, полученными методом модульного дизайна <i>Е. А. Желиговская</i>	79
История и перспективы атомистического моделирования полисахаридов <i>В. И. Дещеня, Н. Д. Кондратюк</i>	91
Влияние характеристик полимерных микрогелей-катализаторов на эффективность межфазного катализа <i>М. В. Анахов, Р. А. Гумеров, И. И. Потемкин</i>	110
Стимул-чувствительные системы на основе полимероподобных червеобразных мицелл ионогенных ПАВ и их современные применения <i>В. С. Молчанов, О. Е. Филиппова</i>	122
Исследование влияния природы неселективного органического растворителя на самоорганизацию амфифильных блок-сополимеров D,L-лактида и оксида этилена в водном растворе <i>Е. В. Кузнецова, Е. М. Широкова, Ю. А. Пучкова, Е. В. Ястремский, С. Н. Чвалун</i>	138

ПАМЯТИ И. Я. ЕРУХИМОВИЧА

DOI: 10.31857/S2308114723700292, EDN: HUMVBP



В настоящем тематическом выпуске журнала собраны статьи участников Школы-конференции для молодых ученых «Самоорганизация в “мягких” средах: достижения и современное состояние». Конференция состоялась 10–11 ноября 2022 года в Институте элементоорганических соединений Российской академии наук, в ее работе приняли участие почти 150 ученых из разных российских городов.

Конференция была посвящена памяти нашего коллеги, выдающегося физика-теоретика доктора физико-математических наук, профессора Игоря Яковлевича Ерухимовича (1947–2022), ушедшего из жизни в начале 2022 года, незадолго до своего 75-летия.

И.Я. Ерухимович родился 19 мая 1947 г. в г. Николаеве. В 1964 году поступил на физический факультет Харьковского государственного университета, который окончил с отличием. Его становление как ученого проходило под руководством академика И.М. Лифшица, основателя московской школы теории полимеров. И.М. Лифшиц был научным руководителем его дипломной работы, защищенной в 1970 году, и диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, защищенной в 1979 году. И.М. Лифшиц был инициатором переезда

И.Я. Ерухимовича в Москву, именно он привлек его внимание к новой для теоретиков области высокомолекулярных соединений. Прежде чем приступить собственно к научной работе И.Я. Ерухимович сдал все девять экзаменов теоретического минимума Л.Д. Ландау. Игорь Яковлевич был одним из первых учеников И.М. Лифшица, работающих в области теории полимеров, и его вклад в становление и развитие московской школы сложно переоценить. Он не только активно работал, адаптируя теоретические методы физики конденсированного состояния к полимерным системам, но и долгое время являлся (совместно с А.Р. Хохловым и А.Ю. Гроссбергом) руководителем основанного И.М. Лифшицем семинара по теории полимеров на физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, регулярно собиравшего ученых-полимерщиков со всего Советского Союза и со всей Москвы после распада СССР.

Игорь Яковлевич — автор концепции и пионерских работ по теории слабой сегрегации в разнобразных системах на основе (блок-)сополимеров, флуктуационной теории полиэлектролитов и интерполиэлектролитных комплексов, золь—гель-перехода в ассоциирующих системах. И.Я. Ерухимовичем была разработана статистическая теория микрофазного расслоения в пределе слабой сегрегации с учетом флуктуационных и релаксационных эффектов для диблочных, случайных, мультиблочных сополимеров, макромолекул сложной архитектуры, полимеров, содержащих амфифильные, ассоциирующие и ионогенные группы, в объеме, на поверхности, в условиях пространственных ограничений и т.д.

Игорь Яковлевич обладал поистине энциклопедическими знаниями в самых разных областях и щедро делился ими со своими учениками и коллегами. И.Я. Ерухимович долгое время преподавал на физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, под его руководством подготовлено одиннадцать кандидатских диссертаций. Ученики Игоря Яковлевича работают по всему миру.

И.Я. Ерухимович — один из наиболее авторитетных российских теоретиков, он сотрудничал с ведущими полимерными лабораториями Франции, Германии, Великобритании, Нидерландов, Греции, Израиля, Японии и США. В 2003 г. Игорю Яковлевичу было присуждено престижное звание Гумбольдтовского профессора.

С 1995 г. и до конца жизни И.Я. Ерухимович являлся ведущим научным сотрудником лаборатории физической химии полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, активно работал с молодой, созданной в 2019 году, лабораторией компьютерного моделирования макромолекул.

Проведенная в ИНЭОС РАН в память о нашем коллеге И.Я. Ерухимовиче школа-конференция была междисциплинарной. Ее программа включала доклады по самым разным областям “мягкой материи”, были представлены теоретические и экспериментальные работы, исследования, вы-

полненные методами компьютерного эксперимента.

Таким же разнообразным и интересным мы постарались сделать и предлагаемый Вашему вниманию тематический выпуск.

*академик РАН А.Р. Хохлов, зав. лабораторией
физической химии полимеров ИНЭОС РАН*

*д.ф.-м.н. В.В. Василевская, зав. лабораторией
компьютерного моделирования макромолекул
ИНЭОС РАН*

УДК 541.64:539.199

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ

© 2023 г. Д. А. Митьковский^{а,б}, А. А. Лазутин^а, А. С. Ушакова^а,
А. Л. Талис^{а,*}, В. В. Василевская^{а,с,**}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

^сХимический факультет, Москва, Россия

*e-mail: talishome@mail.ru

**e-mail: vvvas@poly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

Методом компьютерного эксперимента исследованы особенности самоорганизации амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической наночастице и помещенных в селективный растворитель. Определены условия, при которых макромолекулы образуют тонкие мембраноподобные слои, окружающие наночастицу. Впервые показано, что возникающие полимерные структуры могут быть аппроксимированы полными вложенными минимальными поверхностями, удовлетворяющими представлениям Вейерштрасса, а именно: геликоидом, катеноидом, поверхностями Эннепера и Косты. Математические конструкции, определяющие такие минимальные поверхности, выделяют новый тип упорядочения полимерных структур и определяют классификацию его симметрии, подобную классификации кристаллов по федоровским группам. Расчеты для двух рассмотренных наборов параметров показывают энергетическую выгодность структур, аппроксимируемых геликоидом, по сравнению со структурами, аппроксимируемыми другими минимальными поверхностями.

DOI: 10.31857/S2308114723700280, EDN: HTLEVM

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы диблок-сополимеров с несовместимыми блоками являются базисом для изучения микроструктурирования в мягких средах. Благодаря связанности несовместимых блоков, стремящихся минимизировать поверхность контакта друг с другом, происходит сложное упорядочение на масштабе от десятков до сотен нанометров, симметрия которого определяется относительным составом полимера [1–5]. Одинаковая длина блоков обеспечивает образование ламелярных упорядоченных структур, а различная — формирование сферических или цилиндрических микрофаз, кристаллическое упорядочение которых происходит в рамках федоровской симметрии по объемно- и границентрированной или гексагональной решеткам соответственно [6–8]. Поведение блок-сополимеров на межфазных границах и определение условий возникновения биконтинуальных, двухмасштабных и т.п. морфологий в со-

полимерах сложной архитектуры было подробно рассмотрено в работах И.Я. Ерухимовича [8–17]. В последние годы в сферу его интересов входили и сополимеры, описание архитектуры которых требовало применения концепции квазикристаллов [18].

При определенных условиях диблок-сополимеры могут формировать структуры, полная симметрия которых не ограничивается федоровской. Это, например, трижды периодические биконтинуальные фазы гироида [19] и двойного алмаза [20, 21], демонстрирующие специфический тип упорядочения [22]. В таких системах границы раздела несовместимых фаз создают трижды периодические минимальные поверхности с присущей им “дополнительной” нефедоровской симметрией [18, 22]. Для отображения такой симметрии используются конструкции обобщенной кристаллографии: n -мерной, $n > 3$ или неэвклидовой [23–25]. Симметрия (включая нефедоров-

скую) — геометрический эквивалент физического требования минимума свободной энергии системы [26 стр. 31], поэтому реализация полимерных систем (определяемых теоретически и/или компьютерным моделированием) в форме высоко-симметричной минимальной поверхности может служить дополнительным подтверждением достижения системой искомого минимума.

Термин “минимальная поверхность” изначально применялся для поверхности, которая локально минимизирует свою площадь, что эквивалентно ее нулевой средней кривизне [27, 28]. Различные типы минимальных поверхностей определены строго математически [27, 29], что позволяет использовать их в рамках единой теории для классификации и выявления структурно-обусловленных свойств соответствующих полимерных систем.

В серии статей [30–34] было исследовано поведение амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической поверхности наночастицы в селективном для различных групп макромолекул растворителе. Было показано, что при определенных условиях макромолекулы объединяются в тонкие мембраноподобные слои, которые сложным образом располагаются на сферической поверхности [31].

Предложенное нами теоретическое описание базировалось на представлении таких структур в виде совокупности отдельных, симметрично расположенных слоев (“лепестков”) с постоянной сферической кривизной. Представление в виде многолепестковой структуры позволило описать в первом приближении морфологические изменения в формировании и относительном расположении слоев (“лепестков”) в зависимости от плотности пришивки цепей, их степени полимеризации и радиуса наночастицы.

В многолепестковой структуре каждый лепесток представляет собой объединение цепочек и может быть аппроксимирован плоскостью. Таким образом, лепесток можно рассматривать как поверхность, определяемую плоской линейчатой поверхностью, которая также является минимальной поверхностью. Согласно теореме Каталана [28], линейчатая поверхность минимальна только в том случае, если она является плоскостью или геликоидом. В свою очередь геликоид принадлежит к семейству полных вложенных минимальных поверхностей, к которому также принадлежат катеноид и поверхности Косты, Калахана, Эннепера, Шерка [29, 35]. Аналитически все эти поверхности определяются как частные случаи фундаментальных для минимальных поверхностей представлений Вейерштрасса [27–29].

Цель настоящей работы — исследование самоорганизации амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической наночастице, и

классификация возникающих структур согласно геометрическим характеристикам полных вложенных минимальных поверхностей, удовлетворяющих представлениям Вейерштрасса.

МОДЕЛЬ

Рассматривается сферическая наночастица радиуса R , к поверхности которой привиты M полимерных макромолекул, состоящих из N амфифильных мономерных звеньев. Амфифильные мономерные звенья включают как сольвофобные, так и сольвофильные группы и моделируются “гантелями” $A-graft-B$, состоящими из двух бусин диаметром σ . Бусины A соединены друг с другом и образуют основу цепочки, а бусины B представляют собой свободно вращающиеся боковые подвески (рис. 1).

В отличие от предыдущих работ здесь предполагается, что точки пришивки цепей расположены в тонком приповерхностном слое наночастицы и способны свободно перемещаться вдоль ее поверхности. Экспериментально такая ситуация реализуется, если поверхность наночастицы предварительно модифицируется гиперразветвленным полимером; если в роли наночастицы выступает сверхразветвленная или дендритная макромолекула; если сферическая наночастица с привитыми амфифильными гомополимерами формируется в результате агрегации блочных сополимеров. Такого рода частицы с плотным полимерным сферическим ядром и амфифильным гребнеобразным привитым слоем, образованным интерполиэлектролитным комплексом полианиона с диблок-сополимером поликатиона и ПЭГ, были исследованы в работе [36], в которой наблюдалось объединение макромолекул привитого слоя в тонкие ламели, собранные в сложные спиральные структуры. Авторы работы [36] отмечают, что спиральное расположение ламелей, стабилизированных ПЭГ, является предпочтительной структурой, но появление такой структуры представляется им удивительным.

Декорированная наночастица погружена в селективный растворитель, атермический для групп основной цепи A и плохой для групп подвесок B .

Моделирование выполнено в рамках метода молекулярной динамики с помощью программного кода LAMMPS [37] и силового поля, включающего члены, которые обеспечивают исключенный объем бусинок и непроницаемость наночастицы, мягкую связь между полимерной цепью и частицей, а также сохраняют длину связи и учитывают качество и селективность растворителя.

Член, обеспечивающий исключенный объем шариков, взят в виде потенциала Уикса—Чандлера—Андерсена (WCA) [38]:

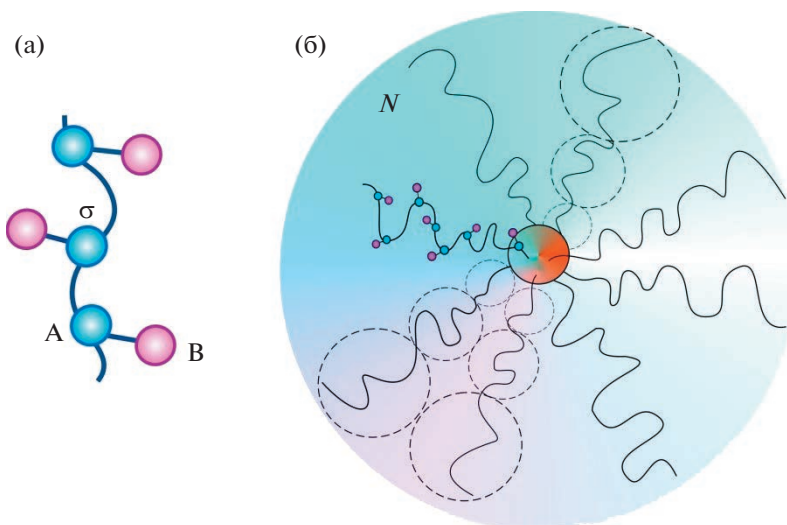


Рис. 1. Модель амфифильного гомополимера с мономерными звеньями А–graft–В (а) и наночастицы, с привитыми макромолекулами амфифильного гомополимера (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

$$U_{\text{WCA}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (1)$$

где r_{ij} — расстояние между i -й и j -й бусинками ($i, j = 1, \dots, 2MN$), $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$ — радиус обрезки. Для расчета использована система измерений, обычно применяемая в огрубленном моделировании [39],

в которой расстояния и энергии измеряются в единицах длины σ и энергетического параметра ϵ потенциала исключенного объема (1), масса измеряется в единицах массы частиц. Единицей времени является $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$. Все дальнейшие результаты представлены в этих естественных единицах.

Смешанный WCA-подобный потенциал U_{Nano} [40]

$$U_{\text{Nano}}(r_i) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_i - R + \sigma/2} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_i - R + \sigma/2} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2)$$

использован для моделирования непроницаемости наночастицы и учета ее стерического взаимодействия с бусинами мономера. Здесь r_i — расстояние между центрами i -й бусины ($i = 1, \dots, 2MN$) и наночастицы. Такой потенциал вычислительно эффективен, и его профиль не меняется в зависимости от размера наночастицы.

Связи между бусинами А, соединенными вдоль цепи, и между бусинами А и В, составляющими мономерное звено, реализованы с помощью конечно растяжимого нелинейно упругого потенциала (FENE) [41]:

$$U_{\text{bond}}(r_{ij}) = \frac{-K}{2} R_b^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_b} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где r_{ij} — расстояние между связанными бусинами i и j ; $K = 30$ и $R_b = 1.5$ — традиционно применяе-

мые значения параметров энергии и расстояния соответственно, введенные Кремером и Грестом [42]. При таких параметрах средняя длина связи примерно равна единице ($l \approx 0.97$).

Для мягкой связи между цепями и наночастицей использован гармонический потенциал

$$U_{\text{harm}}(r_i) = \frac{-K_{\text{harm}}}{2} (r_i - R_{\text{harm}})^2 \quad (4)$$

Здесь r_i — расстояние между бусиной А первого звена цепи и центром наночастицы, $R_{\text{harm}} = R + \sigma/2$ — равновесное значение этого расстояния, $K_{\text{harm}} = 20$ — параметр энергии связи.

Растворитель учитывали неявно путем введения эффективных взаимодействий между бусинами. Взаимодействия моделировали с помощью потенциала типа Юкавы с энергетическими пара-

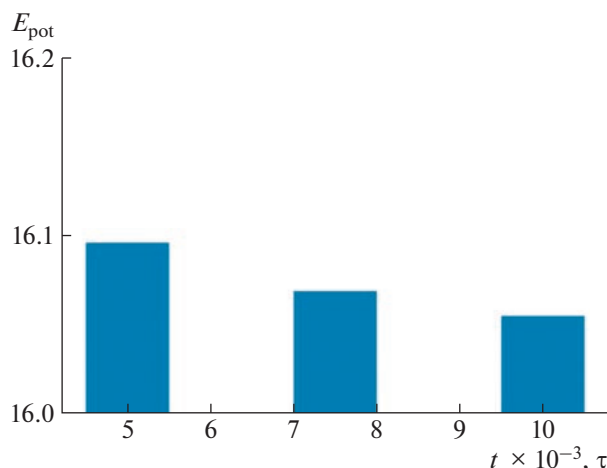


Рис. 2. Зависимость средней потенциальной энергии системы от времени моделирования на каждом шаге отжига.

метрами, зависящими от типов взаимодействующих бусин:

$$U_{\mu\nu}(r_{ij}) = \begin{cases} \epsilon_{\mu\nu} \left(\frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} - \frac{e^{-\kappa r_Y}}{r_Y} \right), & r_i \leq r_Y \\ 0, & r_i > r_Y \end{cases} \quad (5)$$

где r_{ij} — расстояние между i -й и j -й бусинами, $\kappa = 1.2$ — обратное расстояние экранирования, r_Y — радиус обрезки, $\epsilon_{\mu\nu}$ — параметр взаимодействия между бусинами различных типов μ и ν : $\mu, \nu = A, B$.

Моделирование проводили в каноническом ансамбле NVT с использованием термостата Ланжевена. Наряду с консервативными силами, определяемыми потенциалами (1)–(4), к уравнениям Ньютона были добавлены две дополнительные силы f_v и f_r . Сила трения f_v имеет вид

$$f_v = -\gamma \dot{r}_i \quad (6)$$

($\dot{r}_i$ — скорость i -й бусины; γ — коэффициент трения, $\gamma = 0.01$).

Случайная сила f_r учитывает случайные столкновения бусин с молекулами растворителя и записывается как

$$f_r = \sqrt{2\gamma k_B T} R_i(t), \quad (7)$$

где $R_i(t)$ — дельта-коррелированный стационарный гауссов процесс с нулевым средним.

Селективно плохой растворитель индуцирует притяжение между боковыми группами цепи, $\epsilon_{BB} = -10$, и является атермическим для основных групп, $\epsilon_{AA} = 0$. Основные группы А и боковые группы В имеют тенденцию к сегрегации, что

учитывается положительным значением параметра их взаимодействия $\epsilon_{AB} = 5$.

В начальном состоянии точки пришивки равномерно распределены по поверхности наночастицы, а макромолекулы вытянуты перпендикулярно поверхности. После уравнивания системы в атермическом растворителе, $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = \epsilon_{BB} = 0$, для достижения выбранных параметров взаимодействия применяли метод отжига. Сначала с шагом $\Delta\epsilon_{AB} = 0.25$ увеличивали отталкивание между группами А и В, затем с шагом $\Delta\epsilon_{BB} = 0.25$ увеличивали притяжение между группами В.

На каждом шаге моделирование проводили в течение периода времени t , первую половину которого система уравнивалась, а во второй половине производилось усреднение наблюдаемых величин. Для выбора оптимального времени t строили зависимость потенциальной энергии системы, суммы потенциалов (1)–(5), от времени одного шага отжига. Потенциальная энергия уменьшается с увеличением времени шага отжига и достигает насыщения при $t = 10^4 \tau$ (рис. 2).

Были рассмотрены две системы, отличающиеся плотностью прививки цепей и степенью полимеризации. Размер наночастицы в обоих случаях равен $R = 5$. В первой системе полное число привитых цепей $M = 50$, а их степень полимеризации $N = 24$; во второй системе число привитых цепей $M = 75$, степень полимеризации $N = 36$. Было проведено 20 и 80 независимых компьютерных экспериментов для первой и второй системы соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Мгновенные снимки типичных конформаций, получаемых в результате моделирования представлены на рис. 3. Во всех случаях полимерные цепи конденсируются в ламели, внутри которых расположены гидрофобные бусинки В, закрытые с двух сторон гидрофильными бусинками А. Ламели отходят от поверхности наночастицы и собираются в различные по морфологии структуры.

Система с меньшим числом привитых цепей ($M = 50$) и меньшей степенью полимеризации ($N = 24$) может формировать ламель, спирально огибающую наночастицу (рис. 3а), две полюсные (по отношению к сферической наночастице) ламели, плоскости которых перпендикулярны прямой, соединяющей их центры (рис. 3б), и ламели в форме седла, в котором находится наночастица (рис. 3в). В системе с большим числом привитых цепей ($M = 75$) и большей степенью полимеризации ($N = 36$) наблюдались похожие структуры: ламель, три витка которой спирально огибают наночастицу (рис. 3г), две полюсные ламели, до-

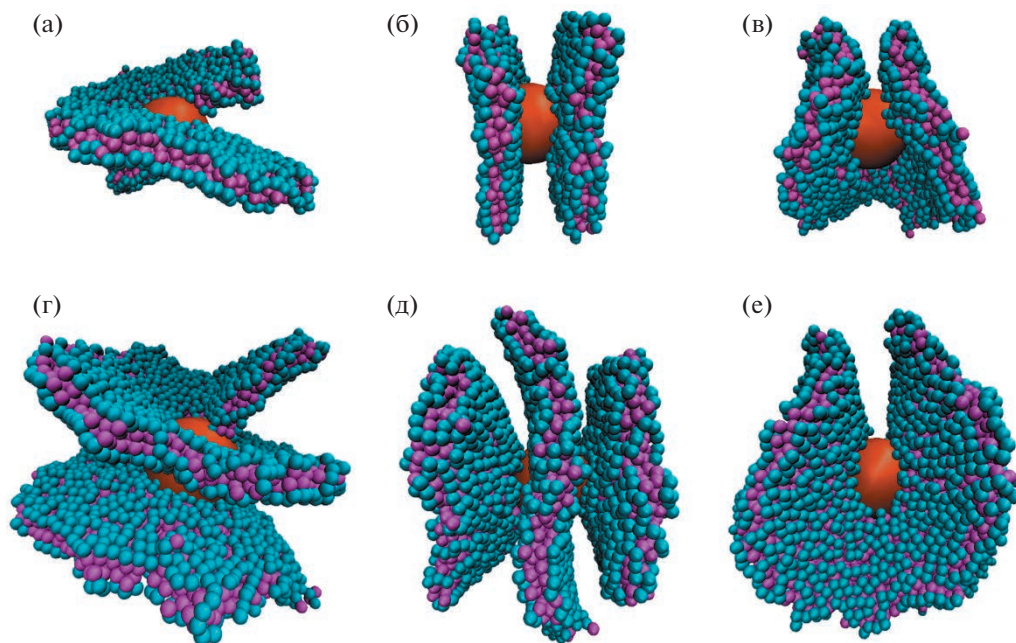


Рис. 3. Мгновенные снимки конфигураций привитого слоя для систем $M = 50$, $N = 24$ (а–в) и $M = 75$, $N = 36$ (г–е).

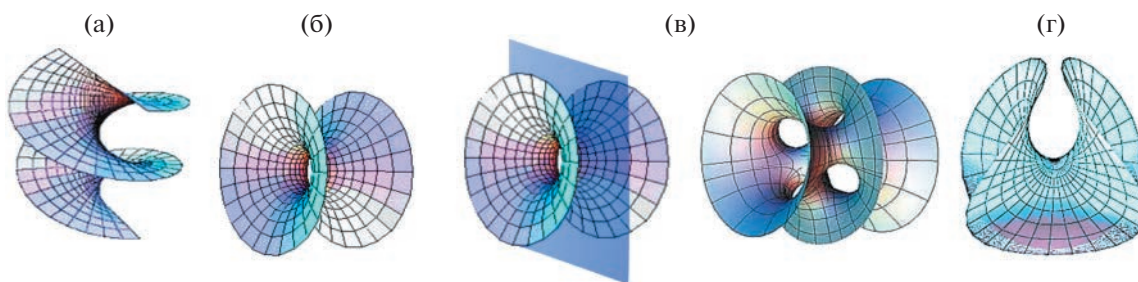


Рис. 4. Минимальные поверхности, аппроксимирующие конфигурации привитого слоя: геликоид (а), катеноид (б), рассечение катеноида экваториальной плоскостью и поверхность Косты (в), поверхность Эннепера (г).

полненные экваториальной ламелью (рис. 3д), и структура типа “седло” из одной изогнутой ламели и плоской ламели в виде половины диска (рис. 3е). Структуры, показанные на рис. 3, возникают ситуативно, с разной, неконтролируемой частотой.

Спиральные ламели (рис. 3а, 3г) аппроксимируются геликоидом (рис. 4а) — линейчатой поверхностью, которая возникает при винтовом вращении прямой (образующей) вокруг оси. Образующая перпендикулярна к оси винтового движения и не пересекает ее (так как в центре геликоида находится наночастица), поэтому геликоид (рис. 4а) является прямым и открытым. Структура, состоящая из полюсных лепестков и экваториального шарового слоя сферической наночастицы (рис. 3б), аппроксимируется катеноидом (рис. 4б). Действительно, аппроксимация участка одной ламели (рис. 3б) линией и отражение дан-

ной линии в экваториальной плоскости, показанной на рис. 4в, определяет цепную линию, вращение которой вокруг прямой, соединяющей центры двух полюсных ламелей на рис. 3б, приводит к катеноиду (рис. 4б). Катеноид — единственная минимальная поверхность среди поверхностей вращения. Рассечение катеноида экваториальной плоскостью (рис. 4в) с последующей заменой окружности пересечения “туннелями” приводит к минимальной поверхности Косты (рис. 4в), которая аппроксимирует объединение двух полюсных ламелей, дополненное экваториальной ламелью (рис. 3д). Седловидные ламели на рис. 3в, 3е аппроксимируются минимальной поверхностью Эннепера (рис. 4г).

Геликоид, катеноид, а также поверхности Косты и Эннепера (рис. 4), аппроксимирующие структуры, представленные на рис. 3, принадлежат к семейству полных вложенных минималь-

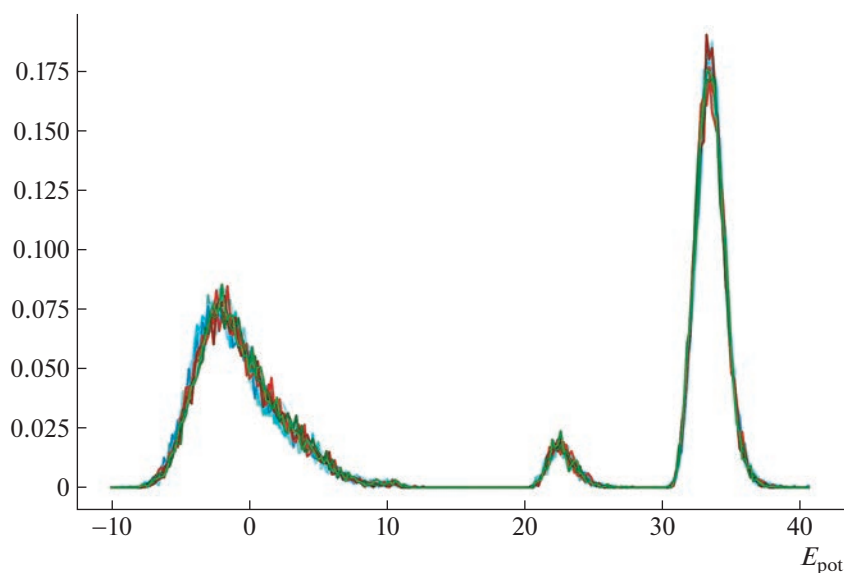


Рис. 5. Гистограмма распределения потенциальной энергии бусинок E_{pot} для геометрически различных структур. $M = 50$, $N = 24$.

ных поверхностей, удовлетворяющих представлениям Вейерштрасса [29, 35]. Поверхности данного семейства и их возможные трансформации друг в друга определены строго математически [27, 29], поэтому в дальнейшем рассматриваемые структуры амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической наночастице (рис. 3), мы будем классифицировать в терминах аппроксимирующих их минимальных поверхностей (рис. 4).

В компьютерном эксперименте все описанные структуры были реализованы и наблюдались с разной частотой. С целью выделения структуры с минимальной свободной энергией были рассчитаны потенциальная энергия, приходящаяся на одну бусинку, полная потенциальная энергия геометрически различных структур и расстояние между концами цепей в структурах.

На рис. 5 представлены распределения бусинок по энергиям для всех двадцати проведенных экспериментов при $M = 50$ и $N = 24$. Во всех случаях распределение имеет три максимума. Один из них соответствует притягивающимся бусинкам боковых групп В, $E_{\text{pot}} \sim -2$, и два — бусинкам основной цепи, $E_{\text{pot}} \sim 35$ для бусинок, имеющих две связи вдоль по цепи, и $E_{\text{pot}} \sim 21$ для бусинок, имеющих только одну связь (первая и последняя бусинки цепей). Видно, что для всех структур эти зависимости визуально слабо отличаются.

Распределения полной потенциальной энергии (в расчете на звено) и расстояний между концами цепей для структур различной геометрии показаны на рис. 6. В таком представлении распределения и их максимумы слегка отличаются.

Максимум энергии геликоида смещен в сторону меньших значений потенциальной энергии, максимумы катеноида и поверхности Эннепера отвечают приблизительно одинаковым значениям.

Наибольшим расстоянием между концами цепи ($\sim 9\sigma$) обладает геликоид и наименьшим ($\sim 7\sigma$) — катеноид. Распределения R_{e-e} во всех случаях довольно широкие; это означает, что макромолекулы сложным образом располагаются внутри ламелей.

Следует отметить, что в большинстве экспериментов (61% в первом случае, $M = 50$, $N = 24$, и 67% во втором, $M = 75$, $N = 36$) ламели складывались в геликоиды. Тем не менее на основании этих данных сложно сделать вывод о том, какая из структур реализует глобальный минимум свободной энергии: потенциальные энергии взаимодействия звеньев, полные энергии и конформационные энтропии цепей оказались весьма близки. Вполне вероятно, что при определении минимума свободной энергии необходимо учесть энтропию точек прививки, проанализировать геометрию структур и связанные с каждой из таких структур конформационные ограничения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Восходящая к Платону идея геометризации физики, позволяет трактовать рассматриваемые модели амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической наночастице, как структурные реализации полных вложенных минимальных поверхностей, удовлетворяющих представлениям Вейерштрасса. Преимуществом тако-

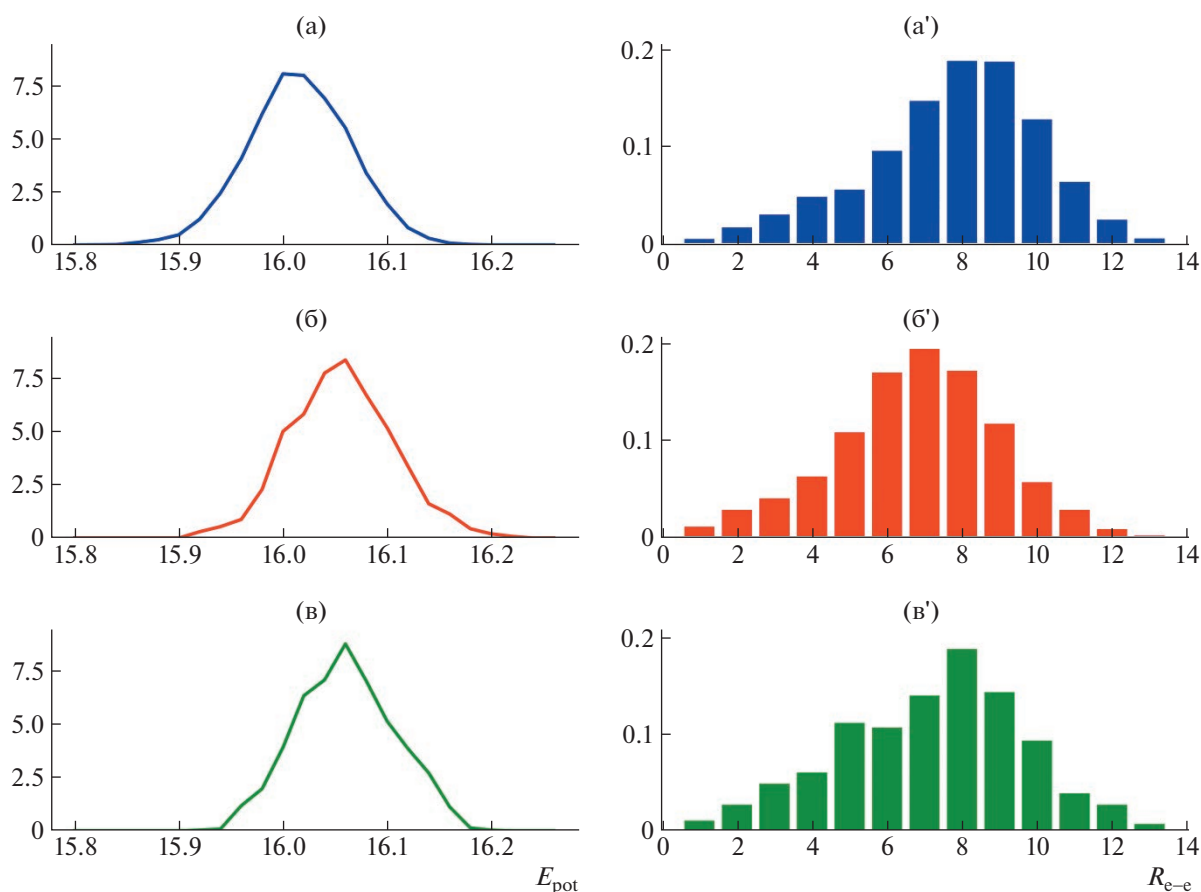


Рис. 6. Гистограммы потенциальной энергии E_{pot} в расчете на звено и расстояния между концами цепей $R_{\text{e-e}}$: а, а' — геликоид, б, б' — катеноид, в, в' — поверхность Эннепера. $M = 50$, $N = 24$.

го симметричного подхода является строгая математическая определенность поверхностей данного семейства, позволяющая выделить новый тип упорядочения полимерных структур и классифицировать эти структуры по симметрии, подобно классификации кристаллов по федоровским группам. Подчеркнем, что определение реализуемости таких структур безусловно требует соответствующих физических расчетов, которые были начаты в настоящей работе.

Как уже было упомянуто во Введении, при определенных условиях реализация полимерной системы в форме минимальной поверхности (т.е. достижение нулевой средней кривизны поверхности) энергетически выгодна. Следовательно, при плотной прививке к сферической наночастице достижение нулевой средней кривизны самоорганизующейся поверхности амфифильных гомополимеров должно требовать меньших энергетических затрат по сравнению с самоорганизацией в поверхность с ненулевой средней кривизной. В рассматриваемых многолепестковых структурах исходный лепесток (или его часть) допускал аппроксимацию плоскостью, которая

является линейчатой поверхностью. Согласно теореме Каталана [28], линейчатая поверхность минимальна только в том случае, если она является плоскостью или геликоидом. Таким образом, линейчатость и минимальность поверхности геликоида определяют необходимые условия его энергетической выгоды по сравнению с другими полными вложенными минимальными поверхностями, аппроксимирующими многолепестковые структуры. Помимо результатов данной работы это объясняет и наблюдаемое в работе [36] спиральное объединение полиионных комплексов, стабилизированных короной ПЭГ, каждый из которых также можно аппроксимировать прямоугольником. Линейчатая поверхность прямого открытого геликоида возникает при винтовом вращении прямой (образующей) длины L , которая перпендикулярна оси винтового движения и не доходит до нее на расстояние R . В рамках этой конструкции образование поверхности геликоида (рис. 3а, 3г) определяется плотной прививкой к сферической наночастице радиуса $R = 5$ цепочек амфифильных гомополимеров (рис. 1а), собирающихся в

селективном растворителе в слои с характерным расстоянием $L \sim 9\sigma$.

Известно [27, 28], что не слишком большой участок геликоида можно изометрически (без сжатий и растяжений) преобразовать в участок катеноида (рис. 4а, 4б), также являющийся полной вложенной минимальной поверхностью. Катеноид образуется вращением цепной линии, часть которой в нашем случае соответствует расстоянию $L \sim 7\sigma$. Это означает, что трансформация геликоида в “катеноид”, образованный полными лепестками и экваториальным шаровым слоем сферической наночастицы радиуса $R = 5$ (рис. 3б), реализуется поджиманием цепочек амфифильных гомополимеров. Такое поджимание требует энергетических затрат, что делает самоорганизацию цепочек амфифильных гомополимеров в катеноид энергетически менее выгодной, чем самоорганизацию в геликоид. Но поскольку взаимное преобразование геликоида и катеноида изометрическое, энергетическая невыгодность катеноида по сравнению с геликоидом должна быть незначительной.

Катеноид и седловидная поверхность Эннепера (рис. 4б, 4г) относятся к минимальным поверхностям с плоскими линиями кривизны, взаимная трансформация которых подробно рассмотрена в работе [43]. Аналогично предыдущему симметричному рассмотрению можно показать, что самоорганизация цепочек амфифильных гомополимеров в поверхность Эннепера должна быть немного менее выгодной, чем самоорганизация в катеноид.

Рассечение катеноида экваториальной плоскостью с заменой окружности пересечения “туннелями” приводит к минимальной поверхности Косты (рис. 4в), а при последующей замене “туннелей” сферой — к структуре из трех ламелей (рис. 3д). Помимо геликоида, катеноида, поверхностей Эннепера и Косты в семейство полных вложенных минимальных поверхностей входят поверхности Калахана и Шерка, которые, возможно, реализуются при иных условиях плотной прививки амфифильных гомополимеров к сферической наночастице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компьютерное моделирование структур амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической наночастице радиуса $R = 5$ и состоящих из $M = 75$ ($M = 50$) привитых цепей со степенью полимеризации $N = 36$ ($N = 24$), показало возможность аппроксимации этих структур полными вложенными минимальными поверхностями, удовлетворяющими представлениям Вейерштрасса, а именно: геликоидом, катеноидом, поверхностями Эннепера и Косты. Насколько нам

известно, данный тип упорядочения полимерных структур выявлен впервые. Математические конструкции, определяющие такие минимальные поверхности, определяют тем самым и симметричную классификацию полимерных структур рассматриваемого типа, подобно классификации кристаллов по федоровским группам. Прямой открытый геликоид является единственной линейчатой поверхностью (не считая плоскости), позволяющей собрать вокруг сферы поверхность с нулевой средней кривизной из амфифильных гомополимерных цепочек. Расчеты для двух рассмотренных наборов параметров подтверждают энергетическую выгодность структур, аппроксимируемых геликоидом, по сравнению со структурами, аппроксимируемыми другими минимальными поверхностями данного семейства. Преобразование геликоида в катеноид происходит без сжатий и растяжений, поэтому проведенные расчеты также подтвердили незначительность энергетической выгоды структур, аппроксимируемых геликоидом, по сравнению со структурами, аппроксимируемыми катеноидом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20104-П) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова. Обработка данных проводилась в Межлабораторном вычислительном центре Института элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bates F.S., Fredrickson G.H. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. P. 525.
2. Lodge T. // *Mikrochim. Acta.* 1994. V. 116. P. 1.
3. Hamley I.W., Koppi K.A., Rosedale J.H., Bates F.S., Almdal K., Mortensen K. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. P. 5959.
4. Block Copolymers in Nanoscience / Ed. by M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux. Darmstadt: Wiley, 2006.
5. Lodge T.P. // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. P. 265.
6. Leibler L. // *Macromolecules.* 1980. V. 13. P. 1602.
7. Semenov A.N. // *JETP.* 1985. V. 61. P. 733.
8. Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р. // *Высокомолек. соед.* A.1993. Т. 35. № 11. P. 1808.
9. Floudas G., Hadjichristidis N., Tselikas Y., Erukhimovich I. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 3090.
10. Erukhimovich I., Abetz V., Stadler R. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 7435.
11. Erukhimovich I.Ya., Smirnova Yu.G., Abetz V. // *Polymer Science A.* 2003. V. 45. № 11. P. 1093.
12. Smirnova Y.G., ten Brinke G., Erukhimovich I.Ya. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. 054907.
13. Erukhimovich I.Y. // *Eur. Phys. J. E.* 2005. V. 18. P. 383.

14. *Nap R., Sushko N., Erukhimovich I., ten Brinke G.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 6765.
15. *Kriksin Y.A., Khalatur P.G., Erukhimovich I.Ya., ten Brinke G., Khokhlov A.R.* // *Soft Matter*. 2009. V. 5. P. 2896.
16. *Glagoleva A., Erukhimovich I., Vasilevskaya V.* // *Macromol. Theory Simul.* 2013. V. 22. P. 31.
17. *Erukhimovich I.* // *Polymer Science C*. 2018. V. 60. № 2. P. 49.
18. *Lee S., Bluemle M.J., Bates F.S.* // *Science*. 2010. V. 330. P. 349.
19. *Hajduk D.A., Harper P.E., Gruner S.M., Honeker C.C., Kim G., Thomas E.L., Fetters L.J.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 4063.
20. *Thomas E.L., Alward D.B., Kinning D.J., Martin D.C., Handlin D.L., Fetters L.J.* // *Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 2197.
21. *Khandpur A.K., Foerster S., Bates F.S., Hamley I.W., Ryan A.J., Bras W., Almdal K., Mortensen K.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 8796.
22. *Reddy A., Feng X., Thomas E.L., Grason G.M.* // *Macromolecules*. 2021. V. 54. P. 9223.
23. *Mosseri R., Sadoc J.F.* // *J. Phys. Colloques*. 1990. V. 51. C7–257.
24. *Talis A., Everstov A., Kraposhin V.* // *Acta Crystallogr. A*. 2021. V. 77. P. 7.
25. *Castle T., Evans M.E., Hyde S.T., Ramsden S., Robins V.* // *Interface Focus*. 2012. V. 2. P. 555.
26. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 1.
27. *Тужилин А.А., Фоменко А.Т.* Элементы геометрии и топологии минимальных поверхностей. М.: URSS, 2022.
28. *Фоменко А.Т.* Вариационные методы в топологии. М.: Наука, 1982.
29. *Anetor L.* Minimal Surfaces Embedded in Euclidean Space, aster. Differential Geometry. Bucharest: Geometry Balkan Press, 2016.
30. *Pu W.-F., Ushakova A., Liu R., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V.* // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. P. 234903.
31. *Ushakova A.S., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V.* // *Macromolecules*. 2021. V. 54. P. 6285.
32. *Ushakova A.S., Vasilevskaya V.V.* // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4358.
33. *Saraev Z.R., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8535.
34. *Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V.* // *Polymer*. 2022. V. 255. P. 125172.
35. *Хоффман Д., Карпер Г.* Итоги науки и техники. Серия “Современные проблемы математики. Фундаментальные направления”. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. Т. 90. С. 13.
36. *Löbbling T.I., Haataja J.S., Synatschke C.V., Schacher F.H., Müller M., Hanisch A., Gröschel A.H., H Müller E.* // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 11330.
37. *Plimpton S.J.* // *Computat. Phys.* 1995. V. 117. P. 1.
38. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 5237.
39. *Verlet L.* // *Phys. Rev.* 1967. V. 159. P. 98.
40. *Smith J.* // *Compos. Sci. Technol.* 2003. V. 63. P. 1599.
41. *Bishop M., Kalos M.H., Frisch H.L.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. P. 1299.
42. *Grest G.S., Kremer K.* // *Phys. Rev. A*. 1986. V. 33. P. 3628.
43. *Cho J., Ogata Y.* // *J. Geom.* 2017. V. 108. P. 463.

УДК 541.64:532.65:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИТЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. А. В. Субботин^{a,b,*}, И. А. Ныркова^c, А. Н. Семенов^c

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

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

^cInstitut Charles Sadron, 6 rue Boussingault 67034 Strasbourg Cedex 2, France

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

Поступила в редакцию 16.05.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Представлен обзор теоретических результатов, полученных авторами в области изучения капиллярного утонения нитей полимерных растворов. Рассмотрена динамика нитей как концентрированных растворов без зацеплений, так и разбавленных растворов, где важную роль играют гидродинамические взаимодействия. За основу принят молекулярный подход, в котором макромолекулы моделируются полугибкой цепью. Это позволило с единых позиций описать нелинейную упругость раствора и взаимодействия с учетом ориентации цепей. Особое внимание уделено утонению нити в области упругого поведения раствора, когда макромолекулы разворачиваются вдоль оси растяжения. Приведены результаты анализа капиллярной устойчивости нити и условия появления на ее поверхности капелек растворителя, рассмотрена динамика формирования иерархической структуры капелек типа “бусины на струне”. Обсуждаются механизмы последующего слияния капелек, связанные с перетеканием растворителя и диффузией капелек по полимерной струне. Разрыв полимерной струны происходит на масштабах времени, превышающих время релаксации Рауза полимерной цепи. Альтернативой может быть затвердевание струны и формирование волокна.

DOI: 10.31857/S2308114723700322, EDN: HXJUNM

ВВЕДЕНИЕ

Капиллярное течение полимерных растворов — одно из фундаментальных направлений реологии полимеров, имеющее большое значение для развития таких областей, как получение волокон и струйная печать [1–5]. Для изучения капиллярного течения часто используется жидкий мостик, который соединяет две капли (рис. 1а). Мостик может образоваться, например, в результате капиллярного распада струи из-за неустойчивости Плато–Рэлея или после раздвижения двух плоских пластин, содержащих в зазоре жидкость [6, 7]. Форма и динамика мостика зависят от природы жидкости и определяются балансом действующих сил, а именно, капиллярных сил с одной стороны, и инерционных и вязкоупругих сил, с другой. В случае ньютоновской жидкости диаметр мостика не постоянен и меняется вдоль оси до его обрыва. Особенностью полимерных растворов является их способность образовывать тонкие перемычки (нити) (рис. 1б).

На начальном этапе при небольших скоростях утонения мостика полимерный раствор ведет се-

бя аналогично ньютоновской жидкости. Динамика такого мостика зависит от плотности ρ и вязкости η жидкости, коэффициента поверхностного натяжения межфазной границы между жидкостью и атмосферой γ и начального значения радиуса мостика a . Эти величины определяют безразмерное число Онезорге $Oh = \eta/\sqrt{\rho\gamma a}$ [6, 7], которое позволяет выделить два предельных режима утонения.

При большой толщине перемычки (маленькие числа Онезорге, $Oh \ll 1$) преобладают инерционные и капиллярные силы и реализуется инерционно-капиллярный режим течения (ИС-режим). В этом случае минимальный радиус мостика (радиус шейки) уменьшается со временем по закону $a(t) = A(\gamma/\rho)^{1/3}(t_b - t)^{2/3}$ [8, 9], где t_b — предполагаемое время разрыва перемычки. В литературе используются различные значения множителя A в интервале от 0.4 до 0.8 [6, 7, 10–14]. Недавние расчеты показали, что $A \approx 0.717$ [15]. Характерное время разрыва мостика равно $\tau_f = 2.9\sqrt{\rho a^3/\gamma}$ [6, 16]. Данное время определяет скорость роста наи-

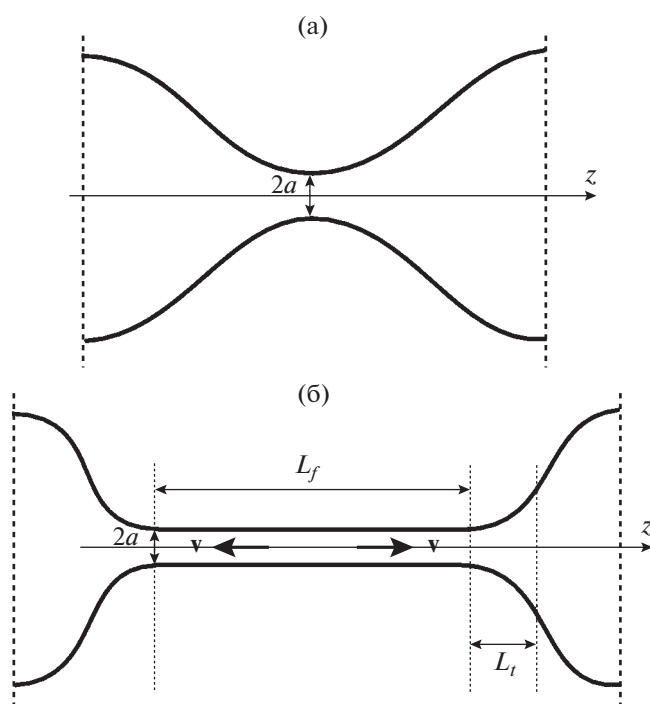


Рис. 1. Иллюстрация жидкого мостика, соединяющего две капли, (а) и полимерный мостик в виде нити радиуса a и длины L_f , (L_t — длина переходной области между нитью и каплей) (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

более опасного варикозного возмущения жидкого цилиндра с длиной волны $\lambda \approx 9a$. При больших числах Онезорге, $Oh \gg 1$, возникает другой, вязко-капиллярный режим утонения (VC-режим) [17]. Он свойственен высоковязким жидкостям, а для низковязких жидкостей реализуется в относительно тонких перемычках. Инерционные эффекты в этом случае пренебрежимо малы, и характерное время разрыва определяется по формуле $\tau_v = 6\eta a/\gamma$ [6, 18]. Здесь радиус перемычки уменьшается со временем линейно, $a(t) = 0.07(\gamma/\eta)(t_b - t)$ [19, 20]. Число Онезорге отражает соотношение характерных времен утонения, $Oh = \tau_v/\tau_l$. Важно отметить, что как в IC-режиме, так и в режиме VC скорость растяжения перемычки увеличивается по закону $\dot{\epsilon} = -\frac{2}{a} \frac{da}{dt} \sim (t_b - t)^{-1}$.

Капиллярное утонение полимерного раствора происходит более сложным образом из-за наличия у него упругости. Упругое поведение начинает доминировать при переходе полимерных клубков в вытянутое состояние. Многочисленные эксперименты показывают, что добавление в растворитель высокомолекулярных полимерных цепей приводит к образованию долгоживущих мостиков [20–28]. Критерием перехода цепей в вытянутое состояние является превышение числа

Вайссенберга $Wi = \dot{\epsilon}\tau$ критического значения $Wi_c = \dot{\epsilon}_c\tau \sim 1$, где τ — максимальное время релаксации напряжений в растворе [2, 4, 29, 30]. При $Wi \geq Wi_c$ возникает упруго-капиллярный (ЕС) режим, переходящий по мере утонения нити и растяжения цепей в терминальный вязко-капиллярный (TVC) режим, в котором продольный размер полимерных цепей становится сравним с полной длиной макромолекул в вытянутом состоянии. Переход в ЕС-режим может происходить как из IC, так и VC-режима [14]. В рамках модели Олдройда-В [31] было показано, что радиус нити в ЕС-режиме уменьшается по экспоненциальному

закону, $a(t) \propto e^{-\frac{t}{3\tau}}$ [22, 25, 29, 30]. Такой закон наблюдался во многих экспериментах с разбавленными, полуразбавленными и концентрированными растворами полимеров на разных типах реометров для растяжения струй полимерных растворов, позволяющих визуализировать динамику утонения, таких как CaBER, DoS, RoJER [11–14, 25–28, 32–40]. Влияние вязкоупругости на утонение жидких нитей изучалось с использованием аналитических и численных методов анализа уравнений баланса сил и определяющих реологических уравнений Олдройда-В и FENE-P в работах [41–48], где была показана универсальность профиля нити в области перехода в каплю, что согласуется с экспериментом.

Интересное явление, наблюдаемое в полимерных нитях, — появление капелек в конце экспоненциального режима утонения, когда полимерные цепи сильно растянуты. Иерархические структуры капель, нанизанных на полимерную нить, наблюдались в растворах ПЭО, ПАН и других полимеров [23, 36, 49–58]. Несмотря на то, что данный тип неустойчивости возникает аналогично неустойчивости струи невязкой жидкости, он отличается от классической неустойчивости Плато–Рэля [6].

Формирование вторичных капель обнаружено при численном изучении динамики нитей, формируемых жидкостью Олдройда В [42–46], однако возникающая структура капель не соответствует наблюдаемой в эксперименте. Причина кроется в модели Олдройда В, в которой жидкость предполагается однородной. Известно, что в растворах полимеров возможны неоднородности концентрации и разделение на фазы, что в итоге может быть причиной появления капель в результате деформации. Предложено несколько механизмов роста неоднородностей при течении. Один из механизмов связан с миграцией цепей из-за наличия корреляции между напряжениями и концентрацией [59–62]. Данный подход был использован для исследования устойчивости нити и позволил найти критические условия возникновения неустойчивости [63]. Другой меха-

низм основан на индуцированном потоком фазовом разделении между полимером и растворителем, приводящим к формированию сетки из фибрилл: при этом растворитель выдавливается на поверхность [64–66]. В нем существенную роль играет зависимость взаимодействий между макромолекулами от их ориентации, которая увеличивается по мере растяжения. Примечательно, что методы молекулярно-динамического моделирования подтверждают образование фибриллярных структур вытянутыми олигомерами ПЭО в водном растворе за счет уменьшения числа водородных связей между ПЭО и водой [67, 68]. Недавно был предложен капиллярный механизм образования капель на нити при сильной вытяжке макромолекул вдоль потока, когда длина цепи превышает диаметр нити [69–71].

В настоящем обзоре подробно рассматривается динамика нити полимерного раствора в упруго-капиллярном режиме с использованием молекулярного подхода, анализируется влияние гидродинамических взаимодействий на динамику утонения и обсуждаются вопросы устойчивости цилиндрической нити и процессы формирования на ее поверхности капелек растворителя. Основные результаты изложены в работах [71–73].

УТОНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ НИТИ В РЕЖИМЕ УПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ

Обратимся к динамике утонения нити полимерного раствора в ЕС-режиме (число Вайссенберга в этом случае $Wi \gtrsim 1$). Будем считать, что раствор является несжимаемым, так что скорость потока $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$, где $\mathbf{x}(x_1, x_2, x_3)$ — координаты точки причем $x_3 \equiv z$, удовлетворяет уравнению

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

Поскольку в ЕС-режиме инерционные эффекты малы, динамика полимерного раствора описывается уравнением Стокса [31]

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} - \nabla p = 0, \quad (2)$$

в котором p — давление, $\boldsymbol{\sigma}$ — тензор вязкоупругих напряжений, включающий в себя вязкие напряжения растворителя $\boldsymbol{\sigma}_s$ и полимерные напряжения $\boldsymbol{\sigma}_p$: $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_s + \boldsymbol{\sigma}_p$. Уравнение (2) следует дополнить граничным условием на свободной поверхности нити. Оно отражает баланс между вязкоупругими напряжениями и капиллярным давлением:

$$p\mathbf{n} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} - \gamma C\mathbf{n} = 0 \quad (3)$$

($\mathbf{n}$ — вектор нормали к поверхности, $C = \nabla \cdot \mathbf{n}$ — полная кривизна поверхности).

При утонении раствора с концентрацией полимера c , состоящего из макромолекул с контурной длиной $L = Nl$, где N — число повторяющихся

ся сегментов длины l , полимерную часть тензора напряжений можно представить в виде [74]

$$\sigma_{ij}^p = \frac{c}{N} \left\langle \frac{\partial F_{el}}{\partial R_i} R_j \right\rangle, \quad (4)$$

Здесь F_{el} — упругая энергия полимерной цепи, у которой вектор расстояния между концами равен $\mathbf{R}$. Угловые скобки означают усреднение по конформациям цепи. В дальнейшем будем использовать модель цепи с персистентным механизмом гибкости, диаметр которой равен d , а длина сегмента Куна l , причем $d \ll l \ll L$. Упругую энергию такой цепи можно аппроксимировать формулой [71]

$$F_{el} = \frac{3T}{2} \frac{\mathbf{R}^2}{R_c^2} \kappa_f(s) = \frac{3TL}{2l} s^2 \kappa_f(s), \quad (5)$$

$$\kappa_f(s) = \frac{1 - s^2/3}{1 - s^2},$$

в которой $T = k_B T_{abs}$ — температура (k_B — постоянная Больцмана), $s = |\mathbf{R}|/L$ — параметр вытяжки цепей, $R_c = b_s \sqrt{N} = \sqrt{Ll}$ — равновесный размер клубка ($b_s = \sqrt{l l_1}$ — длина статистического сегмента). В ЕС-режиме размер вытянутых цепей превышает размер клубка, $|\mathbf{R}| \gg R_c$, поэтому тензор напряжений записывается так:

$$\sigma_{ij}^p \approx \frac{c}{N} \frac{\partial F_{el}}{\partial R_i} R_j = G_m L^{-2} \kappa_{FE}(s) R_i R_j, \quad (6)$$

где

$$G_m = \frac{3cTl}{l}, \quad \kappa_{FE}(s) = \frac{\partial[s^2 \kappa_f(s)]}{\partial(s^2)} = \frac{3 - 2s^2 + s^4}{3(1 - s^2)^2} \quad (7)$$

Таким образом, для нахождения напряжений следует сформулировать динамическое уравнение для вектора расстояния между концами макромолекулы $\mathbf{R}$. При этом важно определить механизм трения между цепью и растворителем. Если не учитывать гидродинамические взаимодействия, то полная сила трения на участок цепи из ΔN звеньев пропорциональна его контурной длине, т.е. равна $\zeta \Delta N u$ (ζ — коэффициент трения одного звена, u — скорость фрагмента относительно растворителя). Данный случай соответствует модели Рауза, которая хорошо описывает полуразбавленные и концентрированные растворы полимера без зацеплений, т.е. при $c > c^*$, где c^* — концентрация перекрывания клубков [74].

Рассмотрим цилиндрическую нить полимерного раствора с радиусом $a(t)$, у которой скорость растяжения равна

$$\dot{\epsilon} = \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{2}{a} \frac{\partial a}{\partial t}. \quad (8)$$

Тогда изменение продольного размера цепи $R_z(t)$ описывается уравнением Рауза

$$\frac{dR_z}{dt} - \dot{\epsilon} R_z = -\frac{R_z}{\tau_R} \kappa_{FE}(s), \quad (9)$$

в котором время релаксации Рауза $\tau_R \approx \frac{\zeta N^2 b_s^2}{36 T}$ [71, 74]. В упруго-капиллярном режиме, соответствующем слабо растянутым цепям, $s \ll 1$ и $\kappa_{FE}(s) \approx 1$, уравнение (9) можно проинтегрировать и получить формулу

$$\frac{R_z}{R_{z0}} \frac{a^2}{a_0^2} = e^{-t/\tau_R}, \quad (10)$$

где a_0 – радиус нити при $t = 0$, а $R_{z0} \approx R_c/\sqrt{3}$ – исходный продольный размер клубка. Выражая из формулы (10) R_z и подставляя его в (6), находим разность нормальных напряжений $\sigma_p = \sigma_{zz}^p - \sigma_{rr}^p \approx \sigma_{zz}^p$ (r означает радиальное направление):

$$\sigma_p(t) = G_0 \frac{a_0^4}{a^4} e^{-t/\tau} \quad (11)$$

Здесь введен модуль упругости раствора в начальный момент времени $G_0 = cT/N$, который равен напряжению при переходе от режима ВС к режиму ЕС, и время релаксации напряжений $\tau = \tau_R/2$. Таким образом, в данном случае переход в ЕС-режим происходит из ВС-режима. Вязкость раствора в ВС-режиме оценивается по формуле $\eta \sim G_0 \tau \sim \frac{\zeta \phi l N}{d^2}$, где $\phi = \frac{\pi}{4} c l d^2$, объемная доля полимера. Заметим, что формула (11) была получена в работе [22] с использованием реологического уравнения Олдройда-В для слабо растянутых цепей.

Чтобы установить закон утонения нити необходимо найти связь между напряжением и давлением. Это можно сделать из рассмотрения динамики цепей в переходной области между нитью и каплей (рис. 1), в которой радиус нити зависит от координаты z : $a = a(z, t)$, а граничное условие (3) записывается так:

$$p = \gamma C = \frac{\gamma}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial a}{\partial z}\right)^2}} \left[\frac{1}{a} - \frac{\frac{\partial^2 a}{\partial z^2}}{1 + \left(\frac{\partial a}{\partial z}\right)^2} \right] \quad (12)$$

При записи граничного условия мы пренебрегаем вкладом напряжений, создаваемых растворителем, а также учитываем, что полимерные цепи вытянуты вдоль потока, так что их вклад в поперечное нормальное напряжение мал. Для цилиндрической нити уравнение (12) сводится к формуле $p = \gamma/a$. В переходной области движение цепи

происходит по криволинейной траектории, и уравнение для вектора $\mathbf{R}$ имеет вид

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{R} = \mathbf{R} \cdot \nabla \mathbf{v} - \frac{\mathbf{R}}{\tau_R} \kappa_{FE}(s) \quad (13)$$

Уравнение (13) можно упростить, так как длина переходной области L_t много меньше длины нити L_f (рис. 1) и составляет несколько диаметров нити: $L_f \gg L_t$ [72]. Поскольку скорость потока в переходной области порядка $\dot{\epsilon} L_f$, полимерные цепи проходят данную область за время $\tau_{tr} \sim L_t/\dot{\epsilon} L_f \ll \tau_R$ ($\dot{\epsilon} \tau_R \gtrsim 1$). В этом случае последним релаксационным членом в уравнении (13) можно пренебречь. Кроме того, $\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial t} \approx 0$. Тогда получаем

$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \mathbf{R} \cdot \nabla \mathbf{v}$. В стационарном потоке $\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}$, следовательно если $\mathbf{R}$ параллельно $\mathbf{v}$ в некотором сечении, то данное свойство будет сохраняться во всех точках ниже по течению. Учитывая, что $\mathbf{R}$ параллельно $\mathbf{v}$ в области однородной нити, и, более того, $R/v = \text{const}$ в ее сечении, мы находим, что $\mathbf{R} = B\mathbf{v}$ ($B = \text{const}$) во всей переходной области. Следовательно, там $\nabla \cdot \mathbf{R} = 0$. Далее интегрируя уравнение (2) вдоль траектории движения цепи с учетом уравнения (6) и условия $\nabla \cdot \mathbf{R} = 0$, приходим к закону сохранения [72]

$$p - \frac{1}{2} G_m s^2 (2\kappa_{FE}(s) - \kappa_f(s)) = \text{const} \quad (14)$$

Поскольку в капле $p \approx 0$ и $s \approx 0$, $\text{const} \approx 0$. Таким образом, в ЕС-режиме ($s = \frac{R_z}{L} \ll 1$) в нити выполняется условие

$$p = \frac{\gamma}{a} = \frac{G_m}{2} \frac{R_z^2}{L^2} = \frac{G_0}{2} \frac{R_z^2}{R_{z0}^2} \quad (15)$$

Уравнение (15) было получено также другими методами [47, 48, 75]. Исключая R_z из уравнения (10) с использованием (15), приходим к экспоненциальному закону утонения [22]

$$a(t) = a_0 \left(\frac{G_0 a_0}{2\gamma} \right)^{1/3} e^{-t/(3\tau)} \quad (16)$$

Закон (16) не применим на начальном этапе быстрого утонения полимерной нити и разворачивания полимерных цепей. Время этого этапа τ_I определяется инерционными эффектами, $\tau_I \sim \sqrt{\rho a^3/\gamma}$. Из уравнения (16) находим радиус нити

в начале ЕС-режима: $a_{0EC} = a_0 \left(\frac{G_0 a_0}{2\gamma} \right)^{1/3}$. Он зависит от исходного радиуса нити. Настоящий подход применим в режиме сильно растянутых це-

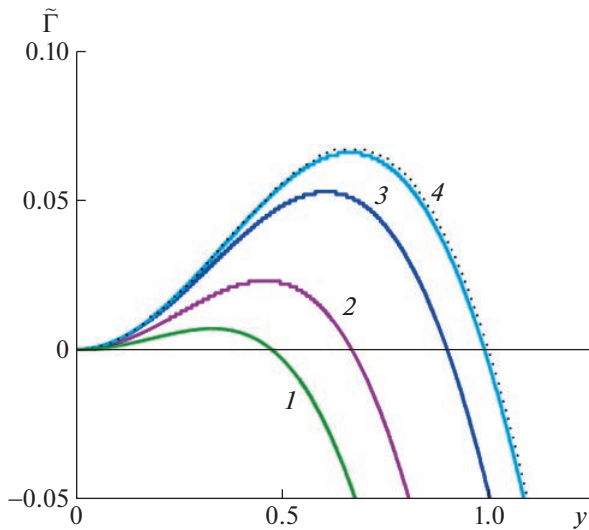


Рис. 2. График функции $\tilde{\Gamma}(y) = \frac{c_0 \zeta a_0^2}{G} \Gamma(y)$ для $\alpha = 0.2$ (1), 0.1 (2), 0.01 (3) и 10^{-4} (4). Пунктирная линия соответствует предельному случаю $\alpha \ll 1$, уравнение (59).

пей, т.е. при условии $\frac{G_0 a_0}{2\gamma} \ll a_0$. Скорость растяжения нити в ЕС-режиме определяется из формулы (8) и равна $\dot{\epsilon} = \frac{2}{3\tau}$. В конце ЕС-режима, когда параметр вытяжки $s \sim 1$, радиус струны равен $a \sim a_{st} \sim \frac{\gamma}{G_m} \sim \frac{\gamma l d^2}{\phi T}$ и не зависит от длины цепи L . Таким образом, в ЕС-режиме нить утоняется в a_{0EC}/a_{st} раз. Оценивая $a_{0EC} \sim a_0$, из условия $\left(\frac{G_0 a_0}{2\gamma}\right)^{1/3} \sim 1$ получаем $a_{0EC}/a_{st} \sim L/l$.

В наиболее интересном режиме сильно, но не полностью растянутых цепей, $R_z \gg R_{z0}$, $s \ll 1$, форма полимерного мостика и распределение скоростей и упругих напряжений в переходной области определяются уравнениями Олдройда В для несжимаемой жидкости [31]. Эти уравнения

имеют довольно сложную структуру, а главное, включают много неизвестных полей (давления, скорости и тензора напряжений) и являются нелинейными [31, 48]. Неудивительно, что решение данных уравнений требует продвинутых методов численного моделирования, специальных методов подавления мелкомасштабных неустойчивостей и серьезного компромисса между временем вычислений и точностью [48]. Указанных сложностей удалось избежать [72], используя закон сохранения (14), (15) в условиях, рассмотренных выше (в частности, при $a \ll L_f$). На основе урав-

нения $p = G_m s^2/2$ было показано, что поток (поле скоростей) является не только несжимаемым, но и безвихревым, а потому поле скоростей потенциально, $v = \nabla \phi$, причем потенциал ϕ удовлетворяет уравнению Лапласа. Таким образом, множество нелинейных уравнений свелось к одному линейному. Нелинейность осталась в граничном условии на свободной поверхности, которое, однако, приобрело простой вид $C = \text{const} v^2$ (см. уравнение (12)). Результаты (форма мостика и линии тока) показаны на рис. 3 из работы [72]. Их получение занимает незначительное время вычислений на лэптопе.

В терминальном режиме TVC поведение раствора является квазиньютоновским, и его вязкость определяется как $\eta_{st} \sim G_m \tau \sim \frac{\zeta \phi l_1 N^2}{d^2}$; при этом нить утоняется по стандартному закону $a(t) \sim \frac{\gamma}{2\eta_{st}}(t_b - t)$ [2].

В разбавленных полимерных растворах, когда клубки не перекрываются, $c < c^*$, важную роль играют гидродинамические взаимодействия. Их учет приводит к зависимости коэффициента продольного трения цепи от ее продольного размера R . Коэффициент трения на единицу длины такой цепи равен $\zeta_{||} = \frac{2\pi\eta_s}{k_H}$, где η_s — вязкость растворителя, а k_H — гидродинамический фактор, $k_H \approx 0.5 \ln\left(\frac{1}{\phi}\right)$ [71].

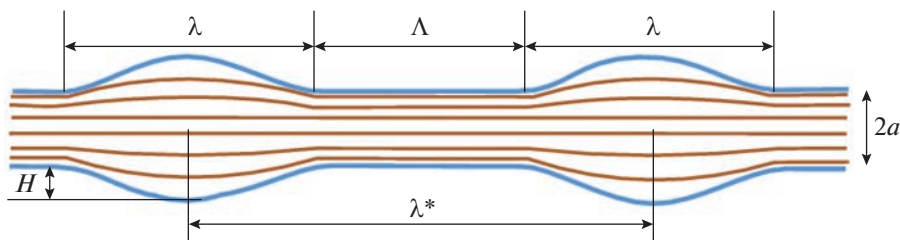


Рис. 3. Иллюстрация двух соседних кольцевых капель растворителя высоты H , соединенных струной длины Λ .

Динамика растяжения цепи в цилиндрической нити описывается уравнением [71]

$$\frac{dR_z}{dt} - \dot{\epsilon} R_z = -\frac{L}{\tau_{RH}} \kappa_{FE}(s), \quad (17)$$

где $\tau_{RH} = \frac{\zeta_{||} l_1 N^2 b_s^2}{36 T} = \frac{\pi \eta_s l L^2}{18 k_H T}$ – время релаксации.

В равновесии параметр вытяжки цепей равен $s_0 = \frac{R_{z0}}{L} \approx \frac{R_c}{L} = \sqrt{l/L} \ll 1$. Из уравнения (17) следует, что клубки начинают разворачиваться, если выполняется условие $\dot{\epsilon} \tau_Z \gtrsim 1$ ($\tau_Z = \tau_{RH} s_0 \sim \frac{\pi \eta_s}{18 T} R_c^3$ – время релаксации Зимма). В переходной области между нитью и каплей уравнение динамики цепи записывается в общем виде

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \mathbf{R} \cdot \nabla \mathbf{v} - \frac{\mathbf{R}}{\tau_{RH} R} \kappa_{FE}(s). \quad (18)$$

Для нахождения связи между капиллярным давлением и продольным нормальным напряжением можно использовать те же аргументы, что и в описанном выше случае. Таким образом, мы опять приходим к уравнению (14).

В разбавленных растворах роль растворителя становится более существенной, поскольку вязкость раствора порядка вязкости растворителя, $\eta \sim \eta_s$. Рассмотрим случай, который часто встречается в экспериментах и соответствует малому

числу Онезорге, $Oh \ll 1$ или $a \gg a^* = \frac{\eta_s^2}{\rho \gamma}$. В данном случае мостик сначала утоняется в режиме ИС. Динамика утонения шейки мостика (в инерционном режиме длина шейки L_z порядка радиуса мостика, $L_z \sim a$) определяется уравнением

$$a = a(t) \sim (\gamma/\rho)^{1/3} (t_b - t)^{2/3} \quad (19)$$

Скорость растяжения потока в области шейки находится из уравнения (8) и равна $\dot{\epsilon} = \frac{4}{3} \frac{1}{\Delta t}$, где $\Delta t = t_b - t$ – время до разрыва, т.е. она растет по мере утонения. При $\Delta t \sim \tau_Z \sim \frac{\pi \eta_s}{18 T} R_c^3$ выполняется условие $\dot{\epsilon} \tau_Z \sim 1$, и полимерные клубки начинают разворачиваться вдоль потока. Критический радиус нити a_{cs} , при котором происходит переход клубок–вытянутый клубок, равен

$$a_{cs} \sim (a^*/l_{\gamma T}^4)^{1/3} R_c^2 \quad (20)$$

Здесь $l_{\gamma T} \equiv \sqrt{T/\gamma}$ (заметим, что для воды $l_{\gamma T} \sim 0.2$ нм и $a^* \sim 10$ нм). Очевидно, что $a_{cs} \gg a^*$, если $R_c \gg (a^* l_{\gamma T}^2)^{1/3}$. Это означает, что цепи должны быть длинными, $N \gg 1$.

Последующее растяжение клубков при $a < a_{cs}$ определяется в основном потоком, $\frac{dR_z}{dt} \approx \dot{\epsilon} R_z$, а

значит, $R_z(t) \approx R_{z0} (a_{cs}/a)^2$ ($a(t)$ находится из формулы (19) для ИС-режима). Инерционный режим заканчивается, когда разность нормальных полимерных напряжений $\sigma_p \sim G_0 \frac{R_z^2}{R_c^2}$ становится срав-

нимой с капиллярным давлением $\frac{\gamma}{a}$ (формула (15)). Это происходит при $a \sim a_v$, где

$$a_v \sim \left(\frac{c}{c^*}\right)^{1/3} R_c^{5/3} a^{*4/9} l_{\gamma T}^{-10/9} \quad (21)$$

Дальнейшее утонение при $a < a_v$ происходит в ЕС-режиме, и динамика нити связана с конкуренцией вязкоупругих и капиллярных сил, $\sigma_p \sim \frac{2\gamma}{a}$, см. уравнение (15). Из уравнений (8), (15) и (17) получаем

$$R_z \sim \frac{L}{3} \frac{t}{\tau_{RH}}, \quad a \sim a_{c0} \left(\frac{\tau_{RH}}{t}\right)^2, \quad \dot{\epsilon} \approx \frac{4}{t}, \quad (22)$$

здесь $t \leq \tau_{RH}$ и радиус

$$a_{c0} \sim a_{st} \sim \frac{\gamma l d^2}{\phi T}. \quad (23)$$

Таким образом, утонение нити происходит по степенному закону $a = \omega t^{-2}$, где фактор ω обратно пропорционален концентрации полимера, зависит от параметров полимерной цепи и не зависит от начального радиуса нити. Следовательно, как только мостик входит в вязкоупругий режим, он должен стать почти однородным вдоль оси растяжения, что согласуется с экспериментальными данными [12, 35, 38]. Кроме того, полученные зависимости (22) согласуются с результатами работы [76].

При временах $t > \tau_{RH}$ полимерные цепи почти полностью вытягиваются, и мостик утоняется по закону $a(t) \sim \frac{\gamma}{2\eta_{st}} (t_b - t)$ с перенормированной вязкостью $\eta_{st} \sim \eta_s \phi N^2$ [55].

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ НИТИ

Перейдем к изучению устойчивости цилиндрической нити относительно аксиально симметричных возмущений ее поверхности с учетом деформации полимерных цепей в объеме. Предполагается, что утонение нити происходит в упруго-капиллярном режиме, когда полимерные клубки разворачиваются вдоль потока. Далее будем использовать цилиндрические координаты (r, z, ϕ) ,

где $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2}$. В результате деформации происходит перераспределение полимера в растворе, что приводит к изменению упругой энергии цепей и энергии взаимодействий. Свободная энергия взаимодействий ориентированных макромолекул в однородном растворе с концентрацией в расчете на единицу объема равна [77]

$$f_{\text{int}} = \frac{T}{2} \nu c^2 \left(I(s) \cdot \frac{|\ln(1-\phi)|}{\phi} - \frac{\Theta}{T} \right), \quad (24)$$

где $\nu = \frac{\pi}{2} l_1^2 d$ — исключенный объем, а Θ — температура раствора в равновесии. Первый член в скобках в уравнении (24) связан со стерическим отталкиванием, а второй член отвечает за притяжение. Множитель $I(s)$ характеризует зависимость стерических взаимодействий от ориентации цепей. Он убывает с ростом параметра вытяжки цепей s и изменяется в пределах $1 \geq I(s) \geq 0$ [71]. Заметим, что параметр s также равен среднему значению косинуса угла θ между сегментом цепи и осью z : $s = \langle \cos\theta \rangle = R/L$. В дальнейшем энергию взаимодействия запишем в виде разложения $f_{\text{int}} \approx \frac{T}{2} \nu (k + I(s)\phi/2) c^2$, справедливого для $\phi \ll 1$. Здесь $k = I(s) - \frac{\Theta}{T}$, причем $k \ll 1$. Качественно это означает, что растворитель является маргинальным.

Осмотическое давление в растворе есть сумма идеально газового члена и члена Π_{int} , связанного со взаимодействиями, $\Pi = Tc/N + \Pi_{\text{int}}$, где

$$\Pi_{\text{int}} = c \frac{\partial f_{\text{int}}}{\partial c} - f_{\text{int}} \approx \frac{T}{2} \nu c^2 (k + \phi I(s)) \quad (25)$$

Устойчивость раствора по отношению к фазовому распаду зависит от знака осмотического модуля $K_{\Pi} = c \frac{\partial \Pi}{\partial c}$:

$$K_{\Pi} = \frac{Tc}{N} + T\nu^* c^2, \quad \nu^* = \nu (k + 1.5\phi I(s)), \quad (26)$$

где эффективный вириальный параметр ν^* зависит как от концентрации c , так и от параметра вытяжки цепей s , $c\nu^* \ll 1$. Далее предполагается выполнение двух условий: $K_{\Pi} > 0$, что означает устойчивость однородного раствора относительно фазового распада, и осмотическое давление меньше капиллярного, $\Pi \ll \gamma/a$.

Предположим, что цилиндрическая нить подверглась деформации $\mathbf{x} \rightarrow \tilde{\mathbf{x}}$,

$$\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{x} + \mathbf{u}(\mathbf{x}) \quad (27)$$

($|d\mathbf{u}/d\mathbf{x}| \ll 1$). Начальный радиус нити равен $a = a_0$ и начальная концентрация $c = c_0$. В результате деформации происходит перераспределение

полимера и раствор становится неоднородным: при этом общая длина $\mathcal{L}$ и объем V нити не изменяются. Если первоначально все цепи были вытянуты вдоль оси z и вектор расстояния между концами цепи был равен $R_i = R_0 \delta_{iz}$, то после деформации координаты вектора расстояния равны

$$\tilde{R}_i = R_0 \delta_{iz} + R_0 \frac{\partial u_i}{\partial z}. \quad (28)$$

Изменение концентрации мономеров определяется выражением

$$\Delta c(\mathbf{x}) = c(\mathbf{x}) - c_0 \approx -c_0 \text{div} \mathbf{u}, \quad (29)$$

где $\Delta c \ll c_0$. Радиус поверхности нити после деформации равен

$$a(z) = a_0 + u_r(a_0, z). \quad (30)$$

Далее будет происходить либо релаксация деформированной нити к исходному состоянию, либо рост возмущения. Чтобы исследовать вопрос устойчивости, сформулируем уравнения динамики деформированного состояния. Скорость полимера определим через производную вектора деформации $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ по времени, $\dot{\mathbf{u}} = \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$, а скорость растворителя обозначим через $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$. Средняя скорость раствора равна $\mathbf{v} = \phi \dot{\mathbf{u}} + \phi_s \mathbf{v}$. Она удовлетворяет условию несжимаемости

$$\text{div}(\phi \dot{\mathbf{u}} + \phi_s \mathbf{v}) = 0, \quad (31)$$

в котором $\phi_s = 1 - \phi$ — объемная доля растворителя ($\phi_s = c_s \nu_s$, где c_s — концентрация молекул растворителя, ν_s — молекулярный объем). Радиус нити задается уравнением $a(z, t) = a_0 + u_r(a_0, z, t)$, а скорость его изменения в линейном приближении составляет

$$\dot{a} = \dot{u}_r(a_0, z, t) \quad (32)$$

Ясно, что радиальные составляющие скоростей полимера и растворителя на поверхности должны быть равны,

$$\dot{u}_r(a_0, z, t) = v_r(a_0, z, t) \quad (33)$$

На поверхности нити существует баланс между внешним давлением, представляющим собой сумму атмосферного давления и капиллярного давления, $P_{\text{out}} = P_{\text{atm}} + \gamma C$, и давлением внутри жидкости $P_{\text{in}} = P + \Pi$, которое включает давление растворителя P и осмотическое давление полимера Π : $P_{\text{out}} = P_{\text{in}}$. (Здесь мы, как и раньше, пренебрегаем нормальной составляющей тензора σ_p (уравнение (4)), так как цепи около поверхности вытянуты параллельно ей.) Давление P можно представить как сумму невозмущенного постоянного члена P_0 и дополнительного давления ΔP , связанного с деформацией, $P = P_0 + \Delta P$. Осмотиче-

ское давление также является суммой невозмущенной части и дополнительного члена, обусловленного изменением концентрации, $\Pi = \Pi_0 + K_{\Pi} \Delta c / c_0$. Полная кривизна поверхности деформированной нити равна $C = \frac{1}{a_0} + \Delta C$, где

$\Delta C = -\frac{u_r}{a_0^2} - \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2}$. Баланс сил в исходной нити и после возмущения записывается так

$$P_{\text{atm}} + \frac{\gamma}{a_0} = P_0 + \Pi_0 \quad (34)$$

$$\Delta P + K_{\Pi} \Delta c / c_0 = \gamma \Delta C \quad (35)$$

Поскольку $\frac{\gamma}{a_0} \gg \Pi_0$, уравнение (34) можно переписать как $P_0 - P_{\text{atm}} \approx \frac{\gamma}{a_0}$.

Для формулировки уравнений баланса сил в объеме нити введем химический потенциал молекул растворителя $\mu = \mu(P, T)$ и энергию сольватации $\psi = \psi(P, T)$. Обе эти величины зависят от локальных значений давления $P = P(\mathbf{x}, t)$ и температуры T . Силы, действующие на растворитель и полимер, записываются как $-c_s \nabla(\mu) = -\phi_s \nabla P$ и $-c \nabla(\psi) = -\phi \nabla P$ соответственно. Здесь мы используем выражения для молекулярных объемов $v_s = \frac{\partial \mu}{\partial P}$ и $v_1 = \frac{\partial \psi}{\partial P}$, причем $\phi_s = c_s v_s$, $\phi = c v_1$, $\phi_s + \phi = 1$ [70, 78]. При течении возникает сила трения между растворителем и полимером, равная $c_0 \zeta (\mathbf{v} - \dot{\mathbf{u}})$, где ζ — коэффициент трения для мономера. В дальнейшем мы будем пренебрегать вязким членом $\eta_s \nabla^2 \mathbf{v}$, который относительно мал. Таким образом, уравнение баланса сил для растворителя имеет вид

$$c_0 \zeta (\mathbf{v} - \dot{\mathbf{u}}) + (1 - \phi) \nabla P = 0 \quad (36)$$

Динамика полимера определяется действием градиента давления $-\phi \nabla P$, градиента осмотического давления $-\nabla \Pi$ и силы упругости $\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_p$. Локальный баланс сил, действующих на полимер, записывается как

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_p - c_0 \zeta (\dot{\mathbf{u}} - \mathbf{v}) - \phi \nabla P - \nabla \Pi = 0 \quad (37)$$

В случае слабо растянутых цепей, $s \ll 1$, имеем

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_p = G \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial z^2}, \quad G = G_m s^2 \quad (38)$$

Для анализа устойчивости предположим, что возмущения в направлении z являются гармоническими с волновым вектором q :

$$\mathbf{u}(r, z, t) = \tilde{\mathbf{u}}(r) e^{iqz + \Gamma t}, \quad \mathbf{v}(r, z, t) = \tilde{\mathbf{v}}(r) e^{iqz + \Gamma t}, \quad (39)$$

$$\Delta P(r, z, t) = \tilde{P}(r) e^{iqz + \Gamma t},$$

(Γ — скорость роста). Подставив эти выражения в уравнения (31), (36), (37) и введя параметр $\alpha = K_{\Pi} / G$, при малой концентрации полимера, $\phi \ll 1$, получаем

$$\tilde{P}(r) = \frac{ic_0 \zeta}{q} (\tilde{v}_z - \Gamma \tilde{u}_z) \quad (40)$$

$$\frac{d\tilde{P}}{dr} = c_0 \zeta (\Gamma \tilde{u}_r - \tilde{v}_r) \quad (41)$$

$$c_0 \zeta (\Gamma \tilde{u}_z - \tilde{v}_z) = G \left[-q^2 \tilde{u}_z + iq\alpha \left(\frac{d\tilde{u}_r}{dr} + \frac{\tilde{u}_r}{r} + iq\tilde{u}_z \right) \right] \quad (42)$$

$$c_0 \zeta (\Gamma \tilde{u}_r - \tilde{v}_r) = G \left[-q^2 \tilde{u}_r + \alpha \frac{d}{dr} \left(\frac{d\tilde{u}_r}{dr} + \frac{\tilde{u}_r}{r} + iq\tilde{u}_z \right) \right] \quad (43)$$

$$\frac{d\tilde{v}_r}{dr} + \frac{\tilde{v}_r}{r} + iq\tilde{v}_z = 0 \quad (44)$$

Граничные условия при $r = a_0$ следуют из уравнений (33), (35), они имеют вид

$$\Gamma \tilde{u}_r(a_0) = \tilde{v}_r(a_0) \quad (45)$$

$$-\tilde{P}(a_0) + G\alpha \left(\frac{d\tilde{u}_r}{dr} + \frac{\tilde{u}_r}{r} + iq\tilde{u}_z \right) - \frac{\gamma}{a_0^2} \tilde{u}_r(a_0) (1 - q^2 a_0^2) = 0. \quad (46)$$

Исключая $\tilde{P}$, $\tilde{v}_r$, $\tilde{v}_z$ из уравнений (42)–(46), находим

$$\frac{d\tilde{u}_z}{dr} = iq\tilde{u}_r \quad (47)$$

$$\left(\frac{c_0 \zeta}{G} \Gamma + (\alpha + 1) q^2 \right) (\hat{L} \tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) - \alpha \hat{L} \partial_r (\hat{L} \tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) = 0 \quad (48)$$

Здесь введены обозначения $\hat{L} = \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} \partial_r = \frac{d}{dr}$. Для решения полученных линейных однородных дифференциальных уравнений (47), (48) используем подстановку $\tilde{u}_z(r) = U_z I_0(\Lambda r)$, $\tilde{u}_r(r) = U_r I_1(\Lambda r)$. Это приводит к уравнению на собственные значения

$$(\Lambda^2 - q^2) \left(\frac{c_0 \zeta}{G} \Gamma - \alpha \Lambda^2 + (\alpha + 1) q^2 \right) = 0, \quad (49)$$

у которого есть два положительных корня:

$$\Lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\frac{c_0 \zeta}{G} \Gamma + (\alpha + 1) q^2}, \quad \Lambda_2 = q \quad (50)$$

Общее решение уравнений (47), (48) записывается так:

$$\begin{aligned}\tilde{u}_r(r) &= U(I_1(\Lambda_1 r) + BI_1(\Lambda_2 r)), \\ \tilde{u}_z(r) &= iqU\left(\frac{1}{\Lambda_1}I_1(\Lambda_1 r) + \frac{B}{\Lambda_2}I_1(\Lambda_2 r)\right)\end{aligned}\quad (51)$$

(U и B – константы). Заметим, что U – масштабный фактор, а константы B и Λ_1 определяются из граничных условий (45), (46) после исключения $\tilde{P}$ с помощью уравнений (40), (41):

$$B = \frac{I_1(x)}{I_1(y)}\left(\frac{x^2}{y^2}\alpha - 1 - \alpha\right) \quad (52)$$

$$\begin{aligned}\frac{y^2}{x}\frac{I_0(x)}{I_1(x)} + y\left(\frac{x^2}{y^2}\alpha - 1 - \alpha\right)\frac{I_0(y)}{I_1(y)} &= \\ &= \frac{1-y^2}{2}\alpha\left(\frac{x^2}{y^2} - 1\right),\end{aligned}\quad (53)$$

где $x = \Lambda_1 a_0$ и $y = qa_0$. Из уравнения (52) находим скорость роста

$$\Gamma = \frac{G}{c_0 \zeta a_0^2}(\alpha x^2 - (\alpha + 1)y^2) \quad (54)$$

Граница устойчивости следует из условия $\Gamma = 0$. Далее используя уравнения (52)–(54), получаем

$$1 - y^2 = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \frac{x I_0(x)}{I_1(x)}, \quad x = y\sqrt{1 + \frac{1}{\alpha}} \quad (55)$$

Так мы приходим к критическому значению $\alpha = \frac{1}{3}$ при $y = 0$, т.е. неустойчивость возникает на нулевом волновом векторе, который соответствует длине волны $\lambda = 2\pi/q \rightarrow \infty$. В режиме $\alpha < \frac{1}{3}$ неустойчивость возникает при конечных q .

Для длинных волн, $y \ll 1$, уравнения (53), (54) дают

$$x^2 \approx \frac{4}{3\alpha} y^2 \left(1 - \frac{y^2}{2}\right) \quad (56)$$

и

$$\Gamma \approx \frac{G}{c_0 \zeta a_0^2} \left(\frac{1}{3} - \alpha - \frac{2}{3}y^2\right) y^2, \quad (57)$$

т.е. при $0 < \frac{1}{3} - \alpha \ll 1$ максимальная скорость роста достигается, когда $y^* \approx 0.5\sqrt{1 - 3\alpha}$, и равна $\Gamma^* \approx \frac{G}{24c_0 \zeta a_0^2} (1 - 3\alpha)^2$. В другом предельном случае $\alpha \ll 1$ уравнения (53), (54) приводят с следующим результатом

$$x^2 \approx \frac{2y^3}{\alpha} \frac{I_0(y)}{2yI_0(y) - (1 - y^2)I_1(y)} \quad (58)$$

и

$$\Gamma \approx \frac{G}{c_0 \zeta a_0^2} \frac{(1 - y^2)y^2 I_1(y)}{2yI_0(y) - (1 - y^2)I_1(y)}. \quad (59)$$

Максимально растущая мода возмущения соответствует

$$y^* \approx 0.67, \quad \Gamma^* \approx 0.067 \frac{G}{c_0 \zeta a_0^2} = 0.134 \frac{\gamma}{c_0 \zeta a_0^3} \quad (60)$$

Следовательно, критическая длина волны равна

$$\lambda^* = 2\pi a_0 / y^* \approx 9.38 a_0. \text{ Графики } \tilde{\Gamma}(y) = \frac{c_0 \zeta a_0^2}{G} \Gamma(y) =$$

$= \frac{c_0 \zeta a_0^3}{2\gamma} \Gamma(y)$ для различных значений α показаны на рис. 2. Отметим, что уменьшение α может быть связано как с ухудшением качества растворителя, так и с увеличением удлинения цепи, $\alpha = c \frac{\partial \Pi}{\partial c} / (G_m s^2)$.

В случае незначительного осмотического давления $\Pi \ll G \sim \gamma/a$, что соответствует $\alpha \ll 1$ (т.е. $s^2 \gg \frac{cv^* l}{l_1}$), получаем

$$y^* \sim 1/a, \quad \Gamma^* \sim \frac{T l_1 s^2}{\zeta l a^2}, \quad (61)$$

т.е. основная (наиболее быстрорастущая) мода неустойчивости соответствует малой длине волны (близкой к минимальной длине $2\pi a$ по критерию Плато), а скорость ее роста увеличивается с утонением нити ($\Gamma^* \propto a^{-2}$) и по мере растяжения полимерных цепей ($\Gamma^* \propto s^2$).

Сравним Γ^* с характерным временем утонения τ , которое порядка времени релаксации цепи (Пауза) $\tau_R \sim \zeta b_s^2 N^2 / T$ [74]. Используя уравнение (61), получаем

$$\Gamma^* \tau_R \sim R_z^2 / a^2. \quad (62)$$

Рост неустойчивости происходит быстрее, чем утоняется нить, когда длина растянутой цепи превышает толщину нити, $R_z \gtrsim a$. Мы предполагаем, что это условие определяет начало неустойчивости, сопровождающейся образованием капелек растворителя (связанным с его перемещением к поверхности струны, т.е. с капиллярно-обусловленным расслоением между полимером и растворителем), что наблюдается в многочисленных экспериментах [49–58].

Рассмотрим случай сильно вытянутых цепей, когда $R_z \sim L \gg a$ ($s \sim 1$). Будем полагать, что длина волны возмущений удовлетворяет условию $qL \gg 1$ и $\alpha \ll 1$. В этом случае цепи не перемещаются вдоль оси z и слабо деформируются в поперечном направлении [73]. Применяя приближе-

ние тонкого тела, уравнение сохранения объема и уравнение баланса сил в случае малой концентрации, $\phi \ll 1$, запишем в виде

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(a^2 v) = 0, \quad (63)$$

$$\zeta_{\parallel} m_0 v = -\pi a^2 \gamma \frac{\partial}{\partial z} C \quad (64)$$

Здесь $\zeta_{\parallel}$ – коэффициент трения на единицу длины развернутой цепи (для модели Рауза при $s \sim 1$ $\zeta_{\parallel} \approx \zeta/l_1$) и $m_0 \approx \pi a^2 c l_1$ – число цепей, проходящих через поперечное сечение нити. Далее используем приближенную формулу для кривизны $C = \frac{1}{a} - \frac{\partial^2 a}{\partial z^2}$ и проведем стандартный линейный анализ стабильности, положив $a - a_0 = \epsilon_1 e^{iqz + \Gamma t}$, $v = \epsilon_2 e^{iqz + \Gamma t}$, где ϵ_1, ϵ_2 – малые амплитуды возмущения, а начальный радиус $a_0 \sim a_{st} \sim \frac{\gamma l d^2}{\phi T}$ соответствует началу TVC-режима. Подстановка этих формул в уравнения (63), (64) приводит к дисперсионному уравнению

$$\Gamma = \frac{\pi \gamma}{\zeta_{\parallel} m_0 a_0} (q a_0)^2 (1 - (q a_0)^2). \quad (65)$$

Отсюда получаем характеристики основной моды

$$q^* = \frac{1}{a_0 \sqrt{2}}, \quad \Gamma^* = \frac{\pi \gamma}{4 \zeta_{\parallel} m_0 a_0}. \quad (66)$$

Период структуры равен $\lambda^* = 2\pi\sqrt{2}a_0$, а характерное время роста $\tau^* = 1/\Gamma^*$. Заметим, что время τ^* много меньше, чем время утонения нити $\tau_{PR} \sim 6a_0\eta_{st}/\gamma$, которое порядка времени Рауза τ_R при $a_0 \sim \frac{\gamma l d^2}{\phi T} \ll L$: $\tau_{PR} \sim \tau_R \sim \tau^*(L/a_0)^2$. Интересно отметить, что формула (66), справедливая для $s \sim 1$, и формула (60), полученная для режима $s \ll 1$, дают очень близкие результаты для λ^* , в то время как Γ^* для $s \sim 1$ менее чем в 2 раза превышает критическую скорость роста по формуле (60).

Таким образом, капиллярная неустойчивость, сопровождающаяся выходом растворителя на поверхность полимерной нити, в данном режиме развивается очень быстро, так что классическое капиллярное утонение нити не влияет на этот процесс.

ФОРМИРОВАНИЕ КАПЕЛЬ

Выше было показано, что при доминировании упругого модуля раствора растянутых цепей над осмотическим модулем ($\alpha \ll 1$), а также при превышении продольного размера вытянутой цепи

над радиусом нити ($R_z \sim L \gg a$) цилиндрическая нить теряет устойчивость и на ее поверхности возникают варикозные расширения с периодом $\lambda^* \approx 2\pi\sqrt{2}a_0$, $a_0 \ll L$, скорость роста которых превышает скорость утонения нити, т.е. выполняется условие $\Gamma^* \tau_{PR} \gg 1$. Растянутые полимерные цепи слабо проникают в образующиеся расширения, и они в основном заполняются растворителем, формируя кольцевые капли [73]. Для исследования динамики кольцевых капель аппроксимируем их форму поверхностью постоянной кривизны, что обеспечивает минимальное значение поверхностной энергии капли.

Предположим, что капли имеют одинаковую высоту H ($H \ll a_0$). Расстояние между центрами соседних капель равно $\lambda^* \approx 2\pi\sqrt{2}a_0$, а радиус полимерной нити a немного меньше начального радиуса a_0 , так как часть растворителя уходит внутрь капель (рис. 3). Форма капли приближенно определяется уравнением $a(z) = a + H \cos^2\left(\frac{z}{2a}\right)$, где $|z| \leq \pi a$, вытекающим из условия постоянной полной кривизны. Объем кольцевой капли равен $V = 2\pi^2 a^2 H$, а ее длина $\lambda = 2\pi a$ [70, 71]. Длина участка нити (струны), соединяющей соседние капли, $\Lambda = \lambda^* - \lambda = 2.6a$ (рис. 3).

Капиллярные силы создают поток растворителя из струны в капли, что приводит к утонению струны. Скорость растворителя вдоль струны составляет $v(z, t) = \dot{\epsilon} z$, где $\dot{\epsilon} = -\frac{2}{a} \frac{da}{dt}$ – скорость растяжения потока в струне (здесь $-\frac{\Lambda}{2} < z < \frac{\Lambda}{2}$, а объемная доля полимера полагается малой, $\phi \ll 1$), поэтому скорость на концах струны равна $v_e = v(\Lambda/2) = \dot{\epsilon} \Lambda/2$. Скорость растяжения найдем из уравнения баланса энергии

$$\frac{d\mathcal{F}_A}{dt} = -\dot{\mathcal{D}}_s, \quad (67)$$

в котором $\mathcal{F}_A \approx 2\pi a_0 \lambda^* \gamma - \pi^2 H^2 \gamma/2$ – свободная энергия нити в расчете на период, которая в основном определяется поверхностной энергией, $\dot{\mathcal{D}}_s$ – скорость диссипации энергии. Поскольку скорость диссипации энергии на единицу длины в струне равна $\zeta_{\parallel} m_0 v^2$, а диссипация в каплях сосредоточена на участке эффективной длины $l_d \sim a$ вблизи границы перехода струны в каплю, скорость диссипации представляется в виде

$$\dot{\mathcal{D}}_s = \zeta_{\parallel} m_0 \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} v^2 dz + 2v_e^2 l_d \approx \frac{1}{12} \zeta_{\parallel} m_0 \Lambda^2 (\Lambda + \kappa a) \dot{\epsilon}^2, \quad (68)$$

где использовано обозначение $l_d = \kappa a/6$, а κ – численный множитель. С учетом формулы (67) уравнение баланса энергии запишется как

$$\pi^2 \gamma H \frac{dH}{dt} = \frac{1}{12} \zeta_{\parallel} m_0 \Lambda^2 (\Lambda + \kappa a) \dot{\epsilon}^2 \quad (69)$$

Соотношение между скоростью растяжения $\dot{\epsilon}$ и скоростью роста капли $\frac{dH}{dt}$ находится из условия изменения объема капли (вытекающего из условия сохранения полного объема) $\frac{dV}{dt} = 2\pi a^2 \cdot \dot{\epsilon} \Lambda/2$ и определяется выражением

$$\dot{\epsilon} = -\frac{2}{a} \frac{da}{dt} = \frac{2\pi}{\Lambda} \frac{dH}{dt} \quad (70)$$

Исключая $\dot{\epsilon}$ из уравнения (69), получаем

$$\frac{dH}{dt} = \frac{H}{\tau_{\Lambda}}, \quad \tau_{\Lambda} = \frac{\zeta_{\parallel} m_0 (\Lambda + \kappa a)}{3\gamma}. \quad (71)$$

Таким образом, мы приходим к экспоненциальному росту высоты каплей с характерным временем $\tau_{\Lambda} \sim \tau^*$.

Давление растворителя внутри струны $P(z, t)$ можно найти из уравнения непрерывности

$$\frac{\partial}{\partial t} (\pi a^2) + \frac{\partial}{\partial z} (\pi a^2 v) = 0, \quad (72)$$

поскольку скорость растворителя определяется градиентом давления:

$$v = -\frac{1}{\zeta_{\parallel} c l_1} \frac{\partial P}{\partial z}. \quad (73)$$

Подстановка выражения (73) в уравнение (72) дает

$$\frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \frac{2\zeta_{\parallel} c l_1}{a} \frac{da}{dt}. \quad (74)$$

Граничными условиями для этого уравнения являются равенства давления на концах струны давлению внутри капли

$$P(\pm \Lambda/2) = \gamma \left(\frac{1}{a} - \frac{H}{2a^2} \right) \quad (75)$$

Здесь мы рассматриваем атмосферное давление как точку отсчета. Далее используя уравнения (71), (74), (75) и учитывая, что $m_0 = \pi a^2 c l_1$, находим распределение давления внутри струны

$$P(z) = \gamma \left(\frac{1}{a} - \frac{H}{2a^2} \right) + \frac{3\gamma H}{\Lambda (\Lambda + \kappa a) a^2} \left(\frac{\Lambda^2}{4} - z^2 \right) \quad (76)$$

Давление в центре струны равно

$$P(0) = \frac{\gamma}{a} \left(1 + \frac{H}{2a} \left(\frac{3\Lambda}{2(\Lambda + \kappa a)} - 1 \right) \right) \quad (77)$$

Оно превосходит капиллярное давление $\frac{\gamma}{a}$, когда

$\frac{\kappa a}{\Lambda} < \frac{1}{2}$. В этом случае растворитель будет вытекать из струны вблизи ее середины, так что там должна формироваться новая кольцевая капля растворителя. Изначально $\Lambda \approx 2.6a$. Процесс формирования вторичной капли начнется одновременно с началом роста первичных капель (при $a \approx a_0$), если $\kappa < \kappa_c \approx 1.3$. В противоположном случае ($\kappa > \kappa_c$) требуется утонение струны от первоначального значения a_0 до значения $(\kappa_c/\kappa)a_0$ для начала образования дочерней капли. Время роста последней до достижения размера $H \sim a \sim a_0/2$ определяется двумя факторами: временем τ_1 , необходимым для выдавливания в каплю растворителя объемом $\sim a^3$, и временем релаксации формы капли $\tau_2 \sim \frac{\eta_s a}{\gamma}$. Время высвобождения рас-

творителя равно $\tau_1 \sim \tau_{\Lambda} \ln(H/H_i)$, где $\tau_{\Lambda} \sim \frac{\Lambda_{\parallel} m_0 a}{\gamma}$,

$H \sim a$, а $H_i \sim l_{iT}$ представляет собой типичную тепловую флуктуацию высоты H . Так как $m_0 \gg 1$, выполняется неравенство $\tau_2 \ll \tau_1$. Следовательно, время образования капли равно τ_1 . Таким образом, за время τ_1 возникает структура с двумя типами капель размером $H \sim a_0$ и $H \sim a_0/2$. Опуская в формуле для τ_1 логарифмический фактор, получаем оценку $\tau_1 \sim \tau^*$.

Для дальнейшего изучения динамики капель будем считать, что первичные капли принимают форму, близкую к сферической, с радиусом $R_0 \sim a_0$, а вытекший растворитель образует дочерние капли, также сферические, с радиусом R_1 порядка радиуса струны a , где $R_1 > a$ и $a \ll a_0$. Доминирующий вклад в свободную энергию нити дает поверхностная энергия, которая в расчете на период возникающей структуры типа “бусины на струне” равна $\mathcal{F}_A \approx 2\pi a \gamma (\lambda^* - 2R_0 - 2R_1) + 4\pi \gamma (R_0^2 + R_1^2)$. Скорость диссипации энергии и скорость растворителя определяются уравнениями (68) и (73) соответственно. Расстояние между большой и малой каплями составляет $\Lambda \approx 0.5(\lambda^* - 2R_0 - 2R_1)$. Уравнение баланса энергии (67) теперь записывается так:

$$4\pi \gamma \Lambda \frac{da}{dt} + 8\pi \gamma \left(R_0 \frac{dR_0}{dt} + R_1 \frac{dR_1}{dt} \right) = -2\zeta_{\parallel} m_0 \int_0^{\Lambda} v^2 dz \quad (78)$$

Давление внутри струны, соединяющей большую и маленькую каплю, находится из уравнения (74) с граничными условиями

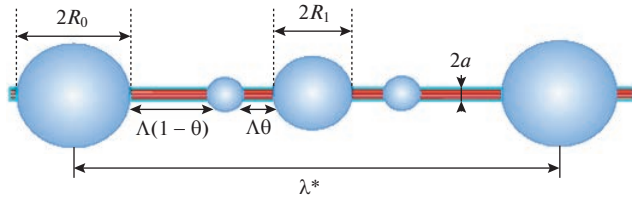


Рис. 4. Иллюстрация формирования новой капли между каплями радиуса R_0 и каплей меньшего радиуса R_1 .

$$P(0) \approx \frac{2\gamma}{R_1}, \quad P(\Lambda) \approx \frac{2\gamma}{R_0} \quad (79)$$

и равно

$$P(z) \approx \frac{\zeta_{||} m_0}{\pi a^3} \frac{da}{dt} z(z - \Lambda) + \frac{2\gamma}{\Lambda} \left(\frac{\Lambda - z}{R_1} + \frac{z}{R_0} \right) \quad (80)$$

После подстановки этой формулы в уравнение (73) находим скорость растворителя внутри струны

$$v(z) \approx -\frac{2da}{a dt} \left(z - \frac{\Lambda}{2} \right) - \frac{2\pi a^2}{\tau_\Lambda} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (81)$$

где $\tau_\Lambda = \frac{\zeta_{||} m_0 \Lambda}{\gamma}$. Уравнение сохранения объема ма-

лой капли $4\pi R_1^2 \frac{dR_1}{dt} \approx -2\pi a^2 v(0)$ и большой капли $4\pi R_0^2 \frac{dR_0}{dt} \approx 2\pi a^2 v(\Lambda)$, а также уравнение баланса энергии (78) после преобразований приводят к следующей системе:

$$R_1^2 \frac{dR_1}{dt} - R_0^2 \frac{dR_0}{dt} \approx \frac{2\pi a^4}{\tau_\Lambda} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (82)$$

$$R_1^2 \frac{dR_1}{dt} + R_0^2 \frac{dR_0}{dt} \approx -a\Lambda \frac{da}{dt} \quad (83)$$

$$\begin{aligned} \Lambda \frac{da}{dt} + 2 \left(R_0 \frac{dR_0}{dt} + R_1 \frac{dR_1}{dt} \right) &\approx \\ &\approx -\frac{\tau_\Lambda}{2\pi} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Lambda da}{a dt} \right)^2 + \frac{4\pi^2 a^4}{\tau_\Lambda^2} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_1} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (84)$$

Исключая из них $\frac{dR_0}{dt}$ и $\frac{dR_1}{dt}$, а также предполагая малость отношения радиусов, $R_1/R_0 \ll 1$, получаем уравнение

$$\tau_\Lambda \Lambda \frac{da}{dt} \approx -6\pi a^2 \left(1 - \frac{a}{R_1} \right) \quad (85)$$

Заметим, что обе капли растут из-за утонения струны, $\frac{da}{dt} < 0$, если $R_1 > \frac{4}{3}a$.

Формулы (80) и (85) показывают, что давление в струне имеет максимальное значение

$$P(z^*) \approx \frac{\gamma}{2a} \left(3 - \frac{a}{R_1} \right) \quad \text{в точке} \quad z^* \approx \frac{\Lambda}{2} \left(1 - \frac{1}{3} \frac{a}{R_1 - a} \right).$$

Указанное значение превышает капиллярное давление $\frac{\gamma}{a}$ при $R_1 > a$, что создает условия для образования новой капли, расположенной ближе к капле меньшего размера (рис. 4). Таким образом, количество капель удваивается. Данный процесс будет происходить на каждом новом шаге образования капель, причем размер новых капель будет уменьшаться, т.е. мы приходим к иерархической структуре капель.

Будем считать, что на каждом этапе образования новых капель расстояние между соседними каплями уменьшается в $\theta \sim 1/2$ раз, т.е. $\Lambda \rightarrow \theta\Lambda$. Характерное время роста новых капель порядка $\tau_\Lambda = \frac{\zeta_{||} m_0 \Lambda}{\gamma}$. Это приводит к уравнению $\Lambda(t + \tau_\Lambda) \sim \theta\Lambda(t)$, из которого получаем

$$\Lambda(t) \sim \Lambda_0 \left(1 - (1 - \theta) \frac{t}{\tau_{\Lambda_0}} \right), \quad \Lambda_0 \sim \pi a_0, \quad \tau_{\Lambda_0} \sim \tau^*. \quad (86)$$

Уравнение (85) позволяет найти зависимость радиуса струны от времени

$$a(t) \sim a_0 \left(1 - (1 - \theta) \frac{t}{\tau_{\Lambda_0}} \right), \quad (87)$$

которая оказывается линейной. Заметим, что $\Lambda(t) \sim \pi a(t)$, и нить утоняется за время $\sim \tau^*$.

Очевидно, что процесс образования новых капель должен в какой-то момент остановиться, так как по мере утонения осмотическое давление внутри струны возрастает (количество полимера на единицу длины нити остается практически постоянным при $t < \tau_{PR}$ и $L \gg \lambda^*$). Образование новых капель прекращается, когда капиллярное давление в струне становится равным осмотическому давлению:

$$\frac{\gamma}{a} \approx \Pi_{\text{int}} \approx \frac{4T}{\pi d^3} \phi^2 (k + \phi). \quad (88)$$

Учитывая, что объемная доля полимера в струне $\phi = \phi_0 a_0^2 / a^2$, где ϕ_0 — начальная концентрация перед образованием струны, и $\phi \gg k + \phi_0$ (в предположении, что $k \ll 1$) приходим к следующим минимальным значениям радиуса струны и объемной доли полимера ϕ_∞ :

$$a_\infty \approx a_0 \sqrt{\phi_0} \beta^{-1/5}, \quad \phi_\infty \approx \beta^{2/5}, \quad \beta = \frac{\pi \gamma d^3}{4 T a_0 \sqrt{\phi_0}}. \quad (89)$$

Поскольку $\frac{\gamma}{a_0} \sim G_m s^2 \sim \frac{clT}{l} (s \sim 1)$, имеем $\beta \sim \sqrt{\phi_0} \frac{d}{l} \ll 1$ ($\phi_0 \ll \frac{d}{l}$). Следовательно, $a_0/a_\infty \sim (d/l\phi_0^2)^{1/5} \gg 1$ и $\phi_\infty \gg \phi_0$. Характерное время формирования капли минимального размера $R_{\min} \sim a_\infty$ равно $\tau_{\min} \sim \frac{\zeta_{||} m_0 \Lambda_\infty}{\gamma} \sim \frac{\zeta_{||} \phi_\infty a_\infty^3}{\gamma d^2}$, где $\Lambda_\infty \sim a_\infty$.

Сформировавшаяся структура полидисперсных капель в виде бусинок на нити неустойчива по отношению к слиянию капель, так как имеет большую поверхностную энергию. Существует два механизма роста капель. Во-первых, полидисперсность капель приводит к росту более крупных капель за счет более мелких по механизму, аналогичному механизму Лифшица–Слэзова [79], путем перетекания растворителя вдоль полимерных нитей. Другой механизм связан с диффузией капель по полимерной нити с последующим слиянием. Движение капель вдоль нити постоянного радиуса возникает в силу тепловых флуктуаций и носит случайный характер, т.е. представляет собой одномерное броуновское движение.

Ниже проанализируем (следуя работе [73]) оба этих процесса, используя скейлинговый подход. Сначала рассмотрим рост капель путем перетекания растворителя из более мелких в более крупные из-за разницы капиллярного давления. Первоначально (после окончания процесса утонения полимерного ядра) размер капель распределяется между значениями $R_{\min} \sim a_\infty$ и $R_{\max} \sim a_0$. Отметим, что радиус нити и концентрация полимера в ней почти постоянны в процессе коалесценции: $a \approx a_\infty$ и $\phi \approx \phi_\infty$ на временных масштабах $t < \tau_R$. В общем числе всех капель на отрезке длиной $\lambda^* \sim a_0$ преобладают капли с минимальным размером $\sim R_{\min}$: $n_{\text{tot}} \sim n_{\min} \sim a_0/R_{\min}$, так как типичное расстояние между самыми маленькими каплями равно $\Lambda \sim R_{\min}$. Как будет показано ниже, в процессе коалесценции характерный минимальный размер капель увеличивается: $R_{\min} = R_{\min}(t)$.

Рассмотрим две соседние капли, одну с радиусом $R \sim R_{\min}(t)$, другую с несколько меньшим радиусом θR , $\theta \sim 1/2$. Типичное расстояние между такими каплями равно $\Lambda \sim R \sim R_{\min}(t)$, что следует из самоподобия структуры. Разница в давлении растворителя внутри капель составляет $\Delta P \sim \gamma/R$, что приводит к перетеканию жидкости от меньшей капли к большей, так что через определенный промежуток времени первая будет полностью поглощена второй. Таким образом, $R_{\min}(t)$ увеличивается со временем. Далее будет происходить процесс слияния более крупных ка-

пель. Поток растворителя к первой капле равен $J \approx \pi a_\infty^2 (1 - \phi_\infty) v$, где скорость составляет

$$v = \frac{\pi a_\infty^2 \Delta P}{\zeta_{||} m_0 \Lambda} \sim \frac{\gamma a_\infty^2}{\eta_s m_0 R^2} \quad (90)$$

Поскольку изменение объема большей капли равно $\frac{dV}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = J$, мы приходим к следующему уравнению:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\gamma(1 - \phi_\infty) a_\infty^4}{4\zeta_{||} m_0 R^4} \quad (91)$$

решение которого имеет вид

$$R(t) \sim a_\infty (t/\tau_d^*)^{1/5}. \quad (92)$$

Здесь $t \gg \tau_d^* \sim \frac{\eta_s a_\infty^3 \phi_\infty}{\gamma d^2} \sim \tau_{\min}$ (мы опустили фактор $(1 - \phi_\infty)$, поскольку $\phi_\infty \ll 1$). Решение (92) справедливо при $R \lesssim a_0$ или на временах $t \lesssim \tau_d$, где $\tau_d \sim \frac{\eta_s a_0^7 \phi_0}{\gamma d^2 a_\infty^4}$. Отметим также, что в начале первой стадии коалесценции, описываемой уравнением (91), распределение капель по размерам сильно полидисперсное (их размеры находятся в диапазоне от a_∞ до a_0), тогда как при $t \sim \tau_d$ распределение становится умеренно полидисперсным и почти все капли имеют размер $R \sim a_0$.

На следующем этапе капли сливаются на масштабах длины больше λ^* . Динамика в данном случае рассматривается аналогично. Возьмем две соседние капли, радиусы которых равны, например, R и $R/2$. Характерная длина Λ струны между каплями теперь оценивается на основе характерного размера капель R с использованием уравнения сохранения объема $\pi a_0^2 (\Lambda + 2R) = \frac{4\pi}{3} R^3 + \pi a_\infty^2 \Lambda$, из которого следует, что $\Lambda \sim R^3/a_0^2$ поскольку $\Lambda > R \gg a_0$. Разность давлений растворителя внутри капель равна $\Delta P \sim \gamma/R$, поэтому скорость растворителя определяется выражением

$$v = \frac{\pi a_\infty^2 \Delta P}{\zeta_{||} m_0 \Lambda} \sim \frac{\gamma a_\infty^2 a_0^2}{\eta_s m_0 R^4}. \quad (93)$$

Используя уравнение (93) и условие сохранения объема, получаем

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\gamma(1 - \phi_\infty) a_\infty^4 a_0^2}{4\zeta_{||} m_0 R^6} = \frac{a_0}{\tau_d} \left(\frac{a_0}{R} \right)^6. \quad (94)$$

Отсюда приходим к степенному закону увеличения радиуса со временем

$$R(t) \sim a_0 (t/\tau_d)^{1/7}, \quad (95)$$

где $\tau_d \ll t \ll \tau_R$. Характерная длина струны, соединяющей соседние капли, также увеличивается по степенному закону: $\Lambda(t) \sim a_0 (t/\tau_d)^{3/7}$.

Перейдем к рассмотрению (следуя работе [73]) диффузии капель вдоль нити с последующим слиянием при соприкосновении. Основным источником трения здесь является движение растворителя в капле относительно полимерной нити. Соответствующая константа трения для капли радиуса R равна $\zeta_d \sim \eta_s R / \ln\left(\frac{R}{a_\infty}\right)$. (Примерно такое же трение испытывает жесткий стержень радиуса a_∞ и длины $2R$, движущийся вдоль своей оси относительно растворителя [74].) Отсюда, опуская логарифмический фактор, получаем коэффициент диффузии капли: $D_d = T/\zeta_d \sim T/(\eta_s R)$. Характерное время диффузии капли на расстояние $\sim \Lambda$ определяется выражением

$$t(R) \sim \frac{\Lambda^2}{D_d} \quad (96)$$

Поскольку $\Lambda \gtrsim R \gg l_{\gamma T}$ данное время больше, чем время слияния двух капель радиуса $\sim R$, которое оценивается как $\max\left\{\frac{\eta_s R}{\gamma}, \left(\frac{\rho R^3}{\gamma}\right)^{1/2}\right\}$. Таким

образом, зависимость размера капель от времени связана с процессом диффузии, а не с их слиянием.

Далее снова рассмотрим два случая, а именно начальную стадию слияния капель на масштабах длины $\lesssim \lambda^*$ и последующую – слияние на масштабах больше λ^* . В первом режиме характерное расстояние между двумя соседними каплями радиуса $\sim R$ равно $\Lambda \sim R$, поэтому из уравнения (96) получаем

$$R \sim a_\infty (t/\tau_d^*)^{1/3}, \quad (97)$$

где $\tau_d^* \sim \eta_s a_\infty^3 / T$. На масштабах больше λ^* характерное расстояние между каплями размера $\sim R$ равно $\Lambda \sim R^3/a_0^2$, следовательно,

$$R \sim a_0 (t/\tau_d)^{1/7}, \quad \tau_d \sim \eta_s a_0^3 / T \quad (98)$$

Интересно отметить, что радиус капли, образующейся по механизму перетекания растворителя между каплями вдоль нити, и радиус капли, растущей за счет диффузии капель с последующим их слиянием, изменяются по одному и тому же степенному закону на больших масштабах длины ($\gg \lambda^*$). Реализация механизма, связанного с перетеканием растворителя, или диффузионного механизма зависит от соотношения характерных

времен τ_D/τ_d . Механизм диффузии более важен (в режиме $R \gg a_0$), если $\tau_D/\tau_d \ll 1$. Как следует из уравнений (92), (97), на первой стадии коалесценции преобладает (на малых временах) перетекание растворителя от более мелких капель к более крупным, если $\tau_D^* \gtrsim \tau_d^*$, что эквивалентно $\phi_\infty l_{\gamma T}^2/d^2 \ll 1$. Последнее условие обычно выполняется, поскольку $\phi_\infty \ll 1$ и $l_{\gamma T} < d$.

Наконец, обратимся к поведению полимерной струны на масштабах времени $t \gg \tau_R$ и масштабах длины больше L . Как было показано выше, при $a = a_\infty$ утонение струны останавливается осмотическим давлением, поэтому движение растворителя там прекращается. Далее возможны два варианта.

1. Вытянутые полимерные цепи начинают релаксировать, их продольная вытяжка R_z уменьшается, и эффективная вязкость раствора падает в $\sim N$ раз за время $\sim \tau_R$ (напомним, что эффективная вязкость полимерного раствора пропорциональна $(R_z)^2$ для модели Рауза). Это приводит к рэлеевской неустойчивости и разрыву струны на мелкие кусочки за время $\sim \tau_R$.

2. В альтернативном случае концентрация ϕ_∞ достаточно высока для затвердевания струны (образования геля) за счет бокового притяжения ориентированных (вытянутых) фрагментов полимерных цепей [64, 65]. В результате неустойчивость не проявляется и образуется полимерное волокно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре представлены результаты теоретического исследования капиллярного утонения нитей полимерных растворов с использованием молекулярного подхода, в котором макромолекулы моделируются цепью с персистентным механизмом гибкости. Основное внимание уделено режиму, связанному с разворачиванием и ориентацией макромолекул вдоль оси растяжения и известному в литературе как упруго-капиллярный режим. Он соответствует числам Вайссенберга больше критического, $Wi \geq Wi_c \sim 1$. В данном режиме динамика нити определяется капиллярными силами и упругостью раствора. Если растяжение цепей слабое, то упругость хорошо описывается законом Гука. При сильной ориентации макромолекул упругость становится существенно нелинейной. Другим важным фактором, влияющим на динамику утонения, является механизм трения цепей. Он существенно зависит от концентрации полимера. В полуразбавленных и концентрированных растворах без зацеплений динамику цепей можно описывать моделью Рауза.

Гидродинамические взаимодействия предполагаются экранированными, и коэффициент трения цепи пропорционален ее длине. Здесь реализуется экспоненциальный закон утонения нити $a(t) \propto e^{-t/(3\tau)}$, который наблюдается в многочисленных экспериментах. В разбавленных растворах роль гидродинамических взаимодействий возрастает, и коэффициент трения пропорционален продольному размеру цепи. Это приводит к степенному закону утонения, $a(t) \propto t^{-2}$.

Устойчивость нитей полимерных растворов (по отношению к варикозному возмущению цилиндрической поверхности нити) зависит от упругости раствора и взаимодействий в системе (от близости к Θ -точке) и определяется отношением $\alpha = c \frac{\partial \Pi}{\partial c} / (G_m s^2)$, где Π – осмотическое давление $G_m = \frac{3cTl}{l}$ и s – параметр вытяжки цепей.

Когда α меньше критического значения ($\alpha_c = 1/3$), цилиндрическая нить теряет устойчивость относительно модуляции поверхности. При приближении к Θ -точке неустойчивость будет проявляться при меньшей вытяжке цепей, т.е. при больших значениях диаметра нити. Для растворов с верхней критической температурой, например растворов ПЭО, увеличение температуры приближает раствор к Θ -точке и ведет к возникновению неустойчивости у все более толстых нитей, что согласуется с экспериментом [57].

Когда размер вытянутых цепей превосходит диаметр нити, капиллярные силы приводят к появлению капель растворителя на поверхности нити с периодом структуры $\lambda^* \approx 2\pi\sqrt{2}a_c$, где $a_c \lesssim L$,

если $a_{st} \sim \frac{\gamma l d^2}{\phi T} \lesssim L$. Полученное значение для периода хорошо согласуется с экспериментальным значением [52, 71].

Размер образующихся капелек равен $R_0 \sim a_c$. Дальнейшее утонение полимерной нити ведет к спонтанному появлению новых капель меньшего размера. Новые капельки появляются на участках нити, соединяющих существующие капли. Образующаяся сильно полидисперсная система капель характеризуется самоподобным (фрактальным) распределением по размерам. Такая картина соответствует экспериментальным наблюдениям [49–58]. Процесс утонения нити происходит линейно по времени, при этом концентрация полимера в нити увеличивается. Утонение останавливается, когда капиллярные силы начинают компенсироваться осмотическим давлением. Остановка происходит

через время $\tau^* \sim \frac{\zeta c_0 a_c^3}{\gamma}$, которое много меньше

времени Рауза $\tau_R \sim \zeta b_s^2 N^2 / T$. Минимальный радиус нити равен $a_\infty \sim a_{st} \left(\frac{l \phi_0^2}{d} \right)^{1/5} \ll a_{st}$, а минимальный размер капель – $R_\infty \sim a_\infty$.

После того, как утонение нити останавливается, капли начинают сливаться. В результате поверхностная энергия уменьшается. Рассмотрены два механизма коалесценции: за счет перетекания растворителя между каплями и за счет диффузии капель вдоль полимерной нити. Вначале, на масштабах, меньших периода структуры, слияние капель происходит в основном за счет перетекания растворителя. На больших временных масштабах механизм коалесценции зависит от концентрации полимера, однако рост размера капель в этом режиме происходит по одному и тому же закону $R \propto t^{1/7}$.

Все рассмотренные выше процессы протекают на временах, меньших времени Рауза. На более длительных масштабах времени полимерная нить будет либо разрываться, либо затвердевать и образовывать волокно.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00194, <https://rscf.ru/project/20-19-00194/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Denn M.M. // Annu. Rev. Fluid Mech. 1980. V. 12. P. 365.
2. McKinley G.H. // Rheological Review. Aberystwyth: The British Society of Rheology, 2005. P. 1.
3. Basaran O.A., Gao H., Bhat P.P. // Annu. Rev. Fluid Mech. 2013. V. 45. P. 85.
4. Malkin A.Ya., Arinstein A., Kulichiknin V.G. // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. P. 959.
5. Lohse D. // Annu. Rev. Fluid Mech. 2022. V. 54. P. 349.
6. Eggers J., Villermaux E. // Rep. Prog. Phys. 2008. V. 71. P. 036601.
7. Li Y., Sprittles J.E. // J. Fluid Mech. 2016. V. 797. P. 29.
8. Chen Y.-J., Steen P. H. // J. Fluid Mech. 1997. V. 341. P. 245.
9. Day R.F., Hinch E.J., Lister J.R. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 704.
10. Chen A.U., Notz P.K., Basaran O.A. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 174501.
11. Tirtaatmadja V., McKinley G.H., Cooper-White J.J. // Phys. Fluids. 2006. V. 18. P. 043101.
12. Sur S., Rothstein J. // J. Rheol. 2018. V. 62. P. 1245.
13. Dinic J., Sharma V. // Phys. Fluids. 2019. V. 31. P. 021211.
14. Dinic J., Sharma V. // PNAS. 2019. V. 116. P. 8766.

15. *Wee H., Anthony C.R., Basaran O.A.* // Phys. Rev. Fluids. 2022. V. 7. L112001.
16. *Rayleigh L.* // Proc. Lond. Math. Soc. 1878. V. 1. P. 4.
17. *Driessen T., Jeurissen R., Wijshoff H., Toschi F., Lohse D.* // Phys. Fluids. 2013. V. 25. P. 062109.
18. *Rayleigh L.* // Phil. Mag. S. 1892. V. 34. P. 145.
19. *Papageorgiou D.T.* // Phys. Fluids. 1995. V. 7. P. 1529.
20. *Papageorgiou D.T.* // J. Fluid Mech. 1995. V. 301. P. 109.
21. *Bazilevskii A.V., Voronkov S.I., Entov V.M., Rozhkov A.N.* // Sov. Phys. Dokl. 1981. V. 26. P. 333.
22. *Bazilevskii A.V., Entov V.M., Lerner M.M., Rozhkov A.N.* // Polymer Science A. 1997. V. 39. № 3. P. 316.
23. *Christanti Y., Walker L.M.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2001. V. 100. P. 9.
24. *Amarouchene Y., Bonn D., Meunier J., Kellay H.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 3558.
25. *Stelter M., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P., Durst F.* // J. Rheol. 2000. V. 44. P. 595.
26. *Stelter M., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P., Durst F.* // J. Rheol. 2002. V. 46. P. 507.
27. *Bazilevskii A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N.* // Polymer Science. A. 2001. V. 43. № 7. P. 716.
28. *Deblais A., Herrada M.A., Eggers J., Bonn D.* // J. Fluid Mech. 2020. V. 904. P. R2.
29. *Yarin A.L.* Free Liquid Jets and Films: Hydrodynamics and Rheology. New York: Wiley, 1993.
30. *Entov V.M., Hinch E.J.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1997. V. 72. P. 31.
31. *Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O.* Dynamics of Polymeric Fluids. Wiley: New York, 1987.
32. *McKinley G.H., Tripathi A.* // J. Rheol. 2000. V. 44. P. 653.
33. *Anna S.L., McKinley G.H.* // J. Rheol. 2001. V. 45. № 1. P. 115.
34. *McKinley G.H., Sridhar T.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 2002. V. 34. № 1. P. 375.
35. *Clasen C., Plog J.P., Kulicke W.-M., Owens M., Macosko C., Scriven L.E., Verani M., McKinley G.H.* // J. Rheol. 2006. V. 50. P. 849.
36. *Bazilevskii A.V., Rozhkov A.N.* // Fluid Dynamics. 2014. V. 49. P. 827.
37. *Bazilevskii A.V., Rozhkov A.N.* // Fluid Dynamics. 2015. V. 50. P. 800.
38. *Dinic J., Zhang Y., Jimenez L.N., Sharma V.* // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 804.
39. *Dinic J., Jimenez L.N., Sharma V.* // Lab Chip. 2017. V. 17. P. 460.
40. *Keshavarz B., Sharma V., Houze E.C., Koerner M.R., Moore J.R., Cotts P.M., Threlfall-Holmes P., McKinley G.H.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2015. V. 222. P. 171.
41. *Renardy M.A.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1995. V. 59. P. 267.
42. *Chang H.-C., Demekhin E.A., Kalaidin E.* // Phys. Fluids. 1999. V. 11. P. 1717.
43. *Li J., Fontelos M.A.* // Phys. Fluids. 2003. V. 15. P. 922.
44. *Bhat P.P., Appathurai S., Harris M.T., Pasquali M., McKinley G.H., Basaran O.A.* // Nat. Phys. 2010. V. 6. P. 625.
45. *Ardekani A.M., Sharma V., McKinley G.H.* // J. Fluid Mech. 2010. V. 665. P. 46.
46. *Turkoz E., Lopez-Herrera J.M., Eggers J., Arnold C.B., Deike L.* // J. Fluid Mech. 2018. V. 851. P. R2.
47. *Clasen C., Eggers J., Fontelos M.A., Li J., McKinley G.H.* // J. Fluid Mech. 2006. V. 556. P. 283.
48. *Eggers J., Herrada M.A., Snoeijer J.H.* // J. Fluid Mech. 2020. V. 887. P. A19.
49. *Oliveira M.S.N., McKinley G.H.* // Phys. Fluids. 2005. V. 17. P. 071704.
50. *Oliveira M.S.N., Yeh R., McKinley G.H.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2006. V. 137. P. 137.
51. *Sattler R., Wagner C., Eggers J.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 164502.
52. *Sattler R., Gier S., Eggers J., Wagner C.* // Phys. Fluids. 2012. V. 24. P. 023101.
53. *Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Tereshin A.K., Antonov S.V., Malkin A.Ya.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2015. V. 53. P. 559.
54. *Semakov A.V., Skvortsov I.Yu., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya.* // JETP Lett. 2015. V. 101. P. 690.
55. *Malkin A.Ya., Semakov A.V., Skvortsov I.Yu., Zatonskikh P., Kulichikhin V.G., Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 8231.
56. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Subbotin A.V., Kotomin S.V., Malkin A.Ya.* // Polymers. 2018. V. 10. P. 856.
57. *Deblais A., Velikov K.P., Bonn D.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 194501.
58. *Kibbelaar H.V.M., Deblais A., Burla F., Koenderink G.H., Velikov K.P., Bonn D.* // Phys. Rev. Fluids. 2020. V. 5. P. 092001(R).
59. *Doi M., Onuki A.* // J. Phys. II France. 1992. V. 2. P. 1631.
60. *Helfand E., Fredrickson G.H.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2468.
61. *Milner S.T.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. P. 3674.
62. *Cromer M., Villet M.C., Fredrickson G.H., Leal L.G., Stepanyan R., Bulters M.J.H.* // J. Rheol. 2013. V. 57. P. 1211.
63. *Eggers J.* // Phys. Fluids. 2014. V. 26. P. 033106.
64. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Polym. Sci., Polym. Phys. 2016. V. 54. P. 1066.
65. *Semenov A.N., Subbotin A.V.* // Polym. Sci., Polym. Phys. 2017. V. 55. P. 623.
66. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Polymer Science C. 2018. V. 60. № 2. P. 106.
67. *Donets S., Sommer J.-U.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 392.
68. *Donets S., Guskova O., Sommer J.-U.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 9224.

69. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // JETP Lett. 2020. V. 111. P. 55.
70. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // J. Rheol. 2020. V. 64. P. 13.
71. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Macromolecules. 2022. V. 55. P. 2096.
72. *Semenov A., Nyrkova I.* Polymers. 2022. V. 14. P. 4420.
73. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // J. Rheol. 2023. V. 67. P. 53.
74. *Doi M., Edwards S.F.* The Theory of Polymer Dynamics. New York: Oxford Univ. Press, 1986.
75. *Zhou J., Doi M.* // Phys. Rev. Fluids. 2018. V. 3. P. 084004.
76. *Prabhakar R., Gadkari S., Gopesh T., Shaw M.J.* // J. Rheol. 2016. V. 60. P. 345.
77. *Semenov A.N., Khokhlov A.R.* // Phys. Usp. 1988. V. 156. P. 988.
78. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics. New York: Pergamon Press, 1980.
79. *Lifshitz I.M., Slyozov V.V.* // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. P. 35.

УДК 541.64:539.3

УПРУГОСТЬ СИЛЬНО ЗАЦЕПЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК И ГЕЛЕЙ: ОБЗОР МОДЕЛЕЙ И ТЕОРИЯ НЕАФФИННЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

© 2023 г. С. В. Панюков^{a,b,*}

^aФизический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
117924 Москва, Ленинский пр., 53, стр. 19, Россия

^bМосковский физико-технический институт
141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9, Россия

*e-mail: s.panyukov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

Приведен обзор основных моделей фантомных и топологически зацепленных полимерных сеток. Развита теория анизотропной и неаффинной деформации набухших, а также подсушенных (при частичном удалении растворителя) сильно зацепленных полимерных сеток в атермическом и θ -растворителях. Показано, что при слабых анизотропных деформациях подсушенной сетки трубка зацеплений состоит из фрактальных петлевых глобул. В θ -растворителе слабые деформации сетки приводят к уменьшению перекрытия петлевых глобул без изменения их размеров. Деформации набухших сеток, а также сильные деформации подсушенных сеток описываются моделью скользящей трубки зацеплений. Выведен эффективный гамильтониан, определяющий энтропию фрактальных петлевых глобул. На его основе показано, что топологические ограничения могут быть описаны с помощью аналогии полимер–квантовая диффузия. Продемонстрирована связь между топологическими и квантовыми зацеплениями.

DOI: 10.31857/S2308114723700310, EDN: HXDKTD

ВВЕДЕНИЕ

Мой интерес к физике полимерных сеток был в значительной степени инициирован работами И.Я. Ерухимовича. Обычно в моем “твердотельном” окружении задачи физики “мягких тел” воспринимались на уровне реакции известного физика: “Фу, какая гадость” [1]. Но мне повезло: попавшая в руки кандидатская диссертация Игоря [2] вдохновила меня на применение теории поля в полимерных задачах. При таком подходе известные методы решения твердотельных задач открывали новые перспективы для изучения полимерных проблем.

1. Каждой конфигурации разветвленных полимеров можно поставить в соответствие диаграмму Фейнмана некоторой нелинейной теории поля. Этот подход был развит в диссертации Игоря. И вместо кропотливого вычисления индексов симметрии полимерных молекул за нас начинают работать универсальные методы квантовой теории поля.

2. В твердых телах флуктуации обычно описываются в приближении случайных фаз, которое было успешно применено Игорем для описания слабо заряженных полиэлектролитов [3, 4]. Дан-

ный подход уже считается классикой физики заряженных полимеров.

3. Изучение фазовых переходов из неупорядоченной фазы в периодическую кристаллическую решетку показало, что флуктуации в формирующейся сверхструктуре подавлены [5]. Это наблюдение позволило описать микрофазное расслоение в полимерах [6], теория которого успешно развивалась в большом числе работ Игоря [7, 8].

4. В системе разветвленных полимерных молекул может происходить переход золь–гель. В рамках сделанных приближений Игорь предсказал, что данный переход в термообратимых физических гелях является фазовым переходом первого рода [9, 10]. В то же время теоретико-полевое рассмотрение предсказывает, что такой “перколяционный” переход не относится к фазовым переходам, столь привычным и обсуждаемым в статистической физике, поскольку в точке перехода никакие термодинамические величины не имеют особенностей [11]. Но разобраться, почему физика полимеров может быть столь отличной от физики твердого тела, мы не успели...

В настоящей статье мы обсудим также аналогию постоянных (захваченных в условиях приго-

товления) топологических зацеплений с движением заряженной частицы и, кроме того, наличие тесной связи между топологическими и квантовыми зацеплениями, которая позволяет описать временные (transient) топологические зацепления в кольцевых полимерах и сетках.

Совместные с Игорем обсуждения позволяли лучше сформулировать наиболее интересные проблемы, а также привлечь внимание к спорным моментам их решений. Для меня главный урок этих обсуждений заключался в том, что нельзя полагаться только на математический формализм, результат применения которого существенно зависит от сделанных приближений. Используемые математические инструменты не должны мешать пониманию физики явлений. Усложнять — просто, упрощать — сложно, как гласит закон Мейера. Соответственно в данной работе мы в основном будем обсуждать физические концепции, следуя менее строгому, но интуитивно понятному скейлинговому подходу [12]. Со временем появлялись новые интересные задачи, и активность смещалась от первоначальных тем совместных обсуждений, но интерес Игоря к физике полимерных сеток оставался неизменным.

Классическим работам по теории упругости полимерных сеток уже более полувека [13–17], однако каждый год появляются все новые идеи и модели полимерных сеток. Упругость полимерных сеток имеет энтропийное происхождение и является результатом ограничения флуктуаций полимерных цепочек из-за наличия между ними сшивок и “топологических зацеплений” [17, 18]. Физика топологических зацеплений, пожалуй, один из самых “запутанных” разделов физики полимерных сеток. Дело в том, что невозможно дать строгий и конструктивный формализм, адекватно описывающий ее. В связи с этим рассмотрение топологических зацеплений производится обычно с помощью тех или иных плохо контролируемых предположений.

В следующем разделе приведен обзор моделей полимерных сеток и концепций топологических зацеплений. Перед автором не стояла задача “объять необъятное” в попытке описать все модели. Здесь скорее рассматриваются наиболее перспективные (с точки зрения автора) модели с обсуждением их основных достоинств и недостатков. Основное внимание обращается на те физические концепции, которые слабо освещены в литературе. Новые результаты приведены в разделе “Анизотропная деформация топологически зацепленных сеток”: на основе модели скользящих петлевых трубок развивается теория деформации сильно зацепленных сеток. Основные выводы работы суммированы в Заключение.

ОБЗОР ОСНОВНЫХ МОДЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Цепи в полимерных сетках обычно сильно перекрываются друг с другом, что позволяет использовать для их описания приближение среднего поля. В данном приближении флуктуации цепей сетки подавляются двумя типами потенциалов: действующим на концы цепей из-за их связности с другими цепочками сетки и топологическим потенциалом, действующим на все мономеры из-за топологического взаимодействия с соседними цепочками. Полимерные сетки классифицируются на незацепленные и зацепленные в соответствии с относительным влиянием этих двух типов потенциалов на флуктуации цепей и результирующую упругость сетки. В незацепленном режиме потенциал сшивок более жесткий, чем топологический потенциал, а в зацепленном режиме основной вклад в упругость сетки вносит топологический потенциал.

Модели незацепленных сеток

В моделях незацепленных полимерных сеток не учитываются топологические зацепления полимерных цепей, которые могут свободно проходить друг через друга.

Аффинная модель. В этой модели предполагается, что расстояния между концами полимерных цепей изменяются аффинно с деформацией сетки, в λ_α раз в направлении осей координат $\alpha = x, y, z$. В случае изотропного набухания/сжатия (deswelling) сетки линейный коэффициент деформации равен

$$\lambda = (\phi_0/\phi)^{1/3} \quad (1)$$

(ϕ_0 и ϕ — объемные доли полимера в условиях приготовления и в деформированном состоянии). При одноосном растяжении объем геля не меняется и равен объему растворителя и полимера в нем. Поэтому коэффициенты деформации в направлениях $\alpha = x, y$, перпендикулярных направлению z растяжения сетки, равны

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda^{3/2} \lambda_z^{-1/2}, \quad \text{при } \lambda_z > \lambda \quad (2)$$

Зависимость напряжения от деформации в аффинной модели имеет вид

$$\sigma = kTv \left(\lambda_z^2 - \frac{1}{\lambda_z} \right), \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура. Модуль упругости данной модели пропорционален плотности цепей сетки v .

Фантомная модель. В более реалистичной модели фантомной сетки [9] концы цепей сетки соединены друг с другом поперечными сшивками. Положения сшивок не зафиксированы в про-

странстве, а могут флуктуировать. Также предполагается что полимерная сетка не имеет замкнутых петель (циклов) конечных размеров, состоящих из цепей сетки. В такой модели все циклы сетки имеют бесконечные размеры (проходят через поверхность сетки).

В приближении среднего поля упругость соседних цепочек учитывается введением потенциала, который действует только на концы рассматриваемой цепочки. Такой потенциал может моделироваться “эффективными цепочками”, каждая из которых соединяет сшивку на конце цепочки с аффинно-деформирующей средой — фоном. Эффективная цепочка описывает упругость бесконечного дерева из цепей, соединяющего концы цепочки с поверхностью сетки [18]. Условием применимости фантомной модели для реальных сеток является большое число поколений $g \sim \ln O \gg 1$ такого дерева, которое логарифмически зависит от степени перекрытия O цепей сетки [19].

Полимерные сетки всегда имеют дефекты топологической структуры, такие как циклы и упруго-неэффективные цепочки, присоединенные к сетке только одним концом, а потому не передающие напряжение в сетке [20]. Упругий модуль сдвига данной модели для сеток с дефектами пропорционален разности $\nu - \mu$ плотностей упруго-эффективных (через которые передается упругое напряжение в сетке) цепочек и сшивок, ν и μ .

Уменьшение модуля сдвига по сравнению с аффинной моделью при заданной плотности цепей ν обычно приписывают вкладу флуктуаций положений сшивок в сетках. Однако можно показать, что модуль упругости не изменится, если флуктуации сшивок полностью запретить [21]. Реальной причиной является меньшее число циклов в фантомной модели по сравнению с аналогичной аффинной моделью (где каждая цепочка формирует индивидуальный цикл). Сдвиговые напряжения в сетках могут передаваться только циклическими структурами, деревья из цепей не в состоянии поддерживать сдвиговую упругость. Именно поэтому модуль сдвига пропорционален числу $\nu - \mu$ независимых циклов (минимального числа цепей, которое необходимо разорвать для получения односвязной древесной структуры) сетки в единице объема. Зависимость напряжения от деформации для данной модели имеет вид

$$\sigma = kT(\nu - \mu)(\lambda_z^2 - 1/\lambda_z) \quad (4)$$

Отметим, что различие между аффинной и фантомной моделями сетки соответствует различию между моделью твердого тела Эйнштейна (атомы флуктуируют вблизи своих средних положений) и моделью Дебая (соседние атомы соединены упругими связями).

Циклы в сетке. Реальные сетки состоят из большого числа сильно перекрывающихся и взаимосвязанных замкнутых циклов конечных размеров. Вклад циклов в подавление флуктуаций цепей сетки можно учесть, введя дополнительную эффективную цепь, соединяющую (шунтирующую) концы цепочки сетки. Модуль сдвига такой сетки вычислен в работе [19] и находится в согласии с результатами компьютерных симуляций [21]. В первом порядке по концентрации циклов результаты этой модели совпадают с вкладом изолированных циклов в модуль упругости сетки, найденным в работах [22, 23].

При сильном растяжении сеток в них образуются и растут трещины. Разрыв сеток происходит из-за разрыва “мостиковых” цепочек, соединяющих противоположные поверхности трещин [24]. Сетки с большим размером петель локально имеют древесную структуру. При их сильном растяжении значительная часть энергии тратится не на разрыв цепочек, а на упругую деформацию деревьев из цепей, присоединенных к концам мостиковых цепочек. Существенно, что энергия может аккумулироваться не в мостиковой цепочке, а в конечном поколении (от нее) деревьев из цепей [25]. Такие сетки обладают высокой прочностью на разрыв.

Модели топологических зацеплений

Топологические взаимодействия полимерных цепей сеток приводят к существенным отклонениям от предсказаний фантомных моделей. Регулярный подход к описанию топологических ограничений в полимерах основан на введении топологических инвариантов, которые зависят только от типа топологических зацеплений цепей, но не от конкретных конформаций контуров цепей. Зацепления двух полимерных цепей описываются гауссовым инвариантом, и его величина равна числу топологических зацеплений (linking numbers) этих цепей. Каждой конформации первой цепочки с координатами $\{\mathbf{x}(s)\}$ мономеров с индексами $\{s\}$ можно сопоставить траекторию случайного блуждания заряженной броуновской частицы по “времени” s . Движение такой частицы во внешнем магнитном поле описывается эффективным гамильтонианом [26]

$$H_g[\mathbf{x}, \mathbf{A}] = kT \oint_{c_1} \left[\frac{3}{2b^2} \left(\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2 + ig \frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}(s)) \right] ds \quad (5)$$

Интегрирование ведется по времени s движения по контуру c_1 первой цепи. Масса частицы $M = 3/b^2$ обратно пропорциональна квадрату размера b Куновского мономера (связи между соседними мономерами). Заряд частицы $g \sim 1$ опре-

делен как величина, сопряженная числу зацеплений цепочки. На частицу, находящуюся в точке $\mathbf{x}$, действует векторный потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{x})$, который создается “током”, проходящим по контуру c_2 второй цепи

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \oint_{c_2} d\mathbf{x}(s) \times \nabla \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}(s)|} \quad (6)$$

Интегрирование здесь ведется по времени s движения по контуру c_2 этой цепи. К сожалению, статистическая сумма цепочки с гамильтонианом (5) может быть вычислена только для некоторых простейших конфигураций контура c_2 второй цепочки, см. обзор [27].

Молекулярно-динамическое моделирование конформаций двух зацепленных полимерных цепей позволяет непосредственно наблюдать топологические зацепления между ними [28]. Такие зацепления могут рассматриваться как контакты между усредненными траекториями этих цепей, и визуально они очень похожи на простые узлы между двумя зацепленными веревками. Реальные сетки состоят из большого числа взаимно перекрывающихся цепей с сильно флуктуирующими контурами. Для описания топологических зацеплений цепей в них приходится вводить бесконечную последовательность топологических инвариантов высшего порядка [29]. Из-за возрастающей сложности такого подхода, описание топологически зацепленных сеток возможно только на основе феноменологических моделей, основные из которых будут рассмотрены ниже.

В сетках с топологически зацепленными цепочками число N мономеров в цепочке (network strand) велико по сравнению с числом мономеров N_e в сегменте зацеплений (entanglement strand), $N \gg N_e$. Метод оценки величины N_e на основе анализа как локальных, так и глобальных характеристик цепей в расплаве был предложен в работе [30]. Отметим, что характер топологических ограничений зависит не только от условий эксперимента, но и от способа формирования сетки. В дальнейшем мы будем рассматривать только сильно зацепленные сетки как в условиях приготовления, так и в условиях эксперимента.

Наличие зацеплений существенно изменяет зависимость деформации сетки от приложенных к ней сил. В случае одноосной деформации (2) влияние зацеплений характеризуется отношением напряжения σ к его зависимости от коэффициента деформации для аффинной сетки (3)

$$f^*(\lambda_z^{-1}) = \sigma / (\lambda_z^2 - 1/\lambda_z) \quad (7)$$

При этом данное отношение рассматривается как функция обратного коэффициента деформации λ_z^{-1} . Отклонения функции (7) от константы, соответствующей предсказаниям моделей аффинной

и фантомной сеток, характеризуют вклад топологических зацеплений в упругость сетки. В одноосно растянутых сетках (с $\lambda_z > 1$) наблюдаемые отклонения хорошо описываются линейной по λ_z^{-1} функцией Муни–Ривлина [31, 32]

$$f^*(\lambda_z^{-1}) = C_1 + C_2/\lambda_z \quad (8)$$

Коэффициент C_2 равен нулю для моделей аффинной и фантомной сеток. Одно из первых обсуждений зависимости (8) дается в обзоре Присса [33]. Связь макро- и микроскопических свойств полимерных сеток рассматривается в обзоре [34].

Постоянные и временные зацепления. Топологические зацепления в сетках бывают захваченными (trapped) и временными (transient). При деформации сетки — ее набухании, сжатии при удалении растворителя, а также анизотропной деформации, число зацеплений, захваченных в структуре сетки при ее сшивании (cross-linking), остается неизменным, поэтому захваченные зацепления называются также постоянными. На масштабе сегмента зацеплений из N_e мономеров цепочка зацеплена с большим числом соседних цепей (порядка 20 в расплавах). Именно наличие большого числа перекрывающихся цепей позволяет использовать методы теории среднего поля для описания топологических зацеплений в полимерах. Число перекрывающихся цепей существенно зависит от деформации сетки. В растянутых сетках цепочки удаляются друг от друга и их топологическое взаимодействие уменьшается. В сжатых сетках степень перекрытия увеличивается, приводя к появлению новых временных зацеплений.

Временные топологические зацепления распадаются и вновь создаются в процессе термодинамических флуктуаций полимерных цепочек, и их число зависит от деформации сетки. Экспериментально отличие временных зацеплений от постоянных проявляется в отсутствии плато в зависимости модуля упругости расплава полимерных колец от частоты [35, 36]. Такое плато наблюдается в зацепленных полимерных сетках и расплавах линейных цепей и может служить индикатором образования трубки зацеплений.

Модель скользящих контактов. В модели скользящих контактов (slip-links) [37, 38] топологические зацепления цепей сетки рассматриваются как дополнительные сшивки — колечки, которые могут скользить вдоль цепочек не более чем на некоторое заданное в модели расстояние относительно своих средних положений (рис. 1а). Модель принимает во внимание изменение положения зацеплений как за счет термодинамических флуктуаций, так и за счет деформации сетки. Однако она вводит в теорию добавочный феноменологический параметр, определяющий мак-

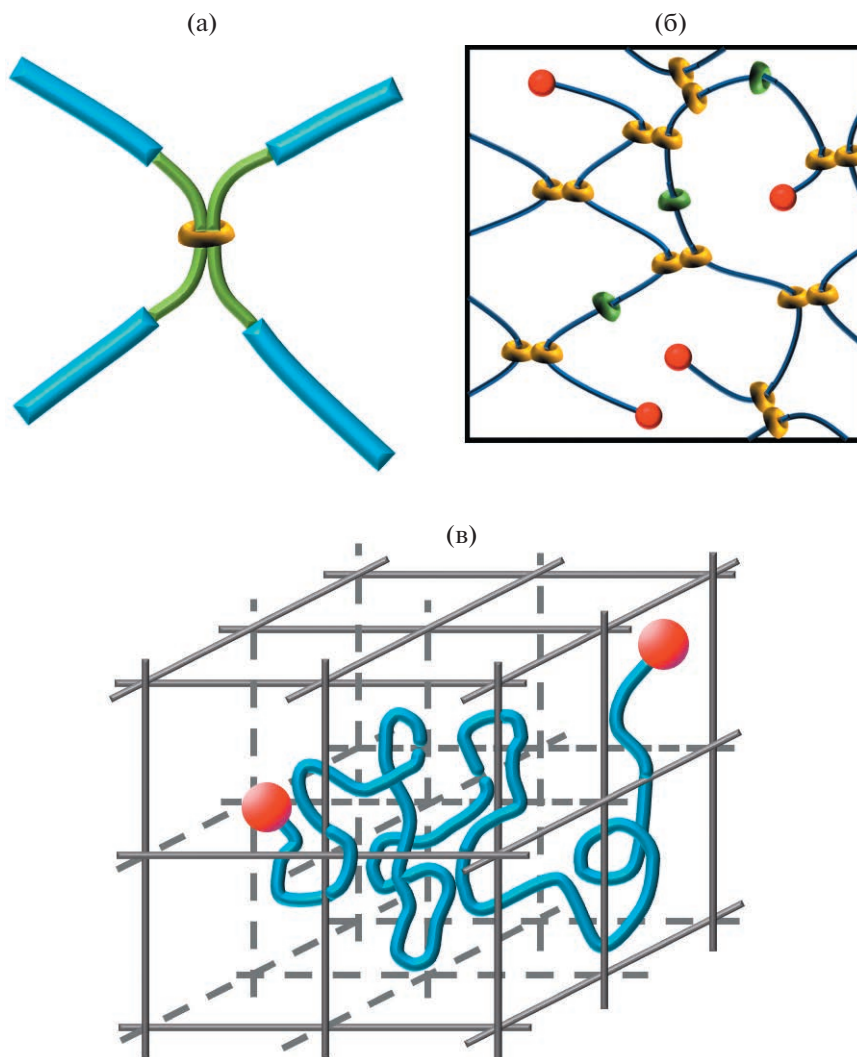


Рис. 1. а: В модели скользящих контактов зацепления двух цепей моделируются колечками, которые могут скользить вдоль цепей не более чем на заданное расстояние. б: Сетки со скользящими кольцами. При сшивании кольца случайным образом соединяются попарно. Несшитые кольца показаны зеленым цветом. Кольца могут скользить по цепочке, но не могут проходить друг через друга. Красные бусины на концах цепи представляют собой массивные концевые группы, которые предотвращают соскальзывание колец с цепи. в: Модель цепочки в решетке зацеплений. Полимер не может пересекать ребра этой решетки. Красные бусины обозначают сшивки с другими цепями сетки. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

симальное смещение колечек. Данный параметр не может быть вычислен из микроскопической теории и обычно выбирается из условия наилучшего соответствия конкретному эксперименту, что, конечно, сильно ограничивает предсказательную силу теории.

В реальных сетках цепочка перекрывается на масштабе сегмента зацеплений не с одной цепочкой (как на рис. 1а), а с очень большим их числом. Соответственно коэффициент перекрытия существенно зависит от деформации сетки. Эта зависимость не учитывается в модели скользящих контактов, в которой фиксированы как число ко-

лечек, так и их максимальные смещения вдоль цепей.

Модель сетки со скользящими кольцами. При отсутствии ограничений на максимальное смещение колечек, которые, однако, не могут проходить через друг друга, модель скользящих контактов описывает уникальные сетки со скользящими кольцами (slide-ring networks). Такие сетки были синтезированы экспериментально [39], и было показано, что они способны растягиваться без разрыва до высоких значений коэффициента растяжения ($\lambda_{\max} = 13$ в работе [40] против $\lambda_{\max} \sim 3$ для сеток из обычных сшитых цепей). В данной модели цепочки свободно протягиваются через

кольца и могут перераспределять свою длину (как за счет флуктуаций, так и за счет деформации сетки) между разными сегментами, соединяющими соседние кольца. Решение этой модели в пренебрежении флуктуациями в пространственном положении колец получено в работе [41]. Высокая прочность на разрыв таких сеток связана с тем, что при их сильном растяжении цепочка вытягивается из сегментов, направленных вдоль осей сжатия, в сегменты, направленные вдоль оси максимального растяжения (см. также модель скользящей трубки). Максимальное растяжение $\lambda_{\max} \sim N^{1/2}$ такой цепочки с длиной N , равной суммарной длине цепи в таких сегментах, значительно превышает максимальное растяжение одного сегмента в аналогичной сетке с “намертво” сшитыми цепями.

Модель полимера в решетке зацеплений. В данной модели топологические ограничения моделируются тем, что полимерная цепь в процессе своего движения не может пересекать препятствия — ребра решетки зацеплений (рис. 16). Конформации цепей сетки могут рассматриваться как траектории случайного блуждания вдоль трех ортогональных направлений решетки. Траектория цепочки в решетке зацеплений содержит незацепленные замкнутые петли, статистика которых изучалась в работе [42]. При вытягивании всех таких петель остается примитивный путь, траектория которого определяет положение трубки зацеплений с диаметром порядка расстояния между препятствиями [42]. Отметим, что эта модель является типичной теорией среднего поля, в которой топологические ограничения, накладываемые цепями друг на друга, моделируются взаимодействием цепей с решеткой препятствий. Взаимодействие характеризуется числами сегментов примитивного пути, направленных вдоль главных осей деформации сетки. Динамика полимерной цепи в решетке препятствий изучалась в работах [43, 44].

При использовании модели полимера в решетке зацеплений для описания упругости полимерной сетки предполагается, что числа сегментов примитивного пути не меняются при ее деформации, а расстояние между препятствиями изменяется аффинно с изменением размеров образца. В работах [45–47] модель полимера в решетке зацеплений была решена в случае, когда шаг случайного блуждания совпадает с расстоянием между препятствиями. Обобщение модели на случай более мелких шагов случайного блуждания предложено в работе [48].

Введение решетки препятствий позволяет моделировать эффект подавления флуктуаций цепей сетки из-за их топологического взаимодействия с окружением. Однако в данной модели внутренние напряжения передаются не соседним

цепочкам сетки, а фиктивной решетке препятствий. В связи с этим она не учитывает локальный баланс напряжений в сетке, который приводит к существенно неаффинной деформации цепей в растянутых сетках. Кроме того, модель принимает во внимание только захваченные зацепления и не учитывает появление временных зацеплений в сжатых сетках.

В деформированной сетке нарушается предполагаемая в модели симметрия между сегментами, направленными вдоль и против направления деформации. Далее, в реальных сетках направление сегментов примитивного пути, вообще говоря, не совпадает с одним из трех направлений деформации сетки. При анизотропной деформации данный эффект приводит к перераспределению сегментов примитивного пути между направлениями растяжения–сжатия, которое также не учитывается в рамках модели. Эти и другие особенности модели полимера в решетке зацеплений привели к необходимости разработки моделей трубки.

Модели трубки. Равновесные конформации гибких линейных цепей в расплаве не зависят от наличия топологических ограничений. Топологические зацепления влияют только на динамику полимерного расплава. Для ее описания была предложена модель трубки [49]. В ней предполагается, что флуктуации сильно зацепленной цепочки ограничены объемом трубки. Цепочка может покинуть трубку только через ее концы, поэтому основным механизмом диффузии макромолекул в концентрированных системах является рептакционный [12, 50, 51]. В результате флуктуационного движения цепочки вдоль трубки она выползает из нее, формируя новую трубку зацеплений. Оценки параметров трубки из экспериментальных данных обсуждаются в работе [52].

Топологические зацепления в сетчатых полимерах влияют не только на их динамические, но и на равновесные свойства, для описания которых также была использована модель трубки. В сетках топологические взаимодействия между цепочками в силу их взаимной непересекаемости описываются гармоническими “топологическими потенциалами”, ограничивающими флуктуации цепочки, зацепленной с соседними цепями, трубкой зацеплений [53–56]. Первоначально влияние соседних цепей на конформации цепочки предлагалось моделировать на основе упругого потенциала притяжения цепи к ее равновесному положению — каналу [57, 58]. Необходимость модификации такой модели обсуждается в работах [59–62]. Отметим, что топологические потенциалы можно представлять себе в виде “виртуальных цепочек”, соединяющих мономеры цепей сетки в точках x_i с аффинно-деформирующимся фоном (рис. 2).

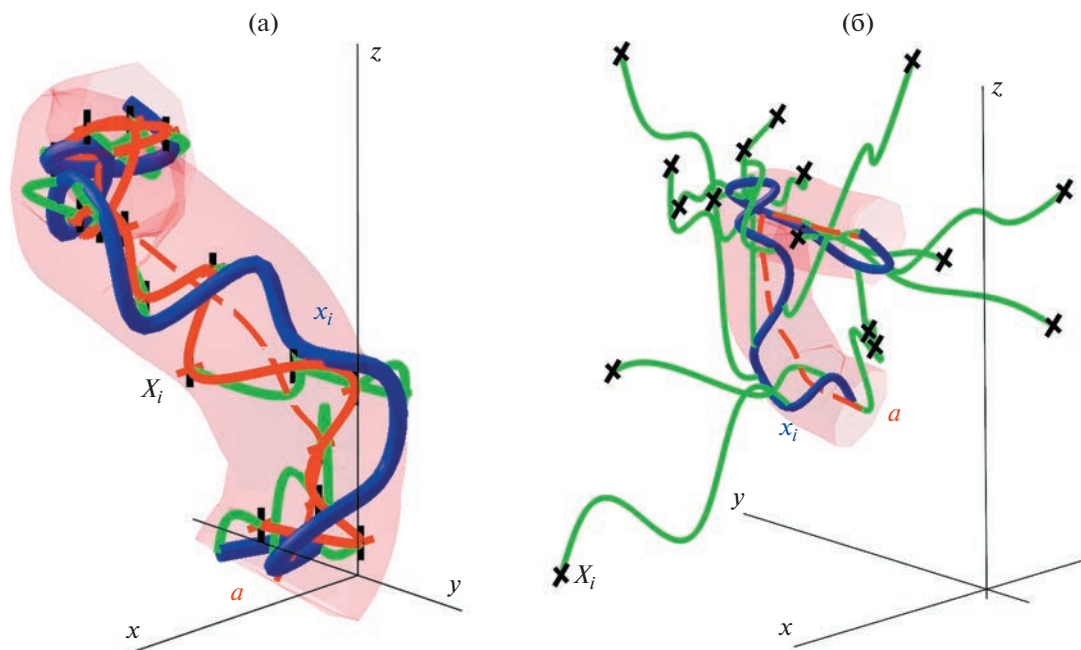


Рис. 2. Цепочка сетки (синяя) в трубке зацеплений с диаметром a . Центральная (штриховая красная) линия трубки зацеплений определяет траекторию примитивного пути. Виртуальные цепочки (зеленые) связывают мономеры цепи сетки в точках x_i с аффинно-деформирующимся фоном в точках X_i (крестики). а: В модели аффинной трубки виртуальные цепи имеют фиксированную длину и присоединены к мономерам в замороженном фоне первичной цепочки (красная). б: В модели неаффинной трубки длина виртуальных цепочек зависит от деформации, а точки X_i их присоединения к фону случайно разбросаны в пространстве.

Модель аффинной трубки. В классической модели аффинной трубки Эдвардса предполагалось, что точки X_i присоединения виртуальных цепочек к нефлуктуирующему фону в условиях приготовления следуют траектории примитивной цепи (красная линия на рис. 1а). Такая цепочка заморожена в фон и аффинно деформируется с ним. Виртуальные цепочки удерживают мономеры полимерных цепей близко друг к другу и, следовательно, обеспечивают эффективное притяжение между ними. Притягивающий потенциал виртуальных цепочек локализует флуктуации реальной цепи в трубке зацеплений, центрированной вдоль аффинно деформируемого примитивного пути (штриховая линия на рис. 2а).

Таким образом, модель предполагает, что до сшивания в сетку цепочки имеют конформации, отличные от идеальных гауссовых цепочек. Кроме того, она не учитывает зависимость топологических взаимодействий между зацепленными цепочками сетки от степени их перекрытия друг с другом, которое существенно зависит от деформацией сетки. При набухании сетки ее цепочки удаляются друг от друга, и их топологическое взаимодействие, описываемое топологическим потенциалом виртуальных цепочек, уменьшается. Следовательно, жесткость топологического потенциала должна уменьшаться с набуханием по-

лимерной сетки при добавлении в нее растворителя и увеличиваться с ее сжатием (deswelling) при удалении растворителя из сетки.

Модель неаффинной трубки. Корректный учет конформаций полимерных цепей сетки как в условиях приготовления, так и в деформированном состоянии обеспечивает модель неаффинной трубки [63, 64]. В ней предполагается что точки присоединения (показанные черными крестиками на рис. 2б) виртуальных цепей к фону разбросаны в пространстве случайно и с большой амплитудой по сравнению с диаметром трубки зацеплений a . Это приводит к эффективному отталкиванию мономеров цепи из-за их оттягивания друг от друга виртуальными цепочками. Координаты X_i точек присоединения к фону выбираются из условия компенсации в условиях приготовления такого отталкивания и эффективного притяжения мономеров цепи в трубке зацеплений. В результате воспроизводятся “правильные” (гауссовые в случае приготовления в расплаве или θ -растворителе) конформации полимерных цепей в условиях приготовления сетки. Координаты центра трубки зацеплений (штриховая линия на рис. 2) определяют траекторию примитивного пути, и в данной модели она деформируется неаффинно с деформацией сетки. В работе [65] предложен компьютерный алгоритм для по-

строения траектории примитивного пути в зацепленных полимерных расплавах. Показано, что максимумы кривизны примитивного пути цепочки сильно коррелируют с контактами между примитивными путями других цепей в соответствии с наивным представлением о топологических зацеплениях.

В модели неаффинной трубки зависимость числа мономеров виртуальных цепей от деформации определяется условием самосогласования. Аналогично решетке зацеплений на рис. 1 в виртуальные цепочки в действительности не существуют; они введены только для описания влияния соседних цепей на конформации цепи сетки. Но в отличие от модели полимера в решетке зацеплений виртуальные цепочки не вносят прямого вклада в упругое напряжение сетки, которое определяется исключительно вкладом реальных цепей сетки [66]. Это условие самосогласования в модели неаффинной трубки учитывает локальный баланс упругих напряжений в сетке. Следующее из него изменение жесткости топологического потенциала с деформацией сетки предполагает возможность того, что даже если цепочки сетки были топологически зацеплены в условиях приготовления, они могут эффективно распутаться при набухании: захваченные в сетке зацепления все еще существуют, но влияние топологического потенциала становится слабее, чем влияние потенциала из-за поперечных сшивок. Предсказания модели неаффинной трубки находятся в согласии с компьютерными симуляциями методом Монте-Карло [67].

Модель скользящей трубки. В случае анизотропного растяжения сетки полимерные цепочки вытягиваются из сегментов трубки зацеплений, направленных вдоль осей сжатия, и втягиваются в сегменты, направленные вдоль оси максимального растяжения. Перераспределение звеньев цепочки между сегментами трубки ограничивается энтропией скольжения топологических зацеплений вдоль цепочек. Этот эффект учитывается в модели скользящей трубки (slip-tube) [68], основные результаты которой были подтверждены экспериментально [69]. Аналитическое решение данной модели может быть получено только приближенно, и в работе [70] модель была переформулирована в терминах стохастических дифференциальных уравнений, более подходящих для моделирования броуновской динамики. Численные симуляции такой динамической “модели скользящих контактов” (Slip-Link Model) демонстрируют, что она хорошо описывает экспериментальные данные по растяжению сеток.

При сжатии полимерных сеток за счет удаления из них растворителя жесткость топологических потенциалов увеличивается, и флуктуации

цепей сетки ограничиваются трубкой меньшего диаметра. Модели неаффинной и скользящей трубок предполагают, что цепочки сетки являются идеальными гауссовыми на масштабах длины порядка диаметра трубки и предсказывают, что количество захваченных зацеплений должно увеличиваться при сжатии сетки [66]. Однако поскольку структура сетки зафиксирована при ее сшивании, число захваченных (постоянных) зацеплений не может превышать их количество в условиях приготовления. Следовательно, добавочные топологические зацепления, появляющиеся при сжатии сетки, могут быть только временными.

Модели незацепленных колец в расплаве. Из-за наличия временных топологических зацеплений конформации топологически незацепленных (nonconcatenated) колец в расплаве существенно отличаются [39, 40] от идеальных гауссовых конформаций линейных цепей в зацепленных полимерных растворах и расплавах. В отличие от линейных полимеров кольца находятся в более компактном “топологически стабилизированном состоянии”. Сегмент кольца с числом мономеров l большим, чем число мономеров N_{em} сегмента зацеплений, состоит из петель меньшего размера, которые в свою очередь состоят из петель еще меньшего размера и т.д. вплоть до масштаба сегмента зацеплений $a_{em} \approx bN_{em}^{1/2}$. Зацепленные сегменты цепочки имеют размер

$$r(l) \approx a_{em} (l/N_{em})^{1/d_f}, \quad \text{при } N_{em} < l < N. \quad (9)$$

Зависимость $r(l)$ (9) описывает пространственную укладку полимерного кольца за счет наличия временных топологических зацеплений в фрактальную петлевую глобулу (FLG) с размерностью $d_f > 2$. В таком глобулярном состоянии потеряны корреляции между пространственными положениями удаленных вдоль цепи мономеров (см. обсуждение ниже).

Модель дробного броуновского движения (FBM). В работе [71] было предложено рассматривать конформацию цепочки в топологически стабилизированном состоянии как траекторию дробного броуновского движения (FBM). Феноменологически введенный гамильтониан этой модели

$$H_{FBM}[\mathbf{x}] = \frac{3kT}{2b^2} \oint ds \left(\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2 + \frac{kT}{2b^2 N_{em}^{1-2/d_f}} \oint \oint \frac{ds ds'}{|s-s'|^{2/d_f}} \frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \frac{d\mathbf{x}(s')}{ds'} \quad (10)$$

зависит только от векторов связей между ближайшими мономерами, $\mathbf{x}(s+1) - \mathbf{x}(s) \approx d\mathbf{x}(s)/ds$, которые играют роль шагов FBM. В уравнении (10) мы добавили к оригинальному гамильтониану [71]

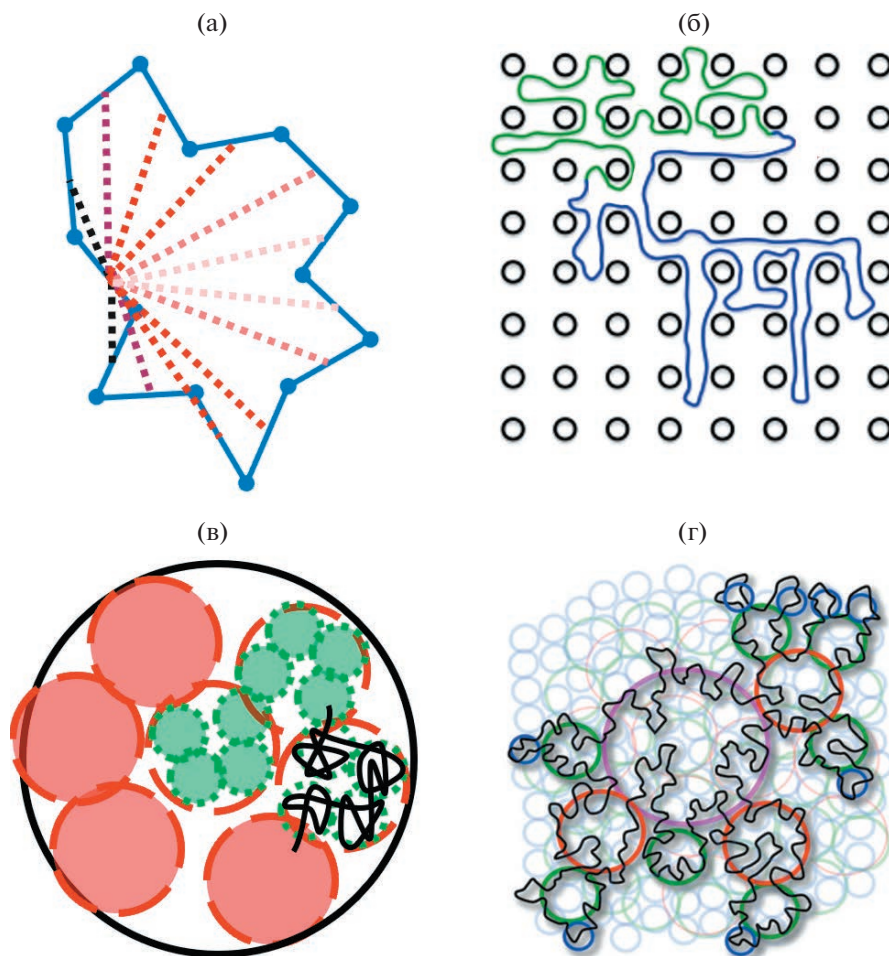


Рис. 3. Фрактальные модели полимерных колец в расплаве для учета временных зацеплений. а: В модели дробного броуновского движения связи стягиваются квадратичными потенциалами. б: Двойные петли в модели решеточных животных, “живущих” на решетке зацеплений. в: Самоподобная структура из неперекрывающихся друг с другом подглобул в модели складчатой глобулы. г: Самоподобная структура из взаимно перекрывающихся петель в модели фрактальной петлевой глобулы. Сплошные кружки разного цвета показывают масштабы длины, на которой петли разного размера перекрываются с соседями такого же размера; светлые кружки показывают сегменты, с которыми перекрываются петли полимерного кольца, параметр перекрытия сегментов $O \gg 1$ не зависит от масштаба длины.

первый член, который учитывает отсутствие топологических зацеплений на масштабах, малых по сравнению с сегментом зацеплений a_{em} .

Обсудим сначала, почему этот гамильтониан описывает процесс FBM. Связи s и s' стягиваются друг к другу квадратичным потенциалом, величина которого зависит от расстояния $l = |s - s'|$ по цепочке между ними и пропорциональна косинусу угла между векторами связей (рис. 3а). Поскольку такой потенциал минимален для противоположно направленных векторов связей s и s' , на каждом шаге случайного блуждания FBM, вероятность возвращения (инверсии) обратно вдоль траектории значительно превышает вероятность движения в прежнем направлении. В результате происходит многократное возвращение траектории FBM в уже посещенную область пространства.

Физический смысл феноменологически введенного гамильтониана (10) не обсуждался в работе [70]. Ниже предлагается его интерпретация в рамках аналогии конформаций топологически зацепленных цепей с траекториями движения заряженной частицы (5). Для разъяснения смысла гамильтониана (10) с помощью преобразования Хаббарда–Страттоновича его второго члена введем векторный потенциал $\mathbf{A}$. Эффективный гамильтониан, зависящий от переменных $\mathbf{x}$ и $\mathbf{A}$, принимает вид $H_g[\mathbf{x}, \mathbf{A}] + H_{env}[\mathbf{A}]$. Гамильтониан $H_g[\mathbf{x}, \mathbf{A}]$ определяется уравнением (5) с единичным зарядом $g = 1$ и описывает гауссовую невзаимодействующую цепочку, на связи которой действует внешнее векторное поле $\mathbf{A}$. Гамильтониан этого поля, $H_{env}[\mathbf{A}]$, определяется по вычисленной с его помощью корреляционной функции

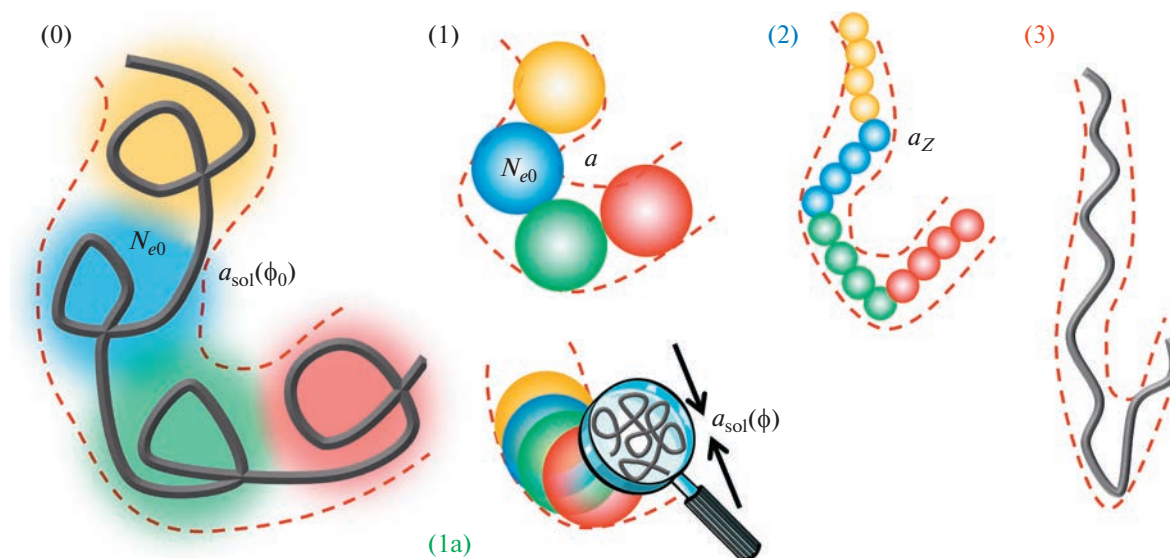


Рис. 4. Трубка зацеплений в сжатой и одноосно-деформированной сетке. 0: В условиях приготовления сегмент зацеплений из N_{e0} мономеров имеет размер $a_{sol}(\phi_0)$; при удалении растворителя сегмент зацеплений сворачивается во фрактальную петлевою глобулу (FLG) на масштабах от $a_{sol}(\phi)$ до диаметра трубки a . 1: В атермическом растворителе диаметр трубки изменяется аффинно $a \approx \lambda a_{sol}(\phi_0)$. 1a: В θ -растворителе диаметр трубки неаффинно изменяется при сжатии сетки, $a \approx \lambda^{2/3} a_{sol}(\phi_0)$, и сегменты зацеплений перекрываются друг с другом. 2: При анизотропной деформации сжатой сетки цепочка имеет вид вытянутой струны из фрактальных петлевых глобул (FLG), размер которых уменьшается с коэффициентом растяжения λ_z . (3) При сильном растяжении сетки $\lambda_z > \lambda_c$ FLG исчезают.

векторного потенциала в точках s и s' на контуре цепочки

$$\langle A_\alpha(\mathbf{x}(s)) A_\beta(\mathbf{x}(s')) \rangle_{H_{env}} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^2 (|s - s'|)} \quad (11)$$

Символ Кронеккера $\delta_{\alpha\beta}$ учитывает независимость флуктуаций вдоль разных направлений $\alpha, \beta = x, y, z$ в пространстве. Таким образом, гамильтониан (10) модели FBM находится путем усреднения (11) статистического веса $e^{-H_g[\mathbf{x}, \mathbf{A}]/kT}$ по флуктуациям поля $\mathbf{A}$.

Аналогичный гамильтониан внешнего поля $H_{env}[\mathbf{A}]$ был получен в задаче о полимерном кольце, топологически зацепленном с бесконечной цепочкой, заполняющей с конечной плотностью макроскопический объем [72]. Векторное поле $\mathbf{A}$ равно сумме вкладов цепей с током внешней среды: скейлинговая зависимость корреляционной функции (11) от $s - s'$ находится подстановкой векторного потенциала (6) такой цепи в уравнение (11) и усреднением по конформациям рассматриваемой цепочки. Такое усреднение соответствует приближению среднего поля для флуктуирующих фрактальных цепочек.

Итак, мы показали, что модель FBM действительно описывает в приближении среднего поля полимерное кольцо, топологически взаимодействующее со своим окружением. Однако свобод-

ная энергия данной модели равна сумме упругих энергий цепочки и окружающей среды. Чтобы избежать многократного учета вклада тех же цепей в свободную энергию поджатой сетки [69], следует найти энергию только фрактальных глобул, которая не включает в себя вклад их окружения.

Модель решеточных животных. Одной из первых для описания конформаций незацепленных полимерных колец была предложена микроскопическая модель решеточных животных [74, 75]. В ней топологические взаимодействия полимеров учитывались с помощью введения в полимерный раствор добавочной решетки зацеплений (см. рис. 1в). Предполагалось, что полимерные кольца в решетке зацеплений образуют деревья с фрактальной размерностью $d_f = 4$, состоящие из двойных петель (рис. 3б), поскольку возвращение по контуру кольца происходит по той же траектории, что и движение в прямом направлении. Такое дублирование траектории приводит к большим энтропийным потерям. Цепочке выгоднее образовывать не двойные, а “одинарные” петли. В связи с этим в модели декорированных петель предполагается, что полимерные кольца принимают вид древесных структур, состоящих из скелетной петли, декорированной более мелкими одинарными петлями различных размеров [76].

Модель складчатых глобул. В работе [77] предполагалось, что цепочки сжатых полимерных сеток имеют конформации складчатых глобул. Первоначально идея коллапса линейной цепочки во фрактальную складчатую глобулу была предложена де Женом [78]. При резком ухудшении качества растворителя полимерная цепь коллапсирует самоподобным образом, образуя кинетически захваченную складчатую глобулу, структура которой зависит от кинетики коллапса. Короткие сегменты зацеплений “складываются” в подглобулы минимального размера. Сегменты, состоящие из таких подглобул, складываются в подглобулы больших размеров и т.д. (см. рис. 3в). Полученная в результате этой процедуры складчатая глобула имеет самоподобную структуру. Предполагается, что все подглобулы плотно упакованы (занимают весь объем цепочки), но не перекрываются друг с другом. Складчатые глобулы медленно (из-за наличия самозацеплений) релаксируют в равновесное состояние фрактальных петлевых глобул.

В работе А.Yu. Grosberg и S.K. Nechaev [77] было предложено использовать модель складчатых глобул также и для описания равновесных конформаций колец. Подобно траектории цепочки в случайном потенциале [79], траектория цепи в складчатой глобуле многократно “отражается от поверхности” подглобулы прежде чем преодолеть высокий энтропийный барьер с соседней подглобулой. В модели [79] случайный потенциал обусловлен статическими (не меняющимися со временем) неоднородностями среды, поэтому его величина может значительно превышать kT . Происхождение же многочисленных динамических термодинамически равновесных потенциальных ям и барьеров с энергиями много выше kT , способных удерживать подглобулы равновесной складчатой глобулы от взаимного проникновения, остается неясным. Отметим также, что поскольку траектория ФВМ многократно возвращается на всех масштабах длины в уже посещенные области, она не в состоянии описать конформации складчатых глобул.

Модель фрактальных петлевых глобул (FLG). Как было показано в компьютерных симуляциях, петли топологически незацепленных колец сильно перекрываются друг с другом (что противоречит модели складчатой глобулы) [80]. Такие кольца образуют фрактальные петлевые глобулы (FLG, рис. 3г) с фрактальной размерностью $d_f = 3$, в которых число $O \gg 1$ перекрывающихся участков цепей постоянно на всех масштабах длины, превышающей диаметр трубки раствора линейных полимеров при той же концентрации [81, 82].

Выведем эффективный гамильтониан, описывающий конформации петлевой глобулы с фрак-

тальной размерностью d_f . В такой глобуле число петель $v(l)$ с заданным числом мономеров $l < N$ пропорционально полному числу мономеров кольца N и порядка единицы при $l \approx N$. Поэтому скейлинговое (степенное) выражение для функции $v(l)$ имеет вид

$$v(l) \approx N/l, \quad \text{for } N_{em} < l < N. \quad (12)$$

Как следует из выражения (12), большинство петель в FLG имеют малые размеры, порядка размера сегмента зацеплений a_{em} с числом мономеров N_{em} . Формирующиеся петли не замкнуты и имеют конечное расстояние r между их концами. Упругая энергия гауссовой петли из l мономеров, $kTr^2/r^2(l)$, пропорциональна квадрату ее размера, r^2 , и обратно пропорциональна квадрату флуктуационного размера петли (9). Полная энергия полимерного кольца равна сумме энергий всех его петель:

$$\int \left[kT \frac{r^2}{r^2(l)} \right] dv(l) \approx NkT \int \frac{r^2}{r^2(l) l^2} dl \quad (13)$$

Для гауссовой цепочки с координатами $\mathbf{x}(s)$ свободная энергия кольца (13) переписывается в виде

$$H_{FLG}[\mathbf{x}] = \frac{3kT}{2b^2} \oint ds \left(\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2 + \frac{kT}{2b^2 N_{em}^{1-2/d_f}} \oint \oint ds ds' \frac{(\mathbf{x}(s) - \mathbf{x}(s'))^2}{|s - s'|^{2+2/d_f}} \quad (14)$$

Интегрирование ведется по индексам мономеров вдоль контура полимерного кольца. Первый член в этом выражении определяет упругую энергию связей между N мономерами кольца, а второй равен сумме упругих энергий всех петель в FLG (учитываются оба направления обхода кольца). Соответственно первый член в выражении (14) доминирует на малых масштабах при $l = |s - s'| < N_{em}$, а второй — на масштабах, превышающих размер зацепленного сегмента при $l > N_{em}$.

Усредняя $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(0))$ по всем конформациям $\{\mathbf{x}(s)\}$ с Больцмановским весом $e^{-H_{FLG}/kT}$, находим функцию распределения расстояния $r = |\mathbf{r}|$ между концами сегмента кольца из l мономеров

$$P_l(r) = [2\pi r_{ring}^2(l)]^{-3/2} e^{-r^2/2r_{ring}^2(l)} \quad (15)$$

Среднеквадратичное расстояние $r_{ring}(l) = r[l(1 - l/N)]$ между концами сегмента определяется эффективным числом мономеров $l(1 - l/N) = [1/l + 1/(N - l)]^{-1}$ параллельного соединения

двух сегментов кольца из l и $N - l$ мономеров, $r(l)$ определено в уравнении (9).

Отметим, что функция распределения (15) описывает гауссовы конформации полимерного кольца. Численные симуляции подтверждают гауссовую статистику цепей в топологически стабилизированном состоянии [83, 71]. Чтобы понять причину гауссовой статистики FLG, сравним ее с цепью с исключенным объемом, конформации которой описываются моделью случайного блуждания без самопересечений. Основной вклад в энергию такой цепочки вносят петли максимального размера. Поскольку взаимодействие двух последовательных сегментов цепи заданного размера велико, их флуктуации существенно скоррелированы. Это приводит к негауссовой статистике цепи с исключенным объемом. Основной вклад в энергию FLG (уравнение (13)), наоборот, вносят малые петли. Взаимодействие двух последовательных сегментов цепи FLG, состоящей из большого числа статистически независимых малых петель, мало. Соответственно статистика FLG остается гауссовой.

Подчеркнем также существенное отличие фрактальных глобул от “обычных”. Полимерная цепочка коллапсирует в обычные глобулы при наличии притяжения ее мономеров [84]. В таком глобулярном состоянии конформации цепочки являются идеальными гауссовыми и характеризуются фрактальной размерностью $d_f = 2$. Постоянство мономерной плотности обеспечивается многократным отражением цепочки от поверхности глобулы внутрь ее объема. В связи с этим большинство петель в обычных глобулах имеют размер порядка диаметра глобулы $r \approx bN^{1/3}$ и состоят из большого числа мономеров $l = (r/b)^2 \approx N^{2/3}$.

Координаты мономеров $\{x(s)\}$ полимерной цепи могут рассматриваться как траектория случайного блуждания (FBM) частицы по “времени” s . В рамках данной аналогии полученный гамильтониан FLG (14) воспроизводит эффективное действие в задаче о квантовой диффузии [85]. Энергия, диссипируемая при движении броуновской частицы за время $l = s' - s > 0$, равна упругой энергии, запасенной во всех полимерных петлях сегмента цепи длины l в модели FLG. Потеря квантовой когерентности частицей из-за наличия трения [86] описывает потерю корреляций в положении мономеров в глобулярном состоянии цепочки. Таким образом, глобулярное состояние цепи соответствует основному состоянию, в которое “сваливается” квантовая частица из-за наличия трения.

Отметим, что каждая квантовая диффузионная задача имеет свой аналог в полимерной модели FLG. Так, диффузия в эффективном потенциале

описывает локализацию зацепленных цепочек в полимерной сетке. Надбарьерное туннелирование связано с преодолением энтропийных барьеров при движении микроскопической частицы через зацепленную сетку [87].

Модель петлевой трубки. Если сетка была получена сшиванием (cross-linking) полимерных цепочек в растворителе, она может быть сжата (deswollen) при (частичном) удалении растворителя. При сжатии сеток их цепочки сближаются друг с другом, и между ними возникают добавочные временные топологические зацепления, аналогичные зацеплениям в расплаве полимерных колец.

В модели петлевой трубки (loop tube) предполагается, что при сжатии сетки ее цепочки коллапсируют во фрактальные петлевые глобулы (FLG), которые имеют временные зацепления на масштабах длины между диаметром $a_{sol}(\phi)$ трубки раствора линейных полимеров с концентрацией ϕ и диаметром a трубки из-за постоянных зацеплений, захваченных при сшивании сетки. Поскольку статистика FLG остается гауссовой (см. уравнение (15)), для их описания может быть использована модель неаффинной трубки, в которой блобы зацеплений имеют структуру FLG.

Топологические зацепления в условиях приготовления характеризуются числом мономеров сегмента зацеплений при объемной доле полимера ϕ_0

$$N_{e0} = N_e(\phi_0). \quad (16)$$

Функция $N_e(\phi)$ определяет число мономеров сегмента зацеплений в растворе с объемной долей полимера ϕ . В случае атермического растворителя

$$N_e(\phi) \approx N_{em} \phi^{\frac{5}{4}}, \quad (17)$$

где $N_{em} = N_e(1)$ число мономеров сегмента зацеплений в полимерном расплаве. В θ -растворителе

$$N_e(\phi) \approx N_{em} \phi^{\frac{4}{3}}. \quad (18)$$

Размер сегмента временных зацеплений (для раствора линейных полимеров) в деформированной сетке с объемной долей полимера ϕ равен

$$a_{sol}(\phi) \approx bN_e^{1/2}(\phi) \quad (19)$$

Модуль упругости рассматриваемых зацепленных сеток в атермическом и θ -растворителях был вычислен в работе [88].

АНИЗОТРОПНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИ ЗАЦЕПЛЕННЫХ СЕТОК

В этом разделе мы воспользуемся моделью петлевой трубки для описания анизотропных де-

формаций сильно зацепленных сеток. Полимерная сетка с введенным в нее растворителем называется полимерным гелем. На малых пространственных масштабах такие гели имеют свойства жидкостей, а на больших масштабах ведут себя как твердые тела.

Аффинная длина

Флуктуации коротких сегментов цепей сетки из s мономеров такие же, как и в полимерном растворе до сшивания, а амплитуда флуктуаций достигает насыщения при некотором $s \approx N_\alpha$. В случае анизотропной деформации сетки N_α зависит от направления цепочек (среднего вектора между их концами). На масштабах длины $r > R_\alpha(N_\alpha)$, превышающих размер R_α аффинного сегмента (affine strand, здесь мы опускаем индекс *aff*, использовавшийся в работе [87] для его обозначения) из N_α мономеров, сетка ведет себя как упругое твердое тело. Отметим, что деформация сеток существенно отличается от деформации низкомолекулярных твердых тел, у которых аффинная длина R_α порядка расстояния между атомами. Если деформация твердого тела полностью характеризуется условиями эксперимента, упругие свойства полимеров зависят также от условий их приготовления, которые определяют структуру полученной полимерной сетки. В “мягких телах” — полимерах аффинная длина зависит от деформации сетки, и на масштабах, малых по сравнению с R_α , деформация неаффинна.

Размер аффинного сегмента в направлении $\alpha = x, y, z$ изменяется аффинно с деформацией сетки,

$$R_\alpha(N_\alpha) = \lambda_\alpha R_0(N_\alpha), \quad (20)$$

где $R_0(N_\alpha)$ размер сегмента в условиях приготовления, λ_α — коэффициент линейной деформации сетки в направлении α , см. уравнения (1) и (2). В случае изотропно набухших сеток число мономеров аффинного сегмента N_α и аффинная длина R_α не зависят от направления α . В случае незацепленных сеток N_α порядка числа мономеров N полимерных цепей и не меняются с деформацией сетки, а в сильно зацепленных сетках N_α зависит от деформации.

Скейлинговая картина деформации гелей

Неаффинная деформация полимерной сетки с топологически зацепленными цепочками описывается моделью неаффинной трубки [66]. При скейлинговом описании достаточно рассмотреть цепочки, направленные только вдоль главных осей деформации сетки $\alpha = x, y, z$ (которые представляют проекции цепей на главные оси). Аф-

финный сегмент вдоль оси α может быть представлен как вытянутая струна из N_α/n_α блоков. Каждый из таких блоков в условиях эксперимента состоит из n_α мономеров и имеет размер r_α , так что аффинный размер равен $R_\alpha \approx r_\alpha(N_\alpha/n_\alpha)$. В условиях приготовления сетки конформации аффинного сегмента соответствуют траектории трубки зацеплений из сегментов размера $a_0 = a_{\text{sol}}(\phi_0)$, состоящих из N_{e0} мономеров, поэтому размер аффинного сегмента из N_α мономеров в условиях приготовления равен $R_0 \approx a_0(N_\alpha/N_{e0})^{1/2}$. Поскольку аффинный сегмент деформируется аффинно с макроскопической деформацией сетки, в условиях эксперимента его размер равен $R_\alpha \approx \lambda_\alpha R_0$, уравнение (20). Приравнявая два приведенных выражения для R_α , находим соотношение между N_α и n_α :

$$R_\alpha \approx r_\alpha(N_\alpha/n_\alpha) \approx \lambda_\alpha a_0(N_\alpha/N_{e0})^{1/2}. \quad (21)$$

В анизотропно-деформированной сетке диаметр трубки зацеплений a_α зависит от направления α и равен размеру сегмента зацеплений из N_{e0} мономеров. В растянутой (набухшей) сетке этот сегмент имеет вид вытянутой струны из N_{e0}/n_α блоков с размером $a_\alpha \approx r_\alpha(N_{e0}/n_\alpha)$. Амплитуда флуктуаций аффинного сегмента из N_α мономеров $r_\alpha(N_\alpha/n_\alpha)^{1/2}$ ограничивается трубкой зацеплений с диаметром a_α . Приравнявая полученные выражения для a_α , получаем

$$a_\alpha \approx r_\alpha(N_{e0}/n_\alpha) \approx r_\alpha(N_\alpha/n_\alpha)^{1/2} \quad (22)$$

Из уравнения (22) получаем еще одно соотношение между числами мономеров аффинного сегмента и блоков:

$$N_\alpha n_\alpha \approx N_{e0}^2 \quad (23)$$

Чтобы найти зависимость этих величин от λ_α , необходимо конкретизировать структуру блоков зацеплений, которая существенно различается в случаях растянутых и сжатых гелей.

Набухшие и растянутые гели

В растянутых сетках цепочки имеют только постоянные зацепления, сформировавшиеся в условиях приготовления сетки. В случае θ -растворителя полимерные цепи являются гауссовыми, и блоки в условиях приготовления и эксперимента имеют соответственно размеры

$$a_{\text{sol}}(\phi_0) \approx b_0 N_{e0}^{1/2}, \quad r_\alpha \approx b n_\alpha^{1/2}, \quad (24)$$

где функция $a_{\text{sol}}(\phi)$ определена в (19), а b и b_0 — размеры куновских мономеров в деформирован-

ном состоянии и в условиях приготовления сетки. В дальнейшем мы будем полагать $b_0 = b$ и различать данные величины только для учета взаимодействия мономеров в атермическом растворителе. На масштабах, больших по сравнению с соответствующими радиусами корреляции ξ_c и ξ_{c0} , взаимодействие исключенного объема приводит к флуктуационной перенормировке размеров мономеров [89, 90]; в случае атермического растворителя она имеет вид

$$\begin{aligned} b &\rightarrow b^R = \xi_c/g_c^{1/2} \approx b\phi^{-1/8} \\ b_0 &\rightarrow b_0^R = \xi_{c0}/g_{c0}^{1/2} \approx b\phi_0^{-1/8}. \end{aligned} \quad (25)$$

Здесь g_c и g_{c0} — числа мономеров на масштабе радиусов корреляции ξ_c и ξ_{c0} соответственно.

Подставляя данное решение в уравнения (21) и используя уравнение (24), получаем число мономеров аффинной цепочки для θ -растворителя

$$N_\alpha \approx (b_0/b) N_{e0} \lambda_\alpha \quad (26)$$

Это же выражение с перенормированными размерами мономеров (уравнение (25)), справедливо и для атермического растворителя. В случае сетки, набухшей в хорошем растворителе, число мономеров аффинного сегмента и диаметр трубки равны

$$N_z \approx \lambda^{5/8} N_{e0}, \quad a \approx \lambda^{11/16} a_0 \quad (27)$$

Свободная энергия анизотропно-деформированной сетки (на мономер) равна

$$F \approx kT \sum_\alpha \frac{(b_0^R)^2 \lambda_\alpha^2}{a_\alpha^2} \approx \frac{kT}{N_{e0}} \sum_\alpha \frac{b_0^R \lambda_\alpha}{b^R}. \quad (28)$$

Используя выражения (25) для перенормированных размеров мономеров, находим модуль сдвига сетки, набухшей в атермическом растворителе [77]

$$G \approx kT \frac{\phi}{b^3 N_z} \frac{(b_0^R)^2 \lambda^2}{a^2} \approx \frac{kT}{N_{em} b^3} \phi_0^{35/24} \phi^{19/24}. \quad (29)$$

Сжатые гели

Рассмотрим теперь сильно зацепленную сетку, из которой частично удален растворитель, так что она сжалась в $\lambda = (\phi_0/\phi)^{1/3} < 1$ раз (уравнение (1)). Ниже мы опишем одноосное растяжение такой сетки с коэффициентом $\lambda_z > \lambda$ (уравнение (2)) в случаях атермического и θ -растворителей.

Атермический растворитель. Режим изотропного сжатия ($\lambda_z = \lambda$). В условиях приготовления диаметр трубки зацеплений такой же, как и в растворе полимерных цепочек с объемной долей полимера ϕ_0 ,

$$a_{sol}(\phi_0) \approx b_0^R N_{e0}^{1/2}. \quad (30)$$

В изотропно-деформированной сетке диаметр трубки сегмента зацеплений равен

$$a \approx b^R N_e^{1/6} N_{e0}^{1/3} \approx \lambda a_{sol}(\phi_0) \approx b N_{em}^{1/2} \phi^{-1/3} \phi_0^{-5/12} \quad (31)$$

На масштабах от $a_{sol}(\phi)$ до a цепочка сворачивается во фрактальную петлевую глобулу (FLG) (рис. 4.1).

Здесь и далее несколько равенств записано, чтобы привлечь внимание к разным аспектам скейлинговых зависимостей. Первое равенство в уравнении (31) определяет размер FLG из N_{e0} мономеров. Второе равенство демонстрирует аффинную деформацию диаметра трубки зацеплений, $a_{sol}(\phi_0)$ — диаметр данной трубки в условиях приготовления сетки с объемной долей полимера ϕ_0 . Наконец, третье равенство показывает зависимость диаметра трубки от объемных долей полимера ϕ и ϕ_0 в условиях приготовления и эксперимента. Мы также приняли во внимание перенормировку размера мономера в хорошем растворителе (уравнение (25)). Модуль сдвига сжатого геля равен

$$G(\phi) \approx kT \frac{\phi}{N_{e0} b^3} \frac{(\lambda R_0)^2}{a^2} \approx \frac{kT}{b^3 N_{e0}} \phi \quad (32)$$

Петлевой режим ($\lambda < \lambda_z < \lambda_c$). Образование петли во фрактальной петлевой глобуле (FLG) невыгодно и стоит порядка kT . Поэтому при анизотропном растяжении сетки размер FLG уменьшается за счет выхода из нее наиболее крупных петель порядка размера глобулы, в то время как петли малого размера остаются неизменными. Данный процесс может быть описан моделью неаффинной трубки зацеплений с числом мономеров блоков n_z у цепей с направлением α , равном числу мономеров FLG. В однооснорастянутой в $\lambda_z > \lambda$ раз сетке аффинный сегмент из N_z мономеров имеет вид линейной струны из петлевых блоков, каждый из которых имеет размер $r_z < a_z$ и состоит из $n_z < N_{e0}$ мономеров (рис. 4.2). Блок имеет структуру FLG с размером

$$r_z \approx b^R N_e^{1/6} n_z^{1/3} \quad \text{при} \quad N_e < n_z < N_{e0} \quad (33)$$

Здесь b^R — перенормированный размер мономера, определенный в уравнении (25). Отметим, что из-за проскальзывания цепи вдоль контура трубки большая часть длины цепи распределяется в направлении z максимального растяжения сетки, поэтому в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением цепей сетки, ориентированных вдоль данного направления. Условие аффинной деформации аффинного сегмента определяется уравнением (21). Подставляя уравнение (19) для числа

мономеров аффинного сегмента в уравнения (21) и (33), получаем число мономеров в FLG

$$n_z = (\lambda/\lambda_z)^{6/7} N_{e0} < N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda. \quad (34)$$

С учетом уравнения (34) находится выражение для числа мономеров аффинного сегмента

$$N_z = (\lambda_z/\lambda)^{6/7} N_{e0} > N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda, \quad (35)$$

а также для диаметра трубки зацеплений (уравнение (22)):

$$a_z = \left(\frac{\lambda_z}{\lambda}\right)^{4/7} a \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda, \quad (36)$$

где диаметр трубки a изотропно сжатой сетки определен в уравнении (30). Отметим, что число мономеров FLG (уравнение (34)), уменьшается при растяжении, и при достаточно большом растяжении сетки FLG может полностью распутаться.

Неаффинный режим ($\lambda_z > \lambda_c$). Фрактальная структура на промежуточных масштабах длины $a_{\text{sol}}(\phi) < r_z < a$ исчезает в FLG при условии

$$n_z \approx N_e \approx N_{\text{em}} \phi^{-5/4} \approx N_{e0} \lambda^{15/4}, \quad (37)$$

т.е. при

$$\lambda_z \approx \lambda_c \approx \lambda^{-27/8}. \quad (38)$$

Сильное одноосное растяжение, $\lambda_z > \lambda_c$, описывается моделью неаффинной трубки с гауссовой статистикой FLG,

$$r_z \approx b^R n_z^{1/2} \quad \text{при} \quad n_z < N_e, \quad (39)$$

см. рис. 4.3.

В этом случае решение уравнений (21) и (39) имеет вид

$$n_z = \frac{\lambda^{3/8}}{\lambda_z} N_{e0} = \frac{\lambda_c}{\lambda_z} N_e < N_e \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_c \quad (40)$$

Число мономеров аффинного сегмента (уравнение (23)) линейно растет с λ_z

$$N_z \approx \lambda^{-3/8} \lambda_z N_{e0} = (b_0^R/b^R) \lambda_z N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_c, \quad (41)$$

а диаметр трубки (уравнение (22)) увеличивается как $\lambda_z^{1/2}$:

$$a_z \approx \lambda^{3/16} \lambda_z^{1/2} a_0 \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_c. \quad (42)$$

Отметим, что зависимости (41) и (42) являются обычными выражениями для модели неаффинной трубки. Единственным отличием является перенормировка размеров мономеров из-за эффектов исключенного объема на малых масштабах (уравнение (25)), и коэффициента растяжения полимерной сетки

$$\lambda_z \rightarrow (b_0^R/b^R) \lambda_z \quad (43)$$

Уравнения (36) и (42) определяют свободную энергию (на мономер) сжатой и одноосно деформированной сетки

$$F(\lambda_z) \approx kT \frac{b^2 \phi_0^{-1/4} \lambda_z^2}{a_z^2} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda \quad (44)$$

В выражении (44) мы оставили только главный вклад цепочек с направлением максимального растяжения сетки.

Отметим, что в отличие от зацеплений, захваченных при сшивании сетки, топологические зацепления в FLG являются временными, поэтому конформации цепочки также изменяются (флуктуируют) со временем. Их можно охарактеризовать зависимостью расстояния между концами сегмента цепочки $R_z(l)$, направленной вдоль оси z максимального растяжения, от числа l ее мономеров (рис. 5).

Короткие сегменты с $l < g_c$ имеют конформации цепочки с исключенным объемом, $R_z(l) \sim l^{3/5}$. Взаимодействия исключенного объема экранируются при $g_c < l < n_z$, и сегмент цепочки имеет гауссовы конформации, $R_z(l) \sim l^{1/2}$. Число n_z мономеров блоков зависит от деформации сетки. В случае изотропного сжатия сетки $n_z = N_e$ совпадает с числом мономеров N_e сегмента зацеплений, а сегменты с $n_z < l < N_{e0}$ формируют FLG с фрактальной размерностью $d_f = 3$. Число мономеров аффинного сегмента равно $N_z = N_{e0}$. При одноосном растяжении сетки N_z увеличивается с $\lambda_z > \lambda$. Сегменты цепочки с $n_z < l < N_z$ имеют конформации вытянутых струн из FLG, для которых $R_z(l) \sim l$. Длинные сегменты с $l > N_z$ имеют гауссовы конформации с $R(l) \sim l^{1/2}$, описывающие аффинную деформацию трубки, созданной в условиях приготовления.

θ-растворитель. Режим изотропного сжатия ($\lambda_z = \lambda$). В условиях приготовления сетки при концентрации полимера ϕ_0 сегменты зацеплений различных трубок характеризуются параметром перекрытия

$$O \approx \phi_0 N_{e0}^{1/2} \approx \phi_0^{1/3} N_{\text{em}}^{1/2} \quad (45)$$

Критерий Кавассалиса–Нуланди предполагает, что сегменты цепочек сетки зацеплены, если параметр перекрытия больше числа $N_{\text{em}}^{1/2}$ [91, 92]. Разные сегменты зацеплений одной трубки не перекрываются друг с другом (рис. 4.1).

При сжатии сетки в θ -растворителе до объемной доли полимера $\phi > \phi_0$ сегменты зацеплений трубок перекрываются друг с другом и образуют FLG с фиксированным параметром перекрытия (45) на масштабах, превышающих размер сегмента за-

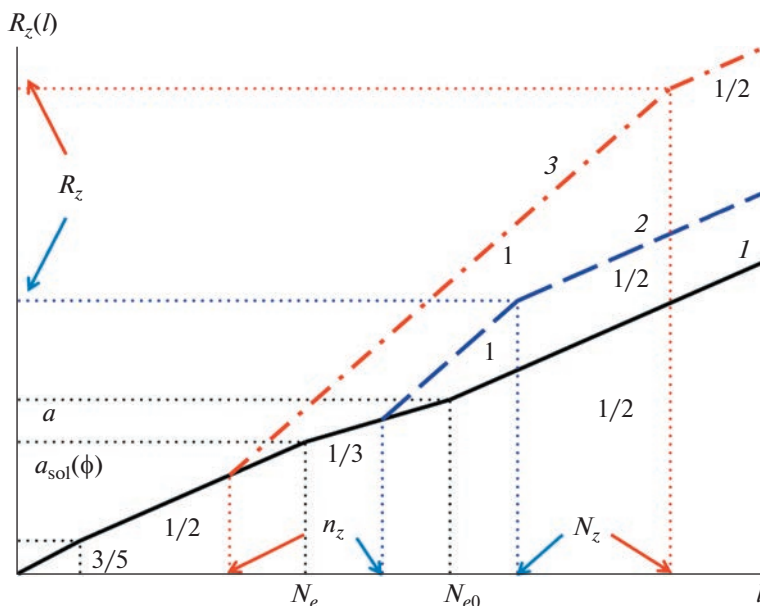


Рис. 5. Зависимость размера сегмента $R_z(l)$ от числа его мономеров l в атермическом растворителе (lg-lg шкалы): 1 – изотропное сжатие, $\lambda_z = \lambda$ (черная сплошная линия), 2 – петлевой режим, $\lambda < \lambda_z < \lambda_{cl}$ (синяя пунктирная линия), 3 – неаффинный режим, $\lambda_z > \lambda_{cl}$ (красная штрихпунктирная линия). Конформации цепочки на малых масштабах, $l < n_z$, не зависят от растяжения сетки. Числа под кривыми показывают критические индексы скейлинговых зависимостей. Цвет кривых соответствует флуктуационным режимам на рис. 4.

цеплений $bN_e^{1/2}$ в полимерном растворе с той же объемной долей ϕ . В сжатом (deswollen) состоянии сетки трубку зацеплений можно представлять как последовательность сильно перекрывающихся FLG из N_{e0} мономеров (уравнение (23)). Размер такой трубки деформируется неаффинно

$$a = \lambda^{2/3} a_{sol}(\phi_0), \quad (46)$$

см. рис. 4.1a. Здесь $a_{sol}(\phi_0)$ – диаметр трубки зацеплений в условиях приготовления сетки, см. рис. 4.0,

$$a_{sol}(\phi_0) = bN_{e0}^{1/2}. \quad (47)$$

Мы будем опускать индекс $\alpha = x, y, z$ в случае изотропного сжатия сетки.

Режим перекрытия ($\lambda < \lambda_z < \lambda_{cl}$) (рис. 4, структура 1a). В сжатом состоянии сетки на масштабе размера трубки зацеплений a_z (равном размеру FLG) находится большое число

$$\kappa = \lambda^{-2/3} \quad (48)$$

перекрывающихся FLG (рис. 4.1a). При не слишком сильном одноосном растяжении такой сетки в $\lambda_z < \lambda_{cl}$ раз размер FLG не меняется:

$$a_z \approx a \quad \text{при} \quad \lambda < \lambda_z < \lambda_{cl}, \quad (49)$$

а растяжение полимерной сетки происходит только за счет уменьшения перекрытия (disinterpenetration) ее FLG без изменения их общего числа и размеров. Данный режим заканчивается при сильном одноосном растяжении сетки, $\lambda_z > \lambda_{cl}$, когда петлевые глобы более не перекрываются друг с другом. При одноосном растяжении сетки в (λ_{cl}/λ) раз из нерастянутого состояния с $\lambda_z = \lambda$ к петлевым глобам (уравнение (44)), которые перекрывались друг с другом на масштабе a в сжатом состоянии с $\lambda_z \approx \lambda$, перераспределяются при $\lambda_z = \lambda_{cl}$ без перекрывания вдоль оси гауссовой трубки зацеплений на длине $a\kappa^{1/2} \approx (\lambda_{cl}/\lambda)a$. Подставляя выражение (48) для числа κ перекрывающихся FLG в полученное равенство, мы находим максимальное растяжение сетки в режиме перекрытия

$$\lambda_z = \lambda_{cl} \approx \lambda^{2/3}. \quad (50)$$

Отметим, что, несмотря на конечный интервал коэффициента деформации λ_z в этом режиме,

$$1 < \lambda_z/\lambda < \lambda^{-1/3}, \quad (51)$$

рассматриваемый режим перекрытия важен для экспериментов, поскольку именно он описывает линейную упругость сетки. Отметим, что в нем упругий отклик сетки с большим числом зацепле-

ний аналогичен упругому отклику фантомной сетки без топологических зацеплений ее цепочек.

Такое “промежуточное набухание” критически разветвленных полимерных гелей с уменьшением перекрытия (disinterpenetration) их цепочек без изменения размеров блоков было предсказано ранее в работе [93]. Как отмечено в ней, данный эффект связан с высокой фрактальной размерностью $d_f > 2$ сильно перекрывающихся объектов, из которых состоят сетки в недеформированном состоянии ($d_f = 3$ для FLG и $d_f = 4$ для критически разветвленных полимеров). По мере растяжения сетки структура объектов не меняется, а их перекрытие уменьшается.

При $\lambda_z = \lambda_{cl} \approx \lambda^{2/3}$ трубка зацеплений принимает гауссовы конформации, соответствующие аффинно-деформированной трубке, которая была в условиях приготовления. Число мономеров аффинного сегмента в этой трубке с диаметром $a_z \approx \lambda_z^{2/3} a_{sol}(\phi_0)$ (уравнение (42)) равно числу мономеров, которое имел данный сегмент трубки в недеформированном состоянии, $N_z \approx N_{e0}$. При более сильном одноосном растяжении сетки (при $\lambda_z > \lambda_{cl}$) петлевые бобы более не перекрываются, и растяжение сетки происходит из-за единственного оставшегося процесса — увеличения числа и уменьшения размера ξ петлевых блоков.

Петлевой режим ($\lambda_{cl} < \lambda_z < \lambda_{c2}$) (рис. 4, структура 2). В таком режиме число мономеров в FLG $n_z < N_{e0}$, и ее размер равен

$$r_z = b N_e^{1/6} n_z^{5/6} \quad \text{при} \quad N_e < n_z < N_{e0}. \quad (52)$$

Для одноосно растянутого в $\lambda_z > \lambda$ раз сжатого геля решение уравнений (21), (52) и (23) для числа мономеров петлевого блока имеет вид

$$n_z \approx N_{e0} (\lambda_{cl}/\lambda_z)^{6/7} < N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{cl} \approx \lambda^{2/3} \quad (53)$$

Аффинный сегмент представляет собой растянутую струну из петлевых блоков с числом мономеров (уравнение (23))

$$N_z \approx \left(\frac{\lambda_z}{\lambda_{cl}} \right)^{6/7} N_{e0} > N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{cl}, \quad (54)$$

и размер трубки зацеплений становится равным

$$a_z \approx \left(\frac{\lambda_z}{\lambda_{cl}} \right)^{4/7} a > a \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{cl}. \quad (55)$$

Неаффинный режим ($\lambda_z > \lambda_{c2}$) (рис. 4, структура 3). Согласно уравнению (53), число мономеров n_z внутри FLG уменьшается с растяжением сетки при $\lambda_z > \lambda_{cl}$, и фрактальная структура

таких петлевых блоков исчезает при некотором $\lambda_z \approx \lambda_{c2}$ при выполнении условия

$$n_z \approx N_e \approx N_{em} \phi^{-4/3} \approx N_{e0} \lambda^4, \quad (56)$$

т.е. при

$$\lambda_z \approx \lambda_{c2} = \lambda^{-4} \quad (57)$$

Сильное одноосное растяжение сетки, $\lambda_z > \lambda_{c2}$, описывается моделью неаффинной трубки с гауссовой статистикой блоков,

$$r_z \approx b n_z^{1/2} \quad \text{при} \quad n_z < N_e. \quad (58)$$

В этом случае решение уравнений (21) и (58) имеет вид

$$n_z \approx \frac{N_{e0}}{\lambda_z} \approx \frac{\lambda_{c2}}{\lambda_z} N_e < N_e \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{c2} \quad (59)$$

Число мономеров аффинного сегмента (см. уравнение (19)) линейно увеличивается с λ_z :

$$N_z \approx \lambda_z N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{c2}, \quad (60)$$

а диаметр трубки зацеплений (уравнение (22)) растет как $\lambda_z^{1/2}$:

$$a_z \approx b (N_{e0} \lambda_z)^{1/2} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{c2}. \quad (61)$$

Уравнения (60) и (61) являются обычными выражениями для модели неаффинной трубки с гауссовыми цепочками. Соответственно уравнения (49), (55) и (61) определяют свободную энергию (на мономер) сжатой сетки, одноосно деформированной в θ -растворителе

$$F(\lambda_z) \approx kT \frac{b^2 \lambda_z^2}{a_z^2} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda. \quad (62)$$

Здесь оставлен только главный вклад цепочек с направлением максимального растяжения сетки.

Зависимость размера сегмента цепочки $R_z(l)$ от числа его мономеров l в сжатом состоянии сетки показана на рис. 6. Его основным отличием от рис. 4 является наличие режима перекрытия петлевых блоков при малом одноосном растяжении сетки.

Экспериментальные работы, в которых исследовалась зависимость модуля упругости от концентрации приготовления сеток, сшитых в растворе, а затем подсушенных, обсуждались в работе [88]. Одноосная деформация таких сеток исследовалась в работе [94]. Было показано, что такие сетки демонстрируют высокую растяжимость, достигающую $\lambda_{\max} \approx 18$, в результате уменьшения расстояния между сшивками при высушивании сеток, а также за счет малого количества захваченных зацеплений из-за низкой объемной доли полимера в условиях сшивания. Модуль упругости нерастянутых сеток опреде-

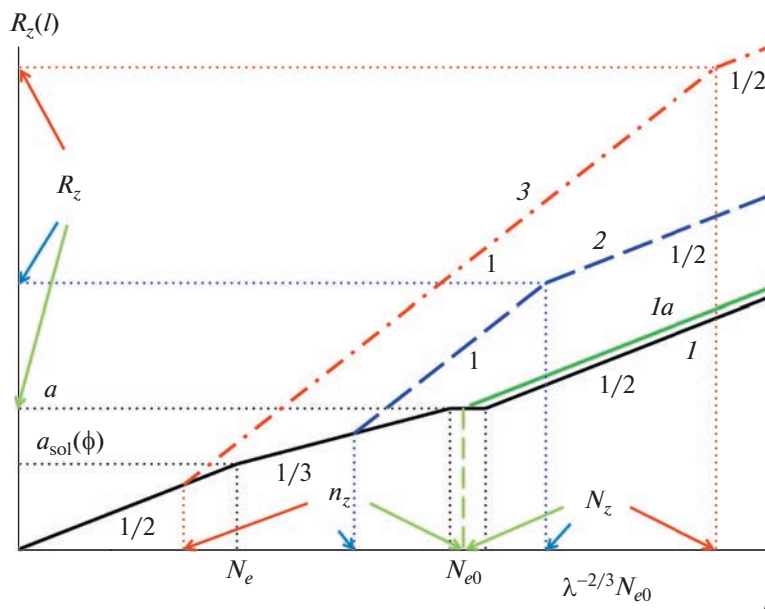


Рис. 6. Зависимость размера сегмента $R_z(l)$ от числа его мономеров l в θ -растворителе (lg–lg шкалы): 1 – изотропное сжатие, $\lambda_z = \lambda$ (черная сплошная линия), Ia – режим перекрытия, $\lambda < \lambda_z < \lambda_{cl}$ (зеленая сплошная линия), 2 – петлевой режим, $\lambda < \lambda_z < \lambda_c$ (синяя пунктирная линия), 3 – неаффинный режим, $\lambda_z > \lambda_c$ (красная штрихпунктирная линия). Числа под кривыми показывают критические индексы скейлинговых зависимостей. Цвет кривых соответствует флуктуационным режимам на рис. 4.

лялся наличием в них временных зацеплений, количество которых уменьшалось с растяжением сетки. При сильном растяжении временные зацепления не вносили вклада в упругость сетки, в соответствии с качественным предсказанием теории, предложенной в данной работе. Количественное сравнение возможно при анализе экспериментов с сильно зацепленными сетками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассматриваются полимерные сетки (гели) с топологически зацепленными цепочками. При удалении растворителя цепочки таких гелей из-за наличия топологических ограничений сворачиваются во фрактальные петлевые глобулы (FLG) [29]. Классический подход статистической физики основан на введении гамильтониана, и мы вывели эффективный гамильтониан (10) для описания фрактальной структуры FLG. Отметим наличие двух эквивалентных подходов к этой проблеме: гамильтониан модели дробного броуновского движения (5) определяет суммарную энергию FLG и ее окружения, в то время как гамильтониан FLG (10) определяет только энергию глобулы. Мы используем второй подход, чтобы избежать многократного учета вклада окружения в свободную энергию полимерной сетки.

Обсуждаемая нами аналогия между конформациями топологически (не)зацепленной цепочки и квантовой диффузией обобщает хорошо известную [15] аналогию между уравнением для статистической суммы цепочки и диффузионным уравнением (или уравнением Шредингера). В отличие от уравнения Шредингера, квантовая диффузия не может быть описана волновой функцией. Данная аналогия демонстрирует наличие глубокой связи между топологическими зацеплениями полимерной цепи с окружающими ее цепями и “квантовыми зацеплениями” между броуновской частицей и степенями свободы внешней среды (система имеет квантовые зацепления, если ее вектор состояния в гильбертовом пространстве не может быть представлен в виде произведения векторов ее подсистем). Квантовые зацепления широко изучаются в последнее время. Следовательно, установление такой связи открывает путь как для построения микроскопической теории топологических зацеплений, так и для применения методов теории полимеров для изучения квантовых систем.

Деформация полимерных гелей с топологически зацепленными цепочками описывается моделью петлевой трубки [67]. Эффективный гамильтониан данной модели равен сумме вкладов “бесконечной” зацепленной цепочки (14) и энергии топологического потенциала (виртуальных цепочек) [63]. Аналитическое решение модели может

быть получено по аналогии с работой [63]. Однако такой математический вывод скорее скрывает, чем раскрывает физику топологических зацеплений в полимерных сетках. Чтобы прояснить физический смысл полученных результатов, в этой работе мы вывели их с помощью менее строгого, но интуитивно понятного скейлингового подхода [9].

Модули упругости набухших, а также сжатых при (частичном) удалении растворителя сеток были вычислены в работе [87], а здесь мы представили теорию одноосной деформации таких сеток. Модель петлевой трубки предсказывает, что цепочки в трубках зацеплений деформированных сеток вытянуты и имеют вид струн из блоков. В сетках, набухших в θ -растворителе, блоки состоят из гауссовых линейных цепей, а в сетках, набухших в хорошем растворителе, они состоят из перекрывающихся набухших цепей (из-за эффектов исключенного объема).

При удалении хорошего растворителя из геля, сшитого в полимерном растворе, цепочки в трубке зацеплений принимают конформации фрактальных петлевых глобул. Диаметр трубки равен размеру таких глобул. В хорошем растворителе FLG плотно упакованы в трубке, не перекрываясь друг с другом из-за сильного отталкивания их мономеров, поэтому при анизотропном растяжении сетки размер и число мономеров FLG уменьшаются. При достаточно сильном растяжении FLG полностью распутываются, и такая деформированная поджатая сетка описывается моделью скользящей трубки [63].

При удалении θ -растворителя из геля FLG в трубках зацеплений перекрываются друг с другом. В результате при слабом анизотропном растяжении сетки размеры и число мономеров FLG остаются неизменными, уменьшается лишь их перекрытие. При дальнейшем анизотропном растяжении уменьшается размер FLG, и они исчезают (распутываются) при сильном растяжении сетки.

Таким образом, модель петлевой трубки позволяет описать анизотропные и нелинейные деформации сильно зацепленных полимерных сеток. Она учитывает наличие как постоянных, так и временных топологических зацеплений в сетках. Постоянные зацепления, захваченные при сшивании сетки, не исчезают при ее последующей деформации, но их влияние уменьшается при набухании сетки. Дополнительное зацепление, возникающее при удалении растворителя из сетки, отличаются от захваченных и являются временными. Временные зацепления сворачивают цепочки сетки в FLG [80], но не передают статическое упругое напряжение в сетках.

Развитая в этой работе теория использует приближение среднего поля для описания топологи-

ческих зацеплений в полимерных сетках. При сильных растяжениях сеток перекрытие их цепей уменьшается, и приближение среднего поля более не работает. С учетом обсуждаемой здесь аналогии топологических и квантовых зацеплений, для описания таких сеток могут быть полезными методы, развитые при изучении квантовых сеток [95]. К настоящему времени основные области физики настолько переплелись друг с другом, что дальнейший прогресс физики полимеров возможен только при понимании и проникновении в проблемы соседних областей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panyukov S. // Polymer Sci. Peer Rev. J. 2020. V. 1. № 1. P. 000505.
2. Erukhimovich I.Ya. Cand. Dis. Physical and Mathematical Sciences. Moscow: FTINT, 1979.
3. Borue V.Y., Erukhimovich I.Y. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 3240.
4. Borue V.Y., Erukhimovich I.Y. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 3625.
5. Brazovskii S.A. // Sov. Phys. JETP. 1975. V. 41. P. 85.
6. Leibler L. // Macromolecules 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
7. Dobrynin A.V., Erukhimovich I.Ya. // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 11. P. 1387.
8. Angerman H., Brinke G. ten, Erukhimovich I. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 3255.
9. Erukhimovich I.Ya. // Sov. Phys. JETP. 1995. V. 108. P. 1004.
10. Erukhimovich I.Ya., Thamm, M.V., Ermoshkin A.V. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 5653.
11. Panyukov S.V. // Sov. Phys. JETP. 1985. V. 61. P. 1065.
12. de Gennes P.G. // Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979.
13. James H.M., Guth E. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 455.
14. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 521.
15. Wall F.T. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 527.
16. Treloar L. // Trans. Faraday Soc. 1943. V. 39. P. 36.
17. Treloar L.R.G. // The Physics of Rubber Elasticity. New York: Oxford Univ. Press, 1975.
18. Rubinstein M., Colby R. // Polymer Physics. Oxford: Oxford Univ. Press, 2003.
19. Panyukov S. // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 4145.
20. Wang R., Alexander-Katz A., Johnson J.A., Olsen B.D. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 188302.
21. Gusev A.A. // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 3244.
22. Lang M. // ACS Macro Lett. 2018. V. 7. P. 536.
23. Lang M. // Macromolecules. 2019. V. 52. № 16. P. 6266.
24. Lake G.J., Thomas A.G. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1967. V. 300. P. 108.
25. Wang S., Panyukov S., Craig S.L., Rubinstein M. // Macromolecules. 2023. V. 56. № 6. P. 2309.
26. Edwards S.F. // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 91. P. 513.
27. Nechaev S.K. // Statistics of Knots and Entangled Random Walks. Singapore: World Scientific; New Jersey: River Edge, 1996.

28. *Likhtman A.E., Ponmurugan M.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 1470.
29. *Frank-Kamenetskii M.D., Vologodskii A.V.* // *Usp. Fiz. Nauk*. 1981. V. 134. P. 641.
30. *Panagiotou E., Kröger M., Millett K.C.* // *Phys. Rev. E*. 2013. V. 88. P. 062604.
31. *Mooney M.J.* // *Appl. Phys.* 1940. V. 11. P. 582.
32. *Rivlin R.S.* // *Phil. Trans. Roy. Soc. A*. 1948. V. 241. P. 379.
33. *Priss S.* // Preprint/NTsBI U.S.S.R. Academy of Sciences. Pushchino, 1981.
34. *Schlögl S., Trutschel M.-L., Chassé W., Riess G., Saalwächter K.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 2759.
35. *Kapnisto M., Lang M., Vlassopoulos D., Pyckhout-Hintzen W., Richter D., Cho D., Chang T., Rubinstein M.* // *Nature Mater.* 2008. V. 7. P. 997.
36. *Doi Y., Matsubara K., Ohta Y., Nakano T., Kawaguchi D., Takahashi Y., Takano A., Matsushita Y.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 3140.
37. *Ball R.C., Doi M., Edwards S.F., Warner M.* // *Polymer*. 1981. V. 22. P. 1010.
38. *Edwards S.F., Vilgis Th.* // *Polymer*. 1986. V. 27. P. 483.
39. *Okumura Y., Ito K.* // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 485.
40. *Jiang L., Liu C., Mayumi K., Kato K., Yokoyama H., Ito K.* // *Chem. Mater.* 2018. № 30. P. 5013.
41. *Danyang Chen D., Panyukov S., Sapir L., Rubinstein M.* // *ACS Macro Lett.* 2023. V. 12. № 3. P. 362.
42. *Helfand E., Pearson D.S.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 4. P. 2054.
43. *Rubinstein M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. № 17. P. 1946.
44. *Nechaev S.K., Semenov A.N., Koleva M.K.* // *Physica A*. 1987. V. 140. P. 506.
45. *Khokhlov A.R., Nechaev S.K.* // *Phys. Lett. A*. 1985. V. 112. № 3–4. P. 156.
46. *Rubinstein M., Helfand E.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 2477.
47. *Ternovskii F.F., Khokhlov A.R.* // *Sov. Phys. JETP*. 1986. V. 63. P. 728.
48. *Zheligovskaya E.A., Ternovsky F.F., Khokhlov A.R.* // *Theor. Math. Phys.* 1986. V. 75. № 3. P. 451.
49. *McLeish T.C.B.* // *Adv. Phys.* 2002. V. 51. № 6. P. 1379.
50. *Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // *Statistical Physics of Macromolecules*. USA: AIP Press. 1994.
51. *Doi M., Edwards S.F.* // *Theory of Polymer Dynamics*. New York: Acad. Press, 1986.
52. *Larson R.G., Sridhar T., Leal L.G., McKinley G.H., Likhtman A.E., McLeish T.C.B.* // *J. Rheol.* 2003. V. 47. № 3. P. 809.
53. *Edwards S.F.* // *Proc. Phys. Soc.* 1967. V. 92. P. 9.
54. *Ball R.C., Doi M., Edwards S.F., Warner M.* // *Polymers*. 1981. V. 22. P. 1010.
55. *Edwards S.F., Vilgis Th.* // *Polymers*. 1986. V. 27. P. 483.
56. *Edwards S.F., Vilgis T.A.* // *Rep. Prog. Phys.* 1988. V. 51. P. 243.
57. *Priss L.S.* // *Pure Appl. Chem.* 1981. V. 53. P. 1581.
58. *Marrucci G.* // *Macromolecules*. 1981. V. 14. P. 434.
59. *Graessley W.W.* // *Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 47. P. 67.
60. *Baumgärtner A., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. P. 2994.
61. *Kremer K.* // *Macromolecules*. 1983. V. 16. P. 1632.
62. *Richter D., Baumgärtner A., Binder K., Ewen B., Hayter J.B.* // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. P. 109.
63. *Panyukov S.V.* // *Sov. Phys. JETP*. 1988. V. 67. P. 2274.
64. *Panyukov S.V.* // *Sov. Phys. JETP*. 1989. V. 69. P. 342.
65. *Likhtman A.E.* // *Soft Matter* 2014. V. 10. P. 1895.
66. *Rubinstein M., Panyukov S.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 8036.
67. *Chen Z., Cohen C., Escobedo F.A.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 3296.
68. *Rubinstein M., Panyukov S.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 6670.
69. *Grest G.S., Putz M., Everaers R., Kremer K.* // *J. Non-Cryst. Solids* 2000. V. 274. P. 139.
70. *Likhtman A.E.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 6128.
71. *Polovnikov K., Nechaev S., Tamm M.V.* // *Soft Matter*. 2018. V. 14. P. 6561.
72. *Brereton M.G., Shah S.* // *J. Phys. A*, 1980. V. 13. № 8. P. 2751.
73. *Obukhov S.P., Rubinstein M., Colby R.H.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 3191.
74. *Rubinstein M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. P. 3023.
75. *Obukhov S.P., Rubinstein M., Duke T.* // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. P. 1263.
76. *Obukhov S., Johner A., Baschnagel J., Meyer H., Wittmer J.P.* // *Eur. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 48005.
77. *Grosberg A.Yu., Nechaev S.K.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. P. 2789.
78. *de Gennes P.G.* // *J. Phys. Lett.* 1985. V. 46. P. 639.
79. *Panyukov S.V.* // *JETP Lett.* 1992. V. 56. P. 61.
80. *Rosa A., Everaers R.* // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 118302.
81. *Ge T., Panyukov S., Rubinstein M.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 708.
82. *Obukhov S., Johner A., Baschnagel J., Meyer H., Wittmer J.P.* // *Europhys. Lett.* 2014. V. 105. P. 48005.
83. *Tamm M.V., Nazarov L.I., Gavrilov A.A., Chertovich A.V.* // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. P. 178102.
84. *Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khokhlov A.R.* // *Revs Modern Physics* 1978. V. 50. P. 683.
85. *Leggett A.J.* // *Phys. Rev. B* 1984. V. 30. P. 1208.
86. *Bray A.J., Moore M.A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. P. 1545.
87. *Cai L.-H., Panyukov S., Rubinstein M.* // *Macromolecules* 2015. V. 48. P. 847.
88. *Yamamoto T., Campbell J.A., Panyukov S., Rubinstein M.* // *Macromolecules*. 2022. V. 55. P. 3588.
89. *Panyukov S.V.* // *Sov. Phys. JETP*. 1990. V. 71. P. 372.
90. *Panyukov S.* // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 767.
91. *Kavassalis T.A., Noolandi J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. P. 2674.
92. *Kavassalis T.A., Noolandi J.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. P. 2869.
93. *Johner A., Daoud M.* // *J. Phys.* 1989. V. 50. P. 2147.
94. *Urayama K., Kohjiya S.* // *Polymer*. 1997. V. 38. P. 955.
95. *Biamonte J., Faccin M., De Domenico M.* // *Commun. Phys.* 2019. V. 2. P. 53.

УДК 541(13+64):537.22

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОПОРАХ: ПОНИМАНИЕ НА УРОВНЕ ТЕОРИИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

© 2023 г. Ю. А. Будков^{a,b,*}, Н. Н. Каликин^{a,b}

^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”
123458 Москва, ул. Таллинская, 34, Россия

^bИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1, Россия

*e-mail: ybudkov@hse.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

С помощью теории самосогласованного поля были исследованы механические и электрические свойства заряженных поверхностей находящихся в растворах полиэлектролитов. Такие системы обладают потенциалом для использования в области электрохимии. В данной работе основное внимание уделяется тому, как диэлектрическая неоднородность раствора может влиять на его расклинивающее давление в нанопоре и дифференциальную электрическую емкость двойного электрического слоя. Опираясь на разработанный подход, основанный на применении теоремы Нётер, вычислен тензор напряжений, содержащий член, связанный с конформационной энтропией полимерных цепей. С его помощью рассчитано расклинивающее давление раствора полиэлектролита, находящегося между двумя параллельными заряженными поверхностями, и проведен анализ его поведения как функции расстояния между поверхностями для различных значений параметра диэлектрического рассогласования. Кроме того, вычисляется дифференциальная электрическая емкость двойного электрического слоя и обсуждается влияние на ее значения диэлектрической неоднородности раствора полиэлектролита.

DOI: 10.31857/S230811472370022X, EDN: JTUJNY

ВВЕДЕНИЕ

Описание поведения растворов полиэлектролитов вблизи заряженных поверхностей — непростая задача, обусловленная комплексной взаимосвязью взаимодействий электростатического, стерического и энтропийного характера. Однако понимание физико-химических эффектов, возникающих в пространственно-неоднородных полиэлектролитах, может стимулировать их применение в различных областях — от материаловедения до биофизики [1, 2].

Современные электрохимические устройства, такие как аккумуляторы и суперконденсаторы, активно используют пористые электроды, импрегнированные растворами низкомолекулярного электролита или ионными жидкостями [3–5]. Но, используя длинные полиэлектролитные цепи, можно ожидать больший заряд двойного электрического слоя. Недавно мы предложили теоретическую модель, описывающую поведение заряженных полимерных цепей вблизи заряженной поверхности [6]. Полученные нами теорети-

ческие результаты свидетельствуют о значительном увеличении значений дифференциальной электрической емкости при нахождении таких цепей в растворе полярного органического растворителя.

С точки зрения возможных электрохимических применений [7] стоит выделить не только дифференциальную электрическую емкость двойного электрического слоя, но и такие важные механические величины, как расклинивающее давление, если речь идет о щелевидных порах, или сольватационное давление, используемое для пор произвольной геометрии [8, 9].

Характерной особенностью растворов полиэлектролитов вблизи заряженной поверхности является наличие осцилляций расклинивающего давления при изменении расстояния между стенками. Подобное поведение обнаружено экспериментально в работе [10], где авторы изучали тонкие жидкие пленки, сформированные из полуразбавленного раствора полиэлектролита. Они также наблюдали исчезновение осцилляций при

добавлении соли из-за дополнительного экранирования электростатических взаимодействий. Схожее поведение рассматривалось в работе [11] для растворов катионных полиэлектролитов, помещенных между двумя поверхностями из целлюлозы. Было показано, что поверхностные силы демонстрируют осциллирующее поведение в зависимости от расстояния между плоскостями, на которое также оказывают влияние молекулярная масса и плотность заряда полимеров.

В работе [12] автор проводит теоретическое исследование сил между твердыми стенками, погруженными в раствор полиэлектролита, на основе теории интегральных уравнений. Теория предсказывает осциллирующее поведение поверхностной силы с периодом колебаний, зависящим от концентрации полимера. Изучение влияния количества добавленной в раствор соли на поведение поверхностных сил показало, что оно может приводить к качественному переходу от преимущественно притягивающего режима к режиму чистого отталкивания.

Теория самосогласованного поля, моделирующая “истощение” макроионов полиэлектролита из области между одноименно заряженными взаимодействующими поверхностями, погруженными в растворитель, содержащий также ионы электролита, была предложена в работе [13]. Вытеснение полимера из замкнутого пространства в объемную фазу раствора авторы объясняют конкуренцией между трансляционным и конформационным вкладами в энтропию, а также следствием электростатического отталкивания, вызванного одинаковым зарядом поверхностей и мономерных звеньев полиэлектролита. Авторы предложили выражение для большого термодинамического потенциала системы, которое затем было использовано для расчета равновесных концентраций ионов, расклинивающего давления между поверхностями и эффективной длины экранирования.

При компьютерном моделировании системы, состоящей из двух отрицательно заряженных взаимодействующих поверхностей, погруженных в раствор, содержащий положительно заряженные полиэлектролитные цепи и противоионы, авторы работы [14] обнаружили немонотонное поведение силы, действующей между поверхностями. На рассчитанном профиле осмотического давления наблюдается резкое отталкивание на очень малых расстояниях, сменяющееся притяжением, которое авторы объяснили энтропийным эффектом, обусловленным образованием полиэлектролитных “мостиков” между стенками внутри щели [15, 16].

Следует отметить, что в указанных исследованиях расклинивающее давление определялось путем дифференцирования большого термодина-

мического потенциала по расстоянию между стенками. Недавно [17] мы предложили теорию самосогласованного поля для описания макроскопических сил в пространственно неоднородных равновесных растворах полиэлектролитов и вывели полный тензор напряжений, согласующийся с полученными уравнениями самосогласованного поля. Как было показано, такой тензор включает член, определяемый конформационной энтропией гибких полимерных цепей. Используя выражение для этого тензора, мы рассчитали расклинивающее давление между двумя заряженными поверхностями, погруженными в раствор полиэлектролита. Кроме того, строго говоря, можно ожидать, что раствор полиэлектролита должен проявлять значительную диэлектрическую неоднородность, обусловленную различием диэлектрических проницаемостей полимерного остова, растворителя и противоионов. Можно также ожидать, что данный эффект должен сильно влиять на свойства двойного электрического слоя, а именно на дифференциальную электрическую емкость. Таким образом, в настоящей работе мы исследуем влияние диэлектрической неоднородности раствора полиэлектролита, учитывая влияние диэлектрического рассогласования в рамках простой линейной зависимости локальной диэлектрической проницаемости от концентрации, на расклинивающее давление и дифференциальную емкость, опираясь на ранее разработанный теоретический подход [17].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Уравнения самосогласованного поля и тензор напряжений

Рассмотрим случай раствора полиэлектролита, состоящего из полимеризованных гибких катионов и низкомолекулярных анионов, имеющих положительный $q > 0$ и отрицательный $q < 0$ заряды соответственно. Большой термодинамический потенциал такой системы может быть записан в принятых [17] обозначениях следующим образом:

$$\Omega = \int d\mathbf{r} \omega(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где введена плотность большого термодинамического потенциала

$$\omega = -\frac{\epsilon(\nabla\psi)^2}{2} + \rho\psi + f + \frac{k_B T b^2}{6} (\nabla n_p^{1/2})^2 - \mu_p n_p - \mu_c n_c. \quad (2)$$

Первые два члена этого выражения представляют собой плотность электростатической энергии в приближении среднего поля с локальной плотностью заряда $\rho(\mathbf{r}) = q(n_p(\mathbf{r}) - n_c(\mathbf{r}))$ и электростати-

ческим потенциалом $\psi(\mathbf{r})$, где $n_{p,c}(\mathbf{r})$ обозначают локальные концентрации мономерных звеньев и противоионов; ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора. Учитывая различие в диэлектрических проницаемостях растворителя ϵ_s , полимеризованных катионов ϵ_p и мономерных анионов ϵ_c , введены безразмерные параметры диэлектрического рассогласования $\delta_p = (\epsilon_p - \epsilon_s)/\epsilon_s$ и $\delta_c = (\epsilon_c - \epsilon_s)/\epsilon_s$. Таким образом, представленная выше диэлектрическая проницаемость раствора может быть записана как [18–22]

$$\epsilon = \epsilon_s(1 + \delta_p \phi_p + \delta_c \phi_c), \quad (3)$$

где $\phi_{p,c} = n_{p,c}v$ — локальные объемные доли мономерных звеньев и противоионов. Третий член $f = f(n_p, n_c)$ определяет вклад объемных взаимодействий мономерных звеньев и противоионов в полную плотность свободной энергии, который в данном случае описывается в рамках модели решеточного газа [4, 23, 24] как $f = k_B T v^{-1}(\phi_c \ln \phi_c + (1 - \phi_c - \phi_p) \ln(1 - \phi_c - \phi_p))$; v — объем элементарной ячейки; заметим, что мы рассматриваем только случай очень длинных полиэлектролитных цепей, пренебрегая, таким образом, вкладом их трансляционной энтропии в плотность свободной энергии. Четвертый член — плотность конформационной свободной энергии [25–27] гибких полимерных цепей с длиной связи b , которая определяет объем элементарной ячейки стандартным образом в виде $v = b^3$; k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Последние члены в выражении плотности большого термодинамического потенциала соответствуют химическим потенциалам объемной фазы раствора $\mu_{p,c}$ мономерных звеньев и противоионов.

Уравнения самосогласованного поля можно получить как уравнения Эйлера–Лагранжа для функционала (1)

$$\frac{\partial \omega}{\partial \psi} = \partial_i \frac{\partial \omega}{\partial (\partial_i \psi)}, \quad \frac{\partial \omega}{\partial n_p^{1/2}} = \partial_i \frac{\partial \omega}{\partial (\partial_i n_p^{1/2})}, \quad \frac{\partial \omega}{\partial n_c} = 0 \quad (4)$$

Здесь $\partial_i = \partial/\partial x_i$ — частная производная по декартовым координатам x_i ($i = 1, 2, 3$), и применяется стандартное правило суммирования Эйнштейна. Используя плотность большого термодинамического потенциала (2) и выражение для диэлектрической проницаемости (3), получаем

$$\begin{cases} \bar{\mu}_p(\mathbf{r}) - \frac{k_B T b^2}{6 n_p^{1/2}(\mathbf{r})} \nabla^2 n_p^{1/2}(\mathbf{r}) + \\ + q \psi(\mathbf{r}) - \frac{\alpha_p (\nabla \psi(\mathbf{r}))^2}{2} = \mu_p \\ \bar{\mu}_c(\mathbf{r}) - q \psi(\mathbf{r}) - \frac{\alpha_c (\nabla \psi(\mathbf{r}))^2}{2} = \mu_c \\ \nabla (\epsilon \nabla \psi(\mathbf{r})) = -q(n_p(\mathbf{r}) - n_c(\mathbf{r})), \end{cases} \quad (5)$$

где $\alpha_{p,c} = v \delta_{p,c}$ — эффективные поляризуемости частиц, и $\bar{\mu}_c = \partial f / \partial n_c = k_B T \ln(\phi_c / (1 - \phi_c - \phi_p))$, $\bar{\mu}_p = \partial f / \partial n_p = -k_B T \ln(1 - \phi_c - \phi_p)$ — собственные химические потенциалы мономерных звеньев и противоионов соответственно. Первое и второе уравнения системы (5) представляют собой условия химического равновесия [28] для мономерных звеньев и противоионов соответственно. В отличие от нашей предыдущей работы [17] левая часть каждого условия химического равновесия содержит дополнительный член $-\alpha_{p,c}(\nabla \psi)^2/2$, который представляет собой не что иное как потенциальную энергию индуцированного диполя $\mathbf{p}_{p,c} = \alpha_{p,c} \mathbf{E}$ во “внешнем” поле $\mathbf{E} = -\nabla \psi(\mathbf{r})$ [29]. Третье уравнение — это стандартное уравнение Пуассона для локального электростатического потенциала с учетом диэлектрической неоднородности раствора [30]. Учитывая, что в объемной фазе раствора, где $\psi = 0$, выполняется условие локальной электронейтральности $n_p = n_c = n_0$, можно получить выражения для химических потенциалов частиц в объемной фазе раствора $\mu_c = k_B T \ln(\phi_0 / (1 - 2\phi_0))$, $\mu_p = -k_B T \ln(1 - 2\phi_0)$, в которых $\phi_0 = n_0 v$ — объемная доля мономерных звеньев и противоионов. Граничные условия на концентрацию полимера и электростатический потенциал имеют вид [2, 30]: $n_{p|s} = 0$, $\psi|_s = \psi_0$, где символ $|_s$ означает, что переменные вычисляются на поверхностях погруженных в раствор макроскопических проводников. Эти граничные условия означают, что вблизи поверхности проводящей стенки (с фиксированным поверхностным потенциалом ψ_0) мономерные звенья подвержены действию сильной отталкивающей силы [2]. Отметим, что для простоты мы пренебрегаем специфической адсорбцией противоионов. Последняя может быть легко учтена [31].

Ссылаясь на недавно разработанный нами теоретический подход, основанный на применении теоремы Нётер [17, 32, 33], можно записать тензор напряжений в следующем виде:

$$\sigma_{ik} = \omega \delta_{ik} - \partial_i n_p^{1/2} \frac{\partial \omega}{\partial (\partial_k n_p^{1/2})} - \partial_i \psi \frac{\partial \omega}{\partial (\partial_k \psi)}, \quad (6)$$

который после математических преобразований может быть разделен на три вклада

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ik}^{(h)} + \sigma_{ik}^{(M)} + \sigma_{ik}^{(c)} \quad (7)$$

Здесь

$$\sigma_{ik}^{(h)} = -P \delta_{ik}, \quad (8)$$

— стандартный изотропный гидростатический тензор напряжений с локальным осмотическим давлением

$$P = n_p \bar{\mu}_p + n_c \bar{\mu}_c - f = -k_B T v^{-1}(\ln(1 - \phi_p - \phi_c) + \phi_p),$$

$$\sigma_{ik}^{(M)} = \varepsilon \mathcal{E}_i \mathcal{E}_k - \frac{\varepsilon_s}{2} \mathcal{E}^2 \delta_{ik} \quad (9)$$

— электростатический вклад, описываемый стандартным тензором напряжений Максвелла [30] для случая сплошной диэлектрической среды с компонентами электростатического поля $\mathcal{E}_i = -\partial_i \psi$, и

$$\sigma_{ik}^{(c)} = \frac{k_B T b^2}{3} \left(\frac{1}{2} \nabla \cdot (n_p^{1/2} \nabla n_p^{1/2}) \delta_{ik} - \partial_i n_p^{1/2} \partial_k n_p^{1/2} \right), \quad (10)$$

— вклад в полный тензор напряжений, обусловленный конформационной энтропией полимерных цепей (так называемый *конформационный* тензор напряжений), который впервые был получен в недавней работе [17].

Отметим, что найденный конформационный тензор напряжений (10) может быть использован для оценки поверхностных сил и деформаций в различных полимерных системах с гибкими цепями, включая растворы полимеров, расплавы, гели, мембраны и т.д.

Случай щелевидной поры. Расклинивающее давление

Для случая, когда раствор полиэлектролита заключен в щелевидную наноразмерную пору с одинаково заряженными проводящими стенками, расположенными при $z = 0$ и $z = H$, где H — толщина поры, учитывая равновесие между фазами раствора в поре и в объеме, можно свести уравнения самосогласованного поля к виду

$$\begin{cases} \bar{\mu}_p(z) - \frac{k_B T b^2}{6 \phi_p^{1/2}(z)} \frac{d^2 \phi_p^{1/2}(z)}{dz^2} + q \psi(z) - \frac{\alpha_p}{2} \left(\frac{d\psi(z)}{dz} \right)^2 = \mu_p \\ \frac{d}{dz} \left(\varepsilon \frac{d\psi(z)}{dz} \right) = -\frac{q}{v} (\phi_p(z) - \phi_c(z)), \end{cases} \quad (11)$$

с граничными условиями $\psi(0) = \psi(H) = \psi_0$, $\phi_p(0) = \phi_p(H) = 0$; объемную долю противоионов можно также аналитически выразить так

$$\phi_c = \frac{(1 - \phi_p) e^{\frac{\mu_c + q\psi + \frac{\alpha_c \psi'^2}{2}}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{\mu_c + q\psi + \frac{\alpha_c \psi'^2}{2}}{k_B T}}}, \quad (12)$$

где ' обозначает производную по координате z . В дальнейшем мы полагаем, что параметр диэлектрического рассогласования, определяемый наличием в системе противоионов, много меньше такового, связанного с полимеризованными катионами, что соответствует ситуации растворов полимеризованных ионных жидкостей, т.е. $\alpha_c = 0$.

Используя выражение для тензора напряжений (7), можно определить расклинивающее давление в поре. Для случая щелевидной поры, усло-

вие механического равновесия можно записать как

$$\frac{d\sigma_{zz}}{dz} = 0, \quad (13)$$

что приводит к

$$-\sigma_{zz}(z) = P_b + \Pi = \text{const}, \quad (14)$$

(σ_{zz} — нормальное напряжение, P_b — давление в объемной фазе раствора, Π — расклинивающее давление) [34]. Таким образом, определяя σ_{zz} в середине поры при $z = H/2$, где $n_p'(H/2) = \mathcal{E}(H/2) = 0$, можно получить $\Pi = -\sigma_{zz}(H/2) - P_b = -k_B T b^2 n_p''(H/2)/12 + P_m - P_b$, где введено обозначение давления в середине поры $P_m = P(H/2)$. Последнее уравнение можно переписать в форме, более удобной для использования, исключив вторую производную концентрации полимера [17]. Используя уравнение (11) при $z = H/2$, т.е. $-k_B T b^2 n_p''(H/2)/12 = n_{pm}(\mu_p - \bar{\mu}_{pm} - q\psi_m)$, можно получить

$$\Pi = P_m - P_b + n_{pm}(\mu_p - \bar{\mu}_{pm} - q\psi_m), \quad (15)$$

где $\psi_m = \psi(H/2)$, $n_{pm} = n_p(H/2)$, $\bar{\mu}_{pm} = \bar{\mu}_p(H/2)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Теперь перейдем к численным результатам для расклинивающего давления и дифференциальной электрической емкости. Основная цель исследования — изучить влияние эффекта диэлектрической неоднородности раствора на профили расклинивающего давления и дифференциальной электрической емкости двойного электрического слоя. Сначала вычислим расклинивающее давление. Для этого необходимо решить уравнения самосогласованного поля (11), найти соответствующие переменные в середине поры и затем воспользоваться уравнением (15) для пор разной ширины. Затем рассмотрим влияние эффекта диэлектрической неоднородности на поведение дифференциальной емкости $C = d\sigma/d\psi_0$ как функции поверхностного потенциала, где $\sigma = -\varepsilon \psi'(0)$ — плотность поверхностного заряда стенок пор [4, 35]. Полученные результаты были рассчитаны для температуры $T = 300$ К, элементарного заряда $q = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл, длины сегмента $b = 0.5$ нм, объемной доли $\phi_0 = 0.1$, что представляет случай раствора полиэлектролита, и диэлектрической проницаемости растворителя $\varepsilon_s = 40\varepsilon_0$, что моделирует такие полярные растворители, как диметилсульфоксид или ацетонитрил.

Расклинивающее давление

На рис. 1а показано расклинивающее давление как функция расстояния между поверхностями

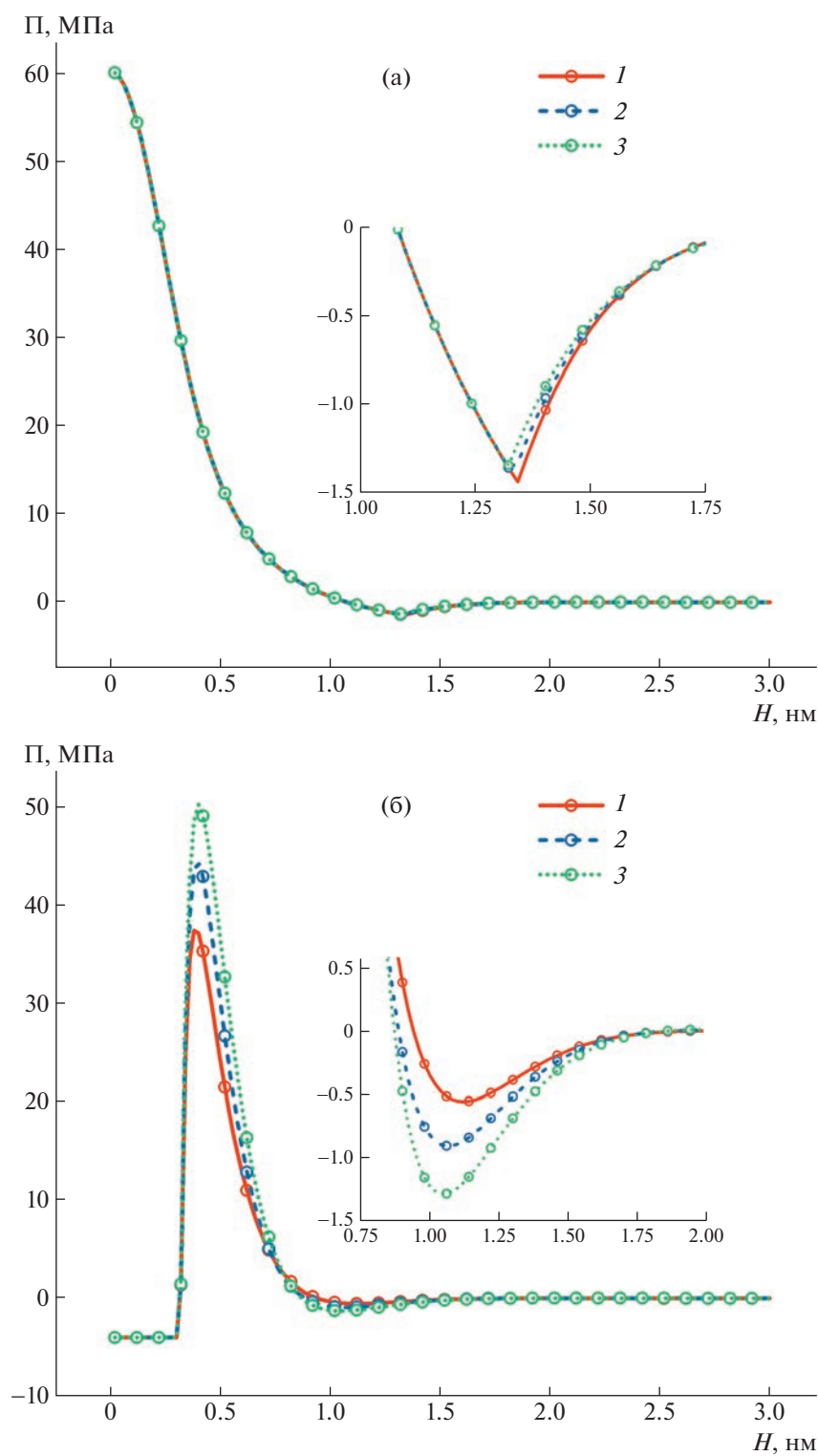


Рис. 1. Расклинивающее давление как функция расстояния между стенками для ряда значений параметра диэлектрического рассогласования $\delta_p = -1$ (1), 0 (2), 1 (3) с положительным $\psi_0 = 0.1$ В (а) и отрицательным $\psi_0 = -0.1$ В (б) поверхностными потенциалами. Данные приведены для $\phi_0 = 0.1$, $\epsilon_s = 40\epsilon_0$, $b = v^{1/3} = 0.5$ нм, $T = 300$ К и $q = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

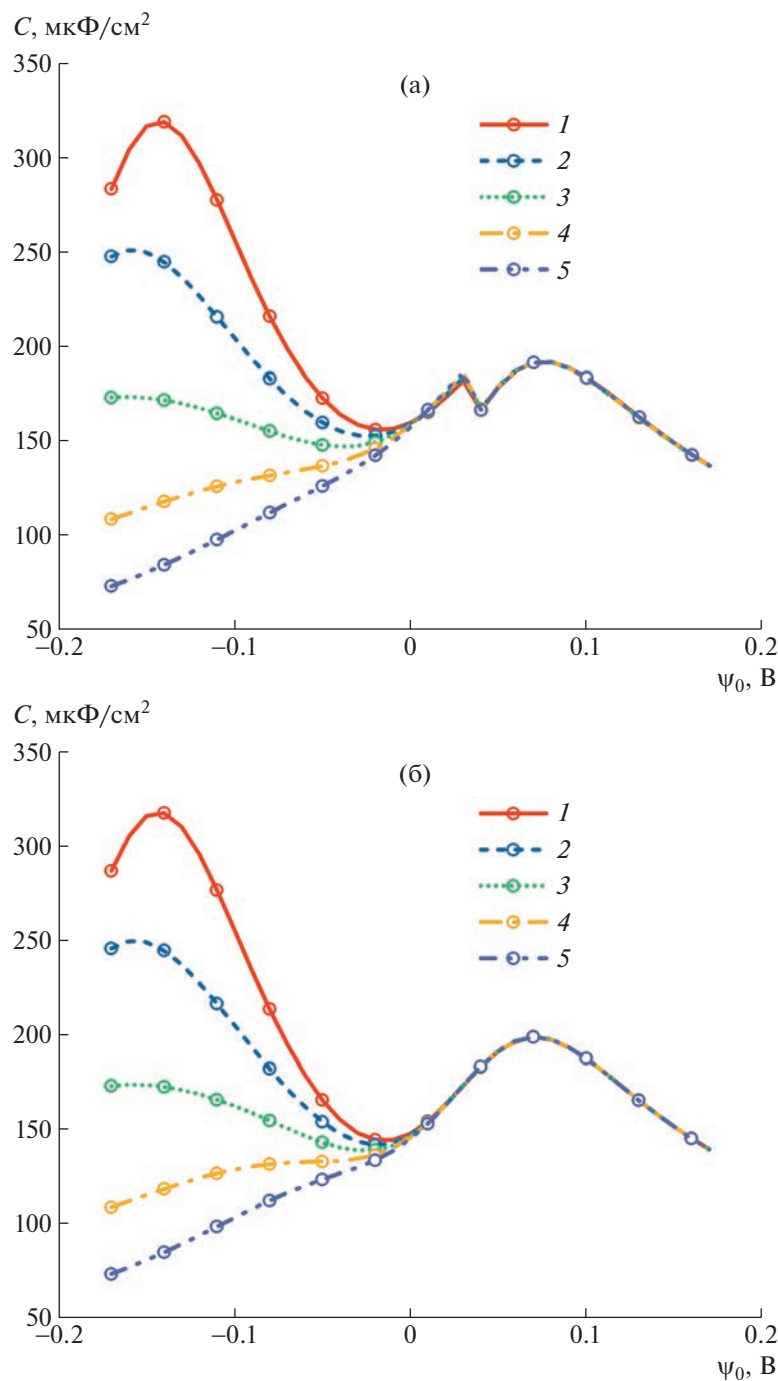


Рис. 2. Профили дифференциальной электрической емкости для поры шириной 1 (а) и 2 нм (б), построенные для различных значений параметра рассогласования $\delta_p = 1$ (1), 0.5 (2), 0 (3), -0.5 (4), -1 (5). Данные приведены для $\phi_0 = 0.1$, $\epsilon_s = 40\epsilon_0$, $b = v^{1/3} = 0.5$ нм, $T = 300$ К и $q = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл.

ми в растворе полиэлектролита для достаточно большого положительного потенциала $\psi = 0.1$ В при различных значениях безразмерного параметра диэлектрического рассогласования $\delta_p = \alpha_p/v$. Как видно, расклиняющее давление ведет себя немонотонно, и положение минимума

определяет ширину, при которой полимерные цепи начинают проникать в поры. Более того, видно, что расклиняющее давление не слишком чувствительно к изменению параметра диэлектрического рассогласования, что приводит к практически незаметному смещению минимума.

Такой же немонотонный вид зависимости расклинивающего давления от ширины поры для случая отрицательного поверхностного потенциала показан на рис. 1б. Как видно, для случая достаточно больших значений отрицательного поверхностного потенциала с увеличением δ_p наблюдается углубление минимума расклинивающего давления. Такое поведение согласуется с результатами упомянутого выше моделирования методом Монте-Карло [14], где противоположно заряженные полиэлектролитные цепи и поверхности стимулируют образование полимерных мостиков [36–38], приводящих к притяжению между поверхностями. Можно заключить, что изменение δ_p от отрицательных к положительным значениям вызывает увеличение концентрации полимера в поре, что объясняет углубление минимума на кривой расклинивающего давления, т.е. рост вызванного наличием мостиков притяжения. Стоит также отметить, что при таких значениях поверхностного потенциала модель предсказывает, что полимеризованные катионы входят в поры при ширине $H \approx 0.25$ нм, что меньше предполагаемой длины связи b . Таким образом, можно считать, что физически значимые значения расклинивающего давления примерно начинаются с расстояния, соответствующего положению максимума кривой. С учетом этого замечания полученное поведение расклинивающего давления согласуется с результатами компьютерного моделирования [14].

Дифференциальная электрическая емкость

Теперь обратимся к результатам расчета профилей дифференциальной электрической емкости. Как следует из рис. 2, значения дифференциальной емкости весьма чувствительны к изменению параметра δ_p . Профили отличаются только в области отрицательных поверхностных потенциалов, так как в области положительных потенциалов полимеризованные катионы практически отсутствуют в поре из-за электростатического отталкивания. При отрицательных поверхностных потенциалах возрастание параметра диэлектрического рассогласования δ_p приводит к увеличению дифференциальной емкости (рост максимума дифференциальной емкости). Такое поведение можно объяснить тем, что большие значения δ_p соответствуют большей диэлектрофоретической силе [31, 39–42], которая в свою очередь приводит к более эффективному “всасыванию” растворяемых макромолекул из объемной фазы раствора внутрь заряженной поры. Необходимо отметить, что такое поведение дифференциальной электрической емкости напоминает ситуацию, обнаруженную недавно [42] в рамках теоретических исследований мономерных ионных жидко-

стях. Более того, аналогично нашему предыдущему исследованию [17], в случае достаточно малой поры шириной 1 нм (см. рис. 2а) мы получаем резкий скачок в значениях дифференциальной электрической емкости при переходе к области положительных поверхностных потенциалов. В основе этого поведения лежит то же явление вытеснения полимеризованных катионов из заряженной щелевидной поры. При увеличении расстояния между стенками поры профили дифференциальной электрической емкости становятся гладкими и напоминают профили, полученные для случая изолированного двойного электрического слоя, как показано на рис. 2б для случая поры шириной 2 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью разработанной теории самосогласованного поля мы исследовали влияние диэлектрической неоднородности раствора на механические и электрические свойства заряженных поверхностей, погруженных в раствор полиэлектролита. В частности, мы наблюдали, что переход от отрицательных к положительным значениям параметра диэлектрического рассогласования δ_p для случая противоположно заряженных полимеризованных катионов и стенок пор приводит к более выраженному минимуму на кривой расклинивающего давления. В основе такого поведения лежит повышение концентрации мономерных звеньев внутри поры, что в свою очередь усиливает формирование полиэлектролитных мостиков между стенками щели. Также получено значительное увеличение значений дифференциальной электрической емкости в области отрицательных потенциалов для того же диапазона значений параметра рассогласования δ_p . Объяснение данного эффекта интуитивно ясно: с увеличением параметра диэлектрического рассогласования растет и общая диэлектрическая проницаемость раствора, что приводит к уменьшению экранирования поверхностного потенциала. Это вызывает повышение концентрации мономерных звеньев в поре, что приводит к большему накоплению заряда и наблюдаемому росту значений дифференциальной электрической емкости.

Мы полагаем, что полученные нами теоретические результаты могут быть актуальны для разработки современных суперконденсаторов, использующих в качестве альтернативы растворам низкомолекулярных электролитов и ионным жидкостям полимерные электролиты, такие как полимерные ионные жидкости и полиэлектролитные гели.

Работа посвящена памяти Игоря Яковлевича Ерухимовича, выдающегося физика-теоретика, чьи работы оказали большое влияние на авторов.

Настоящая работа является результатом научного проекта, выполненного в рамках Программы фундаментальных исследований Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики” (НИУ ВШЭ). Численные расчеты выполнены на оборудовании суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // *Progr. Polym. Sci.* 2005. V. 30. № 11. P. 1049.
2. Netz R.R., Andelman D. // *Phys. Rep.* 2003. V. 380. № 1–2. P. 1.
3. Nishimura N., Ohno H. // *Polymer*. 2014. V. 55. № 16. P. 3289.
4. Kornyshev A.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. № 20. P. 5545.
5. Fedorov M.V., Kornyshev A.A. // *Am. Chem. Soc.* 2014. Text : electronic.
6. Budkov Y.A., Kalikin N.N., Kolesnikov A.L. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. № 3. P. 1355.
7. Kalikin N.N., Kolesnikov A.L., Budkov Y.A. // *Curr. Opinion Electrochem.* 2022. V. 36. P. 101134.
8. Kolesnikov A.L., Mazur D.A., Budkov Y.A. // *Epl*. 2022. V. 140. № 1.
9. Kolesnikov A.L., Budkov Y.A., Gor G.Y. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2022. V. 34. № 6. P. 63002.
10. Asnacios A., Espert A., Colin A., Langevin D. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. № 26. P. 4974.
11. Salmi J., Osterberg M., Stenius P., Laine J. // *Nordic Pulp Paper Res. J.* 2007. V. 22. № 2. P. 249.
12. Yethiraj A. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. № 5. P. 1797.
13. Tadmor R., Hern'andez-Zapata E., Chen N., Pincus P., Israelachvili J.N. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 6. P. 2380.
14. Turesson M., Woodward C.E., Åkesson T., Forsman J. // *J. Phys. Chem. B*. 2008. V. 112. № 16. P. 5116.
15. Åkesson T., Woodward C., Jönsson B. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. № 4. P. 2461.
16. Podgornik R. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 174. № 2. P. 191.
17. Budkov Y.A., Kalikin N.N. // *Phys. Rev. E*. 2023. V. 107. № 2. P. 24503.
18. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Y. // *Macromol. Theor. Simul.* 1994. V. 3. № 1. P. 45.
19. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Y. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 2. P. 681.
20. Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R., Yoshikawa K. // *Macromol. Theor. Simul.* 2000. V. 9. № 5. P. 249.
21. Kramarenko E.Y., Erukhimovich I.Y., Khokhlov A.R. // *Macromol. Theor. Simul.* 2002. V. 11. № 5. P. 462.
22. Budkov Y.A., Kalikin N.N., Kolesnikov A.L. // *Eur. Phys. J. E*. 2017. V. 40. № 4.
23. Borukhov I., Andelman D., Orland H. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. № 3. P. 435.
24. Maggs A.C., Podgornik R. // *Soft Matter*. 2016. V. 12. № 4. P. 1219.
25. Lifshitz I. // *Soviet J. Experim. Theor. Phys.* 1969. V. 28. № 6. P. 1280.
26. Grosberg A.Y., Khokhlov A.R. // *Stat. Phys. Macromol., Am. Inst of Physics*, 1994.
27. Borue V.Y., Erukhimovich I.Y. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 15. P. 3625.
28. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Statistical Physics*. Oxford: Elsevier, 2013. V. 5.
29. Hatlo M.M., Van Roij R., Lue L. // *Epl*. 2012. V. 97. № 2. P. 28010.
30. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред М.: Физматлит*, 2005.
31. Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Goodwin Z.A., Kiselev M.G., Kornyshev A.A. // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 284. P. 346.
32. Budkov Y.A., Kolesnikov A.L. // *J. Stat. Mech.: Theory and Experiment*. 2022. V. 2022. № 5. P. 53205.
33. Brandyshev P.E., Budkov Y.A. // *J. Chem. Phys.* 2023. V. 158. № 17. P. 174114.
34. Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. // *Surf. Forces*. 1987. P. 293.
35. Budkov Y.A., Kolesnikov A.L. // *Curr. Opin. Electrochem.* 2022. V. 33. P. 100931.
36. Podgornik R., Jönsson B. // *Europhys. Lett.* 1993. V. 24. № 6. P. 501.
37. Podgornik R., Åkesson T., Jönsson B. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. № 23. P. 9423.
38. Podgornik R., Livcer M. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 11. № 5. P. 273.
39. Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Kiselev M.G. // *Europhys. Lett.* 2015. V. 111. № 2. P. 28002.
40. Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Kiselev M.G. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. № 18. P. 184703.
41. Budkov Y.A., Sergeev A.V., Zavarzin S.V., Kolesnikov A.L. // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. № 30. P. 16308.
42. Budkov Y.A., Zavarzin S.V., Kolesnikov A.L. // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. № 38. P. 21151.

УДК 541.64:537.3

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ОДНОРОДНОГО СОСТОЯНИЯ РАСПЛАВА ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ В ПРИБЛИЖЕНИИ СЛУЧАЙНЫХ ФАЗ

© 2023 г. Ю. А. Криксин^{a,b,*}, Я. В. Кудрявцев^{b,c}

^aИнститут прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук
125047 Москва, Миусская пл., 4, Россия

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

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

*e-mail: ykriksin@gmail.com

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 1.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Кратко проанализирован вклад И.Я. Ерухимовича (1947–2022) в создание теории микрофазного расслоения диблок- и триблок-сополимеров. В качестве примера применения предложенного им матричного метода расчета корреляционных функций в многокомпонентных полимерных системах рассмотрена задача о вычислении спинодали расплава диблок-сополимера, помещенного в постоянное электрическое поле. Строго показано, что в случае линейной зависимости локальной диэлектрической проницаемости сополимера от параметра порядка условие спинодали остается таким же, как и в отсутствие электрического поля. Для случая более общей квадратичной зависимости вычислена поправка к критическому значению параметра Флори–Хаггинса.

DOI: 10.31857/S2308114723700267, EDN: HRPLXG

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее интересной особенностью блок-сополимеров – макромолекул, состоящих из последовательностей звеньев одинаковой химической природы, является их способность к формированию доменной структуры нанометрового масштаба [1]. Это явление, называемое микрофазным расслоением, изучается уже более полувека [2, 3]. На сегодняшний день разработаны технологии получения наноструктурированных материалов, в которых квазикристаллический порядок сочетается с широкими возможностями дизайна формы и архитектуры изделий, характерными для полимеров. На их основе создаются наношаблоны, материалы с памятью формы, ионообменные мембраны, среды для преобразования и хранения энергии, системы доставки лекарств и генетического материала [4–13].

Практическое использование микрофазного расслоения основано на теоретических исследованиях, в которые существенный вклад внесли представители отечественной полимерной школы [14]. Одним из ее ярких представителей был недавно ушедший из жизни профессор И.Я. Ерухимович (1947–2022). В 1979 году [15] им был

предложен матричный метод расчета корреляционных функций для многокомпонентных полимерных систем. Ключевая идея метода состояла в использовании представления Лифшица [16] о том, что в рамках теории среднего поля разрыв химических связей между мономерными звеньями не приводит к существенному изменению объемных взаимодействий между ними. Выделив на этой основе конформационный и объемный вклады в свободную энергию, И.Я. Ерухимович получил изящное соотношение $G^{-1} = g^{-1} - C$ [15] между матрицей G корреляций плотности компонентов изучаемой системы, структурной матрицей g , описывающей корреляции плотности в системе невзаимодействующих цепей той же архитектуры, и матрицей C прямых корреляционных функций “системы разорванных звеньев”. В дальнейшем с помощью этого подхода им было подробно изучено фазовое поведение диблок- и триблок-сополимеров линейной и разветвленной архитектуры [17–23], а также разработана динамическая теория, описывающая поведение флуктуаций в таких системах [24, 25]. Одним из интересных результатов стало предсказание возможности получения нетрадиционных фаз

непосредственно из однородного расплава триблок-сополимера [23], позже подтвержденное среднеполевыми численными расчетами [26]. Другая актуальная идея связана с возможностью использования химически селективного ламинарного паттерна для получения в тонких пленках диблок- и триблок-сополимеров устойчивой алмазоподобной фазы [27, 28].

Отметим, что эквивалентный формализм для описания микрофазного расслоения блок-сополимеров, основанный на расчете коллективного отклика несжимаемой системы взаимодействующих частиц на приложенное внешнее поле, был развит Лейблером [29]. По аналогии с популярным среднеполевым методом в электронной теории такой подход, следуя де Жене [30], называют “приближением случайных фаз” (RPA). В его основе лежит идея Флори о том, что взаимодействия мономерных звеньев в плотной системе полностью экранируются на масштабе полимерного клубка [31]. Работа [29], в которой Лейблер впервые предсказал возможность потери устойчивости однородного состояния расплава блок-сополимера относительно флуктуаций конечного размера, рост которых и приводит к возникновению доменной структуры сополимера, давно стала классической [32].

В настоящее время считается, что подходы, основанные на RPA, описывают так называемый режим слабой сегрегации блок-сополимеров, когда пространственная неоднородность состава системы невелика [33]. Несмотря на это, RPA остается наиболее развитым аналитическим подходом для описания микрофазного разделения в полимерных системах, включая мультитриблок-сополимеры и полиэлектролиты. Отметим работу [34], в которой И.Я. Ерухимович выдвинул идею использования решений, полученных в режиме слабой сегрегации, как начальных значений при итерационном численном решении уравнений самосогласованного поля [35] для произвольной степени несовместимости компонентов полимерной системы.

В своих последних работах, посвященных исследованию поведения блок-сополимеров в переменном электрическом поле [36, 37], И.Я. Ерухимович предложил использовать метод усреднения, который позволяет в широком частотном диапазоне свести действие переменного поля к действию постоянного поля заданной напряженности. Поведение блок-сополимера в постоянном электрическом поле достаточно хорошо изучено [38–47]. Помимо исследования изотропных моделей, принятых в большинстве случаев, включая данную работу, было рассмотрено влияние анизотропии тензора диэлектрической проницаемости [40]. Отметим также публикацию [41], в которой развита теория конформационного по-

ведения изотропно-поляризуемых гибких полимерных цепей в растворах во внешнем электрическом поле.

Отдавая дань памяти профессору Игорю Яковлевичу Ерухимовичу, выдающемуся ученому и нашему давнему коллеге, в настоящей работе мы приводим вывод уравнения спинодали для диблок-сополимера в постоянном электрическом поле с помощью его оригинального подхода [15]. Анализ этого уравнения и его сопоставление с литературными данными, полученными другими теоретическими методами, представляет, на наш взгляд, несомненный методологический интерес.

СПИНОДАЛЬ РАСПЛАВА ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В настоящем разделе будет получено уравнение спинодали для простейшей системы — расплава диблок-сополимера. Спинодаль здесь понимается как граница в пространстве параметров системы, отделяющая область метастабильности однородного состояния от области, где последнее абсолютно неустойчиво.

Для анализа устойчивости однородной фазы воспользуемся методом RPA. Запишем вклад в свободную энергию системы, связанный с флуктуациями параметра порядка, используя квадратичное приближение

$$F(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_\beta(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = \frac{1}{2(2\pi)^3} \sum_{\alpha, \beta} \int \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \phi_\alpha(\mathbf{q}) \phi_\beta(-\mathbf{q}) d\mathbf{q}, \quad (1)$$

где параметр порядка для компонента α ($\alpha = A, B$)

$$\phi_\alpha(\mathbf{r}) = \varphi_\alpha(\mathbf{r}) - f_\alpha \quad (2)$$

определим как разность между локальной объемной долей $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ компонента α и его средней объемной долей f_α по системе объемом V

$$f_\alpha = V^{-1} \int \varphi_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3)$$

Введем обозначение

$$\hat{\phi}(\mathbf{q}) = \int \phi(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

для трехмерного преобразования Фурье действительной функции $\phi(\mathbf{r})$.

В отсутствие электрического поля свободная энергия в представлении Лифшица имеет вид

$$F(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) = F_{str}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) + F^*(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) \quad (5)$$

Правая часть равенства (5) представляет собой сумму структурного (энтропийного) вклада $F_{str}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\})$ и энергетического вклада $F^*(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\})$. В этом случае матрицу $\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, f)$ в правой части со-

отношения (1) можно представить в виде, впервые предложенном И.Я. Ерухимовичем [15]:

$$\Gamma(\mathbf{q}, f) = (\mathbf{g})^{-1}(\mathbf{q}, f) - \mathbf{c}(\mathbf{q}), \quad (6)$$

где

$$(\mathbf{g}^{-1})_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, f) = \int \frac{\delta^2 F_{str}}{\delta\phi_\alpha \delta\phi_\beta} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (7)$$

$$c_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = - \int \frac{\delta^2 F^*}{\delta\phi_\alpha \delta\phi_\beta} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

В целях удобства в дальнейшем будем использовать обозначение $f = f_A$.

Матрицу $\mathbf{g}$, определяемую соотношением (7), можно представить в виде

$$\mathbf{g}(\mathbf{q}, f) = \frac{N}{v} \begin{pmatrix} g_{AA}(q, f) & g_{AB}(q, f) \\ g_{AB}(q, f) & g_{BB}(q, f) \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где элементы матрицы $\mathbf{g}$ имеют вид [29]

$$g_{AA} = f^2 f_D(fx),$$

$$g_{BB} = (1-f)^2 f_D((1-f)x), \quad (9)$$

$$g_{AB} = f(1-f)\Psi(fx)\Psi((1-f)x),$$

N — степень полимеризации диблок-сополимера, v — объем мономерного звена,

$$f_D(x) = 2x^{-2}(e^{-x} - 1 + x),$$

$$\Psi(x) = x^{-1}(1 - e^{-x}), \quad (10)$$

$$x = q^2 R_G^2 = q^2 N a^2 / 6, \quad q = |\mathbf{q}|.$$

Величина a в выражении (10) обозначает сегмент Куна, а R_G — радиус инерции блок-сополимера. Обратная к (8) матрица имеет вид

$$(\mathbf{g})^{-1}(\mathbf{q}, f) = \begin{pmatrix} \frac{v}{N} \tilde{g}_{AA}(q, f) & \tilde{g}_{AB}(q, f) \\ \frac{v}{N} \tilde{g}_{AB}(q, f) & \tilde{g}_{BB}(q, f) \end{pmatrix} \quad (11)$$

Здесь

$$\tilde{g}_{AA} = g_{BB}/\Delta,$$

$$\tilde{g}_{BB} = g_{AA}/\Delta, \quad \Delta = g_{AA}g_{BB} - g_{AB}^2 \quad (12)$$

$$\tilde{g}_{AB} = -g_{AB}/\Delta$$

Второе слагаемое в представлении Лифшица (5) включает энтропийный вклад и объемные взаимодействия системы разорванных звеньев

$$F^*(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) = V^{-1} \int \left[(1 - \phi(\mathbf{r})) \ln(1 - \phi(\mathbf{r})) - \right. \quad (13)$$

$$\left. - \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{2} k_{\alpha\beta} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \phi_\beta(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r},$$

где $\phi(\mathbf{r}) = \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r})$, $k_{\alpha\beta}$ — безразмерные коэффициенты, описывающие объемные взаимодействия компонентов α и β , V — объем системы. От-

метим, что указанные коэффициенты связаны с параметром Флори–Хаггинса χ_{AB} равенством

$$\chi_{AB} = \frac{1}{2}(k_{AA} + k_{BB}) - k_{AB} \quad (14)$$

Матрица $\mathbf{c}$, определяемая вторым равенством (7), может быть представлена в виде

$$c_{\alpha\beta} = v \left(k_{\alpha\beta} - \frac{1}{1-\phi} \right) \quad (15)$$

В приближении несжимаемости полимерного расплава ($\phi \rightarrow 1$)

$$\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) = 1, \quad \phi_A(\mathbf{r}) = -\phi_B(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) \quad (16)$$

матрица (6) становится вырожденной, и система характеризуется единственным параметром порядка $\phi(\mathbf{r})$. Коэффициент при квадратичном члене в разложении свободной энергии по степеням параметра порядка $\phi(\mathbf{r})$ в этом случае равен $N^{-1}\Phi(q, f) - 2\chi_{AB}$, а условие потери устойчивости однородного состояния соответственно приобретает вид

$$\Phi(q, f) - 2\tilde{\chi} = 0, \quad (17)$$

для некоторого значения волнового числа q , где $\tilde{\chi} = \chi_{AB}N$,

$$\Phi(q, f) = \tilde{g}_{AA}(q, f) + \tilde{g}_{BB}(q, f) - 2\tilde{g}_{AB}(q, f) =$$

$$= \frac{g_{AA}(q, f) + g_{BB}(q, f) + 2g_{AB}(q, f)}{g_{AA}(q, f)g_{BB}(q, f) - g_{AB}^2(q, f)}. \quad (18)$$

Очевидно, что в качестве такого значения q следует выбрать

$$q_*(f) = \arg \min_{q>0} \Phi(q, f). \quad (19)$$

Уравнение спинодали в переменных $(f, \tilde{\chi})$ имеет вид

$$\Phi(q_*(f), f) - 2\tilde{\chi} = 0 \quad (20)$$

В присутствии электрического поля выражение (5) для свободной энергии принимает вид суммы трех слагаемых

$$F(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) = F_{str}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) +$$

$$+ F^*(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) + F_{el}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}), \quad (21)$$

где последнее из них описывает вклад электрического поля

$$F_{el}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) = - \frac{\varepsilon_0}{2nk_B T} \int d\mathbf{r} \varepsilon |\mathbf{E}|^2 \quad (22)$$

Здесь $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{r})$ обозначает локальную диэлектрическую проницаемость среды, ε_0 — диэлектрическую проницаемость вакуума, $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r})$ — локальную напряженность электрического поля, n — число цепей сополимера в единице объема, k_B — постоянную Больцмана, T — абсолютную температуру.

Соответственно матрица $\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ в правой части (1) приобретает вид

$$\Gamma(\mathbf{q}, f) = (\mathbf{g})^{-1}(\mathbf{q}, f) - \mathbf{c}(\mathbf{q}) + d(\mathbf{q}), \quad (23)$$

а ее элементы определяются равенством

$$d_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \int \frac{\delta^2 F_{el}}{\delta\phi_\alpha \delta\phi_\beta} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (24)$$

Для вычисления матричных элементов выражения (24) представим электрическое поле в виде суммы постоянного однородного внешнего поля $\mathbf{E}_0$ и поправки к нему в виде градиента добавочного потенциала Ψ

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 - \nabla\Psi(\mathbf{r}) = E_0(\mathbf{e} - \nabla\Psi(\mathbf{r})), \quad (25)$$

$$E_0 = |\mathbf{E}_0|, \quad \mathbf{e} = |\mathbf{E}_0|^{-1}\mathbf{E}_0.$$

Поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Максвелла

$$\nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})) = 0 \quad (26)$$

Уравнение (26) после подстановки правой части верхнего равенства (25) вместо $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ решается численно относительно добавочного потенциала Ψ при соответствующих граничных условиях. Отметим, что в случае однородного диэлектрика имеет место равенство $\nabla\Psi(\mathbf{r}) = 0$ и, следовательно, поле в нем совпадает с внешним полем ($\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0$). В неоднородном диэлектрике поле в последнем отличается от внешнего поля на величину ненулевой поправки $-\nabla\Psi(\mathbf{r})$.

В ряде работ [40] локальная диэлектрическая проницаемость среды аппроксимируется простейшей линейной зависимостью

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_A \phi_A(\mathbf{r}) + \epsilon_B \phi_B(\mathbf{r}) = \bar{\epsilon} + (\epsilon_A - \epsilon_B)\phi(\mathbf{r}), \quad (27)$$

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_A f_A + \epsilon_B f_B,$$

которая является приближенным соотношением. В целях большей общности и исчерпывающего рассмотрения квадратичного приближения (1), (6) аппроксимируем локальную диэлектрическую проницаемость среды $\epsilon(\mathbf{r})$ квадратичной функцией

$$\epsilon(\mathbf{r}) \cong \bar{\epsilon} + \epsilon_1 \phi(\mathbf{r}) + \epsilon_2 \phi^2(\mathbf{r}) = \bar{\epsilon}[1 + k_1 \phi(\mathbf{r}) + k_2 \phi^2(\mathbf{r})], \quad (28)$$

где $\bar{\epsilon}$, ϵ_1 , ϵ_2 — коэффициенты разложения локальной диэлектрической проницаемости среды $\epsilon(\mathbf{r})$ по параметру порядка (16), а

$$k_1 = \bar{\epsilon}^{-1}\epsilon_1, \quad k_2 = \bar{\epsilon}^{-1}\epsilon_2 \quad (29)$$

Квадратичная аппроксимация диэлектрической проницаемости вида (28) была рассмотрена в работах [39, 43, 45, 47]. Отметим, что коэффициенты $\bar{\epsilon}$ и ϵ_1 в (28), вообще говоря, могут быть отличны от значений $\bar{\epsilon}$ и $\epsilon_A - \epsilon_B$ в правой части (27). В зависимости от знака коэффициента ϵ_2 зависимость (28) принимает различный вид (рис. 1). Соответствующие кривые имеют разные направле-

ния выпуклости либо описывают линейную зависимость.

Подстановка правой части верхнего равенства (25) в левую часть уравнения (26) приводит к уравнению для нормализованного потенциала ψ

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = (\mathbf{e} - \nabla\psi(\mathbf{r}), \nabla \ln \epsilon(\mathbf{r})), \quad (30)$$

который может быть определен с точностью до постоянной.

С учетом соотношений (25) интеграл (22) можно представить в виде

$$F_{el}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) = -\frac{\epsilon_0 \bar{\epsilon} E_0^2}{2nk_B T} \int d\mathbf{r} (1 + k_1 \phi(\mathbf{r}) + k_2 \phi^2(\mathbf{r})) \times \quad (31)$$

$$\times (1 - 2(\mathbf{e}, \nabla\psi(\mathbf{r})) + |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2).$$

Принимая во внимание нулевую постоянную составляющую у градиента $\nabla\psi(\mathbf{r})$ и функции (16), получим

$$\int (\mathbf{e}, \nabla\psi(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = 0, \quad \int \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (32)$$

Перепишем уравнение (30) в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \nabla^{-2}(\mathbf{e} - \nabla\psi(\mathbf{r}), \nabla \ln \epsilon(\mathbf{r})), \quad (33)$$

где ∇^{-2} — обращение оператора Лапласа на множестве функций с нулевой постоянной составляющей. В обратном пространстве оператору ∇^{-2} , действующему на функцию, соответствует умножение Фурье-образа этой функции на множитель $-q^{-2} = -|\mathbf{q}|^{-2}$ ($\mathbf{q}$ — волновой вектор). Используя итерации

$$\psi_{k+1}(\mathbf{r}) = \nabla^{-2}(\mathbf{e} - \nabla\psi_k(\mathbf{r}), \nabla \ln \epsilon(\mathbf{r})), \quad (34)$$

$$\psi_0(\mathbf{r}) = 0,$$

можно построить разложение добавочного потенциала $\psi(\mathbf{r})$ и его градиента $\nabla\psi(\mathbf{r})$ по степеням параметра $\phi(\mathbf{r})$.

В первом приближении по $\phi(\mathbf{r})$ добавочный потенциал и его градиент принимают вид

$$\psi(\mathbf{r}) = k_1 \nabla^{-2}(\mathbf{e}, \nabla\phi(\mathbf{r})) + O(\phi^2), \quad (35)$$

$$\nabla\psi(\mathbf{r}) = k_1 \nabla \nabla^{-2}(\mathbf{e}, \nabla\phi(\mathbf{r})) + O(\phi^2).$$

Принимая во внимание выражения (31) и (32), пренебрегая постоянной составляющей и учитывая только члены второго порядка малости по $\phi(\mathbf{r})$, получим

$$F_{el}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) \cong -\frac{\epsilon_0 \bar{\epsilon} E_0^2}{2nk_B T} \int d\mathbf{r} [k_2 |\psi(\mathbf{r})|^2 + \quad (36)$$

$$+ |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2 - 2k_1 \phi(\mathbf{r})(\mathbf{e}, \nabla\psi(\mathbf{r}))]$$

Применяя к функциям подынтегрального выражения правой части (36) преобразование Фурье (4) и учитывая (35), имеем

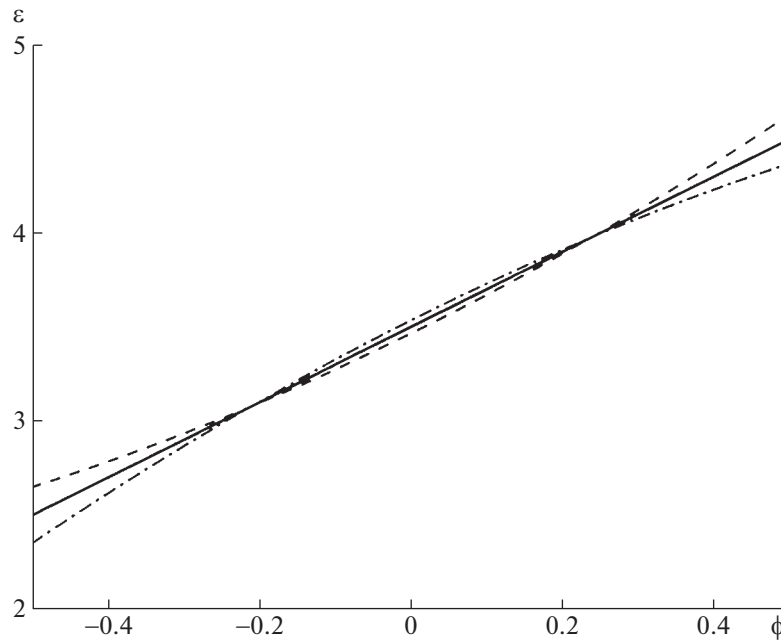


Рис. 1. Зависимость локальной диэлектрической проницаемости от параметра порядка: сплошная линия — линейная зависимость ($\epsilon_2 = 0$); пунктирная линия — квадратичная зависимость ($\epsilon_2 > 0$, выпуклость вниз); штрихпунктирная линия — квадратичная зависимость ($\epsilon_2 < 0$, выпуклость вверх).

$$F_{el}(\{\phi_v(\mathbf{r})\}) \cong -\frac{\epsilon_0 \tilde{\epsilon} E_0^2}{(2\pi)^3 2nk_B T} \int d\mathbf{q} [|\mathbf{q} \hat{\psi}(\mathbf{q})|^2 - 2k_1 \hat{\phi}(\mathbf{q})(\mathbf{e}, \mathbf{q} \hat{\psi}(\mathbf{q})) + k_2 |\hat{\phi}(\mathbf{q})|^2] = \quad (37)$$

$$= \frac{\epsilon_0 \tilde{\epsilon} E_0^2}{(2\pi)^3 2nk_B T} \int d\mathbf{q} (k_1^2 q^{-2}(\mathbf{e}, \mathbf{q})^2 - k_2) |\hat{\phi}(\mathbf{q})|^2.$$

С учетом (37) условие для спинодали приобретает вид

$$\Phi(q, f) + D(\mathbf{q}) - 2\tilde{\chi} = 0 \quad (38)$$

для некоторого волнового вектора $\mathbf{q}$, где

$$D(\mathbf{q}) = \frac{\epsilon_0 \tilde{\epsilon} E_0^2}{2nk_B T} (k_1^2 q^{-2}(\mathbf{e}, \mathbf{q})^2 - k_2) \quad (39)$$

В качестве такого волнового вектора $\mathbf{q}$ следует выбрать

$$\mathbf{q}_+(f) = \arg \min_{\mathbf{q}} [\Phi(q, f) + D(\mathbf{q})] \quad (40)$$

Проанализируем влияние анизотропной поправки $D(\mathbf{q})$ на спинодаль, определяемую уравнением (39). В отсутствие электрического поля ($E_0 = 0$) анизотропная поправка обращается в нуль, и спинодаль определяется классическим уравнением (20). При этом нарушение устойчивости однородного состояния (более точно, условие потери положительной определенности соответствующей квадратичной формы) имеет место в точках сферы (рис. 2):

$$|\mathbf{q}| = q_*(f) \quad (41)$$

В присутствии электрического поля ($E_0 \neq 0$) область положительной определенности квадратичной формы задается характером зависимости локальной диэлектрической проницаемости среды $\epsilon(\mathbf{r})$ от параметра порядка $\phi(\mathbf{r})$. В случае линейной зависимости (27) получаем

$$\tilde{\epsilon} = \bar{\epsilon}, \quad k_1 = \bar{\epsilon}^{-1}(\epsilon_A - \epsilon_B), \quad k_2 = 0 \quad (42)$$

Потеря положительной определенности происходит на множестве волновых векторов

$$|\mathbf{q}| = q_*(f), \quad (\mathbf{e}, \mathbf{q}) = 0 \quad (43)$$

В этом случае уравнение спинодали (20) по-прежнему остается справедливым, так как правая часть (39) обращается в нуль при выполнении равенств (42) и (43). На рис. 2 волновые вектора, описываемые равенствами (43), лежат на окружности, принадлежащей плоскости экватора (жирная линия). Таким образом, в квадратичном приближении (1) для свободной энергии множество потери устойчивости однородного состояния сужается до окружности. Попутно установлена справедливость равенства

$$|\mathbf{q}_+(f)| = q_*(f), \quad (44)$$

где в качестве $\mathbf{q}_+(f)$ можно выбрать любой вектор, принадлежащий окружности (43).

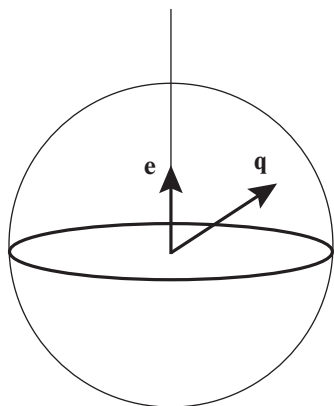


Рис. 2. Сфера (41) волновых векторов $\mathbf{q}$ (тонкая линия) и окружность (43) волновых векторов (полужирная линия), для которых квадратичная форма, описывающая свободную энергию, теряет положительную определенность. Единичный вектор $\mathbf{e}$ указывает направление электрического поля.

Небольшие отклонения в положении точек спинодали, полученные в ходе численных среднеполевых расчетов в работе [42], где исследовали влияние электрического поля на систему и использовали линейную аппроксимацию локальной диэлектрической проницаемости, по-видимому, следует отнести на счет ошибок округления.

Как уже отмечалось выше, в работах ряда исследователей [39, 43, 45, 47] была использована квадратичная аппроксимация локальной диэлектрической проницаемости среды. В связи с этим

рассмотрим более общий случай квадратичной зависимости (28), где $k_2 \neq 0$. Введем обозначения

$$D_0(\mathbf{q}) = \frac{\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} E_0^2}{2nk_B T} k_1^2, \quad d = \frac{\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} E_0^2}{2nk_B T} k_2, \quad (45)$$

с использованием которых уравнение (38) приобретает вид

$$\Phi(q, f) + D_0(\mathbf{q}) - d - 2\tilde{\chi} = 0. \quad (46)$$

На множестве векторов (43) неотрицательное слагаемое $D_0(\mathbf{q})$ обращается в нуль. С учетом (44) уравнение спинодали можно записать в виде

$$\tilde{\chi} = \frac{1}{2}(\Phi(q_*(f)) - d). \quad (47)$$

Кривая, задаваемая уравнением (47) в координатах $(f, \tilde{\chi})$, отличается от кривой (20) сдвигом по оси $\tilde{\chi}$ на величину $-d/2$. В итоге получается, что слагаемое в левой части (46), определяемое первым из соотношений (45) и включающее множитель k_1^2 , не влияет на критическое значение параметра $\tilde{\chi}$, а слагаемое d может “работать в обе стороны”. Таким образом, для отрицательных значений ε_2 в формуле (28) критическое значение $\tilde{\chi}$ увеличивается, а для положительных — уменьшается (рис. 3). Более подробно эффекты, связанные с представлением (28), обсуждаются в обзоре [47].

Отметим, что поправки к спинодали, обусловленные электрическим полем, достигают на температурной шкале нескольких градусов [46], в то время как для смесей низкомолекулярных веществ

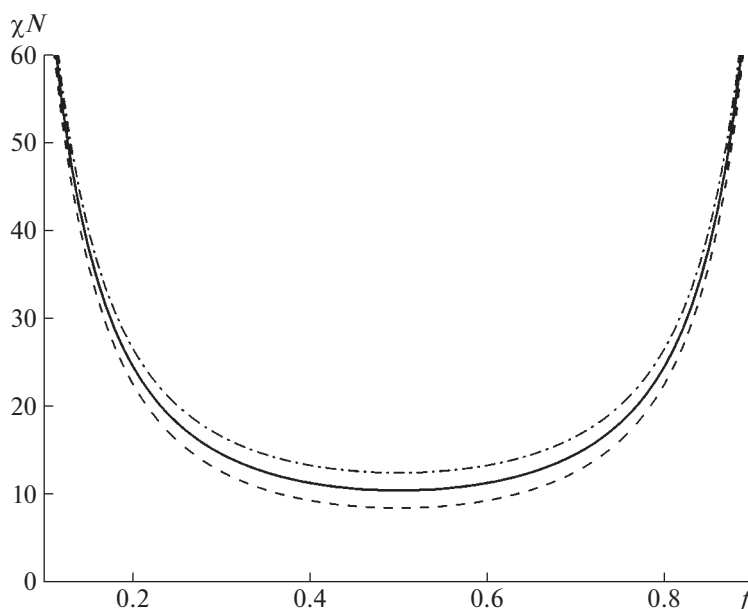


Рис. 3. Спинодаль для расплава диблок-сополимера в зависимости от значений коэффициентов аппроксимации (28): сплошная линия — линейная зависимость ($\varepsilon_2 = 0$); пунктирная линия — квадратичная зависимость ($\varepsilon_2 > 0$, выпуклость вниз); штрихпунктирная линия — квадратичная зависимость ($\varepsilon_2 < 0$, выпуклость вверх).

они не превышают долей градуса [45]. Такое различие связано с тем, что вклад электрического поля (44) обратно пропорционален численной плотности цепей сополимера n , т.е. пропорционален их степени полимеризации N . Кроме того, в случае анизотропных фаз (ламелярная, гексагональная и другие) вклад в свободную энергию (37) зависит от расположения доменов по отношению к направлению поля. Как показали эксперименты для различных ориентаций ламелярной фазы [44], температура перехода порядок—беспорядок снижается. Таким образом, критическое значение эффективного параметра Флори—Хаггинса $\tilde{\chi}$ в присутствии электрического поля растет. К сожалению, это не дает исчерпывающей информации о знаке коэффициента ϵ_2 , поскольку положение критической точки может также зависеть от коэффициента при линейном члене в (28), если принять во внимание влияние флуктуаций [43, 45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основе проделанного нами теоретического анализа устойчивости однородного состояния диблок-сополимеров лежит подход Лифшица, в котором свободная энергия (21) представлена в виде суммы структурного (энтропийного) вклада и энергетических вкладов системы разорванных звеньев и электрического поля. В приближении случайных фаз эффективным инструментом является матричное представление, впервые предложенное И.Я. Ерухимовичем в 1979 г. Разработанный им формализм оказывается достаточно универсальным и позволяет анализировать не только замкнутые системы сополимеров, но и системы, находящиеся под воздействием внешних полей. Несмотря на то, что рассмотренная нами система (расплав линейного диблок-сополимера) достаточно проста, обобщение производится тривиально путем замены выражений (9) на соотношения, отвечающие сополимерам более сложной архитектуры. Анализ многокомпонентных полимерных расплавов и растворов также возможен в рамках описанного подхода с тем лишь отличием, что в условиях несжимаемости вместо единственного параметра порядка для двухкомпонентных систем приходится учитывать $i-1$ независимых параметров порядка, где i — число компонентов системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект 21-13-00411).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abetz V., Simon P.F.W. // *Advances in Polymer Science* / Ed. by V. Abetz. Berlin: Heidelberg: Springer, 2005. V. 189.
2. Bates C.M., Bates F.S. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 1. P. 3.
3. Lazzari M., Torneiro M. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 4. Art. 869.
4. Cummins C., Lundy R., Walsh J.J., Ponsinet V., Fleury G., Morris M.A. // *Nano Today*. 2020. V. 35. Art. 100936.
5. Chen Y., Xiong S.S. // *Int. J. Extreme Manuf.* 2020. V. 2. № 3. Art. 032006.
6. Yang K.-C., Puneet P., Chiu P.-T., Ho R.-M. // *Acc. Chem. Res.* 2022. V. 55. № 15. P. 2033.
7. Zou Y.D., Zhou X.R., Ma J.H., Yang X.Y., Deng Y.H. // *Chem Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 4. P. 1173.
8. Li C., Li Q., Kaneti Y.V., Hou D., Yamauchi Y., Mai Y.Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 14. P. 4681.
9. Min J., Barpuzary D., Ham H., Kang G.-C., Park M.J. // *Acc. Chem. Res.* 2022. V. 54. № 21. P. 4024.
10. Kang S., Kim G.-H., Park S.-J. // *Acc. Chem. Res.* 2022. V. 55. № 16. P. 2224.
11. Ma S.H., Hou Y.S., Hao J.L., Lin C.C., Zhao J.W., Sui X. // *Polymers*. 2022. V. 14. № 21. Art. 4568.
12. Liu S.M., Yang Y., Zhang L.B., Xu J.P., Zhu J.T. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. № 47. P. 16633.
13. Radjabian M., Abetz V. // *Prog. Polym. Sci.* 2020. V. 102. Art. 101219.
14. Theory and Simulation // *Polymer Science A*. 2009. V. 50. № 1. P. 49.
15. Yerukhimovich I.Ya. // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1979. V. 21. № 2. P. 470.
16. Lifshitz I.M. // *Sov. Phys. JETP*. 1969. V. 28. № 6. P. 2408.
17. Yerukhimovich I.Ya. // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1982. V. 24. № 9. P. 2223, 2232.
18. Dobrynin A.V., Yerukhimovich I.Ya. // *Vysokomol. Soed. B*. 1991. V. 32. № 9. P. 663; № 10. P. 743; № 11. P. 852.
19. Dobrynin A.V., Yerukhimovich I.Ya. // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1991. V. 33. № 5. P. 1012.
20. Dobrynin A.V., Yerukhimovich I.Ya. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 2. P. 276.
21. Yerukhimovich I.Ya., Smirnova Yu.G., Abetz V. // *Polymer Science A*. 2003. V. 45. № 11. P. 1093.
22. Tarasenko S.A., Yerukhimovich I.Ya. // *Polymer Science A* 2005. V. 47. № 3. P. 299.
23. Yerukhimovich I.Ya. // *Eur. Phys. J. E*. 2005. V. 18. № 4. P. 383.
24. Yerukhimovich I.Ya., Semenov A.N. // *Sov. Phys. JETP*. 1986. V. 63 № 1. P. 149.
25. Yerukhimovich I.Ya., Kudryavtsev Y.V. // *Eur. Phys. J. E*. 2003. V. 11. № 4. P. 349.
26. Qin J., Bates F.S., Morse D.C. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 5128.
27. Yerukhimovich I., Kriksin Y.A., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 21. P. 7909.
28. Yerukhimovich I., Kriksin Y.A., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. 3922.
29. Leibler L. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
30. de Gennes P.-G. // *J. Phys. (Paris)*. 1970. V. 31. P. 235.

31. *Flory P.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1953. Ch. 13.
32. *Lodge T.P.* // *Macromolecules*. 2020. V 53. № 1. P. 2.
33. *Fredrickson G.H.* // *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers*. New York: Oxford Univ. Press, 2006.
34. *Kriksin Y.A., Erukhimovich I.Ya., Khalatur P.G., Smirnova Y.G., ten Brinke G.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. № 244903.
35. *Matsen M.W., Schick M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. № 16. P. 2660.
36. *Erukhimovich I.Ya., Kriksin Yu.A., Kudryavtsev Y.V.* // *Polymer Science A*. 2022. V. 64. № 2. P. 121.
37. *Merekalov A.S., Derikov Y.I., Ezhov A.A., Kriksin Yu.A., Erukhimovich I.Ya., Kudryavtsev Y.V.* // *Polymer*. 2023, V. 264. Art. 125544.
38. *Amundson K., Helfand E., Patel S.S., Quan X., Smith S.D.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 7. P. 1935.
39. *Amundson K., Helfand E., Quan X., Smith S.D.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 11. P. 2698.
40. *Gurovich E.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 25. P. 7339.
41. *Kolesnikov A.L., Budkov Yu.A., Basharova E.A., Kiselev M.G.* // *Soft Matter*. 2017. V. 13. № 24. P. 4363.
42. *Wu J., Wang X., Ji Y., Hea L., Li S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 15. P. 10309.
43. *Gunkel I., Stepanow S., Thurn-Albrecht T., Trimper S.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 6. P. 2186.
44. *Schoberth H.G., Pester C.W., Ruppel M., Urban V.S., Böker A.* // *ACS Macro Lett.* 2013. V. 2. № 6. P. 469.
45. *Orzechowski K., Adamczyk M., Wolny A., Tsori Y.* // *J. Phys. Chem. B* 2014. V. 118. № 25. P. 7187.
46. *Kathrein C.C., Kipnusu W.K., Kremer F., Böker A.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 10. P. 3354.
47. *Tsori Y.* // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. № 4. P. 1471.

УДК 541(64+183.1):539.2

АДСОРБЦИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА НА ХИМИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНОЙ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ТЕКСТУРОЙ ИЗ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ ПОЛОС

© 2023 г. А. С. Иванова^{а,*}, А. А. Полоцкий^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: sasinaas@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

Теоретически изучена адсорбция одиночной цепи статистического сополимера, содержащего корреляции в последовательности, на химически неоднородной периодической поверхности с текстурой из чередующихся полос. Исследования проведены в рамках частично направленной модели полимера в трех измерениях с использованием метода производящих функций и приближения разможенного беспорядка для усреднения по ансамблю случайных последовательностей звеньев в сополимере. Получены зависимости точки адсорбционного перехода от состава статистического сополимера и степени корреляции в случайной последовательности звеньев для разных периодических поверхностей. Показано, что для симметричных и слабо асимметричных по составу поверхностей существуют “оптимальный” состав статистического сополимера и степень корреляции в последовательности звеньев, при которых обратная температура, отвечающая точке адсорбционного перехода, имеет локальный минимум. В случае поверхности симметричного состава “оптимальный” случайный сополимер также симметричен по составу. На поверхностях с ярко выраженной асимметрией состава лучше всего адсорбируется гомополимер, комплементарный преобладающим сайтам (центрам) на поверхности. Диапазон степени асимметрии, при которой у зависимости обратной температуры перехода от состава сополимера и параметра корреляции существует локальный минимум, довольно узкий.

DOI: 10.31857/S2308114723700255, EDN: HREGSB

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция полимерных цепей на поверхностях и границах раздела фаз — явление, играющее важную роль в коллоидной химии, физико-химии поверхностей, а также имеющее большое практическое значение в хроматографии, модификации поверхностей, биотехнологии, создании полимерных нанокомпозитов и т.д. [1–8]. Во многих случаях полимер может состоять из мономерных звеньев нескольких типов, т.е. быть гетерополимером, а поверхность может оказаться химически неоднородной, содержащей сайты разной химической природы. Ситуация, когда неоднородны и полимер, и поверхность, является наиболее сложной и интересной — здесь встает вопрос о взаимосогласованности между распределением мономерных звеньев в последовательности гетерополимера и расположением сайтов разного типа на поверхности и их влиянии на адсорбцию гетерополимера. Это имеет большое значение в создании биомиметических и “умных” полимерных систем, а также связано с проблемой молекуляр-

ного узнавания, играющей центральную роль в молекулярной биологии [9–11].

Современное развитие методов синтеза полимеров позволяет получать макромолекулы с заранее определенной последовательностью сомономеров, как регулярной (периодической), так и нерегулярной. Данный класс синтетических макромолекул очень напоминает биополимеры с заданной первичной последовательностью — белки и нуклеиновые кислоты. Синтез полимеров с заданной последовательностью (в английской литературе их называют *sequence-defined polymers*) открывает возможности для дизайна новых материалов и систем — в частности, гетерополимеров, способных избирательно взаимодействовать с поверхностями глобулярных белков, клеток или вирусов [9–13]. Таким образом можно стабилизировать глобулярные белки, помогать сворачиванию белков в нативную биологически активную структуру или инактивировать вирусы. Так, в работе [14] были синтезированы статистические гетерополимеры из мономеров четырех типов,

имитирующие внутренне неупорядоченные белки (т.е. белки, у которых отсутствует фиксированная или упорядоченная трехмерная структура), для сольюбилизации и стабилизации белков в чужеродных средах. Было показано, что гетерополимеры с оптимизированным составом и случайным распределением мономеров обеспечивают внеклеточный синтез мембранных белков и их правильную самосборку в растворе. В работе [15] было проведено крупнозернистое компьютерное моделирование взаимодействий статистических сополимеров с несколькими глобулярными белками. Было показано, что статистические сополимеры эффективно инкапсулируют белки в различных растворителях, что позволяет оптимизировать ферментативную активность белков. Было установлено, что инкапсулирующие белки полимерные цепи имеют очень похожие последовательности мономерных звеньев, что указывает на то, что белки способны “отбирать” определенные последовательности, которые лучше всего снижают воздействие на них растворителя. Таким образом, установление закономерностей связывания гетерополимеров с гетерогенными поверхностями является актуальной задачей, имеющей большое фундаментальное и практическое значение.

Адсорбция гетерополимеров на гетерогенных поверхностях изучалась теоретически в многочисленных работах с помощью различных решеточных и континуальных моделей с использованием методов аналитической теории и компьютерного моделирования. В частности, в цикле работ А.К. Chakraborty с соавторами [16–21] была рассмотрена адсорбция одиночной макромолекулы статистического гетерополимера на случайной неоднородной поверхности с помощью методов аналитической теории и компьютерного моделирования методом Монте-Карло. Было установлено, что адсорбция осуществляется в две стадии: 1) связывание полимера с поверхностью, при котором полимерная цепь может принимать большое число конформаций; 2) “замерзание” (freezing) полимера на поверхности, при котором реализуется лишь небольшое число доминирующих конформаций с наименьшей энергией. Было также показано, что гетерополимеры способны “распознавать” многофункциональные неупорядоченные поверхности, если распределение мономерных звеньев в гетерополимере и распределение сайтов на поверхности определенным образом “соответствуют” друг другу. В работах [22, 23] методом Монте-Карло было выполнено моделирование адсорбции статистического сополимера на случайной поверхности, содержащей сайты двух типов, когда и последовательность сомономеров, и распределение поверхностных сайтов содержали корреляции. Было показано, что статистически случайные, некоррелированные, по-

верхности нечувствительны к корреляциям в последовательности звеньев в гетерополимере. И, напротив, статистически случайные гетерополимеры не могут различать разные типы поверхности. Однако, если соседние участки поверхности имеют статистические корреляции, наблюдается избирательная адсорбция гетерополимеров — на поверхности лучше адсорбируются гетерополимеры со сходным типом корреляции. Эти выводы согласуются с теоретическими результатами для континуальной гауссовой модели гетерополимера [24] и частично направленной двумерной модели полимера [25]. Отметим, что в работе [24] использовался вариационный метод референтной системы, предложенный в работе И.Я. Ерухимовича и Н.А. Денесюк [26] для изучения локализации статистического гетерополимера, содержащего корреляции в случайной последовательности, на границе раздела двух жидкостей.

В то же время адсорбция статистических гетерополимеров на химически неоднородных периодических поверхностях остается практически не исследованной областью. Ранее [27] нами была изучена адсорбция одиночной цепи статистического сополимера на химически неоднородной гетерогенной поверхности с помощью двумерной частично направленной модели полимера, в рамках которой адсорбирующая поверхность представляет собой прямую линию. Такая модель является простейшей, или “минимальной”, для решения данной задачи. Для симметричных и слабо асимметричных по составу поверхностей существуют “оптимальный” состав статистического сополимера и степень корреляции в последовательности звеньев, при которых обратная температура, отвечающая точке адсорбционного перехода, имеет локальный минимум. На поверхностях с ярко выраженной асимметрией состава лучше всего адсорбируется гомополимер, элементарный превалирующим сайтам на поверхности.

Важно отметить, что этот результат получен в приближении так называемого “размороженного беспорядка”, используемого для усреднения по всем реализациям (ансамблю) случайных последовательностей мономерных звеньев в сополимере. Последовательность звеньев в гетерополимере является “замороженной” (quenched), т.е. она задается на стадии синтеза и остается неизменной. Корректное усреднение по всем реализациям случайных последовательностей, или по всем реализациям беспорядка, должно включать усреднение свободной энергии, или логарифма статистической суммы, по беспорядку: $F_q = k_B T \langle \ln Z \rangle$, где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по беспорядку, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Усреднение $\ln Z$ представляет собой довольно сложную (если разреши-

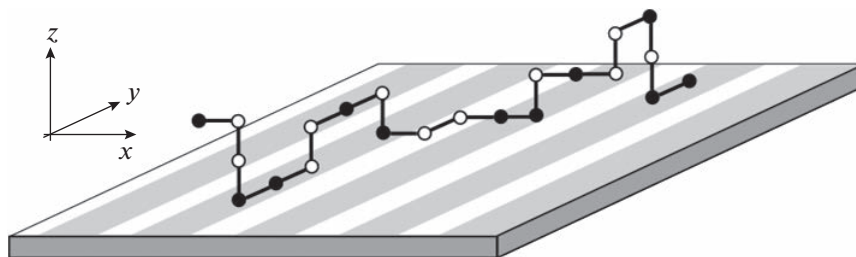


Рис. 1. Трехмерная частично направленная модель адсорбции статистического сополимера из мономерных звеньев А (белого цвета) и В (черного цвета) на периодической плоской поверхности, содержащей чередующиеся полосы двух типов: *a* (полосы белого цвета) и *b* (полосы серого цвета). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

мую в принципе) задачу, поэтому обычно приходится прибегать к различного рода приближениям, таким как метод реплик [28, 29]. Прямое усреднение статистической суммы до ее логарифмирования, $F_a = k_B T \ln \langle Z \rangle$ соответствует принципиально иной физической ситуации, когда усреднение по реализациям случайной последовательности осуществляется одновременно с усреднением по конформациям, т.е. степени свободы системы, связанные с типом мономерного звена, участвуют в тепловом движении наравне с конформационными степенями свободы и таким образом “размораживаются”. Соответственно такое усреднение называют усреднением по “размороженному” (annealed) беспорядку. В результате тип любого мономерного звена в последовательности статистического сополимера и соответственно его сродство к поверхности может меняться при установлении равновесия в системе [30]. Тем не менее приближение “размороженного” беспорядка дает хорошую количественную оценку для точки адсорбционного перехода в случае однородной и регулярной неоднородной поверхности, как было показано в работе [27] путем непосредственного сравнения с результатами, полученными для сополимеров с “замороженной” последовательностью. Хорошее согласие обеспечивается тем, что в точке адсорбционного перехода взаимодействие с поверхностью не изменяет моменты распределения звеньев в мономерной последовательности случайного сополимера [24, 31, 32].

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбции одиночной цепи статистического сополимера на химически неоднородной периодической плоской поверхности, неоднородности которой имеют структуру чередующихся полос конечной ширины и бесконечной длины. В отличие от работы [27] полимер здесь рассматривается не в двух, а в трех измерениях. При этом два направления в плоскости, параллельной поверхности, вдоль и поперек полос, очевидно, неэквивалентны, что дает цепи статистического сополимера существенно больше возможностей найти

наиболее энергетически выгодное для себя состояние.

Как и в работе [27], мы воспользуемся простейшей для такого случая моделью полимера — частично направленной трехмерной моделью [33]. Задача об адсорбции гомополимера на поверхности из чередующихся полос решалась в рамках данной модели ранее [34]. В настоящей работе будут найдены значения обратной температуры адсорбционного перехода для симметричных и асимметричных периодических полосатых поверхностей при варьировании состава статистического сополимера и параметра корреляции и проведено сравнение результатов с данными для двумерной частично направленной модели, полученными в работе [27]. Поскольку речь будет по-прежнему идти исключительно о точке перехода, задача будет решаться в рамках приближения размороженного беспорядка.

МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Постановка задачи

Рассмотрим одиночную цепь статистического сополимера, состоящего из мономерных звеньев типа А и В, взаимодействующую с гетерогенной поверхностью, на которой расположены чередующиеся полосы двух типов, *a* и *b* (рис. 1).

Конформации цепи статистического сополимера задаются как частично направленные блуждания на кубической решетке: вдоль осей *Ox* и *Oy*, параллельно поверхности, разрешены шаги только в положительном направлении, а вдоль оси *Oz*, перпендикулярно поверхности, разрешены шаги в обоих направлениях. Непосредственные возвраты запрещены, поэтому трехмерные направленные блуждания представляют собой подмножество блужданий без самопересечений. Размер ячейки решетки предполагается равным размеру мономерного звена и принимается за единицу длины. Последовательность мономеров задается как последовательность $\chi = \{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n\}$, где χ_i обозначает тип *i*-го звена, А или В. Последовательность полос на поверхности представляет со-

бой последовательность $\sigma = \{\dots, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots\}$ из полос единичной ширины (σ_i обозначает тип i -й полосы, a или b). Последовательность мономерных звеньев статистического сополимера случайна и представляет собой цепь Маркова первого порядка. Она определяется априорными вероятностями нахождения в последовательности звеньев A и B : $P(\chi_m = A) = f_A$, $P(\chi_m = B) = f_B = 1 - f_A$ и вероятностями перехода, т.е. вероятностями того, что за звеном типа i следует звено типа j , $P(\chi_m = j | \chi_{m-1} = i) = p_{ij}$. Вероятности перехода нормированы $\sum_i p_{ij} = 1$. Также предполагается, что марковская цепь обратима, т.е. ее априорные и переходные вероятности удовлетворяют условию детального баланса $f_i p_{ij} = f_j p_{ji}$. Удобно ввести параметр корреляции $c_p = 1 - p_{AB} - p_{BA} = p_{AA} + p_{BB} - 1$, который определяет характер распределения звеньев в цепи: $c_p > 0$ означает тенденцию к группировке сомономеров в блоки, или кластеры, из звеньев A или B , $c_p < 0$ соответствует преимущественному чередованию звеньев A и B в последовательности, а $c_p = 0$ отвечает бернуллиевской последовательности, в которой отсутствуют какие-либо корреляции. Вероятность реализации конкретной последовательности χ задается произведением $P(\chi) = f_{\chi_1} p_{\chi_1 \chi_2} p_{\chi_2 \chi_3} \dots p_{\chi_{n-1} \chi_n}$. Вследствие условий нормировки и обратимости марковская цепь полностью определяется заданием двух независимых параметров, в качестве которых удобно взять f_A и c_p . Тогда вероятности перехода равны $p_{AA} = f_A + c_p(1 - f_A)$, $p_{AB} = (1 - f_A)(1 - c_p)$, $p_{BA} = f_A(1 - c_p)$ и $p_{BB} = 1 - f_A + c_p f_A$. Диапазон допустимых значений f_A зависит от параметра корреляции c_p : для $c_p \geq 0$ f_A может принимать любое значение от 0 до 1, тогда как при $c_p < 0$ диапазон зависит от c_p :

$$-\frac{c_p}{1 - c_p} < f_A < \frac{1}{1 - c_p} \quad (1)$$

Гетерогенная поверхность состоит из чередующихся полос двух типов, a и b , ширины ℓ_a и ℓ_b . Последовательность полос является периодической, благодаря чему ее также можно представлять с помощью марковской цепи из $m_s = \ell_a + \ell_b$ различных состояний $S_1, \dots, S_{m_s}$ с матрицей перехода S размерности $m_s \times m_s$ специального циркулянтного вида [31, 34]:

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Такой марковский процесс порождает регулярную периодическую “замороженную” последовательность вида $(S_1, \dots, S_{m_s})_n$, соответствие между формальной m_s -буквенной и фактической двухбуквенной структурой периода обеспечивается выбором подходящих энергий взаимодействия.

Статистическая сумма цепи может быть записана следующим образом:

$$Z_n(\beta | \chi, \sigma) = \sum_{\mathbf{r}_i} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^n \delta_{z_i, 0} \epsilon_{\chi_i \sigma_{x_i}} \right], \quad (3)$$

где координаты положения мономерных звеньев на трехмерной кубической решетке $\mathbf{r}_i = \{x_i, y_i, z_i\}$, $i = 1, \dots, n$ определяют конформацию цепи, $\beta = 1/k_B T$ — обратная температура, δ_{ij} — символ Кронекера, ϵ_{ij} — энергия контакта мономерного звена типа i ($i \in \{A, B\}$) с полосой типа j ($j \in \{a, b\}$).

Взаимодействия мономерных звеньев и сайтов на поверхности происходят в первом решеточном слое, непосредственно примыкающем к поверхности, и описываются четырьмя энергиями контактов ϵ_{Aa} , ϵ_{Ab} , ϵ_{Ba} , ϵ_{Bb} . “Одноименные” контакты Aa и Bb будем считать энергетически выгодными, или “хорошими”: приняв $\epsilon_{Aa} = \epsilon_{Bb} = -1$, а “разноименные” Ab и Ba — невыгодными, или “плохими”. В простейшем случае можно задать разноименные контакты нейтральными: $\epsilon_{Ab} = \epsilon_{Ba} = 0$. Поскольку статистические веса контактов w_{ij} определяются не только их энергией, но и температурой

$$w_{ij} = \exp(-\epsilon_{ij}/k_B T), \quad (4)$$

то в качестве управляющего параметра выбрана обратная температура $\beta = 1/k_B T$.

Метод производящих функций

Для решения задачи воспользуемся приближением “размороженного” беспорядка. В его рамках свободная энергия системы с “замороженной” последовательностью звеньев, получаемая усреднением по всем возможным реализациям такой последовательности: $F_q = k_B T \langle \ln Z_n(\beta | \chi, \sigma) \rangle$, аппроксимируется свободной энергией системы с “размороженной” последовательностью звеньев: $F_a = k_B T \ln \langle Z_n(\beta | \chi, \sigma) \rangle$, при вычислении которой проводится усреднение по реализациям случайной последовательности непосредственно статсуммы перед ее логарифмированием.

Для вычисления усредненной по беспорядку статсуммы $Z_n(\beta | \chi, \sigma)$ применим метод производящих функций. Он состоит в вычислении производящей функции — степенного ряда

$$G(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \langle Z_n(\beta | \chi, \sigma) \rangle z^n, \quad (5)$$

где z — вспомогательная переменная, сопряженная с длиной цепи n . Если известно выражение для производящей функции, его наименьшая сингулярность z_c , т.е., радиус сходимости ряда (5), дает асимптотику для статсуммы в пределе больших n :

$$\langle Z_n(\beta | \chi, \sigma) \rangle \cong z_c^{-n}. \quad (6)$$

Для задачи об адсорбции на поверхности с чередующимися полосами, необходимо учитывать мономер-мономерные связи (шаги на решетке), направленные перпендикулярно и параллельно полосам на поверхности. Поэтому необходимо вычислить следующую производящую функцию:

$$G(z, s, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\ell, m} \langle Z_{n, \ell, m}(\beta | \chi, \sigma) \rangle z^n s^\ell t^m \quad (7)$$

Здесь $\langle Z_{n, \ell, m}(\beta | \chi, \sigma) \rangle$ — ограниченная статсумма цепи, у которой ℓ связей направлены параллельно полосам, а m связей направлены перпендикулярно полосам, s и t — вспомогательные переменные, сопряженные ℓ и m соответственно. Очевидно, что при $s = t = 1$ получается производящая функция $G(z)$, определенная в уравнении (5). Наименьшая сингулярность производящей функции $G(z, s, t)$, вычисленная при $s = t = 1$, дает асимптотическое выражение для статсуммы (6): $\langle Z_n(\beta | \chi, \sigma) \rangle \cong z_c^{-n} (s = t = 1)$.

По аналогии с двумерным случаем [27] наименьшая сингулярность производящей функции, отвечающая адсорбированному состоянию цепи статистического сополимера, находится из решения детерминантного уравнения

$$\det[\mathbf{E} - \mathbf{G}_L(z, s, t) \mathbf{G}_S(z, s, t)] = 0, \quad (8)$$

в котором $\mathbf{G}_L(z, s, t)$ и $\mathbf{G}_S(z, s, t)$ — матричные производящие функции петель и адсорбированных участков. Матричная производящая функция петель определяется как

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_L(z, s, t) &= \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{\ell, m} \Omega_L(n, \ell, m) (z^n \mathbf{P}^n) \otimes (s^\ell \mathbf{E}^\ell t^m \mathbf{S}^m) \\ &= \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{\ell, m} \Omega_L(n, \ell, m) z^n s^\ell t^m (\mathbf{P}^n \otimes \mathbf{S}^m), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Omega_L(n, \ell, m)$ — число петель из n мономерных звеньев, у которых ℓ связей направлены параллельно полосам, а m — перпендикулярно полосам. Суммирование по n в выражении (9) начинается с 2, поскольку минимально возможная длина петли в трехмерной направленной модели полимера равна двум. В уравнение (9) входит произведение

Кroneckera (обозначенное знаком $\otimes$) степеней матриц $\mathbf{P}$ и $\mathbf{S}$ размера 2×2 и $m_s \times m_s$ соответственно, поэтому производящая функция $\mathbf{G}_L(z, s, t)$ представляет собой матрицу размерности $(2m_s) \times (2m_s)$. Такую же размерность имеет и единичная матрица $\mathbf{E}$, входящая в детерминантное уравнение (8).

Матричную производящую функцию петель можно вычислить, зная соответствующую скалярную производящую функцию петель и диагонализуя матрицы $\mathbf{P}$ и $\mathbf{S}$. Выражение для скалярной производящей функции петель имеет вид [34]

$$G_L(z, s, t) = \frac{1}{2(s+t)z^2} \{1 - (s+t)z - z^2 - (s+t)z^3 - \sqrt{[1 - (s+t)z - z^2 - (s+t)z^3]^2 - 4(s+t)^2 z^4}\} \quad (10)$$

Переменные s и t входят в функцию (10) в комбинации $(s+t)$, поэтому можно ввести обозначение $G_L(z, s, t) = \hat{G}_L(z, s+t)$. Матричная производящая функция петель получается формальной подстановкой в скалярную производящую функцию матричных аргументов $z \rightarrow z\mathbf{P}$ и $(s+t) \rightarrow s\mathbf{I} + t\mathbf{S} = \mathbf{Q}$, где $\mathbf{I}$ — единичная матрица размера $m_s \times m_s$. Тогда, если матрицы $\mathbf{P}$ и $\mathbf{Q}$ диагонализуются и представимы в виде $\mathbf{P} = \mathbf{T}_P \mathbf{\Lambda}_P \mathbf{T}_P^{-1}$ и $\mathbf{Q} = \mathbf{T}_Q \mathbf{\Lambda}_Q \mathbf{T}_Q^{-1}$, где $\mathbf{\Lambda}_P$ и $\mathbf{\Lambda}_Q$ — диагональные матрицы собственных значений матриц $\mathbf{P}$ и $\mathbf{Q}$, а столбцы матриц преобразований $\mathbf{T}_P$ и $\mathbf{T}_Q$ — собственные векторы матриц $\mathbf{P}$ и $\mathbf{Q}$, то матричная производящая функция петель выражается следующим образом:

$$\mathbf{G}_L(z, s, t) = (\mathbf{T}_P \otimes \mathbf{T}_Q) \mathbf{U} (\mathbf{T}_P \otimes \mathbf{T}_Q)^{-1}, \quad (11)$$

здесь $\mathbf{U}$ — диагональная матрица размера $(2m_s) \times (2m_s)$

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} u_{11} & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & u_{12} & \cdot & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & u_{1m_s} & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & u_{21} & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & u_{22} & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & \cdot & u_{2m_s} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

с ненулевыми диагональными элементами $u_{ij} = \hat{G}_L(\lambda_P^{(i)} z, \lambda_Q^{(j)})$, $i = 1, 2$; $j = 1, 2, \dots, m_s$; $\lambda_P^{(i)}$ и $\lambda_Q^{(j)}$ — собственные значения матриц $\mathbf{P}$ и $\mathbf{Q}$ соответственно.

Матричную производящую функцию адсорбированных участков можно вычислить непосредственно, поскольку каждый адсорбированный участок представляет собой полностью направленное блуждание на плоскости, в котором

разрешены шаги только в положительном направлении осей Ox и Oy . Поэтому

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_S(z, s, t) &= \sum_{n=2}^{\infty} z^n \mathbf{W} \{ [s(\mathbf{P} \otimes \mathbf{I}) + t(\mathbf{P} \otimes \mathbf{S})] \mathbf{W} \}^{n-1} = \\ &= \sum_{n=2}^{\infty} z^n \mathbf{W} \{ [\mathbf{P} \otimes (s\mathbf{I} + t\mathbf{S})] \mathbf{W} \}^{n-1} = \\ &= z^n \mathbf{W} \{ \mathbf{E} - [\mathbf{P} \otimes \mathbf{Q}] \mathbf{W} \}^{-1} \end{aligned} \quad (13)$$

Матрица $\mathbf{W}$ в уравнении (13) — диагональная матрица размера $(2m_s) \times (2m_s)$, содержащая статистические веса контактов мономер—поверхность, определяемые уравнением (4)

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} w_{11} & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & w_{12} & \cdot & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & w_{1m_s} & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & w_{21} & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & w_{22} & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & \cdot & w_{2m_s} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Решение уравнения (8) с матричными производящими функциями $\mathbf{G}_L(z, s, t)$ и $\mathbf{G}_S(z, s, t)$, определяемыми уравнениями (11) и (13), дает наименьшую сингулярность z_c производящей функции $G(z, s, t)$. В точке адсорбционного перехода z_c совпадает с наименьшей сингулярностью производящей функции полностью десорбированной цепи, т.е. цепи в растворе, которая равна $z_V = (\sqrt{17} - 3)/4$ [33, 34]. Таким образом, уравнение

$$\det[\mathbf{E} - \mathbf{G}_L(z_V, s, t) \mathbf{G}_S(z_V, s, t)]_{s=t=1} = 0, \quad (15)$$

решаемое относительно β , есть уравнение для нахождения точки перехода $\beta = \beta_r$. Данное уравнение решалось численно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Симметричный статистический сополимер и поверхность симметричного состава

Начнем рассмотрение с симметричного случая, когда появление мономерных звеньев типа А и В в цепи одинаково вероятно ($f_A = 0.5$), а поверхность состоит из чередующихся полос a и b одинаковой ширины ($\ell_a = \ell_b = \ell$). На рис. 2 представлены зависимости обратной температуры адсорбционного перехода β_r от параметра корреляции c_p в последовательности мономерных звеньев при различной ширине полос на поверхности ℓ . Как и в двумерном случае [27], при $\ell > 1$ на зависимостях имеется локальный минимум. Это означает, что для каждого $\ell > 1$ существует “опти-

мальный” параметр корреляции в статистическом сополимере, при котором полимер лучше адсорбируется на поверхность. С ростом величины периода ℓ положение локального минимума смещается в сторону больших c_p , а сам он становится глубже. Предел $\ell \rightarrow \infty$ будет фактически отвечать адсорбции на однородной поверхности, состоящей только из сайтов типа a (или b , в силу симметрии поверхности), а линия точек перехода с увеличением ℓ будет асимптотически приближаться к зависимости для однородной поверхности, показанной на рис. 2 штриховой линией. В таком случае обратная температура перехода монотонно уменьшается с ростом параметра корреляции и имеет краевой минимум при $c_p = 1$, т.е. на однородной поверхности лучше всего будут адсорбироваться диблок-сополимеры. Данный результат полностью согласуется со сделанным ранее [24, 35] выводом о том, что увеличение степени блочности сомономеров в цепи усиливает адсорбцию макромолекул.

Интересная особенность наблюдается для поверхности с полосами единичной ширины ($\ell = 1$). Для такой поверхности обратная температура перехода не зависит от случайной последовательности звеньев и в точности равна обратной температуре перехода гомополимера на такой же поверхности [34]. Причина в том, что в рамках трехмерной частично направленной модели в адсорбированном участке возможны два шага по поверхности, и один из них всегда будет энергетически выгодным, а другой невыгодным. В связи с этим каждой полностью адсорбированной конформации цепи статистического сополимера можно однозначно сопоставить уникальную конформацию гомополимера.

Следует также отметить, что на зависимостях $\beta_r(c_p)$ отсутствуют краевые минимумы и имеются только локальные минимумы. Отсутствие краевых минимумов является важным отличием трехмерного случая от двумерного, когда при нечетных значениях ширины полосы имелся дополнительный краевой минимум при $c_p = -1$. Его наличие в случае двумерной модели было связано с немонотонной зависимостью обратной температуры перехода от ширины полос на поверхности для строго альтернирующего сополимера АВАВ АВАВ... [27]. Появление “дополнительного” направления, параллельного полосам на поверхности, при движении вдоль которого не меняется тип сайта на поверхности, привело к исчезновению этого эффекта.

Статистический сополимер произвольного состава и симметричная поверхность

Рассмотрим влияние асимметрии состава статистического сополимера на положение точки

адсорбционного перехода, когда поверхность остается симметричной ($\ell_a = \ell_b$). Состав статистического сополимера определяется вероятностью f_A появления звена А в последовательности мономерных звеньев. Мы рассматриваем все возможные составы статистического сополимера, $0 < f_A < 1$. Область возможных значений параметра корреляции зависит от состава сополимера и ограничена со стороны отрицательных значений:

$$\max\left(-\frac{f_A}{1-f_A}, -\frac{1-f_A}{f_A}\right) < c_p < 1 \quad (16)$$

Для каждой пары значений (c_p, f_A) была рассчитана обратная температура перехода β_{tr} . Зависимость β_{tr} от c_p и f_A удобно представлять в виде карты плотности на плоскости (c_p, f_A) . Такие карты плотности показаны на рис. 3. На них имеется область недопустимых значений параметра корреляции (белого цвета), границы которой определяются формулами

$$f_A = -\frac{c_p}{1-c_p} \quad \text{и} \quad f_A = \frac{1}{1-c_p}, \quad -1 \leq c_p \leq 0 \quad (17)$$

Видно, что наименьшая обратная температура перехода наблюдается при $f_A = 0.5$, т.е. на симметричных поверхностях лучше всего адсорбируются статистические сополимеры с симметричным составом. Увеличение асимметрии состава статистического сополимера смещает точку перехода в сторону больших значений β .

Таким образом, переход от двумерной модели к трехмерной качественно не меняет картину поведения системы — для симметричной поверхности минимум обратной температуры перехода отвечает симметричному сополимеру, а оптимальная степень корреляции определяется длиной периода на поверхности.

Статистический сополимер произвольного состава и асимметричная поверхность

Рассмотрим влияние асимметрии периодической поверхности на точку адсорбционного перехода статистического сополимера. На рис. 4 представлен случай, когда ширина полосы a фиксирована и равна $\ell_a = 6$, а ширина полосы b варьируется ($\ell_b = 4, 5, 7$ и 8). Локальный минимум можно наблюдать только для симметричной поверхности $\ell_a = \ell_b = 6$ и слабо асимметричной поверхности, когда $\ell_a < \ell_b$, $\ell_b = 7$. В последнем случае локальный минимум смещается в сторону меньшего значения f_A , увеличивая количество возможностей для формирования энергетически выгодных контактов Aa и Bb . Для других из представленных на рис. 4 поверхностей локальный минимум становится краевым, что соответствует

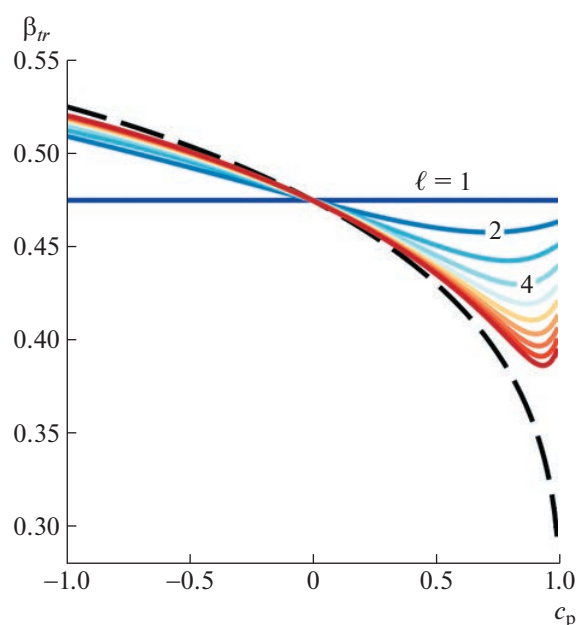


Рис. 2. Зависимость обратной температуры перехода от параметра корреляции для симметричного статистического сополимера ($f_A = 0.5$), адсорбированного на периодической симметричной поверхности с $\ell_a = \ell_b = \ell = 1, 2, \dots, 10$. Черная штриховая линия — зависимость для симметричного статистического сополимера ($f_A = 0.5$), адсорбированного на гомогенной поверхности.

гомополимеру, состоящему из звеньев комплементарных преобладающим на поверхности сайтам.

Проанализируем положение точек локального минимума обратной температуры перехода в широком диапазоне изменения ширины полос ℓ_a и ℓ_b (рис. 5). Видно, что диапазон ℓ_a и ℓ_b , при котором существует локальный минимум, оказывается очень узким. Так, для $2 \leq \ell_a \leq 5$ локальный минимум наблюдается только для симметричной поверхности $\ell_a = \ell_b$, “асимметричные” локальные минимумы появляются при $\ell_b \geq 6$. Отметим, что для двумерной модели увеличение диапазона ℓ_b , где существует несколько локальных минимумов (симметричный и несимметричные), происходило уже при $\ell_a \geq 3$ [27].

Зависимости обратной температуры перехода в локальном минимуме от ширины полосы ℓ_b при фиксированной ширине полосы ℓ_a показаны на рис. 6. Для $2 \leq \ell_b \leq 5$ каждая из зависимостей сводится к одной-единственной точке, при $\ell_a = 6$ таких точек две, а при $\ell_a \geq 7$ их три и более. Зависимость $\beta_{tr}^{(мин)}(\ell_b)$ для $\ell_a \geq 7$ имеет максимум при

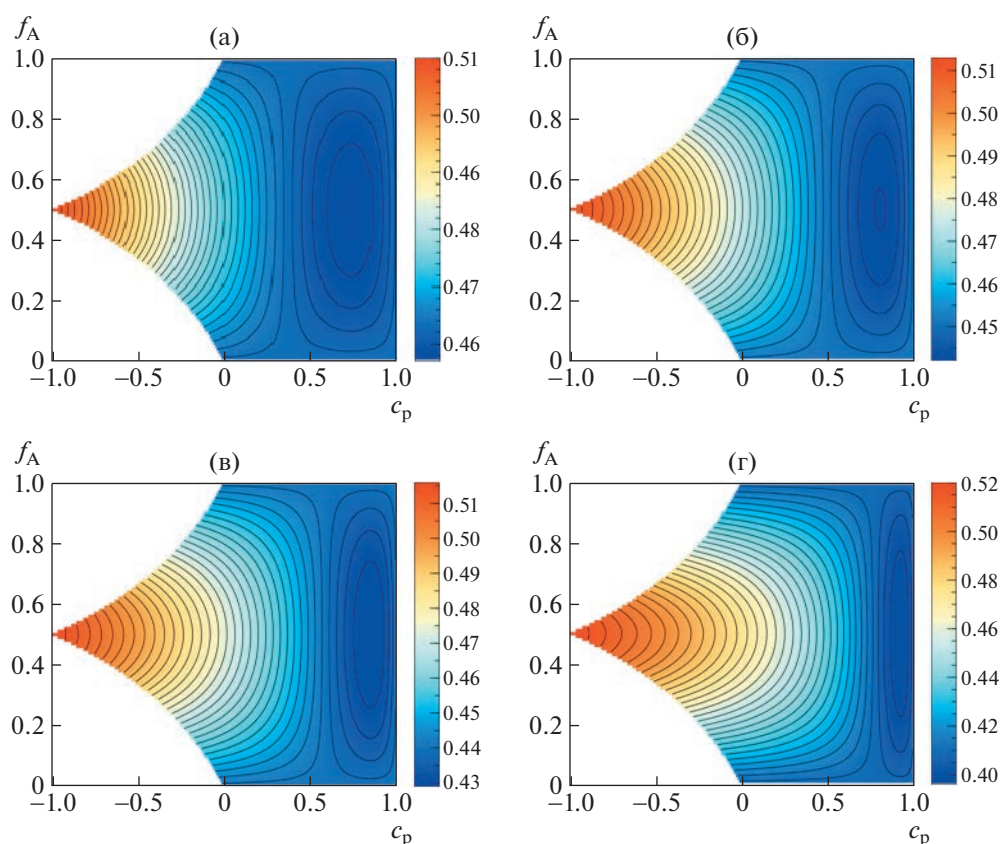


Рис. 3. Зависимости обратной температуры перехода от параметра корреляции c_p и вероятности f_A появления в последовательности звеньев типа А для статистического сополимера, адсорбированного на периодической симметричной поверхности с $\ell_a = \ell_b = 2$ (а), 3 (б), 4 (в) и 8 (г).

$\ell_b = \ell_a$. Это свидетельствует о том, что “узнавание” асимметричной поверхности асимметричными статистическими сополимерами происходит при более низких обратных температурах перехода, чем в симметричном случае.

О корректности применения приближения размороженного беспорядка

Результаты настоящей работы получены в приближении размороженного беспорядка. Как показано ранее [27], использование данного приближения вполне обоснованно при оценке точки адсорбционного перехода, поскольку в точке перехода адсорбция осуществляется благодаря формированию относительно небольшого числа контактов звеньев с поверхностными сайтами, в результате чего взаимодействия полимер–поверхность не “портят” первичную последовательность звеньев в сополимере. Для проверки этого мы рассчитали температурные зависимости доли v_A звеньев типа А в цепи статистического сополимера и параметра кластеризации $\lambda_p = 1 -$

$-v_{AB}/v_A - v_{BA}/v_B$, где v_{AB} и v_{BA} — доли диад АВ и ВА, а $v_B = 1 - v_A$ — доля звеньев В в последовательности сополимера. Данные параметры являются апостериорными аналогами априорной вероятности f_A и параметра корреляции соответственно, процедура их вычисления подробно описана в работе [32]. Так, для симметричного и асимметричного статистического сополимера с $f_A = 0.5$ и 0.25 соответственно, адсорбирующегося на симметричной поверхности с $\ell_a = \ell_b$, было установлено, что в процессе адсорбции доля звеньев А сохраняется равной f_A вне зависимости от температуры. Этот замечательный факт связан с анизотропией полосатой поверхности, благодаря которой “размороженной” цепи статистического сополимера оказывается легче подстроиться под поверхность, не изменяя свой состав. В самом деле, располагая участок цепи вдоль полос, можно сохранять тип полосы сколь угодно долго, а при необходимости поменять тип полосы, можно перейти на другую полосу, располагая участок цепи в направлении, перпендикулярном полосам. В то же время параметр кластеризации увеличивается

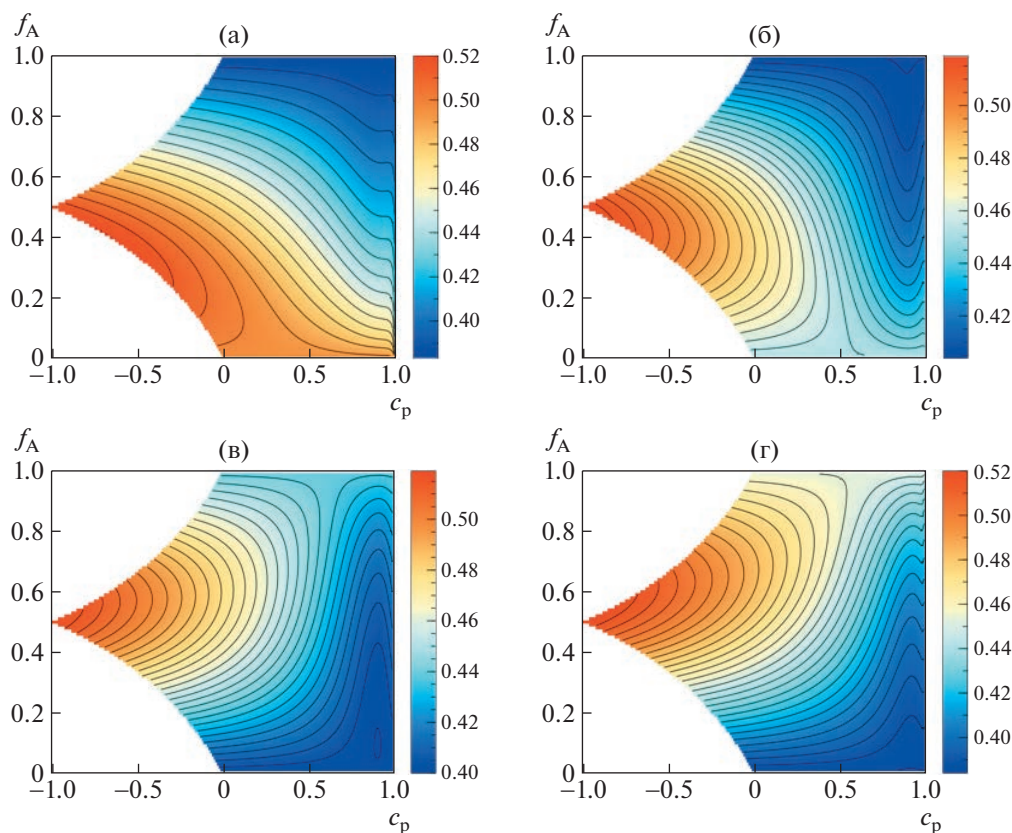


Рис. 4. Зависимости обратной температуры перехода от параметра корреляции c_p и вероятности f_A появления в последовательности звеньев типа А для статистического сополимера, адсорбированного на периодической асимметричной поверхности с $\ell_a = 6$ и $\ell_b = 4$ (а), 5 (б), 7 (в) и 8 (г).

с повышением обратной температуры — тем сильнее, чем больше ширина полос на поверхности. Таким образом, периодическая поверхность “навязывает” свой “рисунок” последовательности звеньев в статистическом сополимере, за исключением случая поверхности с полосами единичной ширины $\ell_a = \ell_b = 1$, когда параметр кластеризации сохраняется постоянным и равным параметру корреляции c_p (рис. 7). Тем не менее, в точке адсорбционного перехода доля звеньев А и параметр кластеризации остаются равными соответствующим априорным величинам, и распределение мономерных звеньев в статистическом сополимере отвечает изначально заданной статистике во всех рассмотренных случаях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучена адсорбция одиночной цепи статистического сополимера на химически неоднородной периодической поверхности, состоящей из чередующихся полос конечной ширины. Исследования проводились с использованием трехмерной частично направленной мо-

дели полимера, задача решалась методом производящих функций. Были получены зависимости обратной температуры адсорбционного перехода от состава и параметра корреляции статистического сополимера, а также характеристик периодической поверхности.

Данная работа — это продолжение исследования [27], выполненного для двумерной системы с помощью аналогичной частично направленной модели полимера. Такая модель является “минимальной”, и переход к трехмерному случаю с сохранением частичной направленности полимера — естественный шаг в развитии данных исследований. Принципиальный момент, отличающий эти два случая, состоит в анизотропии “полосатой” поверхности: при движении вдоль полос тип сайта, над которым (или на котором) находится полимерная цепь, остается неизменным, и тип сайта может изменяться только при движении в направлении, перпендикулярном полосам.

Сравнение результатов, полученных в настоящей работе, с результатами для двумерной модели показывает их сходство на качественном уровне (понятно, что конкретные числовые значения,

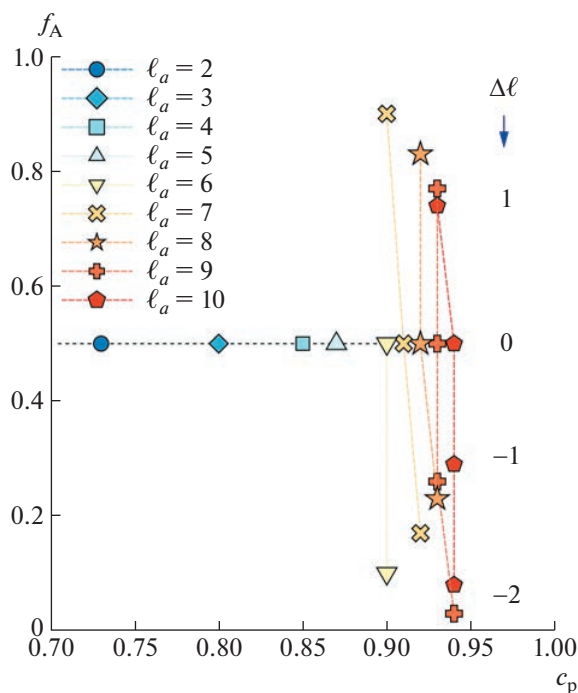


Рис. 5. Положение локального минимума обратной температуры перехода на плоскости параметр корреляции c_p —вероятность f_A появления в последовательности звеньев типа А для статистического сополимера, адсорбированного на периодической асимметричной поверхности с $\ell_a = 2, 3, \dots, 10$ и разностью $\Delta\ell = \ell_a - \ell_b$, указанной на рисунке.

относящиеся к задаче, например, наименьшая сингулярность производящей функции в точке перехода, обратные температуры перехода и т.д. будут отличаться от того, что получается в двумерной системе). Как и в двумерном случае, установлено наличие локального минимума зависимости обратной температуры перехода от параметров, характеризующих распределение звеньев в статистическом сополимере (априорной вероятности появления в последовательности звена типа А и параметра корреляции), для симметричных и “слабо асимметричных” по составу поверхностей. Диапазон степени асимметрии состава поверхности, при которой существует локальный минимум, оказывается очень узким, особенно в трехмерном случае. Если же поверхность сильно асимметрична, т.е. на ней преобладают сайты одного типа, лучшим адсорбатом является гомополимер, состоящий из мономерных звеньев, комплементарных преобладающим на поверхности сайтам.

Несомненный интерес представляет дальнейшее изучение этой системы и расчет температурных зависимостей конформационных и термодинамических характеристик, таких как доли

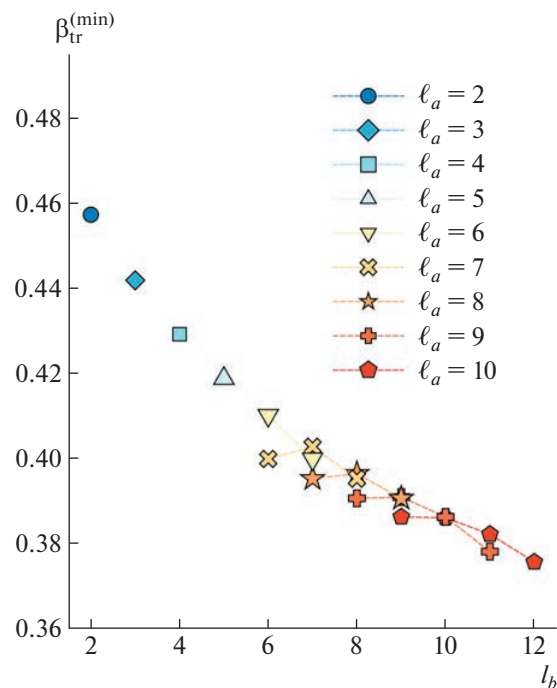


Рис. 6. Зависимость обратной температуры перехода в локальном минимуме от ширины неадсорбирующей полосы ℓ_b для статистического сополимера, адсорбированного на периодической асимметричной поверхности с $\ell_a = 2, 3, \dots, 10$.

контактов разного типа (“хороших” — Аа и Вb, и “плохих” — Ab и Ва), степени растяжения цепи вдоль и поперек полос (т.е. ориентация цепи относительно полос), энергия, энтропия, удельная теплоемкость. Понятно, что при изучении температурных характеристик приближение разможенного беспорядка перестает быть пригодным, о чем свидетельствуют данные рис. 7, а значит, требуются другие подходы. В частности, могут быть применены приближение частично разможенного беспорядка, известное как приближение Мориты, или метод равновесной системы [31, 36], либо проведение расчетов для ограниченного набора реализаций “замороженной” случайной последовательности конечной длины с последующим усреднением по реализациям.

Для подтверждения и уточнения результатов теоретических исследований по изучению адсорбции гетерополимеров на гетерогенных поверхностях можно использовать экспериментальные методы, такие как АСМ [37–41] и поверхностный плазмонный резонанс [39]. Метод АСМ позволяет напрямую визуализировать адсорбцию сополимера на поверхности, что дает возможность получить информацию о морфологии, толщине и распределении адсорбированного сополимера. Метод поверхностного плазмонного резонанса отслеживает изменения показателя

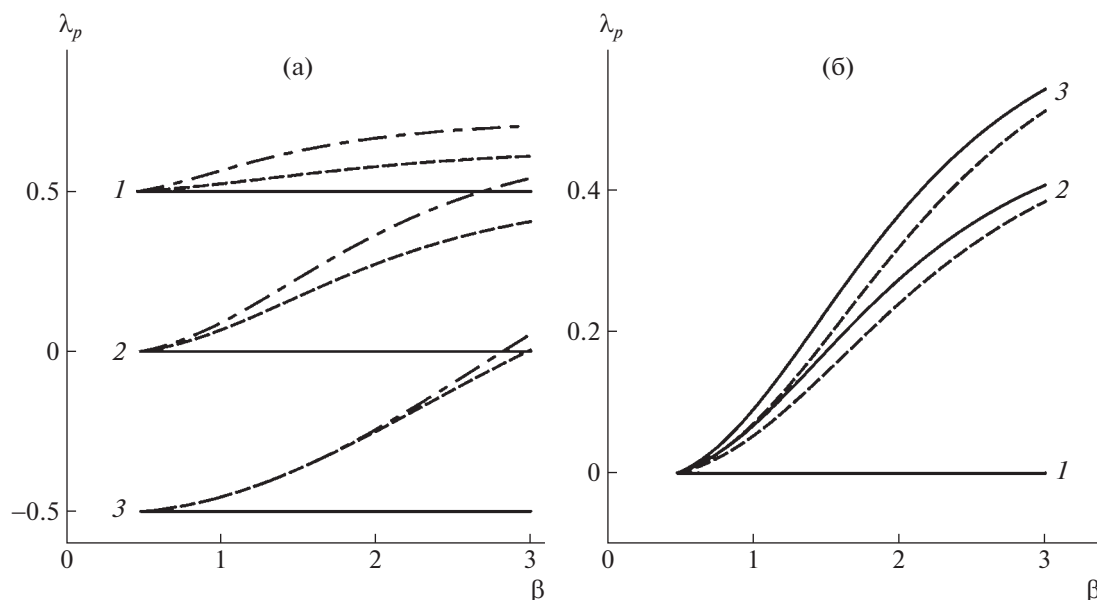


Рис. 7. Зависимости параметра кластеризации от обратной температуры для статистического сополимера, адсорбирующегося на периодической симметричной поверхности с $\ell_a = \ell_b = \ell$. а: $f_A = 0.5$, $c_p = 0.5$ (1), 0 (2) и -0.5 (3), $\ell = 1$ (сплошные линии), 2 (штриховые), 3 (штрихпунктир); б: $c_p = 0$, $f_A = 0.5$ (сплошные линии), 0.25 (штриховые), $\ell = 1$ (1), 2 (2) и 3 (3).

преломления поверхности из-за адсорбции сополимера. Его можно использовать для оценки количества адсорбированного сополимера, а также силы и кинетики взаимодействия. В ряду экспериментальных исследований мы бы хотели отметить работы [40, 41], в которых методом АСМ изучена адсорбция коллагена и глобулярного белка петрактина Р.69 соответственно на субстратах, состоящих из чередующихся полос, обладающих разной степенью сродства к полимеру. Одним из важных выводов этих исследований является демонстрация ориентирующего влияния такой анизотропной подложки на адсорбирующийся полимер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00531).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fleer G.J., Cohen-Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B.* Polymers at Interfaces. London: Chapman and Hall, 1993.
2. *Eisenriegler E.* Polymers Near Surfaces. Singapore: World Scientific, 1993.
3. *Daoud M.* // C. R. Acad. Sci. Paris Ser. IV. 2000. V. 1. № 9. P. 1125.
4. Encyclopedia of Colloid and Interface Science / Ed. by T. Tadros. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
5. *González García A., Nagelkerke M.M.B., Tuinier R., Vis M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 275. P. 102077.
6. *Bellmann C.* Surface Modification by Adsorption of Polymers and Surfactants. Berlin: Springer, 2008. P. 235.
7. *Brun Y., Rasmussen C.J.* // Liquid Chromatography/ Ed by S. Fanali, P.R. Haddad, C.F. Poole, M.-L. Riekkola. Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 275.
8. *Kim S., Oh S.M., Kim S.Y., Park J.D.* // Polymers. 2021. V. 13. № 17. P. 2960.
9. *Russell A.J., Baker S.L., Colina C.M., Figg C.A., Kaar J.L., Matyjaszewski K., Simakova A., Sumerlin B.S.* // AIChE J. 2018. V. 64. № 9. P. 3230.
10. *Kapelner R.A., Yeong V., Obermeyer A.C.* // COCIS. 2021. V. 52. P. 101407.
11. *Clegg J.R., Peppas N.A.* // Soft Matter. 2020. V. 16. № 4. P. 856.
12. *Hilburg S.L., Ruan Z., Xu T., Alexander-Katz A.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 21. P. 9187.
13. *Jayapurna I., Ruan Z., Eres M., Jalagam P., Jenkins S., Xu T.* // Biomacromolecules. 2023. V. 24. № 2. P. 652.
14. *Panganiban B., Qiao B., Jiang T., DelRe C., Obadia M.M., Nguyen T.D., Smith A.A.A., Hall A., Sit I., Crosby M.G., Dennis P.B., Drockenmüller E., Olvera de la Cruz M., Xu T.* // Science. 2018. V. 359. № 6381. P. 1239.
15. *Nguyen T.D., Qiao B., Olvera de la Cruz M.* // PNAS. 2018. V. 115. № 26. P. 6578.
16. *Srebnik S., Chakraborty A.K., Shakhnovich E.I.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 15. P. 3157.
17. *Bratko D., Chakraborty A.K., Shakhnovich E.I.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 280. № 1–2. P. 46.
18. *Bratko D., Chakraborty A.K., Shakhnovich E.I.* // Comput. Theor. Polym. Sci. 1998. V. 8. № 1–2. P. 113.

19. *Golumbskie A.J., Pande V.S., Chakraborty A.K.* // Proc. Natl Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. № 21. P. 11707.
20. *Chakraborty A., Golumbskie A.J.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2001. V. 52. P. 537.
21. *Chakraborty A.* // Phys. Rep. 2001. V. 342. P. 1.
22. *Ziebarth J.D., Williams J., Wang Y.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 13. P. 4929.
23. *Patel B., Ziebarth J.D., Wang Y.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 4. P. 2069.
24. *Polotsky A., Degenhard A., Schmid F.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 10. P. 4853.
25. *Polotsky A.A.* // J. Phys. A. 2012. V. 45. № 42. P. 425004.
26. *Denesyuk N.A., Erukhimovich I.Ya.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 9. P. 3894.
27. *Ivanova A.S., Polotsky A.A.* // Phys. Rev. E. 2022. V. 106. № 3. P. 034501.
28. *Mezard M., Parisi G., Virasoro M.* // Spin Glass Theory and Beyond. Singapore: World Scientific, 1986.
29. *Доценко В.С.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 6. С. 1.
30. *Yoshinaga N., Kats E., Halperin A.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 20. P. 7744.
31. *Polotsky A.A.* // Polymer Science C. 2018. V. 60. № 2. P. 3.
32. *Polotsky A.* // Cond. Matt. Phys. 2015. V. 18. № 2. P. 23802.
33. *Privman V., Švrakić N. M.* // Directed Models of Interfaces and Clusters: Scaling and Finite-Size Properties (Lecture Notes in Physics). Berlin: Springer, 1989.
34. *Polotsky A.A.* // J. Phys., Math. Theor. 2016. V. 49. № 1. P. 015001.
35. *Jhon Y.K., Semler J.J., Genzer J., Beevers M., Gus'kova O.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 7. P. 2843.
36. *Kühn R.* // Markov Processes Relat Fields. 2004. V. 10. № 3. P. 523.
37. *Gunning A.P., Kirby A.R., Mackie A.R., Kroon P., Williamson G., Morris V.J.* // J. Microscopy. 2004. V. 216. P. 52.
38. *Dudchenko A.V., Bengani-Lutz P., Asatekin A., Mauter M.S.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 11. P. 4709.
39. *Huang Y.-W., Gupta V.K.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 2264.
40. *Denis F.A., Pallandre A., Nysten B., Jonas A.M., Dupont-Gillain C.C.* // Small. 2005. V. 1. № 10. P. 984.
41. *Pallandre A., De Meersman B., Blondeau F., Nysten B., Jonas A.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 12. P. 4320.

УДК 541.64:548.1:539.2

СТЕРЖНЕВЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ АТОМОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТОПА 240: СРАВНЕНИЕ СО СТРУКТУРАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ МОДУЛЬНОГО ДИЗАЙНА

© 2023 г. Е. А. Желиговская^{а,*}

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

*e-mail: lmm@phycche.ac.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 17.07.2023 г.

Рассмотрены некоторые стержневые структуры различной симметрии, состоящие из тетраэдрических атомов. Структуры получены как стереографическая проекция вершин политопа 240 в трехмерное евклидово пространство при качении политопа вдоль прямой, принадлежащей этому пространству. Осями стержневых структур являются проекции больших окружностей трехмерной сферы, содержащей вершины политопа 240. Показано, что стержневые структуры, полученные ранее методом модульного дизайна, топологически эквивалентны рассмотренным в настоящей статье, но изменяют свою симметрию. Приведены три возможные конформации углеводородной цепи C_nH_{2n} с плотной укладкой атомов, сохранением тетраэдрической координации атомов углерода и некристаллографической симметрией, вытекающие из результатов настоящей работы.

DOI: 10.31857/S2308114723700243, EDN: ННСJАС

ВВЕДЕНИЕ

Политоп {3, 3, 5} – правильный многогранник четырехмерного евклидова пространства E^4 , который состоит из 600 смежных по граням правильных тетраэдров. Все 120 вершин политоп {3, 3, 5} лежат на одной сфере S^3 , вложенной в E^4 . Можно взять два политоп {3, 3, 5}, вершины которых находятся на одной сфере S^3 , и повернуть их относительно друг друга таким образом, что в рассматриваемом пространстве S^3 вершины одного из политопов попадут в центры тетраэдров другого. Многогранник с таким набором вершин был назван политопом 240 [1, 2].

Модельные локальные структуры некристаллических веществ, состоящих из тетраэдрически координированных атомов, часто создаются на основе политоп 240. Так, были рассмотрены такие различные задачи, как построение модельной локальной структуры аморфного кремния на основе политоп 240 и расчет ряда характеристик этой модели [2], создание модельных структур связанной воды в гидратационных оболочках биомолекул и возможная роль этих структур в самоорганизации биосистем [3–5], изучение возможной плотной укладки алифатических цепей в биологических мембранах [6].

В водном растворе образуется непрерывная сетка водородных связей между молекулами воды, а также происходит самоорганизация структур из молекул связанной воды вблизи границ раздела фаз и вблизи молекул растворенных веществ [7, 8]. Это могут быть, например, гидратационные оболочки молекул с гидрофильными группами, полости, занятые молекулами растворенных газов, и т.д. В структурах связанной воды параметры водородных связей (длина связей и валентные углы) между молекулами воды не должны сильно отклоняться от своих равновесных значений при заданном давлении [3].

В работе [3] структурная единица для построения модельных структур связанной воды была выбрана в виде повторяющейся 12-атомной компоненты спирали (рис. 1а), полученной введением диспирации с угловой компонентой -60° и сдвигом на полпериода вдоль оси c в гексагональный канал льда Ih. Длина связей и валентные углы в этой структурной единице, названной H -модулем, не сильно отклоняются от своих равновесных значений, соответствующих атмосферному давлению и известных из структуры льда Ih [9], а рассматриваемые спирали могут соединяться друг с другом через 27-атомный кластер, полученный размножением H -модуля по элементам симметрии группы 23 и названный T -кластером

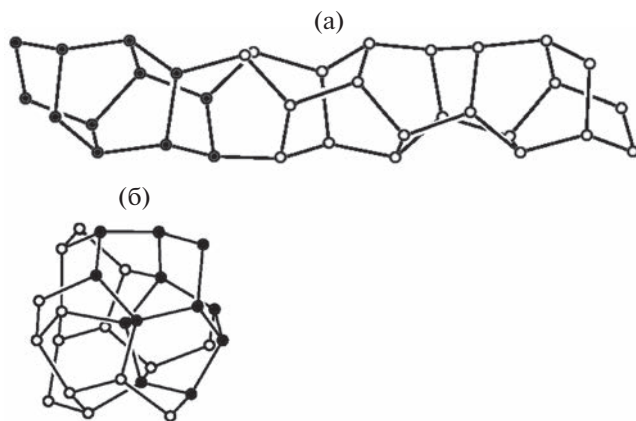


Рис. 1. Правая спираль 30/11 (а) и 27-вершинный кластер (б) как элементы структуры левого политопа 240. Черными кружками показаны атомы, составляющие один *H*-модуль. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

(рис. 16) [3]. Методом модульного дизайна соединением спиралей, полученных введением диспирации в гексагональный канал льда Ih (и состоящих из смежных *H*-модулей), через *T*-кластеры, были построены более крупные структуры в виде стержней, спиралей, замкнутых колец, решеток, плоского слоя и последовательности структур, служащих приближениями к фрактальной структуре. Их обзор приведен в работах [3–5]. Почти все эти структуры имеют кластерно-стержневое строение.

Было показано, что подобные модельные структуры соразмерны некоторым конформациям биомолекул, параметрам элементарных ячеек биокристаллов, биотканям и т.д., что заставило более внимательно изучить геометрию подобных структур. Оказалось, что *T*-кластер является стереографической проекцией соответствующего 27-вершинного фрагмента структуры политопа 240, а спираль, полученная введением диспирации в гексагональный канал льда Ih, может быть получена также качением сферы S^3 , содержащей вершины политопа 240, вдоль E^3 с одновременным построением стереографической проекции соответствующей области политопа 240 в E^3 [1, 2].

Ранее в работе [9] методом модульного дизайна из смежных *H*-модулей были построены симметричные стержневые структуры с одномерной периодичностью. В настоящей работе будет показано, что данные структуры топологически эквивалентны стереографическими проекциями соответствующих областей политопа 240 в E^3 при качении его по прямой линии, принадлежащей этому пространству, с разными начальными ориентациями политопа относительно E^3 и этой прямой. На основе политопа 240 будут получены стержневые структуры разной симметрии, и сре-

ди них будут выявлены те, которые соответствуют стержневым структурам, построенным в работе [9]. В конце статьи будут приведены некоторые возможные структуры углеводородных цепей некристаллографической симметрии, вытекающие из результатов настоящей работы.

Отметим, что в работах [10, 11] уже рассматривались симметричные и прикладные аспекты отображения политопа 240 в E^3 на основе одного из видов расслоения Хопфа политопа 240. Однако полученных там результатов недостаточно, чтобы отождествить структуры работы [9] с соответствующими структурами на основе политопа 240.

МЕТОД РАСЧЕТА

Мы использовали тот же метод расчета, что и в предыдущей статье [12].

Координаты вершин политопов {3, 3, 5} и 240

Использовался следующий набор $\{wxuz\}_I$ координат вершин исходного политопа {3, 3, 5}_I: восемь вершин с координатами $(\pm 2, 0, 0, 0)$ и их четными перестановками, шестнадцать вершин с координатами $(\pm 1, \pm 1, \pm 1, \pm 1)$ и 96 вершин с координатами $(\pm \tau, \pm 1, \pm \tau^{-1}, 0)$, где $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$, и их четными перестановками [1, 2]. В этом случае радиус r сферы S^3 , на которой лежат вершины политопа, равен двум.

В качестве вершин политопа 240 были выбраны вершины политопа {3, 3, 5}_I с приведенными выше координатами $\{wxuz\}_I$ и вершины политопа {3, 3, 5}_{II}, который получали из политопа {3, 3, 5}_I поворотом

$$\begin{bmatrix} w_{II} \\ x_{II} \\ y_{II} \\ z_{II} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{bmatrix} w_I \\ x_I \\ y_I \\ z_I \end{bmatrix}, \quad (1)$$

где (w_I, x_I, y_I, z_I) — координаты какой-либо вершины первого политопа, а $(w_{II}, x_{II}, y_{II}, z_{II})$ — координаты соответствующей вершины второго политопа [2]. Политоп 240 обладает энантиоморфизмом. Набор вершин с координатами $\{wxuz\}_I$, дополненный набором вершин с координатами $\{wxuz\}_{II}$, полученных согласно формуле (1), соответствует левому политопу 240. В работе [2] описаны и другие способы получения координат вершин как левого, так и правого политопов 240.

Стереографическая проекция и качение политопа 240 по прямой линии

Поскольку центр сферы S^3 , на которой лежат вершины политопа, находится в начале координат, координаты стереографической проекции

точки (w, x, y, z) из точки $(r, 0, 0, 0)$ в трехмерное пространство xuz (при $w = -r$) вычисляются по формулам

$$x_p = \frac{2rx}{r-w}, \quad y_p = \frac{2ry}{r-w}, \quad z_p = \frac{2rz}{r-w},$$

где r — радиус сферы S^3 (напомним, что $r = 2$), а x_p, y_p, z_p — координаты проекции точки (w, x, y, z) в E^3 (xuz при $w = -r$).

Проекция области политопа $\{240\}$, ограниченной условиями $x^2 + y^2 + z^2 \leq 2.5$ и $w < 0$, из точки с координатами $(r, 0, 0, 0)$ приведена на рис. 16. Это T -кластер, состоящий из 27 атомов и описываемый точечной группой симметрии T (она же $G_0^3 - 23$).

Напомним, что в пространстве E^4 вращение происходит вокруг плоскости, а не вокруг оси, как в E^3 . Локальный порядок, изображенный на рис. 16, будем распространять в E^3 качением сферы S^3 , содержащей вершины политопа 240, вдоль оси x по прямой $w = -r, y = 0, z = 0$, так что плоскость, вокруг которой происходит вращение, все время параллельна yz , проходит через центр сферы S^3 и движется вместе с этой сферой. Точки большой окружности, полученной пересечением плоскости wx со сферой S^3 , будут поочередно совпадать с точками прямой $w = -r, y = 0, z = 0$.

При повороте на угол α в системе отсчета, связанной с центром сферы S^3 , исходные координаты w_0, x_0, y_0, z_0 какой-либо вершины станут равными $w_\alpha = w_0 \cos \alpha - x_0 \sin \alpha, x_\alpha = w_0 \sin \alpha + x_0 \cos \alpha, y_\alpha = y_0, z_\alpha = z_0$. Кроме того, произойдет смещение $r\alpha$ вдоль оси x . Тогда стереографическую проекцию в пространство xuz ($w = -r$) из точки с координатами $(r, r\alpha, 0, 0)$ с учетом смещения $r\alpha$ по x при качении можно вычислить по формулам

$$\begin{aligned} x_p &= \frac{2rx_\alpha}{r-w_\alpha} + r\alpha, & y_p &= \frac{2ry_\alpha}{r-w_\alpha}, \\ z_p &= \frac{2rz_\alpha}{r-w_\alpha}. \end{aligned} \quad (2)$$

В настоящей работе угол поворота α изменялся с шагом в $1^\circ = \pi/180 \text{ рад}$, и для каждого α проектировалась область с x в интервале $r(\alpha \pm \pi/360)$, ограниченная по остальным координатам условиями $y_\alpha^2 + z_\alpha^2 \leq d^2$ и $w_\alpha < 0$, где d^2 обычно было принято равным 2.5 или меньше.

Расслоение Хопфа трехмерной сферы S^3

Группы симметрии политопов $\{3, 3, 5\}$ и 240 описаны в [1, 2]. Оба политопа имеют центр симметрии и относительно некоторых плоскостей, проходящих через центр описанной трехмерной сферы S^3 , характеризуются поворотной симметрией второго и третьего порядка. Кроме того, политоп $\{3, 3, 5\}$ обладает поворотной симметрией

пятого порядка, отсутствующей у политопа 240. У обоих политопов некоторые плоскости служат “осями” винтовой симметрии 30/11, а у политопа 240 — также “осями” симметрии 40/9. Присутствуют и другие винтовые оси.

Политоп с центром симметрии в начале координат может быть различным образом ориентирован относительно системы координат. При описанной выше процедуре качения сферы S^3 , содержащей вершины политопа, по прямой вращения происходит в плоскости wx , а точки большой окружности, являющейся пересечением этой сферы и плоскости wx , поочередно совпадают с соответствующими точками данной прямой. Описывать положение этой большой окружности (и соответственно плоскости вращения) относительно вершин и элементов симметрии политопа удобно с помощью расслоения Хопфа сферы S^3 .

Каждой точке двумерной сферы S^2 можно взаимнооднозначным образом поставить в соответствие большую окружность на сфере S^3 так, что через каждую точку сферы S^3 будет проходить одна и только одна окружность. Такое разбиение сферы S^3 на большие окружности называется расслоением Хопфа сферы S^3 над сферой S^2 (так называемой базой расслоения) со слоем в виде окружности. Эти слои в виде окружностей могут называться также для краткости окружностями Хопфа.

Расслоение Хопфа сферы S^3 получим способом, описанным в работе [13]. Координаты точки на сфере S^3 радиуса r с центром в начале координат зададим как

$$\begin{aligned} w &= r \cos \theta \cos \varphi, & x &= r \sin \theta \cos \varphi, \\ y &= r \cos \omega \sin \varphi, & z &= r \sin \omega \sin \varphi, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\theta \in [0, 2\pi], \omega \in [0, 2\pi], \varphi \in [0, \pi/2]$. Если положить

$$\theta = \omega + \omega_0, \quad (4)$$

то формулы (3) и (4) будут описывать систему непересекающихся больших окружностей на сфере S^3 , задаваемых параметрами ω_0 и φ . Эти же параметры одновременно задают координаты точки на сфере S^2

$$\begin{aligned} x &= (r/2) \cos \omega_0 \sin 2\varphi, \\ y &= (r/2) \sin \omega_0 \sin 2\varphi, & z &= (r/2) \cos 2\varphi. \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, параметры ω_0 и φ и формулы (3)–(5) задают взаимнооднозначное соответствие между положением точки на сфере S^2 (базе расслоения) и положением слоя (окружности Хопфа) на сфере S^3 . Кроме того, при выборе радиуса сферы S^2 как в формуле (5) расстояние между двумя точками на сфере S^2 , измеряемое как длина соединяющей их дуги большого круга, равно рас-

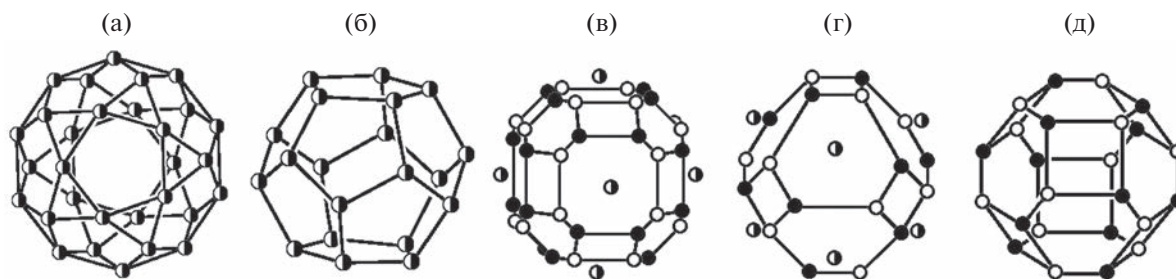


Рис. 2. Расслоения Хопфа политопа 240 (а, б, д) и некоторые совокупности расслоений политопов $\{3, 3, 5\}_I$ и $\{3, 3, 5\}_{II}$, составляющих политоп 240 (в, г). Белые или черные кружки соответствуют окружностям, проходящим через вершины только одного из политопов $\{3, 3, 5\}$, а кружки наполовину белые соответствуют окружностям, проходящим через вершины обоих политопов $\{3, 3, 5\}_I$ и $\{3, 3, 5\}_{II}$.

стоянию между соответствующими окружностями Хопфа на сфере S^3 [13].

Возможно [12] аналогичное расслоение сферы S^3 и на другую систему непересекающихся окружностей, описываемую формулами

$$\begin{aligned} w &= r \cos(\omega + \omega_0) \cos \varphi, & x &= r \sin(\omega + \omega_0) \cos \varphi, \\ y &= r \cos \omega \sin \varphi, & z &= -r \sin \omega \sin \varphi. \end{aligned} \quad (6)$$

Дискретное расслоение Хопфа

Подставляя известные значения координат вершин политопа (с центром в начале координат), ориентированного каким-либо заданным образом относительно системы координат, в систему уравнений (3) и (4) или систему уравнений (6), можно получить множество значений параметров φ и ω_0 окружностей, проходящих через вершины политопа и относящихся к одному и тому же расслоению Хопфа сферы S^3 , на которой лежат вершины политопа. При этом для каждой полученной пары значений ω_0 и φ , описывающих окружность Хопфа, можно найти и множество значений ω , определяющих положения вершин политопа, лежащих на данной окружности. Полученные значения ω_0 и φ определяют также, согласно формуле (5), дискретное множество точек, лежащих на сфере S^2 . Это множество точек на сфере S^2 названо дискретным расслоением Хопфа множества вершин политопа, если все окружности, определяемые параметрами ω_0 и φ , вместе с лежащими на них вершинами политопа идентичны (в частности, проходят через одинаковое число вершин политопа) [13].

Система уравнений (3) и (4) описывает не любые большие окружности сферы S^3 , а только те, проекции которых на обе плоскости wx и yz также являются окружностями. По этой причине для разных установок политопа относительно плоскостей wx и yz дискретные расслоения Хопфа, полученные подстановкой в формулу (5) наборов значений параметров φ и ω_0 , найденных из систе-

мы уравнений (3) и (4), также будут различаться. То же верно для системы уравнений (6). Кроме того, для одной и той же установки политопа могут различаться расслоения, описываемые системой уравнений (3) и (4) и системой (6).

Рассмотренный выше набор координат вершин $\{wxuz\}_I$ и $\{wxuz\}_{II}$ соответствует такой установке левого политопа 240, когда плоскости wx и yz являются его “осями” симметрии второго порядка. Для такой установки базой расслоения по уравнениям (3), (4) и (5) являются вершины икосидодекаэдра (рис. 2а). При этом каждая окружность Хопфа проходит через четыре вершины политопа $\{3, 3, 5\}_I$ и четыре вершины политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$, лежащие в вершинах квадратов, повернутых относительно друг друга на 45° .

При такой установке левого политопа 240, когда плоскости wx и yz являются его “осями” симметрии третьего порядка, базой расслоения по уравнениям (3), (4) и (5) служат вершины додекаэдра (рис. 2б). Каждая окружность Хопфа проходит через шесть вершин политопа $\{3, 3, 5\}_I$ и шесть вершин политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$, лежащих в вершинах правильных шестиугольников, повернутых относительно друг друга на угол $\arccos(\sqrt{10}/4) \approx 37.76^\circ$. Эта величина легко вычисляется, если выписать координаты всех двенадцати вершин политопа 240, лежащих на одной окружности рассматриваемого расслоения.

Расслоение левого политопа 240 в двух рассмотренных установках по уравнениям (6) и (5) приводит к совокупности расслоений двух политопов $\{3, 3, 5\}$, составляющих политоп 240 [12]. Установке по двойной оси соответствуют вершины двух икосидодекаэдров, повернутых относительно друг друга так, что они имеют шесть общих вершин (рис. 2в) [12]. Окружности Хопфа, соответствующие общим вершинам, проходят через четыре вершины политопа $\{3, 3, 5\}_I$ и четыре вершины политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$; остальные окружности Хопфа проходят через четыре вершины только какого-либо одного из двух политопов $\{3, 3, 5\}$.

Установке по тройной оси соответствуют вершины двух додекаэдров, повернутых относительно друг друга так, что они имеют восемь общих вершин (рис. 2г) [12]. Окружности Хопфа, соответствующие общим вершинам, проходят через шесть вершин политопа $\{3, 3, 5\}_I$ и шесть вершин политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$; остальные окружности Хопфа проходят через шесть вершин только какого-либо одного из двух политопов $\{3, 3, 5\}$.

При такой установке левого политопа 240, когда плоскости ux и uz являются “осями” симметрии пятого порядка для политопа $\{3, 3, 5\}_I$, базой расслоения по уравнениям (6) и (5) служат 24 вершины двух правильных икосаэдров, имеющих общий центр и повернутых относительно друг друга на 90° (рис. 2д). Их можно рассматривать также как вершины усеченного октаэдра с ребрами разной длины [12]. Каждая окружность Хопфа проходит через десять вершин политопа $\{3, 3, 5\}_I$ или десять вершин политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$, лежащих в вершинах правильных десятиугольников.

Получение координат вершин политопа 240 в перечисленных установках относительно плоскостей ux и uz подробно описано в работе [12].

Положение большой окружности, на которой (по образному выражению J.F. Sados, как на колесе) происходит качение политопа 240, будем описывать как точку на базе соответствующего дискретного расслоения Хопфа политопа 240. Если политоп повернуть таким образом, что эта окружность будет лежать в плоскости ux , то проекция, согласно формулам (2), переведет ее в ось стержневой структуры.

Пусть окружность описывается системой (3) и (4) или системой (6) с некоторыми заданными значениями φ и ω_0 . Тогда ей принадлежат точки I с $\omega = 0$ (при этом $z_I = 0$) и II с $\omega = -\omega_0$. Если, например, политоп повернуть сначала в плоскости uw , чтобы y_I стало равно нулю, затем в плоскости ux , чтобы x_I стало равно нулю, далее в плоскости xz , чтобы z_{II} стало равно нулю, и, наконец, в плоскости xu , чтобы y_{II} стало равно нулю, то эта окружность будет лежать в плоскости ux , что и требуется. Соответствующие матрицы поворотов вычисляются довольно легко.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структуры на основе расслоения политопа 240 с базой в виде усеченного октаэдра

Рассмотрим сначала стержневые структуры, оси которых являются проекциями окружностей Хопфа дискретного расслоения политопа 240 с базой в виде вершин усеченного октаэдра (рис. 3а). Интерес представляют шесть стержневых структур с осями в виде проекций больших окружно-

стей, представленных на базе мелкими белыми кружками.

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, которая проходит через 10 вершин политопа 240 и соответствует вершине базы (точке 1 на рис. 3а), приведена на рис. 3б. Ось стержня — винтовая ось симметрии 10_1 (правая для левого политопа 240). Синим, желтым, красным и белым цветами показаны вершины, принадлежащие четырем разным окружностям Хопфа.

Стержневые структуры с осями в виде проекций окружностей Хопфа, соответствующих центру шестиугольника и центру квадрата на сфере S^2 , содержащей вершины базы (рис. 3а, точки 2 и 3), представлены на рис. 3в и 3г. Их оси — оси винтовой симметрии $30/11$ и $40/9$ соответственно [2]. Внутренняя часть структуры на рис. 3в — спираль $30/11$ из атомов, лежащих на шести окружностях Хопфа, показанная на рис. 1а. Для левого политопа 240 спирали $30/11$ правые, а $40/9$ левые.

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, соответствующей центру дуги на сфере S^2 , соединяющей вершины более короткого ребра усеченного октаэдра (рис. 3а, точка 4), приведена на рис. 3д. Это две смежные спирали $30/11$ (правые в левом политопа 240), закрученные друг за друга. В центральной части этой структуры находятся 20 атомов, лежащих на двух соседних окружностях Хопфа и образующих закрученную алифатическую цепочку (желтые и синие вершины на рис. 3д), принадлежащую обеим спиралям $30/11$. Положения вершин, принадлежащих только одной окружности Хопфа, образуют спираль 10_1 (правую у левого политопа 240). Спираль 10_1 из желтых вершин повернута на 162° и сдвинута вдоль оси стержня на полшага вперед относительно спирали из синих вершин, поэтому общая спираль из 20 вершин левая и описывается формулой $20/9$ (рис. 4а). В политопа 240 плоскости, в которых лежат окружности Хопфа, соответствующие на сфере S^2 серединам дуг, соединяющих вершины коротких ребер усеченного октаэдра, это “оси” симметрии $20/9$, переводящие вершины политопа $\{3, 3, 5\}_I$ в вершины политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$ и наоборот. Вместе с тем винтовая ось 2_1 как составляющая винтовой оси 10_1 и, следовательно, оси $20/9$, переводит вершины политопа $\{3, 3, 5\}_I$ или $\{3, 3, 5\}_{II}$ в вершины того же политопа.

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, соответствующей центру дуги на сфере S^2 , соединяющей вершины более длинного ребра усеченного октаэдра (рис. 3а, точка 5), показана на рис. 3е. Ось стержня — винтовая ось 10_1 . Центральная часть структуры представляет собой цепочку из гексациклов (из крас-

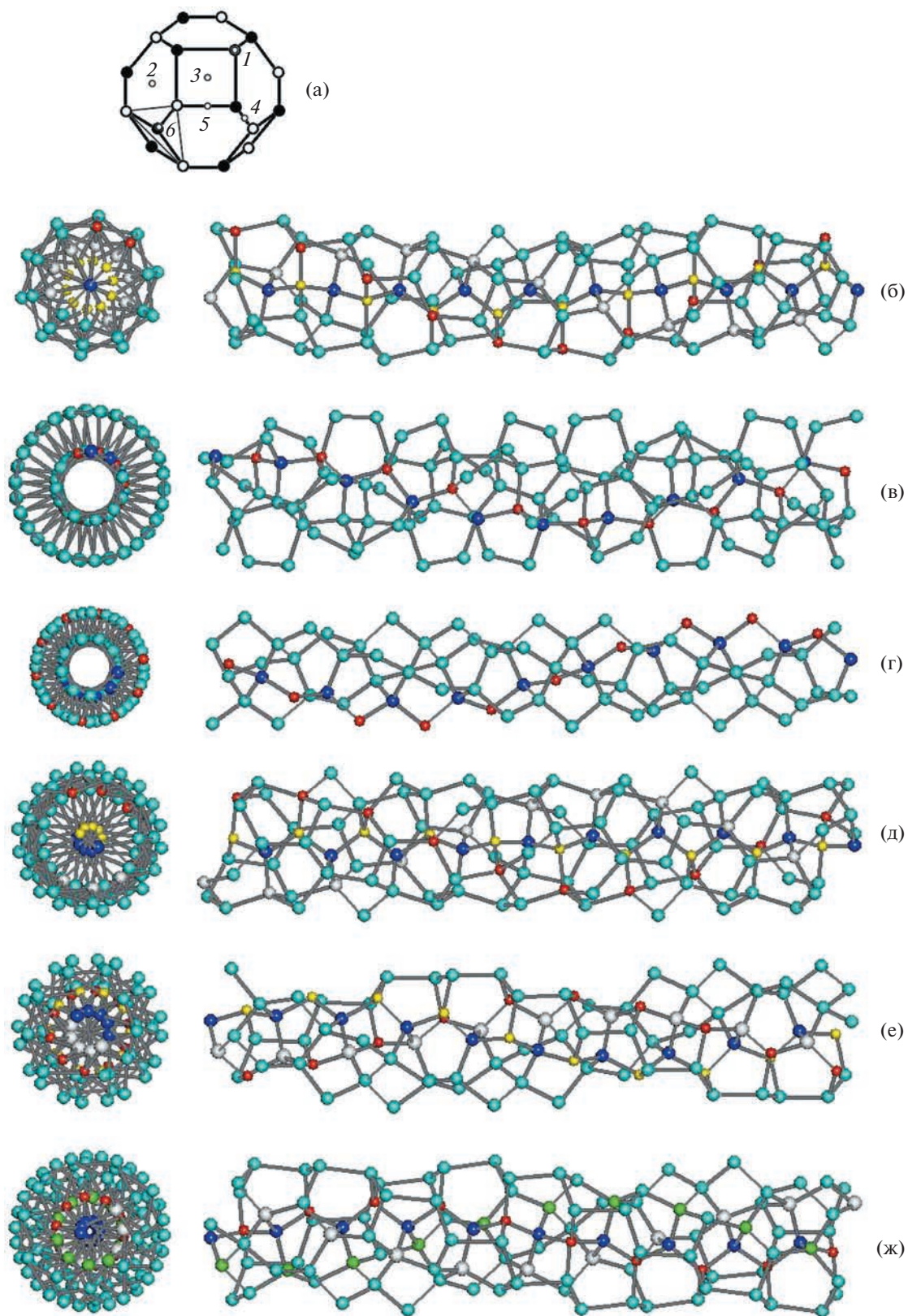


Рис. 3. База, состоящая из вершин двух икосаэдров (а). Точка b лежит на сфере S^2 на середине треугольной грани одного из двух икосаэдров, содержащей вершину другого икосаэдра. Ребра этой треугольной грани обозначены тонкими черными линиями. Стержневые структуры с осями, являющимися проекциями окружностей, обозначенных на базе (а) перенумерованными мелкими белыми кружками 1 (б), 2 (в), 3 (г), 4 (д), 5 (е) и 6 (ж). Вид вдоль оси (слева) и перпендикулярно оси (справа). Для каждой структуры атомы одного цвета (кроме голубого) принадлежат одной окружности Хопфа.

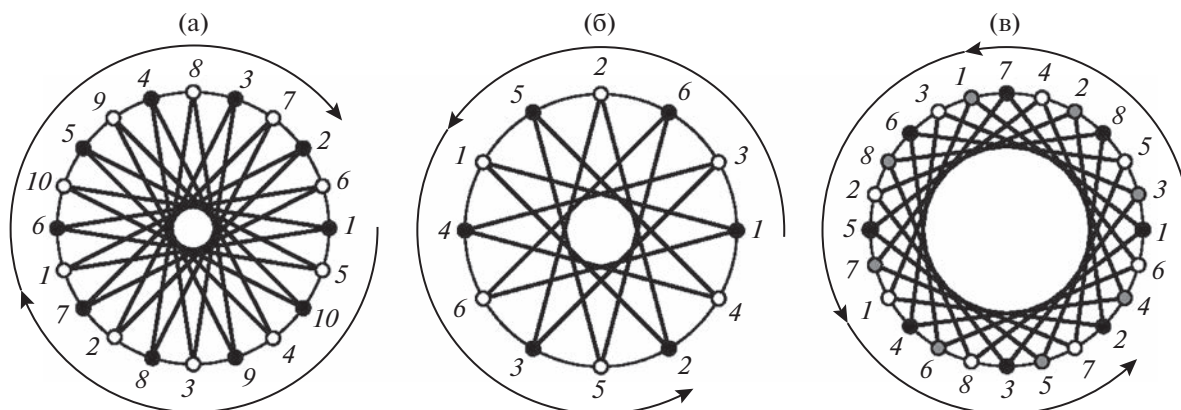


Рис. 4. Вид вдоль оси на левую спираль 20/9 (а) и правую спираль 12/5 (б) из чередующихся черных и белых атомов $1ч - 1б - 2ч - 2б - \dots$. Спирали состоят из двух правых спиралей 10_1 (а) или двух левых спиралей 6_1 (б) из черных или белых атомов $1 - 2 - \dots$, сдвинутых относительно друг друга на полшага вдоль общей оси спиралей и повернутых друг относительно друга на 162° влево (а) или 150° вправо (б). Вид вдоль оси на правую спираль 24/7 из чередующихся черных, серых и белых атомов $1ч - 1с - 1б - 2ч - 2с - 2б - \dots$, состоящую из трех левых спиралей 8_1 из черных, серых или белых атомов $1 - 2 - \dots$, сдвинутых друг относительно друга на треть шага вдоль общей оси спиралей и повернутых друг относительно друга на 105° вправо (в).

ных, синих, желтых и белых вершин), смежных по ребрам, соединяющим белые и синие вершины.

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, соответствующей на сфере S^2 центру сферического треугольника, вершинами которого служат вершины треугольной грани одного из икосаэдров, и который содержит вершину другого икосаэдра (рис. 3а, точка б), представлена на рис. 3ж. Вершины одного из политопов $\{3, 3, 5\}$, лежащие на трех окружностях Хопфа (белые, красные и зеленые на рис. 3ж), соответствующих вершинам рассматриваемой грани икосаэдра, образуют спираль 30/11 из смежных тетраэдров (правую у левого политопа 240). Внутри этой спирали находится спираль 10_1 из вершин другого политопа $\{3, 3, 5\}$ (синие вершины на рис. 3ж). Ось стержня — ось симметрии 10_1 .

Структуры на основе расслоения политопа 240 с базой в виде додекаэдра

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, которая проходит через 12 вершин политопа 240 и соответствует вершине базы (рис. 5а, точка 1), приведена на рис. 5в. Ось симметрии, совпадающая с осью стержня, это трехзаконная винтовая ось 6_3 . Синим, красным, белым, желтым и зеленым цветами отмечены вершины, принадлежащие пяти разным окружностям Хопфа, формирующим одну спираль 30/11. Всю структуру стержня можно представить в виде трех смежных спиралей 30/11, закрученных вокруг общей оси, причем в левом политопе 240 эти спирали правые, а закручены относительно друг друга влево. Как показано в работах [3–5], при замене в какой-либо структуре из H -модулей каждой свя-

зи на фрагмент такого стержня, а вершин на 27-атомный кластер (рис. 1б) получается структура, являющаяся приближением к фрактальной структуре.

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, которая соответствует центру пятиугольной грани базы на сфере S^2 (рис. 5а, точка 2), является уже рассмотренной выше структурой с осью 30/11 (см. рис. 3в). Иными словами, у левого политопа 240 спираль 30/11 правая и состоит из трех (для $\{3, 3, 5\}$) или шести (для 240) правых спиралей 10_1 или пяти левых спиралей 6_1 .

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, которая соответствует на сфере S^2 середине дуги, соединяющей соседние вершины додекаэдра (рис. 5а, точка 3), представляет собой структуру из двух смежных спиралей 30/11, закрученных вокруг общей оси (рис. 5г). У левого политопа 240 спирали 30/11 правые, а их оси в отличие от случая, соответствующего рис. 3д, закручены друг за друга влево. Вершины, изображенные синим и красным цветами, принадлежат обоим спиральям 30/11 и лежат на двух окружностях Хопфа. Ось стержня — винтовая ось 12/5 (правая у левого политопа 240, рис. 4б).

На рис. 5б приведена база расслоения в виде множества вершин двух додекаэдров (та же, что на рис. 2г) и мелким кружком обозначена точка 4 — центр сферического пятиугольника, вершины которого это вершины пятиугольной грани расслоения Хопфа одного из двух политопов $\{3, 3, 5\}$, образующих политоп 240. Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, которая соответствует этой точке на сфере S^2 , изображена на рис. 5д. Она представляет собой шесть

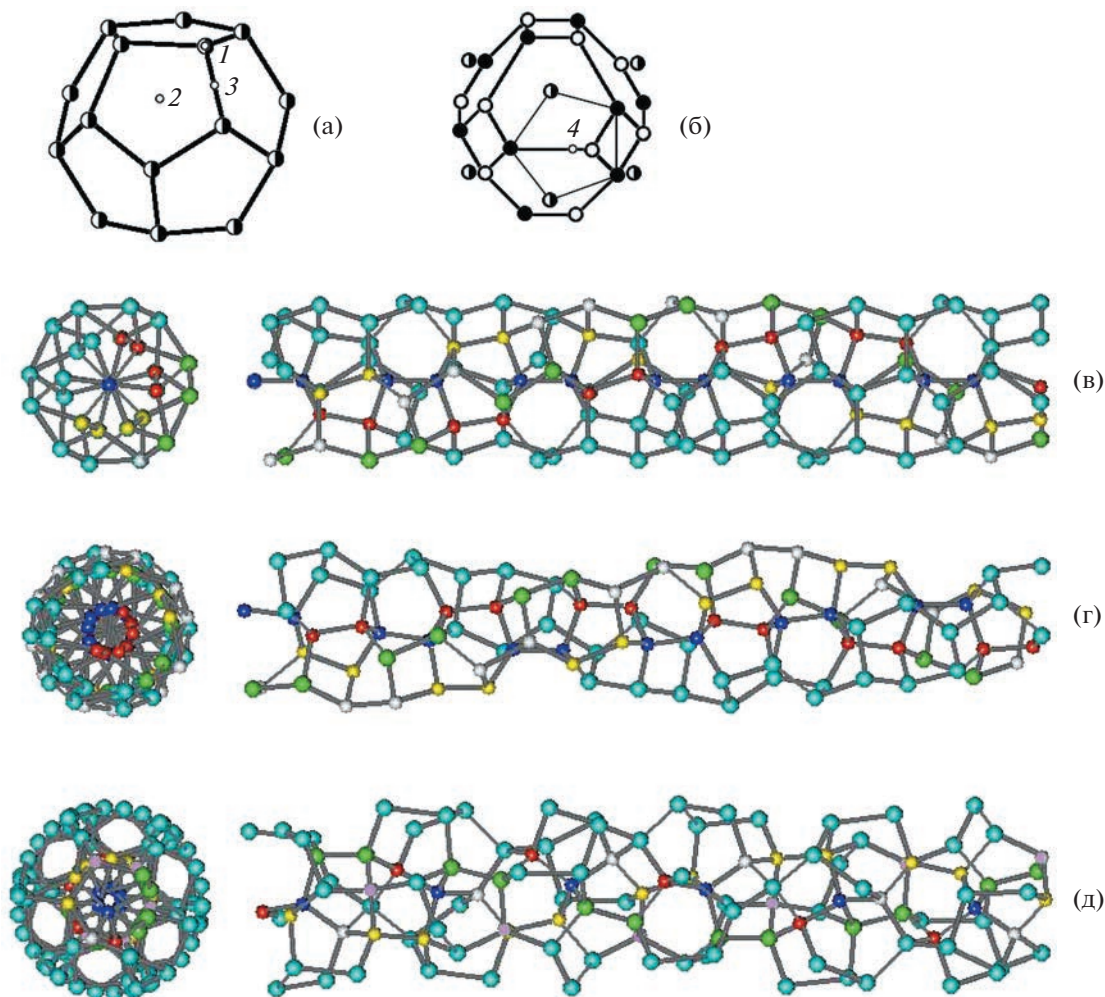


Рис. 5. Стержневые структуры с осями, являющимися проекциями окружностей, обозначенных на базах (а) и (б) мелкими белыми кружками 1 (в), 3 (г), и 4 (д). Вид вдоль оси (слева) и перпендикулярно оси (справа). Для структур (в и г) атомы синего, красного, белого, желтого, или зеленого цветов принадлежат пяти окружностям Хопфа, формирующим одну спираль 30/11. Для структуры (д) атомы красного, белого, желтого, зеленого или светло-лилового цветов принадлежат пяти окружностям Хопфа, формирующим одну спираль 30/11. На базе (б) пятиугольная грань одного из двух додекаэдров обозначена тонкими линиями.

смежных по гексациклам T -кластеров. По шесть синих, белых, красных или светло-лиловых и по двенадцать зеленых или желтых вершин лежат на своих окружностях Хопфа. По шесть белых, красных, зеленых и желтых вершин, связанных с синими вершинами, и шесть светло-лиловых вершин принадлежат одному политопу $\{3, 3, 5\}$ и образуют спираль 30/11 из тетраэдров (в данном случае левую у левого политопа). Внутри нее находится спираль b_1 (в этом случае правая у левого политопа 240) из шести синих вершин, принадлежащих другому политопу $\{3, 3, 5\}$ и являющихся центрами T -кластеров.

Структура на рис. 5д топологически эквивалентна структуре из работы [12, fig. 3d]. Ось последней проходит через центральные атомы шести T -кластеров, принадлежащие только одному

из политопов $\{3, 3, 5\}$, и соответствует вершине, ближайшей к точке 4 на рис. 5б. Оси обеих стержневых структур винтовые b_1 .

Структуры на основе расслоения политопа 240 с базой в виде икосидодекаэдра

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, проходящей через 8 вершин политопа 240 и соответствующей вершине базы в виде икосидодекаэдра (рис. 6а, точка 1), представляет собой взаимопроникающие T -кластеры с общей двойной осью (рис. 6в). Центральная часть структуры — это цепь из гексациклов, соединенных через общую вершину. Все вершины гексациклов такой цепи лежат на пяти окружностях Хопфа. Ось стержня — ось двухзаходной спи-

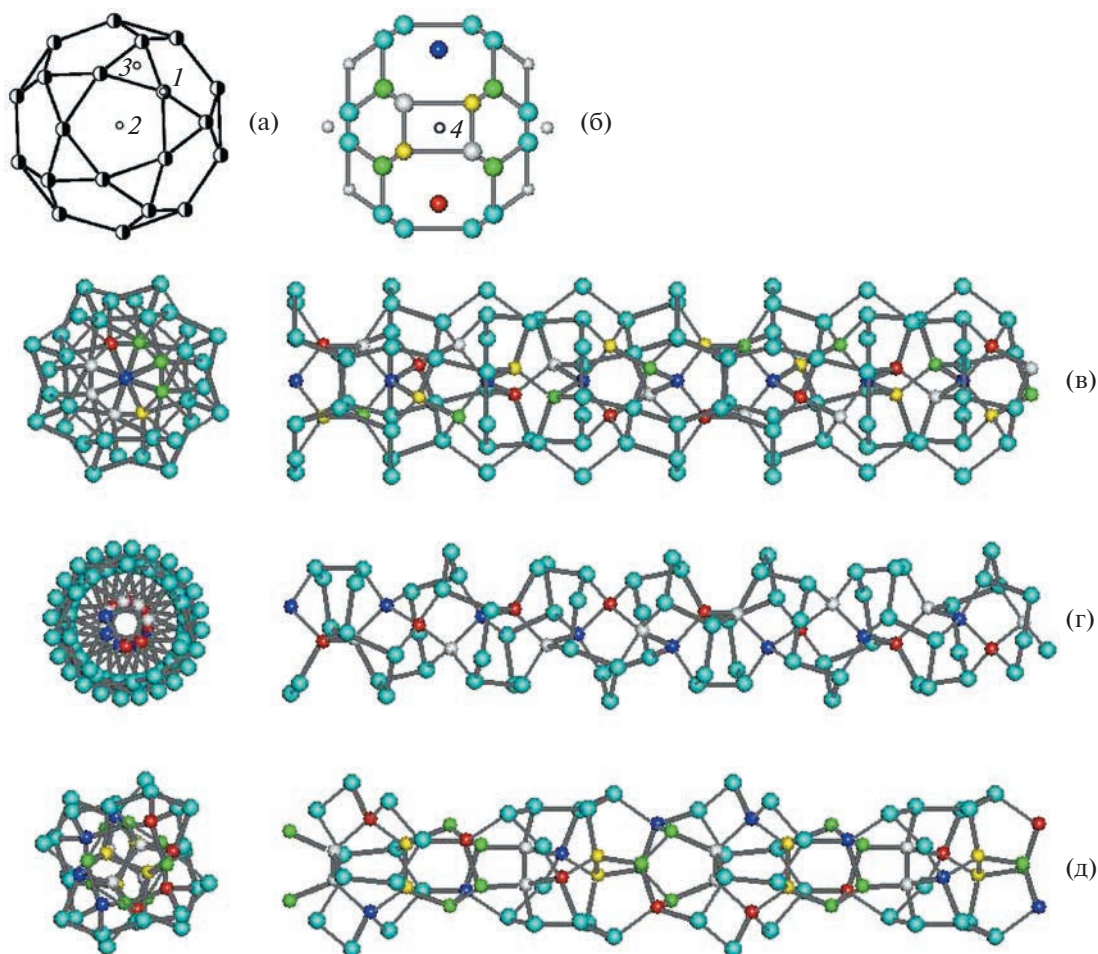


Рис. 6. Стержневые структуры с осями, являющимися проекциями окружностей, обозначенных на базах (а, б) перенумерованными мелкими белыми кружками 1 (в), 3 (г) и 4 (д). Вид вдоль оси (слева) и перпендикулярно оси (справа) (в–д). Для структур (в и г) атомы одного цвета, кроме голубого, лежат на одной окружности Хопфа. Цвет вершины на базе (б) тот же, что и цвет вершин структуры (д), лежащих на соответствующей окружности Хопфа.

рали, сочетающая симметрию второго порядка и винтовую симметрию 8_1 , то есть это винтовая ось 8_2 (левая у левого политопа 240).

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, соответствующей на сфере S^2 центру сферического пятиугольника с вершинами пятиугольной грани базы (рис. 6а, точка 2), представляет собой уже рассмотренную ранее структуру с осью $40/9$ (см. рис. 3г).

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, соответствующей на сфере S^2 центру сферического треугольника с вершинами треугольной грани базы (рис. 6а, точка 3), изображена на рис. 6г. Центральная часть стержня — спираль из проекций вершин, лежащих по восемь (синих, красных или белых) на трех окружностях Хопфа. Ось стержня — винтовая ось $24/7$, правая у левого политопа 240 (рис. 4в).

На рис. 6б приведена база расслоения в виде множества вершин двух икосидодекаэдров (та же,

что на рис. 2в) и мелким кружком обозначена точка 4, лежащая на середине дуги, соединяющей две вершины базы, которые принадлежат обоим икосидодекаэдрам. На рис. 6д приведена структура, ось которой является проекцией окружности Хопфа, соответствующей этой точке. Вершины базы на рис. 6б и вершины структуры, лежащие на соответствующих окружностях Хопфа на рис. 6д, показаны одинаковыми цветами. Ось стержня — ось двухзаходной спирали 4_2 . Ось второго порядка (как составляющая оси 4_2) переводит вершины одного политопа $\{3, 3, 5\}$ в вершины другого и наоборот. В частности, алифатическую цепочку с винтовой симметрией $20/9$ (центральная часть стержня на рис. 3д) такая ось, перпендикулярная оси спирали $20/9$, переводит саму в себя, причем десять вершин цепочки, принадлежащие политопу $\{3, 3, 5\}_1$ и лежащие на одной окружности Хопфа, переходят в десять вершин, принадлежа-

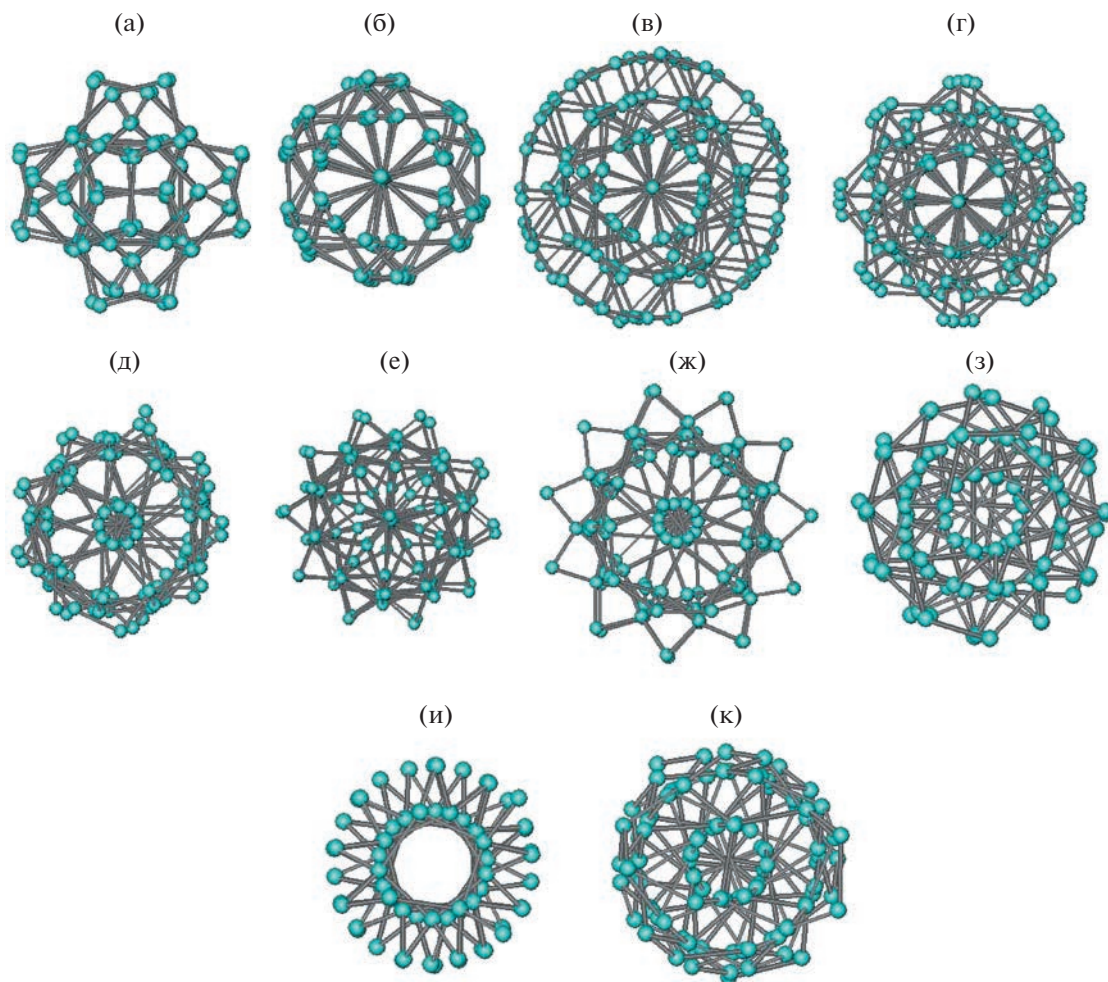


Рис. 7. Стержневые структуры, полученные в [9] методом модульного дизайна из H -модулей. Пояснения в тексте.

щие политопу $\{3, 3, 5\}_{II}$ и лежащие на другой окружности Хопфа (и наоборот).

Можно упомянуть также структуру из восьми T -кластеров, ось 4_1 которой проходит через центральные атомы четырех T -кластеров, принадлежащие только одному из политопов $\{3, 3, 5\}$, и соответствует вершине, обозначенной черным или белым кружком на рис. 2в [12, fig. 3b].

Сравнение со стержневыми структурами, полученными методом модульного дизайна

Стержневые структуры (рис. 7) получены в работе [9, также рис. 7] методом модульного дизайна из H -модулей. При этом отдельные H -модули или более крупные фрагменты из H -модулей строились таким образом, чтобы они примыкали к уже построенной части структуры. Строились как модели из деревянных шариков и металлических стержней, так и компьютерные (с координатами атомов). Для состыковки фрагментов структуры приходилось несколько изменять параметры

связей. В компьютерных моделях для улучшения параметров связей построенной структуры производилась минимизация потенциальной энергии межатомного взаимодействия при условии сохранения связей. Используемый для этого потенциал межатомного взаимодействия отражал тетраэдрический характер связей (т.е. направленность четырех связей, образуемых каждым атомом, в вершины правильного тетраэдра) и реалистические значения коэффициентов упругости длины связей и валентных углов. Конкретный вид потенциала и способ минимизации описаны в работе [9]. Поскольку атомы уже исходно находились в тетраэдрическом, хотя и иногда сильно искаженном окружении, минимизация проблем не вызывала.

Если взять некоторые стержневые структуры, полученные в настоящей работе на основе политопа 240, поместить в каждую вершину атом с тем же тетраэдрическим потенциалом и провести минимизацию потенциальной энергии с сохранением связей, то получатся те же стержневые струк-

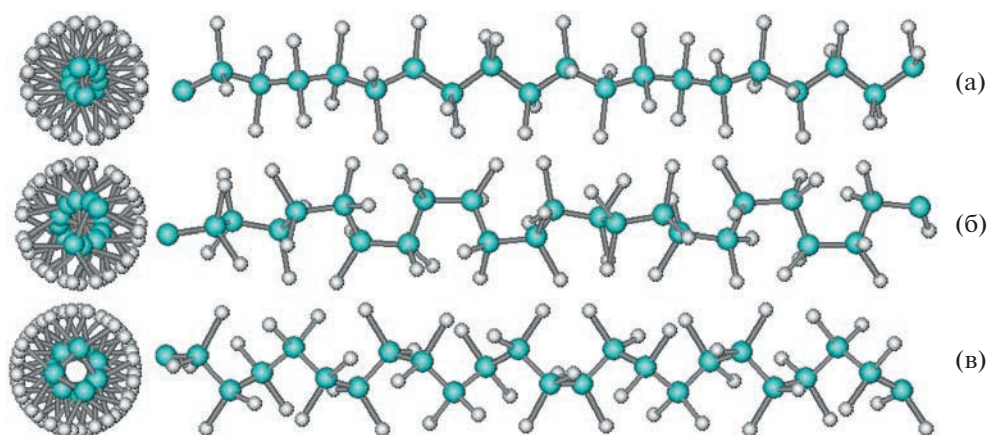


Рис. 8. Конформации цепи C_nH_{2n} с винтовыми осями 20/9 (а), 12/5 (б) и 24/7 (в). Вид вдоль оси (справа) и перпендикулярно оси (слева).

туры, что и в работе [9, рис. 7]. Они изображены также на рис. 7 настоящей работы. Таким способом было установлено, что структура на рис. 7а соответствует структуре с осью 4_2 на рис. 6д; на рис. 7б — структуре с осью 6_3 (рис. 5в); на рис. 7в — той же структуре, но с большим числом оболочек; на рис. 7г — структуре с осью 8_2 (рис. 6в); на рис. 7д — структуре на рис. 3д с осью 20/9; на рис. 7ж — той же структуре, но с большим числом оболочек; на рис. 7е — структуре с осью 10_1 (рис. 3б); на рис. 7з — структуре с осью 10_1 (рис. 3е); на рис. 7и — структуре с осью 40/9 (рис. 3г); на рис. 7б — структуре с осью 12/5 (рис. 5г). При этом в некоторых случаях (рис. 7а, 7б, 7г, 7е) симметрия сохраняется довольно хорошо, а в некоторых весьма сильно искажается. Это связано с тем, что при стереографическом проецировании фрагментов структур из сферического пространства в евклидово в них возникают искажения: к краям фрагментов увеличивается длина связей и соответственно изменяются валентные углы, а при минимизации потенциальной энергии длина связей и валентные углы стремятся к своим равновесным значениям.

Структуры в виде колец, решеток, крупных спиралей и т.д., полученные в работах [3–5] методом модульного дизайна из спиралей 30/11 и T -кластеров, также в принципе можно представить как стереографические проекции соответствующих областей политопа 240 в трехмерное пространство E^3 при качении политопа по сложной ломаной линии (с возвратами) вдоль этого пространства. (Понятно, что получать их таким способом было бы весьма не удобно.) Ширина проецируемой области не может быть слишком велика, так как иначе в полученной структуре пространства E^3 возникнут большие искажения и сильные отклонения от равновесных значений длин связей и валентных углов. В связи с этим

почти все упомянутые структуры, построенные из H -модулей, имеют кластерно-стержневое строение.

Некоторые возможные структуры углеводородных цепей некристаллографической симметрии

Идея использовать линейные подструктуры политопа 240 как модели плотноупакованных углеводородных цепей в биомембранах была высказана в работе [11]. На основе расслоения Хопфа с базой в виде усеченного октаэдра была получена модельная конформация цепи C_nH_{2n} в виде спирали с винтовой осью 20/9 (рис. 8а — центральная часть стержня на рис. 3д) [10, 11, 6].

В работе [6] было предложено строить различные конформации цепи C_nH_{2n} из фрагментов политопа {3, 3, 5} в виде тетраблока из четырех смежных правильных тетраэдров (точнее, фрагментов спирали Бердийка–Коксетера), декорированного тремя разными способами вершинами другого тетраблока, чтобы получить тетраэдрическую координацию атомов исходного тетраблока. Конкретный вид полученных конформаций цепей и их симметрия в работе [6] представлены не были.

Приведем еще две возможные конформации цепи C_nH_{2n} некристаллографической симметрии, непосредственно следующие из результатов настоящей работы. Это конформация в виде спирали с осью 12/5 (рис. 8б) — центральная часть структуры на рис. 5г, и конформация в виде спирали с осью 24/7 (рис. 8в) — центральная часть структуры на рис. 6г.

В сферическом пространстве S^3 , в котором лежат вершины политопа {3, 3, 5}, плотность их упаковки выше, чем у плотнейшей упаковки атомов в E^3 (0.774 [1] против 0.74). Соответственно также различаются плотности упаковки тетраэдриче-

ских атомов в политопах 240 и в кристаллической структуре типа алмаза. Примерно настолько же плотнее укладки атомов в трех предложенных структурах цепочек некристаллической симметрии (рис. 8), чем в обычных алифатических цепях C_nH_{2n} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя расслоения Хопфа политопа 240 и составляющих его политопа $\{3, 3, 5\}$ с базами в виде вершин усеченного октаэдра, додекаэдра и икосидодекаэдра, были построены стержневые структуры различной симметрии, состоящие из тетраэдрически координированных атомов. Поскольку они были получены качением политопа вдоль прямой с одновременным построением стереографической проекции в E^3 , все они обладают винтовой симметрией. Для каждой из полученных стержневых структур был определен порядок винтовой оси, совпадающей с осью стержня. В частности, помимо известных структур с осями $30/11$, $40/9$, 10_1 , 6_1 , 6_3 и 8_2 были построены стержневые структуры на основе политопа 240 с винтовыми осями $20/9$, $12/5$, $24/7$, 4_1 и 4_2 .

Показано, что структуру спирали $30/11$ можно получить как на основе расслоения политопа $\{3, 3, 5\}$ с базой в виде вершин икосаэдра из трех спиралей 10_1 или расслоения политопа 240 с базой в виде вершин усеченного октаэдра из шести спиралей 10_1 , так и на основе расслоения политопа с базой в виде вершин додекаэдра из пяти спиралей 6_1 , соответствующих вершинам пятиугольной грани додекаэдра. Последнее довольно очевидно, но в работе [10] почему-то отрицалось.

Стержневые структуры, построенные ранее методом модульного дизайна из наименьшего фрагмента политопа 240 (H -модуля) удалось идентифицировать как соответствующие линейные подструктуры политопа 240, часто с сильно измененной симметрией.

Для сохранения связанности локальный порядок укладки смежных H -модулей методом модульного дизайна в E^3 должен быть такой же, как

в политопах 240. Изменение (нарушение) симметрии в структурах, полученных методом модульного дизайна по сравнению со стереографическими проекциями связано с тем, что при построении стереографической проекции расстояния между вершинами увеличиваются к краям проецируемой структуры и искажаются валентные углы, а при минимизации потенциальной энергии связей для уменьшения этих искажений и их длина, и валентный угол стремятся к своим равновесным значениям.

В принципе полученные структуры могут служить модельными для получения одномерных кристаллических структур из тетраэдрических атомов. В частности, приведены три конформации цепи C_nH_{2n} с винтовыми осями $20/9$, $12/5$ и $24/7$ и более плотной упаковкой атомов, чем в обычных алифатических цепях C_nH_{2n} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sadoc J.F., Mosseri R.* Geometrical Frustration. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999.
2. *Mosseri R., DiVincenzo D.P., Sadoc J.F., Brodsky M.H.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 3974.
3. *Bulienkov N.A.* // Biophysics. 1991. V. 36. № 2. P. 181.
4. *Bulienkov N.A., Zheligovskaya E.A.* // Struct. Chem. 2017. V. 28. № 1. P. 75.
5. *Zheligovskaya E.A., Bulienkov N.A.* // Phys. Wave Phenomena. 2021. V. 29. № 2. P. 141.
6. *Rabinovich A.L., Talis A.L.* // Bull. Russ. Acad. Sci., Phys. 2021. V. 85. № 8. P. 863.
7. *Габуда С.П.* Связанная вода. Факты и гипотезы. Новосибирск: Наука, 1982.
8. *Pollack G.H.* The Fourth Phase of Water. Seattle: Ebner and Sons, 2013.
9. *Lobyshev V.I., Solovei A.B., Bulienkov N.A.* // Biophysics. 2003. V. 48. № 6. P. 932.
10. *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallogr. Rep. 2020. V. 65. № 5. P. 687.
11. *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallogr. Rep. 2021. V. 66. № 3. P. 367.
12. *Zheligovskaya E.A.* // Struct. Chem. 2022. V. 33. № 1. P. 237.
13. *Sadoc J.F.* // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 5. P. 575.

УДК 541.64:547.458

ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ

© 2023 г. В. И. Дещеня^{a,b,*}, Н. Д. Кондратюк^{a,b,c}

^aМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
141701 Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9, Россия

^bОбъединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412 Москва, ул. Ижорская, 13, стр.2, Россия

^cНациональный исследовательский университет Высшая школа экономики
101000 Москва, ул. Мясницкая, 20, Россия

*e-mail: deshchenia.vi@phystech.edu

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 13.07.2023 г.

Представлены история и перспективы развития потенциалов межатомного взаимодействия для моделирования молекулярных систем и, в частности, полисахаридов. Рассмотрены популярные семейства потенциалов, такие как CHARMM, GROMOS, AMBER и OPLS. Обозначены проблемы применимости данных моделей для мономеров сахаров: плохая воспроизводимость экспериментальных свойств и гиперагрегация при малых концентрациях. Также рассмотрены векторы развития данной области: модификация невалентных взаимодействий в потенциале и использование поляризуемых потенциалов. Продемонстрированы примеры применения атомистического моделирования полисахаридов в актуальных фундаментальных и промышленных задачах на примере целлюлозы. Приведены важные вычислительные работы, внесшие существенный вклад в понимание структуры и процессов, происходящих в кристалле целлюлозы. Кроме того, дан обзор доступных на сегодня масштабов времен и характерных размеров систем для моделирования в пакетах GROMACS, LAMMPS, OpenMM и AMBER для модели раствора сахарозы.

DOI: 10.31857/S2308114723700231, EDN: HOXFTS

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе полисахаридов широко применяются в промышленности для различных задач. Так, декстран и фиколл являются эффективными криопротекторами [1–6], а мембраны на основе целлюлозы служат для опреснения и очистки воды [7, 8]. Соединения и комплексы на основе полисахаридов используются в биомедицинских приложениях [9, 10] и робототехнике [11]. В последнее десятилетие научное сообщество проявляет интерес к изучению углеводов, вызванный в значительной степени признанием их ключевой роли во многих биохимических и технологических процессах, а также их потенциала для создания новых материалов. Например, мембраны на основе целлюлозы являются перспективными материалами для проточных окислительно-восстановительных (редокс) батарей [12, 13], а композиты, содержащие хитозан, имеют потенциал для использования в регенеративной медицине [14]. Кроме того, нанокompозиты на основе полисахаридов перспективны благодаря высоким физико-механическим характеристикам, биосов-

местимости, биоразлагаемости и низкой стоимости [15].

Современные методы молекулярного моделирования могут выступать альтернативой экспериментам по поиску соединений с необходимыми свойствами, но для этого нужна верификация моделей межатомного взаимодействия [16–21]. На данный момент вычислительных работ, посвященных углеводам, немного. Причина заключается в сложности разработки соответствующих моделей для углеводов разной молекулярной массы, широком наборе функциональных групп, крайней конформационной неоднородности и ограниченности экспериментальных данных [22, 23]. Однако появление первых квантово-механических расчетов для гексапираноз сделало возможным создание и апробирование потенциалов межатомного взаимодействия для углеводов [24–27].

Разработка надежных теоретических моделей углеводов необходима, например, для лучшего понимания механизмов, определяющих их биологические функции, и описания теплофизических свойств растворов, требующихся в технологиче-

ских приложениях. В данной работе приведены базовые идеи метода молекулярной динамики, который служит мощным инструментом для исследования различных физических и химических систем, история развития наиболее распространенных семейств силовых полей, таких как CHARMM, GROMOS, AMBER и OPLS, а также история создания и текущее состояние потенциалов межатомного взаимодействия для моделирования углеводных систем. В конце обзорной статьи приведены современные примеры применения данных методов, а также сведения о развитии вычислительной инфраструктуры.

МЕТОД КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Метод молекулярной динамики является мощным инструментом для исследования физических, химических и биологических систем. Он позволяет рассчитывать траектории каждой частицы и исследовать систему на атомарном уровне. Временной масштаб исследуемых траекторий при этом существенно зависит от вычислительных ресурсов.

Первое упоминание метода молекулярной динамики (МД) в литературе относится к 1950-м годам [28], когда происходил значительный рост вычислительных мощностей. Тогда же был создан первый электронный компьютер Mathematical Analyzer Numerical Integrator and Automatic Computer Model I (MANIAC I) мощностью 10 кфлопс (10 тысяч операций в секунду). Первые МД-работы исследовали системы из 100–1000 атомов [29, 30] и использовали достаточно простые модели взаимодействия атомов между собой. Современное состояние вычислительной техники позволяет рассматривать системы вплоть до сотен миллионов атомов [31] с более сложными моделями взаимодействия, что дает возможность моделировать полноатомную динамику целых органелл. А в 2021 году с участием разработчиков из NVIDIA и LAMMPS ученым удалось рассчитать миллиард атомов углерода на суперкомпьютере Summit [32]. Однако такие расчеты доступны только малому числу научных групп, имеющих доступ к лидирующим суперкомпьютерам. Рутинные расчеты, доступные большинству научных групп, описывают системы размером порядка 100 тысяч атомов на микросекундных временах.

Отдельно стоит выделить линейку специализированных для молекулярно-динамических расчетов суперкомпьютеров Anton, созданных D.E. Shaw Research [33–36]. Специализация архитектуры суперкомпьютеров позволила достигнуть существенной производительности. Так, скорость расчета систем, содержащих сотню миллионов атомов, превосходит микросекунду в день, что более чем на порядок выше по сравне-

нию с лучшими неспециализированными для МД суперкомпьютерами.

Суть метода молекулярной динамики заключается в численном интегрировании для каждой из частиц системы уравнений Ньютона

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i(r_1, \dots, r_N), \quad (1)$$

где m_i — масса i -й частицы, r_i — ее координата, F_i — сила, действующая на нее. Важно заметить, что сила, действующая на конкретную частицу, зависит от положения других N частиц системы и определяется потенциалом межатомного взаимодействия $U(r_1, \dots, r_N)$:

$$F_i(r_1, \dots, r_N) = - \frac{\partial U(r_1, \dots, r_N)}{\partial r_i} \quad (2)$$

Параметризация потенциала $U(r_1, \dots, r_N)$ определяет достоверность модели и точность прогнозов свойств. В следующем разделе приводится история развития потенциалов (силовых полей) для моделирования молекулярных систем и, в частности, углеводов.

Общая схема расчетов при этом имеет вид, представленный на рис. 1. Ключевыми моментами являются формула для расчета энергии системы, определяющей силы, действующие на атомы, и схема численного интегрирования. Путем повторения шагов 2–4 схемы можно получить траекторию движения каждого атома $\{r_i(t), v_i(t), F_i(t)\}_{i=1, t=0}^{i=N, t=T}$. Знание траекторий атомов позволяет рассчитывать макроскопические параметры системы и значения интересующих физических величин (например, вязкость раствора или коэффициент диффузии иона в мембране).

Наиболее простой является схема интегрирования Эйлера, однако она имеет целый ряд критичных недостатков. В частности, она необратима по времени и не сохраняет фазовый объем при эволюции системы. Более сложной, но существенно более точной является схема Верле и эквивалентные ей алгоритмы, такие как скоростная схема Верле [37] и алгоритм Leap Frog [38]. Наиболее часто используется схема Верле:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m_i} \Delta t^2, \quad (3)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{F_i(t + \Delta t) + F_i(t)}{2m_i} \Delta t. \quad (4)$$

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Общий вид потенциала

Взаимодействия между атомами системы молекул в нереакционной МД могут быть разделены

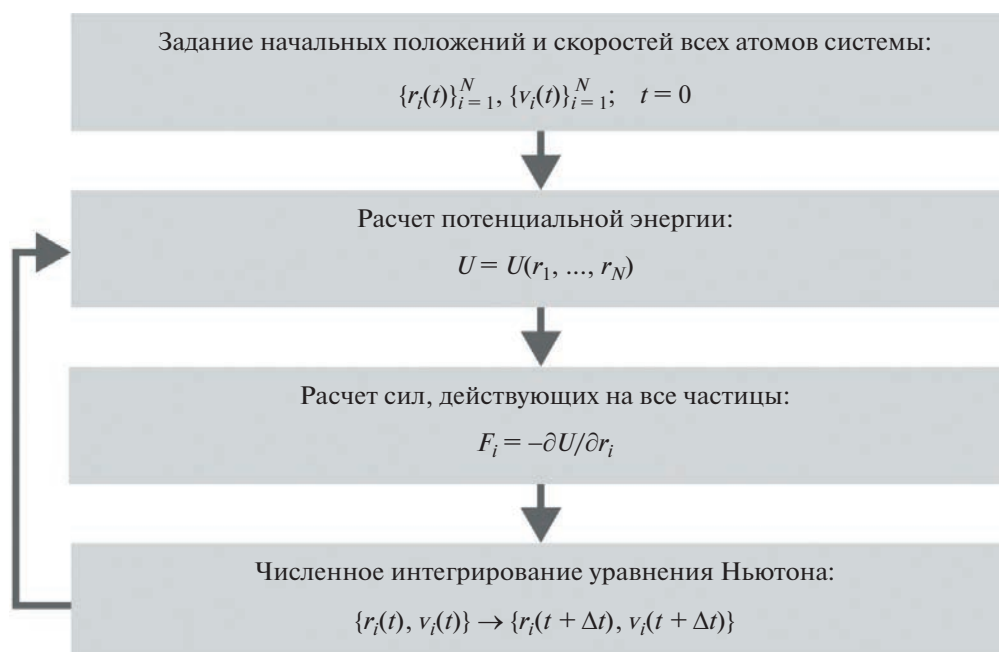


Рис. 1. Общая схема расчета методом классической молекулярной динамики. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

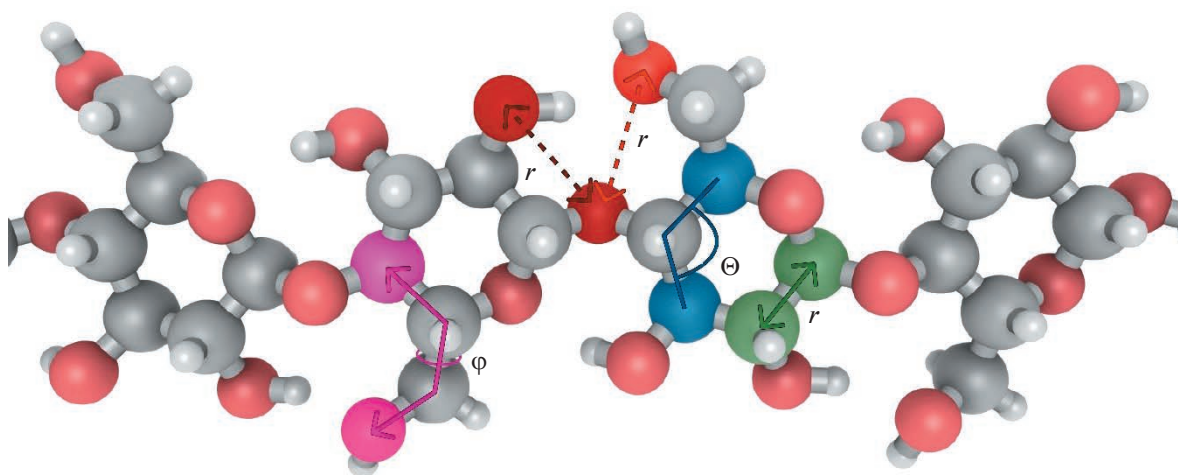


Рис. 2. Молекула целлюлозы с основными взаимодействиями, представленными в большинстве силовых полей: колебания ковалентных связей (зеленый), колебания углов между связями (синий), колебания двугранных углов (фиолетовый), невалентные взаимодействия 1–4 (темно-красный) и 1–5 (ярко-красный). Цветами отмечены пары атомов, связанные соответствующим взаимодействием. Визуализация молекулы выполнена в программе iRASPА [225].

на две группы: внутримолекулярные (взаимодействия между атомами, принадлежащими одной молекуле) и межмолекулярные (между атомами разных молекул). Первая группа включает валентные (колебания длины связей, углов между связями и углов двугранных вращений) и невалентные (электростатическое E_C и ван-дер-ваальсово E_{vdw}) взаимодействия. Вторая группа — только электростатическое E_C и ван-дер-ваальсо-

во E_{vdw} взаимодействия. На рис. 2 на примере молекулы целлюлозы показаны основные виды взаимодействий.

Ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами обычно описывается потенциалом Леннарда-Джонса

$$E_{vdw} = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (5)$$

где r — расстояние между центрами частиц, а ϵ и σ — параметры взаимодействия: ϵ — глубина по-

тенциальной ямы, σ — модельный радиус частицы. В случае, когда взаимодействуют частицы разных типов (у которых отличаются значения ϵ и σ), для расчета энергии взаимодействия используются параметры, полученные с помощью правил смешения. Наиболее часто используют правила смешения Лоренца—Бертло [39, 40]

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad (6)$$

(ϵ_i и σ_i — параметры i -й частицы, а ϵ_j и σ_j — j -й).

Электростатическое взаимодействие задается законом Кулона

$$E_C = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (7)$$

где r — расстояние между взаимодействующими частицами, q_i и q_j — их заряды, а ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость.

Ковалентные связи между атомами и углы между ними довольно часто описываются гармоническим потенциалом

$$E_{bond} = E_b(r - r_0)^2, \quad E_{angle} = E_\Theta(\Theta - \Theta_0)^2 \quad (8)$$

Такое описание используется в силовых полях семейств AMBER [41], CHARMM [42, 43], OPLS [44], а также GROMOS87 [45, 46].

Для более точного задания взаимодействий иногда нужно добавлять в модель перекрестные слагаемые, отвечающие, например, за взаимосвязь угла и длины связей. Силовые поля, учитывающие эти поправки, показывают лучшие результаты по воспроизведению экспериментальных уравнений состояния и транспортных коэффициентов для, например, углеводородов [47–49]. Примерами таких полей являются UFF [50], COMPASS [51] и MMFF94 [52]. Так, в потенциале MMFF94 [52] энергия связи имеет негармонический вид

$$E_{bond} = E_{b2}(r - r_0)^2 + E_{b3}(r - r_0)^3 + E_{b4}(r - r_0)^4, \quad (9)$$

$$E_{angle} = E_{a2}(\Theta - \Theta_0)^2 + E_{a3}(\Theta - \Theta_0)^3$$

Кроме того, потенциал учитывает взаимосвязь между изменением длины связи и угла:

$$E_{bond-angle} = (E_{ba}^{ij}(r^{ij} - r_0^{ij}) + E_{ba}^{kj}(r^{kj} - r_0^{kj}))(\Theta^{ijk} - \Theta_0^{ijk}) \quad (10)$$

Добавление перекрестных слагаемых, как и рассмотрение дополнительных, более высоких порядков колебаний ковалентных связей и углов, приводят к значительному увеличению количества параметров.

Помимо ковалентных связей и углов между ними в функциональной форме силовых полей принимаются во внимание и другие валентные взаимодействия, например, потенциал колеба-

ния двугранных углов. Важно отметить, что невалентные взаимодействия между атомами, связанными ковалентно (1–2 взаимодействия) или разделенными двумя ковалентными связями (1–3 взаимодействия), не учитываются. Невалентные взаимодействия 1–4 часто масштабируются, поскольку часть взаимодействия уже учтена в потенциале колебаний двугранного угла. Так, в силовом поле ff14sb из семейства AMBER электростатические 1–4 взаимодействия уменьшены в 1.2 раза, а ван-дер-ваальсовы — в 2 раза [53]. В силовом поле OPLS оба типа невалентных взаимодействий уменьшены в 2 раза [54], а в GLYCAM06 они учитываются в полном объеме [55]. Такое отличие делает силовые поля несовместимыми друг с другом. Так, последние версии силового поля GLYCAM, которое ранее входило в семейство AMBER, стали несовместимы с потенциалами AMBER.

Существуют и более сложные потенциалы, которые учитывают эффекты, необходимые для более точного описания соединений в органической химии, например, поляризации и стереоэлектронных эффектов. Примерами силовых полей этого класса являются Atomic Multipole Optimized Energetics for Biomolecular Simulation (АМОЕВА) и DRUDE [56–58].

Выбор потенциала для моделирования основывается на рассматриваемой системе и на том, какие свойства являются приоритетными при расчете. Для конформационного анализа органических молекул было показано [59] превосходство потенциалов MMFF94 [52], MM2 [60] и MM3 [61], а также поляризуемого потенциала АМОЕВА [57]. Плотности жидкостей малых органических молекул лучше всего предсказываются [62] потенциалами TraPPE-UA [63–67] и CHARMM22 [68]. А потенциалы OPLS [69–71] и GROMOS-2016H66 [72] оказываются точнее при расчете свободных энергий сольватации [73].

Для моделирования углеводов в основном используются силовые поля без перекрестных слагаемых в потенциале валентных взаимодействий, например, поля семейств CHARMM, GROMOS, AMBER, OPLS, которые подробно рассмотрены в следующей главе статьи. Однако разработка поляризуемых силовых полей также активно ведется [74–77].

Модель CHARMM

Семейство силовых полей Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics (CHARMM) [42, 43] разрабатывается с 1983 года научной группой профессора Мартина Карплуса из гарвардского университета. Его вклад был высоко оценен научным сообществом, и в 2013 году он вместе с коллегами получил нобелевскую премию по химии за

“компьютерное моделирование химических систем”. Наиболее важными силовыми полями семейства CHARMM являются CHARMM22/CMAP (2003) [68, 78, 79], параметризованное для моделирования белков, CHARMM27 (2000) [80] для нуклеиновых кислот (РНК и ДНК) и CHARMM36 для липидов [81]. Последнее было расширено для моделирования нуклеиновых кислот [82, 83] в 2011–2012 годах и белков [84] в 2016 году. Кроме того, пользуется популярностью силовое поле CHARMM General Force Field (CGenFF) для малых органических молекул, разрабатываемое с 2009 года [85, 86].

Уже в 1988 году была опубликована версия силового поля с функциональной формой CHARMM для моделирования пираноз [87]. Данная версия имела ряд недостатков, например, давала неверные конформации гидроксиметильных групп [88]. Последующие адаптации CHARMM на класс углеводов изменяли энергетическую функцию потенциала, добавляя в нее слагаемые, соответствующие водородным связям, и меняя форму потенциала колебания двугранных углов [89–93]. Это приводило к отсутствию совместимости с другими полями семейства и невозможности моделирования систем, включающих другие, отличные от углеводов, соединения.

Начиная с 2008 года идет разработка силового поля CHARMM для углеводов, совместимого с другими силовыми полями семейства. На данный момент оно охватывает основные классы моносахаридов гексопиранозы [94], альдопентофуранозы и фруктофуранозы [95], но также подобраны параметры для гликозидных связей [94, 96], необходимые для изучения дисахаридов и полисахаридов.

В силовых полях данного семейства энергия системы рассчитывается по общей формуле

$$E = \sum_{bonds} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals} K_\phi (1 + \cos(n\phi - \delta)) + \sum_{improper\ dihedrals} K_\phi (\phi - \phi_0)^2 + \sum_{Urey-Bradley} K_{UB} (r_{1,3} - r_{1,3;0})^2 + \sum_{nonbonded} (E_C + E_{LJ}) \quad (11)$$

Здесь r — расстояние между ковалентно-связанными атомами; θ — угол между ковалентными связями; ϕ — двугранный угол, проходящий через ковалентную связь; n — параметр, определяющий периодичность потенциала вращения; δ — фазовый сдвиг; ϕ_0 — двугранный угол между плоскостями, образованными тройками атомов; $r_{1,3}$ — расстояние между атомами, которые ковалентно связаны с одним атомом; r_0 , θ_0 , ϕ_0 , $r_{1,3;0}$ — соответ-

ствующие равновесные значения; K_b , K_θ , K_ϕ , K_ϕ , K_{UB} — константы энергии для соответствующих взаимодействий; E_C , E_{LJ} — энергии электростатического и лондон-джонсоновского взаимодействий между атомами.

В общей формуле первые два слагаемых описывают ковалентные связи и углы между ними в гармонической форме, третье слагаемое (dihedrals) — энергия вращения вокруг валентной связи, четвертое (improper dihedrals) — энергия отклонения атома от плоскости, образованной тремя его соседями (это слагаемое поддерживает структуру молекулы плоской), а последнее слагаемое — стандартная форма описания невалентных взаимодействий.

Пятое слагаемое формулы (11), потенциал Юри–Брэдли, характеризует взаимодействия между двумя атомами, соединенными с третьим, расположенным между ними. При уменьшении угла между соседними связями изменяется длина связи, обусловленной взаимодействием между внешними атомами связанного триплета. Потенциал Юри–Брэдли позволяет добиться лучшего согласия с колебательными спектрами, но обычно несуществен, особенно в случае большой конформационной выборки.

Важным силовым полем семейства является применяемое поле CHARMM Drude [97], работающее для белков [98], нуклеиновых кислот [99] и некоторых углеводов, таких как гексопиранозы [74], альдопентофуранозы [75] и полисахариды, состоящие из пираноз и фураноз [77].

Модель GROMOS

Силовые поля GROMOS изначально создавались для одноименного программного пакета GRONingen MOlecular Simulation (GROMOS), который разрабатывался с 1978 года в Гронингском университете в Нидерландах научной группой профессора Вильфреда ван Ганстерена. В 1990 году он перешел работать в Швейцарскую высшую техническую школу Цюриха (ETH Zurich), где продолжает заниматься разработкой уже совместно с научными группами профессоров Филиппа Хюненбергера и Серейны Риникер.

Силовые поля этого семейства не являются полноатомными, в них алифатические группы CH_n ($n = 1, 2, 3, 4$) представлены едиными частицами, называемыми объединенными атомами. Функциональная форма силового поля была пересмотрена в 1996 году и сейчас имеет следующий вид [100]:

$$E = \sum_{bonds} K_b (r^2 - r_0^2)^2 + \sum_{angles} K_\theta (\cos\theta - \cos\theta_0)^2 + \\ + \sum_{dihedrals} K_\phi (1 + \cos\delta \cos(n\phi)) + \\ + \sum_{improper\ dihedrals} K_\phi (\phi - \phi_0)^2 + \sum_{nonbonded} (E_C + E_{LJ}) \quad (12)$$

Первая версия силового поля 26C1 была создана в 1981 году [45, 46] и включала всего 26 типов атомов. После нескольких доработок в 1987 году было выпущено силовое поле GROMOS87 (37D4), которое оставалось неизменным на протяжении 10 лет. Наконец, в 1996 году была выпущена версия GROMOS96 (43A1), в которой были уточнены леннард-джонсоновские параметры для алифатических объединенных атомов углерода, а также пересмотрена функциональная форма силового поля для повышения производительности [100]. Начиная с этой версии силовые поля делятся на две группы. А-версия силового поля — это базовое силовое поле, предназначенное для молекул в растворе или в кристаллической форме. В-версия является производной от А-версии. Она пренебрегает эффектом диэлектрического экранирования окружающей среды и предназначена для моделирования молекул в вакууме.

В версии 45A4 от 2003 года добавлены параметры моделирования углеводов на основе гексопиранозы в явном растворителе [101]. Набор параметров был проверен для небольшого ряда моно- и дисахаридов в растворе путем сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными рентгеновской кристаллографии и спектроскопии ЯМР. Тогда проверка была ограничена α - и β -D-глюкозой, α - и β -D-галактозой, а также дисахаридами трегалозой, мальтозой и целлобиозой. Одновременно были разработаны наборы параметров 53A5 и 53A6, где была выполнена полная репараметризация параметров невалентных взаимодействий для моделирования жидкостей малых молекул (53A5) и растворов молекулярных систем в воде и неполярных растворителях (53A6) [102].

Силовое поле GROMOS 45A4 протестировано во многих независимых исследованиях моно-, ди- и полисахаридов (включая их производные) [103–105]. Большинство расчетов показало хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными, однако был обнаружен ряд расхождений по воспроизведению конформаций углеводов [106–108]. Это указывало на необходимость повторной оптимизации для лучшего воспроизведения углеводов. Наконец, в 2010 году версия силового поля 45A4 была репараметризована для углеводов на основе гексопиранозы и опубликована под названием 56A_{CARBO} [109]. В 2016 была выпущена ее доработанная версия 56A_{CARBO_R}, а позднее были опубликованы версии для произ-

водных хитозана [110] и фураноз [111]. Однако область применения данных силовых полей крайне ограничена, поскольку у них отсутствует совместимость с общими силовыми полями для биомолекул. Напротив, модификация 53A6_{GLYC} расширяет потенциал 53A6 для моделирования гексопираноз и имеет полную совместимость с силовыми полями 53A6 и 54A7 [112].

Отдельно стоит упомянуть популярное крупнозернистое (coarse-grained) силовое поле MARTINI [113]. В отличие от полноатомных силовых полей в нем группа атомов рассматривается как одна частица. Это позволяет достичь значительно большей производительности расчетов. Например, в силовом поле MARTINI 3 [114] в качестве таких частиц выступают набор из 4 молекул воды (сразу 12 атомов), метилацетат (11 атомов) и *n*-бутан (14 атомов). Первая версия силового поля MARTINI была расширена на класс углеводов в 2009 году [115]. Для параметризации использовалось полноатомное поле GROMOS 45A4. Версия силового поля MARTINI 3 [114], вышедшая в 2021 году, была расширена на класс углеводов несколькими группами уже в 2022 году [116, 117].

Модель AMBER

Семейство силовых полей Assisted Model Building with Energy Refinement (AMBER), как и CHARMM, включает несколько потенциалов, параметризованных для различных классов химических соединений. Оно разрабатывается научной группой профессора Питера Кольмана из калифорнийского университета в Сан-Франциско с 1984 года [41].

Функциональная форма потенциала AMBER имеет вид

$$E = \sum_{bonds} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \\ + \sum_{dihedrals} K_\phi (1 + \cos(n\phi - \delta)) + \\ + \sum_{nonbonded} (E_C + E_{LJ}) \quad (13)$$

В ней отсутствует слагаемое, описывающее энергию выхода атома из плоскости (improper dihedral).

В AMBER входят силовое поле, параметризованное для моделирования белков ff19SB [118], опубликованное в 2020 году как улучшение более ранних версий (ff14SB [53], ff99SB [119], ff94 [120]), а также силовые поля для моделирования нуклеиновых кислот bsc0 [121, 122] и bsc1 [123] и липидов lipids21 [124]. Кроме того, в семейство включено обобщенное силовое поле General AMBER Force Field (GAFF) [125] для малых органических молекул.

Потенциал GLYCAM из семейства AMBER для моделирования углеводов разрабатывается научной группой профессора Роберта Вудса из университета Джорджии. Первая версия GLYCAM93 [126] была опубликована в 1995 году. После этого выходило несколько обновлений, в которых вносились улучшения и уточнения [127–129]. В 2008 году вышло обновление GLYCAM06 [55], в котором силовое поле было полностью перестроено. В отличие от предыдущих версий, разработанных с намерением ввести минимально возможное количество параметров для углеводов в AMBER, новая версия полностью устраняет зависимость от силового поля и параметров AMBER. Кроме того, GLYCAM06 теперь может быть расширен на все классы молекул. Последующие улучшения маркировались суффиксом. Последняя версия GLYCAM06j, опубликованная в 2014 году, имеет совместимость с ff14SB (версией потенциала AMBER для белков).

Кроме группы Вуда адаптацией силового поля AMBER для моделирования углеводов занимаются и другие ученые. Еще в 1990 году первая версия AMBER была дополнена для моделирования олигосахаридов [130, 131]. В 2000 году под названием AMB99C вышла версия силового поля ff94, расширенная на класс углеводов [132], которая была доработана в 2009 году [133].

Модель OPLS

Силовое поле Optimized Potentials for Liquid Simulations (OPLS) разрабатывается группой профессора Уильяма Йоргенсена из Йельского университета с 1978 года, когда были опубликованы параметры (Transferable Intermolecular Potential Functions, TIPF) [134–137] для моделирования жидкого фтористого водорода, аммиака и метанола. В цитируемых работах впервые было проведено молекулярно-динамическое моделирование всех указанных жидкостей. Невалентные взаимодействия, которые в значительной степени определяют такие важные свойства, как плотность и энтальпия испарения жидкостей, были ключевой проблемой в то время. Эти ранние модели (теперь называемые OPLS-UA) рассматривали атомы водорода, связанные с алифатическим углеродом, как одну частицу.

Силовое поле изначально создавалось для моделирования жидкостей, содержащих органические молекулы. Первые расчеты белков были сделаны в 1985 году [69], когда к научной группе присоединился Джулиан Тирадо-Ривес, возглавивший разработку потенциала для пептидов и белков. Последующая работа над более чем 100 органическими жидкостями послужила основой для модели OPLS для органических систем, белков и нуклеиновых кислот [44]. Типы атомов и параметры валентных взаимодействий тогда брались из си-

лового поля AMBER 1984 года, а получившееся силовое поле было названо AMBER/OPLS. Как и в случае с другими потенциалами, позже была разработана полноатомная версия (OPLS-All Atom), где атомы водорода явно присутствовали в модели. Заряды атомов, как и параметры потенциала Леннард-Джонса, все так же получали из моделирования чистых жидкостей [70]. Параметры для двугранных углов были разработаны по энергетическим профилям Hartree-Fock/6-31G* [138]. Параметры для ковалентных связей и углов между ними были стандартизированы, но в основном взяты из полноатомного силового поля AMBER 1986 года. Основными исключениями были параметры для алканов, взятые из CHARMM (параметры из статьи 1994 года [139], которые позже послужили основой для CHARMM22/CMAP [78, 79]), поскольку они приводили к значительному улучшению как структуры, так и энергетики этих соединений.

Общая форма для энергии выглядит следующим образом:

$$E = \sum_{bonds} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals} [K_\phi (1 + \cos(\phi + f_1)) + K_{\phi 2} (1 - \cos(2\phi + f_2)) + K_{\phi 3} (1 + \cos(3\phi + f_3))] + \sum_{nonbonded} (E_C + E_{LJ}) \quad (14)$$

Первая попытка моделирования углеводов была сделана в 1997 году [54]. Обычно при разработке потенциалов для углеводов ученые концентрировались на оптимизации параметров колебания двугранных углов и воспроизведении структуры молекулы, а параметры невалентных взаимодействий брались из значений для простых спиртов и эфиров. Основная же идея силовых полей OPLS изначально состояла в точном воспроизведении термодинамических свойств чистых органических жидкостей, а следовательно, в аккуратном расчете параметров невалентных взаимодействий, от которых в большей степени зависят объемные свойства жидкости. Параметры валентных взаимодействий, в том числе параметры энергий колебания двугранных углов, могут быть оптимизированы для воспроизведения молекулярных структур и конформационных энергий из экспериментов и расчетов *ab initio*. В отличие от других силовых полей для углеводов параметры в OPLS были получены по результатам *ab initio* расчетов для полных гексопираноз. В 2002 году силовое поле было улучшено посредством ослабления электростатических взаимодействий 1–5 (взаимодействий между атомами, разделенными 4 ковалентными связями) и некоторых взаимодействий 1–6 (взаимодействий между атомами, разделенными 5 ковалентными связями), а также

репараметризации параметров вращения [140]. В 2017 году было показано, что комбинация OPLS с коррекцией парциальных зарядов 1.14*CM1A на атомах и коррекцией локализации заряда (LBCC) позволяет улучшить точность описания конденсированных сред [141, 142].

В 2022 году авторами статьи была исследована применимость новой версии силового поля для водных растворов сахарозы и продемонстрировано хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных по транспортным коэффициентам и плотности [143, 144].

ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ УГЛЕВОДОВ

Создание первых потенциалов

В предыдущем разделе была рассмотрена история развития наиболее популярных семейств силовых полей, каждое из которых включает параметры для моделирования углеводов. Потенциалы для углеводов начали создаваться во второй половине 1990-х годов, когда были опубликованы параметры для семейств AMBER (GLYCAM, 1995 год [126]) и OPLS (1997 год [54]). В то время рос интерес к исследованиям взаимодействия углеводов с белками. Основными методами изучения олигосахаридов (углеводов, содержащих от 2 до 10 моносахаридных остатков) и гликопротеинов (белки, ковалентно соединенные с гетероолигосахаридами) были экспериментальные методы, такие как ЯМР и флуоресцентная спектроскопия. Хотя ЯМР широко применяется к олигосахаридам, определить данным методом конформации гликозидных связей в этих системах крайне трудно.

В качестве альтернативного метода исследования рассматривался метод молекулярной динамики. Однако существовавшие на тот момент силовые поля (в том числе первые версии полей CHARMM, AMBER, GROMOS, OPLS) для исследования олигосахаридов не подходили. Одним из ограничений, присущих всем существовавшим на тот момент параметризациям углеводов, было отсутствие точных энергетических профилей вращения атомов вокруг ковалентных связей. Тем не менее тогда уже начали появляться первые результаты *ab initio* расчетов для гексопираноз, которые могли обеспечить хорошую основу для разработки и тестирования силовых полей. Это позволило начать параметризацию моделей для углеводов и их последующие уточнения, затронутые в предыдущем разделе статьи.

Недостатки современных потенциалов

В 2012 году в обзоре потенциалов для углеводов [145] группа Вудса указала на некоторые проблемы, связанные с разработкой точных и пере-

носимых параметров для сахаров. Например, распределение парциальных зарядов различных стереоизомеров одного и того же моносахарида может значительно отличаться. Несмотря на обнаруженные сложности, было показано, что ряд современных силовых полей для сахаров довольно точно отражает важные особенности конформационного поведения простых углеводов. Это значит, что современные силовые поля для углеводов могут работать хорошо в плане воспроизведения внутримолекулярных конформаций.

Кроме того, некоторые исследования показывают, что конфигурации и свойства углеводов могут быть воспроизведены не так хорошо. Например, при моделировании целлюлозы с помощью силового поля GLYCAM06 может происходить нефизическое перекручивание волокон, а для растворов β -D-глюкозы была показана нефизическая гиперагрегация молекул сахара [146, 147]. Последний эффект более явно показан в исследовании с расчетами осмотического давления [147], а также обнаружен в растворах сахарозы авторами обзора (рис. 3). Кроме того, термодинамические и транспортные свойства концентрированных растворов находятся в плохом согласии с экспериментом. Так, 2015 году была проведена проверка силового поля 56A_{CARBO} для водных растворов глюкозы при температуре 313 K [148]. Было показано, что 56A_{CARBO}, как и OPLS [54], существенно завышает плотность высококонцентрированных растворов (на 4% при концентрации 54%). Вязкость же при концентрации в 54% завышалась более, чем в 2 раза (для сравнения, OPLS завышал ее в 3 раза). Данные несоответствия приводят к необходимости дальнейшей разработки потенциалов для описания углеводов.

Способы улучшения потенциалов

Нефизичная гиперагрегация молекул в водном растворе в расчетах характерна не только для углеводов, но и, например, для поверхностно-активных веществ [149]. Такой эффект является одним из артефактов силовых полей, обнаруженных при увеличении временных масштабов молекулярно-динамического моделирования. Он объясняется тем, что параметризация силовых полей проводилась в первую очередь на стабильных молекулах и на коротких расчетах. Это привело к завышению констант невалентных взаимодействий для удержания структуры, что и послужило причиной гиперагрегации водорастворимых молекул.

Научная группа Аксментьева занимается систематическим уточнением леннард-джонсоновских параметров взаимодействия, сопоставляя рассчитанное осмотическое давление растворов с экспериментальными данными [150–154]. Такое

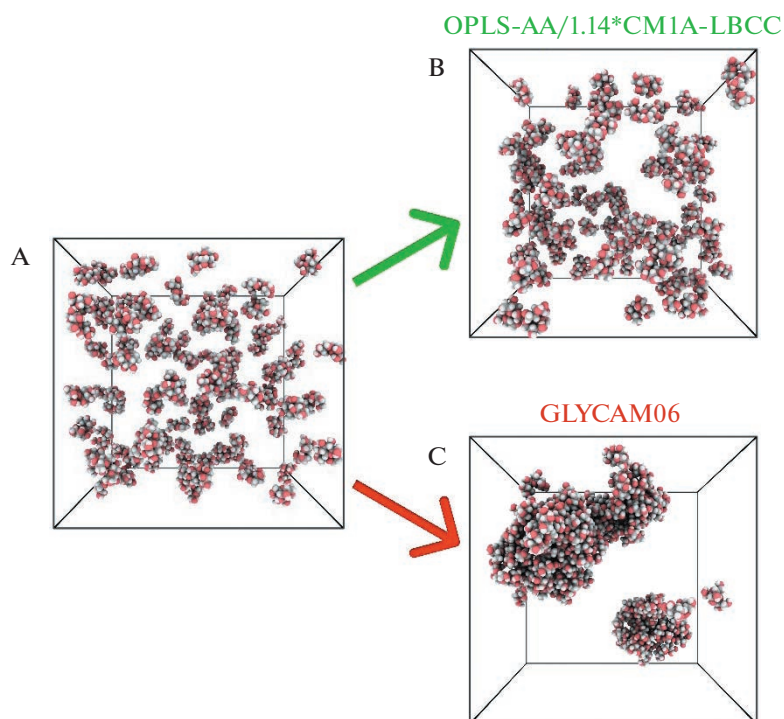


Рис. 3. Расчетная ячейка водного раствора сахарозы, включающая 100 молекул сахарозы и 17100 молекул воды (на рисунке не показаны), что соответствует содержанию сахара в растворе 10 мас.%. Ячейка А отвечает начальной конфигурации, ячейки В и С — состояниям системы через 15 нс эволюции в NPT-ансамбле в силовых полях OPLS-AA/1.14*CM1A-LBCC [141, 142] (ячейка В) и GLYCAM06 [55] (ячейка С). Расчеты проведены авторами обзора. В ячейке С наблюдается 2 крупных кластера сахарозы, не свойственные для данной области фазовой диаграммы.

уточнение позволяет привести результаты моделирования к хорошему согласию с экспериментальными данными и избежать гиперагрегации молекул в растворе.

Аналогичное уточнение леннард-джонсоновских взаимодействий для углеводов проводится группой Элкока [147, 155]. Оптимальные параметры подбираются из согласования с экспериментальными значениями осмотического коэффициента, который определяется как отношение осмотического давления к таковому для идеального раствора. Он интерпретируется таким образом: осмотический коэффициент выше единицы означает сильное отталкивающее взаимодействие растворенных веществ, а осмотический коэффициент ниже единицы указывает на сильное притягивающее взаимодействие между растворенными молекулами. В работе [147] показано, что силовые поля GLYCAM06 и CHARMM36 занижают осмотический коэффициент, что является следствием гиперагрегации молекул. Кроме того, авторы обнаружили, что новые параметры могут улучшить описание олиго- и полисахаридов в водном растворе на примере декстрана. Был рассчитан радиус инерции неразветвленного декстрана, состоящего из 55 глюкозных мономеров, для оригинального и уточненного набора па-

раметров. Показано, что силовое поле GLYCAM06 приводит к занижению размера молекулы почти в 2.5 раза, в то время как уточненный набор параметров занижает его менее, чем на 5%.

Другой подход к улучшению силовых полей связан с пересмотром электростатических взаимодействий. Он основан на использовании различных моделей для оценки атомных парциальных зарядов или на рассмотрении поляризуемых силовых полей. Например, было показано, что уменьшение парциальных зарядов на 20–30% позволяет улучшить воспроизведение экспериментальных данных по диффузии и вязкости ионных жидкостей [156, 157]. Физически такое масштабирование можно объяснить смещением электронной плотности от аниона к катиону, что приводит к уменьшению эффективных зарядов ионов. Сравнение методов масштабирования зарядов и использования поляризуемых силовых полей проведено, например, в обзоре [158]. Показано, что использование поляризуемых силовых полей приводит к лучшим результатам, но требует существенно больших вычислительных ресурсов.

Таким образом, величина зарядов оказывает прямое влияние на свойства, а масштабирование атомных зарядов является простым и малозатратным способом повышения точности описания

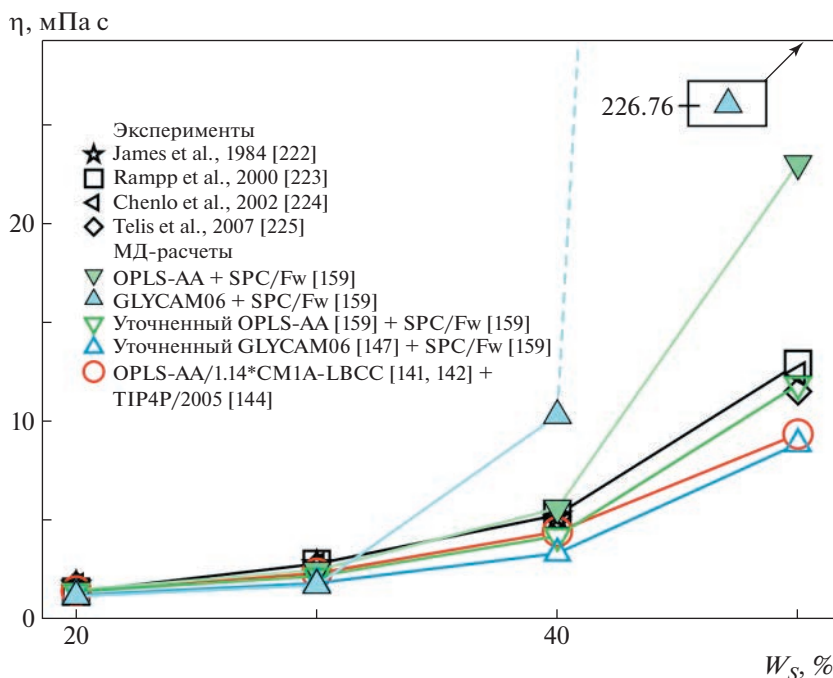


Рис. 4. Концентрационная зависимость вязкости водного раствора сахарозы при температуре 293 К. Черными символами показаны экспериментальные значения [226–229], сплошными треугольниками и перевернутыми треугольниками — рассчитанные в работе [159] значения для силовых полей OPLS и GLYCAM06, светлыми треугольниками и перевернутыми треугольниками — рассчитанные значения для уточненных силовых полей OPLS [159] и GLYCAM06 [147], а кругами — рассчитанные в работе [144] значения для силового поля OPLS-AA/1.14*CM1A-LBCC [141, 142].

исследуемой системы, особенно транспортных свойств (таких, как вязкость и коэффициент диффузии). Этот метод применяется и для водных растворов углеводов [148, 159]. Так, в работе 2015 года показано, что домножение зарядов на коэффициент 0.8 (подобранный перебором) приводит к хорошему согласованию с экспериментальными данными по вязкости и плотности водных растворов глюкозы [148]. При концентрации глюкозы 70% отклонение коэффициента вязкости от экспериментального значения составляет 35% (против 650% в моделировании с исходными атомными зарядами глюкозы силового поля GROMOS56A_{CARBO}). Однако такое улучшение было достигнуто только там, где потенциал GROMOS 56A_{CARBO} не смог предсказать значения плотности и вязкости. Таким образом, для достижения высокой точности в широком диапазоне концентраций может потребоваться использование поляризуемых силовых полей.

Первый подход улучшает описание термодинамических свойств, таких как осмотическое давление. Однако изменение леннард-джонсоновских энергетических параметров оказывает меньшее влияние на транспортные свойства по сравнению с изменением зарядов атомов. В то же время в работе [148] не были исследованы термодинамические свойства. Это послужило основанием для более широкого исследования влияния

параметров невалентных взаимодействий на свойства растворов, опубликованного в 2018 году [159]. В работе было продемонстрировано, что масштабирования зарядов недостаточно для воспроизведения одновременно термодинамических и транспортных свойств концентрированных водных растворов сахаров. Масштабирование же только дисперсионных взаимодействий приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными по транспортным, а также по термодинамическим свойствам. Наилучшие результаты достигаются при одновременном масштабировании зарядов и леннард-джонсоновских энергетических параметров. В работе показано, что домножение дисперсионных взаимодействий в силовом поле OPLS на 0.8, а зарядов атомов на 0.95 приводит к лучшему согласию с экспериментальными результатами по ряду свойств.

Описанные выше уточнения силовых полей демонстрируют существенно лучшее согласие результатов молекулярно-динамического моделирования углеводов с экспериментальными данными в сравнении с предыдущими версиями силовых полей. Кроме того, авторы обзора исследовали применимость последней версии силового поля OPLS [141, 142] для моделирования водных растворов сахарозы при концентрациях от 10 до 50% и показали, что оно работает хуже, чем уточненные версии полей OPLS и GLYCAM06 (рис. 4).

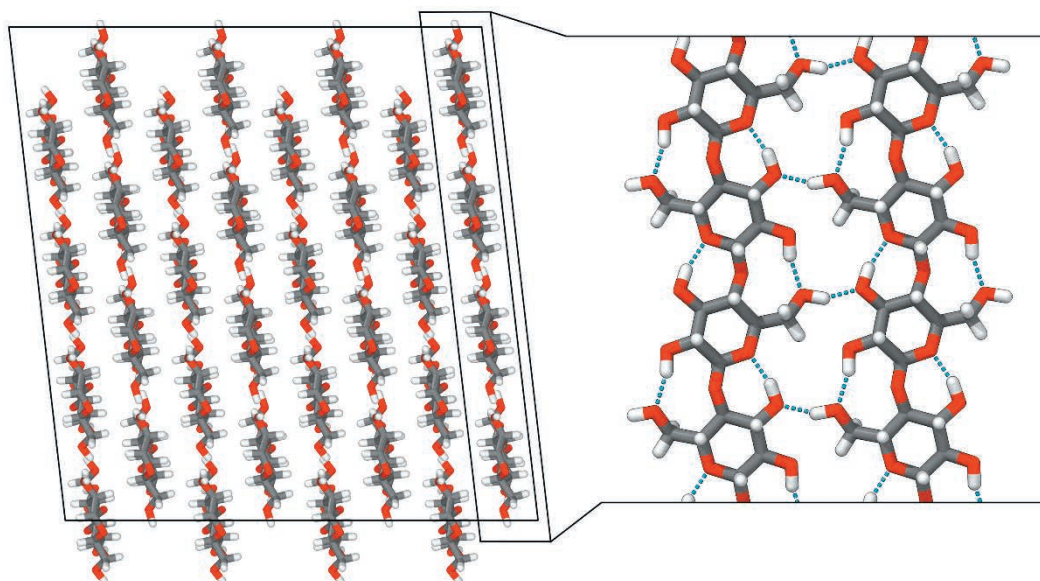


Рис. 5. 3D-модель кристалла целлюлозы I β , полученная в программе Cellulose-Builder [230], (слева) и две соседние целлюлозные цепочки в этой кристаллической модификации с отмеченными водородными связями (справа).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза является не только самым широко распространенным полисахаридом, но и самым распространенным биополимером. Она имеет несколько полиморфных модификаций, обнаруженных экспериментальными методами [15, 160, 161]. Целлюлоза I является нативной формой и присутствует в двух модификациях I α [162] и I β [163] (рис. 5) в клеточных стенках растений. Целлюлоза II является более стабильной модификацией из-за антипараллельного расположения молекул. Целлюлоза III может быть получена обратимым образом из целлюлозы I (III_I) [164] и целлюлозы II (III_{II}) [165]. Из них же могут быть получены целлюлоза IV_I и IV_{II} [166, 167], которые были обнаружены в клеточных стенках растений [168]. Все эти полиморфные модификации определяются по конформационным различиям, различным устройствам упаковки и разным наборам водородных связей.

В последнее десятилетие наблюдается рост интереса к целлюлозе, а именно к ее нановолокнам и нанокристаллам [169–171]. Они обладают уникальными механическими и химическими свойствами, низкой стоимостью и биоразлагаемостью, а композиты на их основе имеют твердость, сравнимую с твердостью алюминиевых сплавов [172]. Наноцеллюлоза имеет приложения в пищевой промышленности [173, 174] и в медицине [175–177]. Кроме того, химические модификации целлюлозы являются перспективными материалами для создания ион-селективных мембран [13, 12].

Молекулярно-динамические исследования внесли большой вклад в изучение целлюлозы.

Еще в 1995 году А.Р. Heiner с коллегами провели моделирование двух модификаций нативной целлюлозы I α и I β [178]. Они показали более высокую стабильность целлюлозы I β , что подтверждается экспериментальными данными. В работе это обстоятельство объясняется различным набором водородных связей и разным поворотом остатков глюкозы в кристаллических модификациях.

В 2014 году Wu с коллегами исследовали растяжение кристалла целлюлозы I β в трех направлениях при различных скоростях деформации [179]. Это позволило им рассчитать модули упругости и коэффициенты Пуассона. Кроме того, они с помощью реактивного силового поля [180] промоделировали разрыв ковалентных связей при растяжении и вычислили предельные напряжения вдоль трех осей. В данном исследовании впервые был вычислен полный набор предельных свойств целлюлозы I β , что можно рассматривать как первый шаг к пониманию деформации целлюлозных нанокристаллов.

Ту же модификацию исследовали М. Bergenstråhle с сотрудниками [181]. Они показали реконструкцию кристалла целлюлозы I β при нагревании выше 450 К, которая сопровождается изменением структуры водородных связей и ориентацией гидроксиметильных групп. Наблюдения хорошо согласуются с экспериментальными данными и могут улучшить понимание пути перехода между низкотемпературной и высокотемпературной структурами.

Н. Miyamoto с сотрудниками в своих работах исследуют механизм образования регенерированной целлюлозы, получаемой из растворов

[182–185]. Так, изучая структурную реорганизацию двух различных молекулярных листов, полученных из кристалла целлюлозы II, они показали, что молекулярный лист, образованный ван-дер-ваальсовыми силами, оказывается стабильным в воде, а лист, образованный водородными связями, перестраивается [182]. Это свидетельствует о том, что первая структура может быть исходной структурой кристалла, формирующегося в водном растворе. Кроме того, авторы обнаружили, что в бензольном растворе наблюдается обратная ситуация и молекулярный лист, образованный водородными связями, является стабильным.

Для описания целлюлозы на большем масштабе используются крупнозернистые силовые поля, такие как MARTINI [113, 115]. В 2015 году был разработан набор параметров специально для моделирования кристаллической целлюлозы [186]. Показано, что модель хорошо описывает механические свойства целлюлозы I β , а также способна воспроизводить переход к целлюлозе III $_r$. Каждый мономер целлюлозы в данной модели описывается всего тремя частицами, что существенно повышает скорость расчетов по сравнению с полноатомными силовыми полями. Кроме того, авторы утверждают, что способ параметризации силового поля MARTINI может быть использован и для других кристаллических биополимеров.

Помимо поведения целлюлозы, ученых интересуют и взаимодействия целлюлозы с другими веществами, например, растворение в ионных жидкостях. Liu с соавторами [187] проанализировали механизм растворения олигомеров целлюлозы в растворе 1-этил-3-метилимидазолия ацетата. При параметризации ионной жидкости использовалось силовое поле GAFF из семейства AMBER, а для целлюлозы – версия GLYCAM 1995 года (GLYCAM93 [126]), поскольку более современные версии не имеют совместимости с семейством AMBER.

Важным направлением является изучение взаимодействия целлюлозы с клеточными мембранами, которым занимается научная группа А.А. Гуртовенко [188–191]. Такие исследования необходимы для биомедицинских приложений целлюлозы, например для тканевой инженерии и костной имплантации. Кроме того, они позволяют определить механизм взаимодействия раневых повязок с кожей и усовершенствовать их для более быстрого заживления ран. Для этих целей, например, было проведено моделирование взаимодействия кристалла целлюлозы с модельными мембранами, состав которых соответствует составу липидного матрикса рогового слоя [191]. В работе были выявлены два механизма взаимодействия целлюлозы с кожей и показано, что механизм зависит от доли протонированных жирных кислот в бислое рогового слоя. В рассматриваемых

работах используются силовые поля семейства CHARMM: CHARMM35 [94, 192] для целлюлозы и CHARMM36 [81] для липидов.

ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ВЫЧИСЛЕНИЙ МОДЕЛЕЙ ПОЛИСАХАРИДОВ

Разработка высоко оптимизированных программных пакетов для молекулярного моделирования, обеспечивающих сверхдлинные расчеты траекторий атомов и экстремальные размеры систем, является одним из важных векторов развития методов высокопроизводительных вычислений [33, 35, 36, 193]. Вскоре после внедрения технологии Nvidia CUDA в 2007 году появились гибридные алгоритмы МД, показавшие свою многообещающую производительность. В настоящее время архитектуры с графическими ускорителями (GPU) обеспечивают наиболее эффективный и доступный способ проведения исследований в области МД [194–196] и делают возможным выполнение различных прикладных исследований [47, 197–200].

Появление суперкомпьютеров с распределенной памятью стимулировало разработку параллельных кодов для молекулярного моделирования. Среди прочего, Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [201], GROningen MAchine for Chemical Simulations (GROMACS) [202] и AMBER [203] представляют собой три программных пакета, которые обладают широким функционалом и повсеместно используются в настоящее время. С момента появления возможности проведения вычислений на графических ускорителях все пакеты были дополнены возможностями расчета на них [204–209]. Новые пакеты для молекулярной динамики, такие как HOOMD [210, 211] и OpenMM [212, 213] используют алгоритмы, ориентированные на GPU, а центральный процессор (CPU) нужен только для обмена данными.

Перенос алгоритмов МД на гибридные архитектуры – трудоемкая задача, требующая больших усилий. Недавно такой опыт был описан для систем высокопроизводительных вычислений на базе процессоров Sunway [214–217]. Другой пример – портирование алгоритмов на архитектуру Adapteva EpiPhany [218]. Приведенные примеры уникальны, поскольку данные архитектуры запрограммированы без установленной программной экосистемы.

На настоящий момент лучшая программная экосистема для вычислений на GPU основана на технологии Nvidia CUDA. Она имеет развитую поддержку драйверов и среды выполнения, отличные инструменты отладки и профилирования, подробную документацию и примеры. Практически каждый алгоритм, обладающий вы-

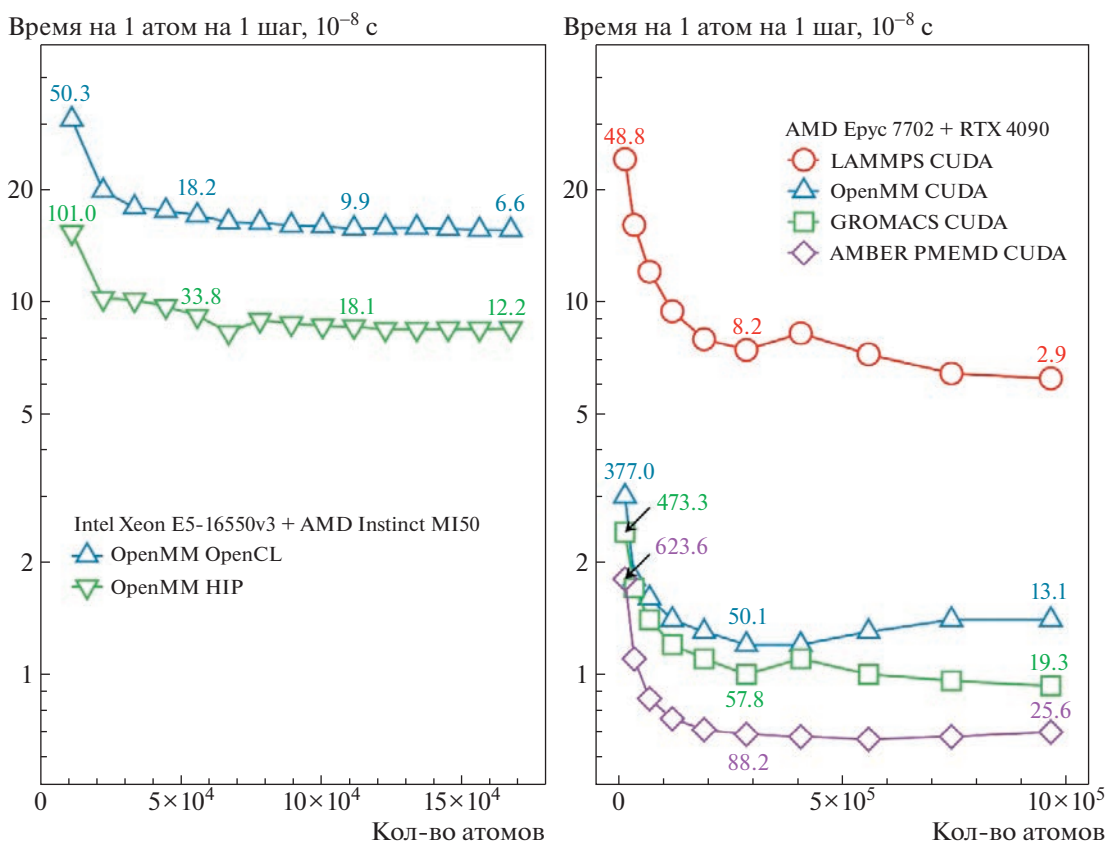


Рис. 6. Время расчета одного МД-шага для водного раствора сахарозы в расчете на один атом для разных конфигураций узлов. Числами рядом с точками показана скорость расчета всей системы в наносекундах в день. В левой части рисунка приведены результаты для OpenMM с использованием OpenCL и HIP. Применение технологии HIP обеспечивает ускорение расчетов в 2 раза. В правой части рисунка приведены результаты для четырех разных пакетов: LAMMPS, OpenMM, GROMACS и AMBER. Для всех расчетов шаг по времени составлял 2 фемтосекунды.

сокой вычислительной сложностью и возможностью распараллеливания, был реализован на CUDA. К сожалению, CUDA — технология с закрытым исходным кодом, что ограничивает переносимость. Стандарт OpenCL призван стать кросс-платформенной альтернативой CUDA, но такая переносимость достигается за счет гораздо более сложной настройки производительности для конкретного типа графического процессора.

Напротив, технология AMD HIP предназначена для разработки программного обеспечения портативных графических процессоров по аналогии с CUDA как для новых архитектур графических процессоров AMD, так и для графических процессоров Nvidia (без ущерба для производительности). HIP является частью платформы AMD Radeon Open Compute (ROCm) с открытым исходным кодом, анонсированной в 2015 году компанией AMD.

Авторами обзора был проведен анализ производительности расчета водного раствора сахарозы при разных размерах систем в пакетах

LAMMPS, GROMACS, AMBER, а также OpenMM с технологиями OpenCL, HIP и CUDA.

Для тестов были взяты силовое поле OPLS-AA/1.14*CM1A-LBCC и модель воды TIP4P/2005 [219]. Моделирование выполняли в каноническом ансамбле с термостатом Нозе–Гувера [220–222] с шагом по времени 2 фемтосекунды. В случае AMBER использовали термостат Андерсена [223]. Применяли периодические граничные условия.

Тесты проводили на 1 узле кластера Десмос в Объединенном институте высоких температур РАН: CPU Intel Xeon E5-1650v3, RAM 32 GB; GPU AMD Instinct MI50. Также для тестов была задействована 1 рабочая станция в Московском физико-техническом институте (Soft cluster): CPU AMD Epyc 7702, RAM 256 GB; GPU NVIDIA RTX 4090. Результаты представлены на рис. 6. По горизонтальной оси отложено количество атомов в модели включая атомы воды, по вертикальной — требуемое время расчета на 1 атом на 1 шаг интегрирования. Выход времени расчета на плато соответствует оптимальному режиму эксплуатации

узла. Числами рядом с точками указаны достижимые производительности в нс/день.

Для узла Десмоса (левая часть рис. 6) переход от технологии OpenCL к HIP в OpenMM для карт AMD Instinct MI50 дает ускорение в 2 раза. Результаты тестов производительности на Soft cluster изображены на правой части рис. 6. Мы подтверждаем то, что производительности OpenMM и GROMACS превосходят LAMMPS [224]. В то же время LAMMPS обладает гораздо большей универсальностью, позволяет использовать огромное количество методов расчета свойств и моделей взаимодействия, включая потенциалы машинного обучения. Реализация pmemd.cuda, доступная в рамках академической лицензии, лидирует по производительности.

Для расчета свойств растворов требуются траектории длиной порядка 100 нс [144]. Исследования конформационной динамики молекул сахарозы и взаимодействия сахаров с белками требуют времен расчета порядка 1000 нс (1 мкс). Таким образом, на 1 узле гибридного суперкомпьютера можно за сутки предсказать свойства раствора с заданной концентрацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрены основные семейства потенциалов для атомистического моделирования углеводов: CHARMM, GROMOS, AMBER, OPLS. Изложен их исторический путь от самых первых потенциалов, которые позволяли описывать конформации гексопираноз, до современных потенциалов, с хорошей точностью воспроизводящих как термодинамические, так и динамические свойства растворов ди- и полисахаридов.

На текущий момент для полисахаридов можно выделить следующие потенциалы: GLYCAM06, CHARMM35 и модификацию OPLS-AA/1.14*CM1A-LBCC. Первые два подходят для гликопротеинов, но плохо описывают водные растворы сахаров. При их использовании наблюдается отклонение транспортных свойств от эксперимента и гипер-агрегация молекул сахара. Существует методика уточнения потенциалов типа GLYCAM06 и CHARMM35, в которой производится репараметризация невалентных взаимодействий. Также с задачами моделирования углеводов отлично справляется потенциал OPLS-AA/1.14*CM1A-LBCC, в котором для каждой молекулы сахара осуществляется параметризация парциальных зарядов.

Развитие данной области было бы невозможно без роста суперкомпьютерных мощностей. Благодаря развитию архитектур с графическими ускорителями и соответствующих программных пакетов (LAMMPS, GROMACS, OpenMM, AMBER и т.п.) становятся доступными расчеты в десятки

микросекунд и модели до триллионов атомов. Такие масштабы моделей позволяют решать задачи по прогнозированию свойств новых соединений и исследованию корреляции структура—свойство.

Важно отметить, что в последнее десятилетие к оптимизации параметров для потенциалов стали присоединяться различные научные группы, не связанные напрямую с разработчиками крупных семейств потенциалов. Доступность методик и участие большого числа специалистов по всему миру существенно ускорят получение надежных параметров, подходящих для точного предсказания свойств большого числа углеводных соединений.

Авторские расчеты, приведенные в данной работе, выполнены на суперкомпьютере Московского физико-технического института и на кластере Лаборатории многомасштабного моделирования в физике мягкой материи Московского физико-технического института Soft cluster, а также на суперкомпьютере Десмос Объединенного института высоких температур РАН.

Настоящая работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” (соглашение 075-02-2021-1316 от 30.09.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Venturoli D. and Rippe B.*, American Journal of Physiology-Renal physiology. 2005. V. 288. P. F605.
2. *Yuan Y., Yang Y., Tian Y., Park J., Dai A., Roberts R.M., Liu Y., and Han X.*, Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 34476.
3. *Zhao G., Liu X., Zhu K., and He X.*, Advanced Healthcare Materials. 2017. V. 6. P. 1700988.
4. *Mao Y., Han X., and Zhang Y.*, International Journal of Heat and Mass Transfer. 2018. V. 127. P. 319.
5. *Shahid S., Hasan I., Ahmad F., Hassan M.I., and Islam A.*, Biomolecules. 2019. V. 9. P. 477.
6. *Gore M., Narvekar A., Bhagwat A., Jain R., and Dandekar P.*, Journal of Materials Chemistry B. 2022. V. 10. P. 143.
7. *Vatanpour V., Pasaoglu M.E., Barzegar H., Teber O.O., Kaya R., Bastug M., Khataee A., and Koyuncu I.*, Chemosphere. 2022. V. 295. P. 133914.
8. *Li S., Wang X., Guo Y., Hu J., Lin S., Tu Y., Chen L., Ni Y., and Huang L.*, Journal of Cleaner Production. 2022. V. 333. P. 130171.
9. *Spiridonov V.V., Panova I.G., Sybachin A.V., Kuznetsov V.V., Afanasov M.I., Alekhina Y.A., Melik-Nubarov N.S., and Yaroslavov A.A.*, Polymer Science, Series A. 2019. V. 61. P. 296.
10. *Zashikhina N.N., Yudin D.V., Tarasenko I.I., Osipova O.M., and Korzhikova-Vlakh E.G.*, Polymer Science, Series A. 2020. V. 62. P. 43.
11. *Shibaev A.V., Doroganov A.P., Larin D.E., Smirnova M.E., Cherkaev G.V., Kabaeva N.M., Kitaeva D.K., Buyanov-*

- skaya A.G., and Philippova O.E., Polymer Science, Series A. 2021. V. 63. P. 24.
12. Lander S., Vagin M., Gueskine V., Erlandsson J., Boisard Y., Korhonen L., Berggren M., Wågberg L., and Crispin X., Advanced Energy and Sustainability Research. 2022. V. 3. P. 2200016.
 13. Yang H., Edberg J., Gueskine V., Vagin M., Say M.G., Erlandsson J., Wågberg L., Engquist I., and Berggren M., Carbohydrate Polymers. 2022. V. 278. P. 118938.
 14. Demina T.S., Akopova T.A., and Zelenetsky A.N., Polymer Science, Series C. 2021. V. 63. P. 219.
 15. Bogdanova O.I. and Chvalun S.N., Polymer Science, Series A. 2016. V. 58. P. 629.
 16. Ewen J., Gattinoni C., Thakkar F., Morgan N., Spikes H., and Dini D., Materials. 2016. V. 9. P. 651.
 17. Glova A.D., Volgin I.V., Nazarychev V.M., Larin S.V., Lyulin S.V., and Gurtovenko A.A., RSC Advances. 2019. V. 9. P. 38834.
 18. Orekhov N., Ostroumova G., and Stegailov V., Carbon. 2020. V. 170. P. 606.
 19. Nazarychev V.M., Glova A.D., Volgin I.V., Larin S.V., Lyulin A.V., Lyulin S.V., and Gurtovenko A.A., International Journal of Heat and Mass Transfer. 2021. V. 165. P. 120639.
 20. Bakulin I., Kondratyuk N., Lankin A., and Norman G., The Journal of Chemical Physics. 2021. V. 155. P. 154501. <https://doi.org/10.1063/5.0059337>
 21. Vaganova M., Nesterova I., Kanygin Y., Kazennov A., and Khlyupin A., Chemical Engineering Science. 2022. V. 250. P. 117383.
 22. Mackerell A.D., Journal of Computational Chemistry. 2004. V. 25. P. 1584.
 23. Perez S. and Makshakova O., Chemical Reviews. 2022. V. 122. P. 15914.
 24. Salzner U. and Schleyer P.v.R., The Journal of Organic Chemistry. 1994. V. 59. P. 2138.
 25. Glennon T.M., Zheng Y.-J., Le Grand S.M., Shutzberg B.A., and Merz K.M., Journal of Computational Chemistry. 1994. V. 15. P. 1019.
 26. Barrows S.E., Dulles F.J., Cramer C.J., French A.D., and Truhlar D.G., Carbohydrate Research. 1995. V. 276. P. 219.
 27. Brown J.W. and Wladkowski B.D., Journal of the American Chemical Society. 1996. V. 118. P. 1190.
 28. Alder B.J. and Wainwright T.E., The Journal of Chemical Physics. 1957. V. 27. P. 1208.
 29. Gibson J.B., Goland A.N., Milgram M., and Vineyard G.H., Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 1229.
 30. Rahman A., Phys. Rev. 1964. V. 136. P. A405.
 31. Singharoy A., Maffeo C., Delgado-Magnero K.H., Swainsbury D.J., Sener M., Kleinekathöfer U., Vant J.W., Nguyen J., Hitchcock A., Israilewitz B., Teo I., Chandler D.E., Stone J.E., Phillips J.C., Pogorelov T.V., Mal-lus M.I., Chipot C., Luthey-Schulten Z., Teleman D.P., Hunter C.N., Tajkhorshid E., Aksimentiev A., and Schulten K., Cell. 2019. V. 179. P. 1098.
 32. Nguyen-Cong K., Willman J.T., Moore S.G., Belonoshko A.B., Gayatri R., Weinberg E., Wood M.A., Thompson A.P., and Oleynik I.I., in Proceedings of the international conference for high performance computing, networking, storage and analysis, SC '21 (2021).
 33. Shaw D.E., Deneroff M.M., Dror R.O., Kuskin J.S., Larson R.H., Salmon J.K., Young C., Batson B., Bowers K.J., Chao J.C., Eastwood M.P., Gagliardo J., Grossman J.P., Ho C.R., Ierardi D.J., Kolossv'ary I., Klepeis J.L., Layman T., McLeavey C., Moraes M.A., Mueller R., Priest E.C., Shan Y., Spengler J., Theobald M., Towles B., and Wang S.C., Communications of the ACM. 2008. V. 51. P. 91.
 34. Shaw D.E., Dror R.O., Salmon J.K., Grossman J.P., Mackenzie K.M., Bank J.A., Young C., Deneroff M.M., Batson B., Bowers K.J., Chow E., Eastwood M.P., Ierardi D.J., Klepeis J.L., Kuskin J.S., Larson R.H., Lindorff-Larsen K., Maragakis P., Moraes M.A., Piana S., Shan Y., and Towles B., in Proceedings of the Conference on High Performance Computing Networking, Storage and Analysis (Nov. 2009). P. 1–11.
 35. Shaw D.E., Grossman J., Bank J.A., Batson B., Butts J.A., Chao J.C., Deneroff M.M., Dror R.O., Even A., Fenton C.H., Forte A., Gagliardo J., Gill G., Greskamp B., Ho C.R., Ierardi D.J., Iserovich L., Kuskin J.S., Larson R.H., Layman T., Lee L.-S., Lerer A.K., Li C., Killebrew D., Mackenzie K.M., Mok S.Y.-H., Moraes M.A., Mueller R., Nociolo L.J., Peticolas J.L., Quan T., Ramot D., Salmon J.K., Scarpazza D.P., Schafer U.B., Siddique N., Snyder C.W., Spengler J., Tang P.T.P., Theobald M., Toma H., Towles B., Vitale B., Wang S.C., and Young C., in SC14: International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis (Nov. 2014). P. 41–53.
 36. Shaw D.E., Adams P.J., Azaria A., Bank J.A., Batson B., Bell A., Bergdorf M., Bhatt J., Butts J.A., Correia T., Dirks R.M., Dror R.O., Eastwood M.P., Edwards B., Even A., Feldmann P., Fenn M., Fenton C.H., Forte A., Gagliardo J., Gill G., Gorlatova M., Greskamp B., Grossman J., Gullingsrud J., Harper A., Hasenplough W., Heily M., Heshmat B.C., Hunt J., Ierardi D.J., Iserovich L., Jackson B.L., Johnson N.P., Kirk M.M., Klepeis J.L., Kuskin J.S., Mackenzie K.M., Mader R.J., McGowen R., McLaughlin A., Moraes M.A., Nasr M.H., Nociolo L.J., O'Donnell L., Parker A., Peticolas J.L., Pocina G., Predescu C., Quan T., Salmon J.K., Schwink C., Shim K.S., Siddique N., Spengler J., Szalay T., Tabladillo R., Tartler R., Taube A.G., Theobald M., Towles B., Vick W., Wang S.C., Wazłowski M., Weingarten M.J., Williams J.M., and Yuh K.A., in Proceedings of the International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis (Nov. 2021). P. 1–11.
 37. Swope W.C., Andersen H.C., Berens P.H., and Wilson K.R., The Journal of Chemical Physics. 1982. V. 76. P. 637.
 38. Hockney R. and Eastwood J., Computer Simulation Using Particles, 0th ed. (CRC Press, Mar. 2021).
 39. Lorentz H.A., Ann. Phys. 1881. V. 248. P. 127.
 40. Berthelot D., Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. 1898. V. 126. P. 1703.
 41. Weiner S.J., Kollman P.A., Case D.A., Singh U.C., Ghio C., Alagona G., Profeta S., and Weiner P., J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 765.
 42. Brooks B.R., Bruccoleri R.E., Olafson B.D., States D.J., Swaminathan S., and M. Karplus, J. Comput. Chem. 1983. V. 4. P. 187.
 43. Zhu X., Lopes P.E.M., and MacKerell A.D., WIREs Comput Mol Sci. 2012. V. 2. P. 167.
 44. Jorgensen W.L. and Tirado-Rives J., Journal of the American Chemical Society. 1988. V. 110. P. 1657.

45. *Van Gunsteren W.F. and Karplus M.*, *Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 1528.
46. *Hermans J., Berendsen H.J.C., Van Gunsteren W.F., and Postma J.P.M.*, *Biopolymers*. 1984. V. 23. P. 1513.
47. *Kondratyuk N.D. and Pisarev V.V.*, *Fluid Phase Equilibria*. 2019. V. 498. P. 151.
48. *Kondratyuk N.D.*, *Journal of Physics: Conference Series* 1385, 012048 (2019).
49. *Kondratyuk N.D., Pisarev V.V., and Ewen J.P.* *The Journal of Chemical Physics*. 2020. V. 153. P. 154502, (2020).
<https://doi.org/10.1063/5.0028393>
50. *Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., Goddard W.A., and Skiff W.M.*, *Journal of the American Chemical Society*. 1992. V. 114. P. 10024.
51. *Sun H.*, *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. V. 102. P. 7338.
52. *Halgren T.A.*, *Journal of Computational Chemistry*. 1999. V. 20. P. 730.
53. *Maier J.A., Martinez C., Kasavajhala K., Wickstrom L., Hauser K.E., and Simmerling C.*, *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2015. V. 11. P. 3696.
54. *Damm W., Frontera A., Tirado-Rives J., and Jorgensen W.L.*, *Journal of Computational Chemistry*. 1997. V. 18. P. 1955.
55. *Kirschner K.N., Yongye A.B., Tschampel S.M., González-Outeirín J., Daniels C.R., Foley B.L., and Woods R.J.*, *Journal of Computational Chemistry*. 2008. V. 29. P. 622.
56. *Shi Y., Xia Z., Zhang J., Best R., Wu C., Ponder J.W., and Ren P.*, *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2013. V. 9. P. 4046.
57. *Ponder J.W., Wu C., Ren P., Pande V.S., Chodera J.D., Schnieders M.J., Haque I., Mobley D.L., Lambrecht D.S., DiStasio R.A., HeadGordon M., Clark G.N.I., Johnson M.E., and Head-Gordon T.*, *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010. V. 114. P. 2549.
58. *Lemkul J.A., Huang J., Roux B., and MacKerell A.D.*, *Chemical Reviews*. 2016. V. 116. P. 4983.
59. *Lewis-Atwell T., Townsend P.A., and Grayson M.N.*, *Tetrahedron*. 2021. V. 79. P. 131865.
60. *Allinger N.L.*, *Journal of the American Chemical Society*. 1977. V. 99. P. 8127.
61. *Allinger N.L., Yuh Y.H., and Lii J.H.*, *Journal of the American Chemical Society*. 1989. V. 111. P. 8551.
62. *Martin M.G.*, *Fluid Phase Equilibria*. 2006. V. 248. P. 50.
63. *Martin M.G. and Siepmann J.I.*, *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. V. 102. P. 2569.
64. *Martin M.G. and Siepmann J.I.*, *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999. V. 103. P. 4508.
65. *Wick C.D., Martin M.G., and Siepmann J.I.*, *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. V. 104. P. 8008.
66. *Chen B., Potoff J.J., and Siepmann J.I.*, *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001. V. 105. P. 3093.
67. *Lubna N., Kamath G., Potoff J.J., Rai N., and Siepmann J.I.*, *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109. P. 24100.
68. *MacKerell A.D., Bashford D., Bellott M., Dunbrack R.L., Evanseck J.D., Field M.J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchnir L., Kuczera K., Lau F.T.K., Mattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D.T., Prodhom B., Reiher W.E., Roux B., Schlenkrich M., Smith J.C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wiorkiewicz-Kuczera J., Yin D., and Karplus M.*, *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 3586.
69. *Jorgensen W.L. and Swenson C.J.*, *Journal of the American Chemical Society*. 1985. V. 107. P. 569.
70. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., and Tirado-Rives J.*, *Journal of the American Chemical Society*. 1996. V. 118. P. 11225.
71. *Kaminski G.A., Friesner R.A., Tirado-Rives J., and Jorgensen W.L.*, *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001. V. 105. P. 6474.
72. *Horta B.A.C., Merz P.T., Fuchs P.F.J., Dolenc J., Riniker S., and Huñenberger P.H.*, *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2016. V. 12. P. 3825.
73. *Kashefolgheta S., Wang S., Acree W.E., and Hünenberger P.H.*, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. V. 23. P. 13055.
74. *Patel D.S., He X., and MacKerell A.D.*, *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015. V. 119. P. 637.
75. *Jana M. and MacKerell A.D.*, *The Journal of Physical Chemistry B*. 205. V. 119. P. 7846.
76. *Yang M., Aytenfisu A.H., and MacKerell A.D.*, *Carbohydrate Research*. 2018. V. 457. P. 41.
77. *Aytenfisu A.H., Yang M., and MacKerell A.D.*, *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2018. V. 14. P. 3132.
78. *Mackerell A.D., Feig M., and Brooks C.L.*, *Journal of Computational Chemistry*. 2004. V. 25. P. 1400.
79. *MacKerell A.D., Feig M., and Brooks C.L.*, *Journal of the American Chemical Society*. 2004. V. 126. P. 698.
80. *Foloppe N. and MacKerell Jr.A.D.*, *J. Comput. Chem.* 2000. V. 21. P. 86.
81. *Klauda J.B., Venable R.M., Freites J.A., O'Connor J.W., Tobias D.J., Mondragon-Ramirez C., Vorobyov I., MacKerell A.D., and Pastor R.W.*, *J. Phys. Chem. B*. 2010. V. 114. P. 7830.
82. *Denning E.J., Priyakumar U.D., Nilsson L., and MacKerell A.D.*, *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. P. 1929.
83. *Hart K., Foloppe N., Baker C.M., Denning E.J., Nilsson L., and MacKerell A.D.*, *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8. P. 348.
84. *Huang J., Rauscher S., Nawrocki G., Ran T., Feig M., de Groot B.L., Grubmüller H., and MacKerell A.D.*, *Nat Methods*. 2017. V. 14. P. 71.
85. *Vanommeslaeghe K., Hatcher E., Acharya C., Kundu S., Zhong S., Shim J., Darian E., Guvench O., Lopes P., Vorobyov I., and Mackerell A.D.*, *J. Comput. Chem.*, NA. 2009.
86. *Soteras Gutierrez I., Lin F.-Y., Vanommeslaeghe K., Lemkul J.A., Armacost K.A., Brooks C.L., and MacKerell A.D.*, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2016. V. 24. P. 4812.
87. *Ha S.N., Giammona A., Field M., and Brady J.W.*, *Carbohydrate Research*. 1988. V. 180. P. 207.
88. *Brady J.W.*, *Journal of the American Chemical Society*. 1989. V. 111. P. 5155.
89. *Grootenhuis P.D.J. and Haasnoot C.A.G.*, *Molecular Simulation*. 1993. V. 10. P. 75.
90. *Kouwizjer M.L.C.E. and Grootenhuis P.D.J.*, *The Journal of Physical Chemistry*. 1995. V. 99. P. 13426.
91. *Reiling S., Schlenkrich M., and Brickmann J.*, *Journal of Computational Chemistry*. 1996. V. 17. P. 450.

92. Palma R., Zuccato P., Himmel M.E., Liang G., and Brady J.W., "Molecular Mechanics Studies of Cellulases", in *Glycosyl Hydrolases for Biomass Conversion*, V. 769, ACS Symposium Series (American Chemical Society, Oct. 2000). P. 112–130.
93. Kuttel M., Brady J.W., and Naidoo K.J., *Journal of Computational Chemistry*. 2002. V. 23. P. 1236.
94. Guvench O., Greene S.N., Kamath G., Brady J.W., Venable R.M., Pastor R.W., and Mackerell A.D., *J. Comput. Chem.* 2008. V. 29. P. 2543.
95. Hatcher E., Guvench O., and MacKerell A.D., *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. P. 12466.
96. Raman E.P., Guvench O., and MacKerell A.D., *J. Phys. Chem. B*. 2010. V. 114. P. 12981.
97. Vanommeslaeghe K. and MacKerell A., *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) — General Subjects*. 2015. V. 1850. P. 861.
98. Huang J., Lopes P.E.M., Roux B., and MacKerell A.D., *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014. V. 5. P. 3144.
99. Baker C.M., Anisimov V.M., and MacKerell A.D., *The Journal of Physical Chemistry B*. 2011. V. 115. P. 580.
100. Daura X., Mark A.E., and Van Gunsteren W.F., *Journal of Computational Chemistry*. 1998. V. 19. P. 535.
101. Lins R.D. and Hünenberger P.H., *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26. P. 1400.
102. Oostenbrink C., Villa A., Mark A.E., and Van Gunsteren W.F., *Journal of Computational Chemistry*. 2004. V. 25. P. 1656.
103. Pereira C.S., Kony D., Baron R., Müller M., van Gunsteren W.F., and Hünenberger P.H., *Biophysical Journal*. 2006. V. 90. P. 4337.
104. Franca E.F., Lins R.D., Freitas L.C.G., and Straatsma T.P., *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2008. V. 4. P. 2141.
105. Bergensträhle M., Thormann E., Nordgren N., and Berglund L.A., *Langmuir*. 2009. V. 25. P. 4635.
106. Kräutler V., Müller M., and Hünenberger P.H., *Carbohydrate Research*. 2007. V. 342. P. 2097.
107. Autieri E., Sega M., Pederiva F., and Guella G., *The Journal of Chemical Physics*. 2010. V. 133. P. 095104.
108. Hansen H.S. and Hünenberger P.H., *Journal of Computational Chemistry*. 2010. V. 31. P. 1.
109. Hansen H.S. and Hünenberger P.H., *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. P. 998.
110. Naumov V.S. and Ignatov S.K., *Journal of Molecular Modeling*. 2017. V. 23. P. 244.
111. Nester K., Gaweda K., and Plazinski W., *J. Chem. Theory Comput.* 2019.
112. Pol-Fachin L., Rusu V.H., Verli H., and Lins R.D., *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2012. V. 8. P. 4681.
113. Marrink S.J., Risselada H.J., Yefimov S., Tieleman D.P., and de Vries A.H., *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 7812.
114. Souza P.C.T., Alessandri R., Barnoud J., Thallmair S., Faustino I., Grünewald F., Patmanidis I., Abdizadeh H., Bruininks B.M.H., Wassenaar T.A., Kroon P.C., Melcr J., Nieto V., Corradi V., Khan H.M., Domariski J., Javanainen M., Martinez-Seara H., Reuter N., Best R.B., I. Vattulainen, Monticelli L., Periole X., Tieleman D.P., de Vries A.H., and Marrink S.J., *Nature Methods*. 2021. V. 18. P. 382.
115. López C.A., Rzepiela A.J., de Vries A.H., Dijkhuizen L., Hünenberger P.H., and Marrink S.J., *J. Chem. Theory Comput.* 2009. V. 5. P. 3195.
116. Lutsyk V., Wolski P., and Plazinski W., *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2022. V. 18. P. 5089.
117. Gruñewald F., Punt M.H., Jefferys E.E., Vainikka P.A., König M., Virtanen V., Meyer T.A., Pezeshkian W., Gormley A.J., Karonen M., Sansom M.S.P., Souza P.C.T., and Marrink S.J., *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2022. V. 18. P. 7555.
118. Tian C., Kasavajhala K., Belfon K.A.A., Raguet L., Huang H., Migués A.N., Bickel J., Wang Y., Pincaj J., Wu Q., and Simmerling C., *J. Chem. Theory Comput.* 2020. V. 16. P. 528.
119. Hornak V., Abel R., Okur A., Strockbine B., Roitberg A., and Simmerling C., *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*. 2006. V. 65. P. 712.
120. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I., Gould I.R., Merz K.M., Ferguson D.M., Spellmeyer D.C., Fox T., Caldwell J.W., and Kollman P.A., *Journal of the American Chemical Society*. 1995. V. 117. P. 5179.
121. Pérez A., Marchán I., Svozil D., Sponer J., Cheatham T.E., Laughton C.A., and Orozco M., *Biophysical Journal*. 2007. V. 92. P. 3817.
122. Zgarbová M., Sponer J., Otyepka M., Cheatham T.E., Galindo-Murillo R., and Jurečka P., *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. P. 5723.
123. Ivani I., Dans P.D., Noy A., Pérez A., Faustino I., Hospital A., Walther J., Andrio P., Gonñ R., Balaceanu A., Portella G., Battistini F., Gelpi J.L., González C., Vendruscolo M., Laughton C.A., Harris S.A., Case D.A., and Orozco M., *Nature Methods*. 2016. V. 13. P. 55.
124. Dickson C.J., Walker R.C., and Gould I.R., *J. Chem. Theory Comput.* 2022. V. 18. P. 1726.
125. He X., Man V.H., Yang W., Lee T.-S., and Wang J., *J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. P. 114502.
126. Woods R.J., Dwek R.A., Edge C.J., and Fraser-Reid B., *The Journal of Physical Chemistry*. 1995. V. 99. P. 3832.
127. Kirschner K.N. and Woods R.J., *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2001. V. 98. P. 10541.
128. Basma M., Sundara S., Çalgan D., Vernali T., and Woods R.J., *Journal of Computational Chemistry*. 2001. V. 22. P. 1125.
129. Tschampel S.M., Kennerty M.R., and Woods R.J., *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2007. V. 3. P. 1721.
130. Homans S.W., *Biochemistry*. 1990. V. 29. P. 9110.
131. Edge C.J., Singh U.C., Bazzo R., Taylor G.L., Dwek R.A., and Rademacher T.W., *Biochemistry*. 1990. V. 29. P. 1971.
132. Momany F. and Willett J., *Carbohydrate Research*. 2000. V. 326. P. 194.
133. Momany F.A., Willett J., and Schnupf U., *Carbohydrate Polymers*. 2009. V. 78. P. 978.
134. Jorgensen W.L., *Journal of the American Chemical Society*. 1978. P. 8.
135. Jorgensen W.L., *The Journal of Chemical Physics*. 1979. V. 71. P. 5034.
136. Jorgensen W.L. and Ibrahim M., *Journal of the American Chemical Society*. 1980. V. 102. P. 3309.
137. Jorgensen W.L., *Journal of the American Chemical Society*. 1981. V. 103. P. 335.

138. Maxwell D.S., Tirado-Rives J., and Jorgensen W.L., *J. Comput. Chem.* 1995. V. 16. P. 984.
139. Dunbrack R.L. and Karplus M., *Nat Struct Mol Biol.* 1994. V. 1. P. 334.
140. Kony D., Damm W., Stoll S., and Van Gunsteren W.F., *Journal of Computational Chemistry.* 2002. V. 23. P. 1416.
141. Dodda L.S., Vilseck J.Z., Tirado-Rives J., and Jorgensen W.L., *The Journal of Physical Chemistry B* 121, 3864 (2017).
142. Dodda L.S., Cabeza de Vaca I., Tirado-Rives J., and Jorgensen W.L., *Nucleic Acids Research.* 2017. V. 45. P. W331.
143. Deshchenya V.I., Kondratyuk N.D., Lankin A.V., and Norman G.E., *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2022. V. 96. P. 556.
144. Deshchenya V., Kondratyuk N., Lankin A., and Norman G., *Journal of Molecular Liquids.* 2022. V. 367. P. 120456.
145. Foley B.L., Tessier M.B., and Woods R.J., *WIREs Comput Mol Sci.* 2012. V. 2. P. 652.
146. Sauter J. and Grafmüller A., *Journal of Chemical Theory and Computation.* 2015. V. 11. P. 1765.
147. Lay W.K., Miller M.S., and Elcock A.H., *Journal of Chemical Theory and Computation.* 2016. V. 12. P. 1401.
148. Batista M.L.S., Pérez-Sánchez G., Gomes J.R.B., Coutinho J.A.P., and Maginn E.J., *The Journal of Physical Chemistry B.* 2015. V. 119. P. 15310.
149. Kopanichuk I., Scerbacova A., Ivanova A., Cheremisin A., and Vishnyakov A., *Journal of Molecular Liquids.* 2022. V. 360. P. 119525.
150. Yoo J. and Aksimentiev A., *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2018. V. 20. P. 8432.
151. Yoo J. and Aksimentiev A., *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2012. V. 3. P. 45.
152. Yoo J. and Aksimentiev A., *Journal of Chemical Theory and Computation.* 2016. V. 12. P. 430.
153. Yoo J. and Aksimentiev A., *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2016. V. 7. P. 3812.
154. Yoo J., Wilson J., and Aksimentiev A., *Biopolymers.* 2016. V. 105. P. 752.
155. Lay W.K., Miller M.S., and Elcock A.H., *Journal of Chemical Theory and Computation.* 2017. V. 13. P. 1874.
156. Bhargava B.L. and Balasubramanian S., *The Journal of Chemical Physics.* 2007. V. 127. P. 114510.
157. Youngs T.G.A. and Hardacre C., *Chem Phys Chem.* 2008. V. 9. P. 1548.
158. Schröder C., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 3089.
159. Jamali S.H., Westen T.V., Moulton O.A., and Vlucht T.J.H., *Journal of Chemical Theory and Computation.* 2018. V. 14. P. 6690.
160. Kovalenko V.I., *Russian Chemical Reviews.* 2010. V. 79. P. 231.
161. Nishiyama Y., *Journal of Wood Science.* 2009. V. 55. P. 241.
162. Nishiyama Y., Sugiyama J., Chanzy H., and Langan P., *Journal of the American Chemical Society.* 2003. V. 125. P. 14300.
163. Nishiyama Y., Langan P., and Chanzy H., *Journal of the American Chemical Society.* 2002. V. 124. P. 9074.
164. Wada M., Chanzy H., Nishiyama Y., and Langan P., *Macromolecules.* 2004. V. 37. P. 8548.
165. Hori R. and Wada M., *Cellulose.* 2006. V. 13. P. 281.
166. Wada M., Heux L., and Sugiyama J., *Biomacromolecules.* 2004. V. 5. P. 1385.
167. Newman R.H., *Cellulose.* 2008. V. 15. P. 769.
168. Kulshreshtha A.K., *The Journal of the Textile Institute.* 1979. V. 70. P. 13.
169. Dufresne A., *Materials Today.* 2013. V. 16. P. 220.
170. Vanderfleet O.M. and Cranston E.D., *Nature Reviews Materials.* 2020. V. 6. P. 124.
171. Dhali K., Ghasemlou M., Daver F., Cass P., and Adhikari B., *Science of the Total Environment.* 2021. V. 775. P. 145871.
172. Rao A., Divoux T., Owens C.E., and Hart A.J., *Cellulose.* 2022. V. 29. P. 2387.
173. Mu R., Hong X., Ni Y., Li Y., Pang J., Wang Q., Xiao J., and Zheng Y., *Trends in Food Science & Technology.* 2019. V. 93. P. 136.
174. Kalashnikova I., Bizot H., Cathala B., and Capron I., *Langmuir.* 2011. V. 27. P. 7471.
175. Li R., Liu Y., Seidi F., Deng C., Liang F., and Xiao H., *Advanced Materials Interfaces.* 2022. V. 9. P. 2101293.
176. Lugoloobi I., Maniriho H., Jia L., Namulinda T., Shi X., and Zhao Y., *Journal of Controlled Release.* 2021. V. 336. P. 207.
177. Aziz T., Ullah A., Fan H., Ullah R., Haq F., Khan F.U., Iqbal M., and Wei J., *Journal of Polymers and the Environment.* 2021. V. 29. P. 2062.
178. Heiner A.P., Sugiyama J., and Teleman O., *Carbohydrate Research.* 1995. V. 273. P. 207.
179. Wu X., Moon R. J., and Martini A., *Cellulose.* 2014. V. 21. P. 2233.
180. van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorant F., and Goddard W.A., *The Journal of Physical Chemistry A.* 2001. V. 105. P. 9396.
181. Bergensträhle M., Berglund L.A., and Mazeau K., *The Journal of Physical Chemistry B.* 2007. V. 111. P. 9138.
182. Miyamoto H., Umemura M., Aoyagi T., Yamane C., Ueda K., and Takahashi K., *Carbohydrate Research.* 2009. V. 344. P. 1085.
183. Miyamoto H., Ago M., Yamane C., Seguchi M., Ueda K., and Okajima K., *Carbohydrate Research.* 2011. V. 346. P. 807.
184. Yang G., Miyamoto H., Yamane C., and Okajima K., *Polymer Journal.* 2007. V. 39. P. 34.
185. Yamane C., Miyamoto H., Hayakawa D., and Ueda K., *Carbohydrate Research.* 2013. V. 379. P. 30.
186. López C.A., Bellesia G., Redondo A., Langan P., Chundawat S.P.S., Dale B.E., Marrink S.J., and Gnana-karan S., *The Journal of Physical Chemistry B.* 2015. V. 119. P. 465.
187. Liu H., Sale K.L., Holmes B.M., Simmons B.A., and Singh S., *The Journal of Physical Chemistry B.* 2010. V. 114. P. 4293.
188. Kostitskii A.Y., Tolmachev D.A., Lukasheva N.V., and Gurtovenko A.A., *Langmuir.* 2017. V. 33. P. 12793.
189. Gurtovenko A.A., Mukhamadiarov E.I., Kostitskii A.Y., and Karttunen M., *The Journal of Physical Chemistry B.* 2018. V. 122. P. 9973.
190. Gurtovenko A.A. and Karttunen M., *Langmuir.* 2019. V. 35. P. 13753.

191. Gurtovenko A.A. and Karttunen M., *Soft Matter*. 2021. V. 17. P. 6507.
192. Guvench O., Hatcher E., Venable R.M., Pastor R.W., and MacKerell A.D., *J. Chem. Theory Comput.* 2009. V. 5. P. 2353.
193. Tchipev N., Seckler S., Heinen M., Vrabec J., Gratl F., Horsch M., Bernreuther M., Glass C.W., Niethammer C., Hammer N., Krischok B., Resch M., Kranzlmüller D., Hasse H., Bungartz H.-J., and Neumann P., *Int. J. High Perf. Comp. Applications* 0, 1094342018819741. (2019).
194. Kutzner C., Páll S., Fechner M., Esztermann A., de Groot B.L., and Grubmüller H., *Journal of computational chemistry*. 2015. V. 36. P. 1990.
195. Kutzner C., Páll S., Fechner M., Esztermann A., de Groot B.L., and Grubmüller H., *Journal of Computational Chemistry*. 2019. V. 40. P. 2418.
196. Stegailov V., Dlinnova E., Ismagilov T., Khalilov M., Kondratyuk N., Makagon D., Semenov A., Simonov A., Smirnov G., and Timofeev A., *The International Journal of High Performance Computing Applications*. 2019. V. 33. P. 507.
197. Pisarev V. and Kondratyuk N., *Fluid Phase Equilibria*. 2019. V. 501. P. 112273.
198. Smirnov G.S. and Stegailov V.V., *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2019. V. 31. P. 235704.
199. Antropov A. and Stegailov V., *Journal of Nuclear Materials*. 2020. V. 533. P. 152110.
200. Kolotinskii D. and Timofeev A., *Computer Physics Communications*. 2023. V. 288. P. 108746.
201. Plimpton S., *J. Comput. Phys.* 1995. V. 117. P. 1.
202. Berendsen H., van der Spoel D., and van Drunen R., *Computer Physics Communications*. 1995. V. 91. P. 43.
203. Salomon-Ferrer R., Case D.A., and Walker R.C., *WIREs Computational Molecular Science*. 2013. V. 3. P. 198.
204. Brown W.M., Wang P., Plimpton S.J., and Tharrington A.N., *Computer Physics Communications*. 2011. V. 182. P. 898.
205. Brown W.M., Kohlmeyer A., Plimpton S.J., and Tharrington A.N., *Computer Physics Communications*. 2012. V. 183. P. 449.
206. Brown W.M. and Yamada M., *Computer Physics Communications*. 2013. V. 184. P. 2785.
207. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J.C., Hess B., and Lindahl E., *SoftwareX*. 2015. V. 1–2. P. 19.
208. Götz A.W., Williamson M.J., Xu D., Poole D., Le Grand S., and Walker R.C., *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2012. V. 8. P. 1542.
209. Salomon-Ferrer R., Götz A.W., Poole D., Le Grand S., and Walker R.C., *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2013. V. 9. P. 3878.
210. Anderson J.A., Lorenz C.D., and Travesset A., *Journal of Computational Physics*. 2008. V. 227. P. 5342.
211. Glaser J., Nguyen T.D., Anderson J.A., Lui P., Spiga F., Millan J.A., Morse D.C., and Glotzer S.C., *Computer Physics Communications*. 2015. V. 192. P. 97.
212. Eastman P., Friedrichs M.S., Chodera J.D., Radmer R.J., Bruns C.M., Ku J.P., Beauchamp K.A., Lane T.J., Wang L.-P., Shukla D., Tye T., Houston M., Stich T., Klein C., Shirts M. R., and Pande V.S., *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2013. V. 9. P. 461.
213. Eastman P., Swails J., Chodera J.D., McGibbon R.T., Zhao Y., Beauchamp K.A., Wang L.-P., Simmonett A.C., Harrigan M.P., Stern C.D., Wiewiora R.P., Brooks B.R., and Pande V.S., *PLOS Comput. Biology*. 2017. V. 13. P. 1.
214. Dong W., Kang L., Quan Z., Li K., Li K., Hao Z., and Xie X., in *2016 IEEE 18th International Conference on High Performance Computing and Communications; IEEE 14th International Conference on Smart City; IEEE 2nd International Conference on Data Science and Systems (hpcc/smartcity/dss)* (Dec. 2016). P. 443–450.
215. Dong W., Li K., Kang L., Quan Z., and Li K., *Concur. and Comput.: Practice and Experience*. 2018. V. 30. P. e4468.
216. Yu Y., An H., Chen J., Liang W., Xu Q., and Chen Y., in *Algorithms and architectures for parallel processing*, edited by S. Ibrahim, K.-K. R. Choo, Z. Yan, and W. Pedrycz. 2017. P. 18–32.
217. Duan X., Gao P., Zhang T., Zhang M., Liu W., Zhang W., Xue W., Fu H., Gan L., Chen D., Meng X., and Yang G., in *Sci18: international conference for high performance computing, networking, storage and analysis*. Nov. 2018. P. 148–159.
218. Nikolskii V. and Stegailov V., *Lobachevskii Journal of Mathematics*. 2018. V. 39. P. 1228.
219. Abascal J.L. and Vega C., *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 234505.
220. Nos'e S., *Mol. Phys.* 1984. V. 52. P. 255.
221. Hoover W.G., *Phys. Rev. A*. 1985. V. 31. P. 1695.
222. Shinoda W., Shiga M., and Mikami M., *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. P. 134103.
223. Andrea T.A., Swope W.C., and Andersen H.C., *The Journal of Chemical Physics*. 1983. V. 79. P. 4576.
224. Kondratyuk N., Nikolskiy V., Pavlov D., and Stegailov V., *The International Journal of High Performance Computing Applications*. 2021. V. 35. P. 312.
225. Dubbeldam D., Calero S., and Vlugt T.J., *Molecular Simulation*. 2018. V. 44. P. 653.
226. James C.J., Mulcahy D.E., and Steel B.J., *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1984. V. 17. P. 225.
227. Rampp M., Buttersack C., and Lüdemann H.-D., *Carbohydrate Research*. 2000. V. 328. P. 561.
228. Chenlo F., Moreira R., Pereira G., and Ampudia A., *Journal of Food Engineering*. 2002. V. 54. P. 347.
229. Telis V., Telis-Romero J., Mazzotti H., and Gabas A., *International Journal of Food Properties*. 2007. V. 10. P. 185.
230. Gomes T.C.F. and Skaf M.S., *Journal of Computational Chemistry*. 2012. V. 33. P. 1338.

УДК 541(64+128)

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

© 2023 г. М. В. Анахов^а, Р. А. Гумеров^а, И. И. Потемкин^{а,*}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы 1, стр. 2, Россия

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

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

С помощью компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц исследовано влияние архитектуры и состава гидрофильного микрогеля-катализатора на скорость межфазной каталитической реакции, проходящей на границе вода–масло с участием реагентов, растворенных в противоположных фазах. Показано, что снижение плотности шивки микрогеля, наличие полости в его архитектуре и увеличение ее размера, добавление в состав макромолекулы гидрофобных сомономеров, а также возрастание степени растворимости сетчатой макромолекулы в масле способствуют повышению скорости каталитической реакции за счет увеличения площади контакта вода–масло–микрогель и росту числа контактов реагентов и каталитических групп. Однако в случае амфифильных и растворимых в обеих фазах микрогелей ускорение реакции сдерживается низкой скоростью диффузии реагентов и быстрым уменьшением концентрации реагентов в окрестности каталитических центров.

DOI: 10.31857/S2308114723700218, EDN: NOITKS

ВВЕДЕНИЕ

Микрогели представляют собой полимерные сетки размером от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон. Такие макромолекулярные объекты способны набухать в хороших растворителях, в результате чего становятся проницаемыми и деформируемыми, и коллапсировать в плохих растворителях, в результате чего приобретают свойства твердых коллоидных частиц [1, 2]. Особый интерес вызывает поведение микрогелей на межфазной границе. Они способны адсорбироваться на ней, деформируясь при этом, и подобно ПАВ эффективно снижать поверхностное натяжение, т.е. выступать в роли стабилизаторов эмульсий [3, 4].

Свойства микрогелей могут быть адаптированы для решения конкретных задач путем подбора их архитектуры и химического состава, благодаря чему они находят применение в таких областях, как доставка лекарств [5, 6], очистка жидкостей от примесей [7–9] и во многих других [2]. Отдельного внимания заслуживает применение микрогелей в качестве носителей катализаторов химических реакций [10–18]. Катализаторами могут служить заключенные в объеме микрогеля наночастицы металлов [11, 12, 17] или ферменты [10, 13, 18], а также каталитические группы, непосред-

ственно встроенные в химическую структуру полимера [14–16].

Благодаря способности к адсорбции на границе двух жидкостей микрогели-катализаторы могут применяться в реакциях катализа на межфазных границах, в которых сетчатые макромолекулы могут одновременно выступать стабилизаторами эмульсий, а также локализовать катализатор на границе фаз [10, 14–16]. Одним из преимуществ таких систем является возможность разрушения эмульсии путем изменения внешних условий, что облегчает разделение продуктов реакции и катализатора, который затем можно использовать повторно [10]. Кроме того, развитие методов синтеза сделало возможным создание сенсорирующего микрогель-катализатора, имитирующего каталитические свойства фермента, с помощью которого может быть проведена каталитическая реакция окисления акролеина [14]. Таким образом, применение микрогелей в межфазном катализе широко изучается, однако влияние их архитектуры на скорость и эффективность катализа еще недостаточно изучено.

Компьютерное моделирование показало себя удобным и эффективным инструментом в вопросах, касающихся исследования поведения микрогелей на межфазной границе [15, 16, 19, 20]. В частности, с помощью моделирования была про-

демонстрирована возможность смешивания несовместимых жидкостей в объеме сетчатой макромолекулы, абсорбированной на межфазной границе [19, 21]. Кроме того, компьютерный эксперимент может применяться непосредственно для изучения поведения сетчатых макромолекул в межфазных каталитических системах [15, 16]. Так, был продемонстрирован механизм увеличения скорости каталитической реакции с температурой в системах, где носителем катализатора выступает термочувствительный микрогель, адсорбированный на границе вода–реагенты [16]. Наконец, в нашей недавней работе [22] был впервые смоделирован двухфазный каталитический процесс, где, в частности, было показано преимущество применения микрогелей, имеющих схожую растворимость в водной и органической фазах. Однако в работе [22] было рассмотрено влияние лишь ограниченного набора параметров архитектуры сетки, а их значение варьировалось в достаточно узком диапазоне.

В настоящей работе детально исследуется влияние архитектуры и химической структуры гидрофильных микрогелей на скорость каталитической реакции, проходящей на межфазной границе с участием несмешивающихся реагентов и катализатора, встроенного в структуру сетчатой макромолекулы. Рассматривается влияние количества катализатора, степени сшивки, наличия и размера полости, наличия гидрофобных сомономеров в составе, а также совместимости микрогеля с органической фазой. Кроме того, внимание уделено изучению пространственной локализации реакций внутри микрогелей на границе раздела.

МОДЕЛЬ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследование каталитической реакции с участием микрогеля проводили с помощью компьютерного моделирования методом стандартной диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [23–25]. В рамках этого метода все компоненты системы представляются в виде эквивалентных по размеру и массе сферических частиц нескольких типов. При этом ДДЧ-частицы данного типа включают в себя группы атомов или молекулы представляемого низкомолекулярного вещества. Частицы взаимодействуют друг с другом посредством парных аддитивных сил:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R + \mathbf{F}_{ij}^B) \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{F}_{ij}^C$ — консервативная сила, отвечающая за отталкивание между частицами посредством “мягкого” потенциала, характеризуемого параметром a_{ij} [23]; $\mathbf{F}_{ij}^D$, $\mathbf{F}_{ij}^R$ — соответственно диссипативная и случайная силы, выполняющие вместе

роль термостата; $\mathbf{F}_{ij}^B$ — сила, связывающая между собой соседние частицы в цепочки полимера и задаваемая с помощью гармонического потенциала с коэффициентом жесткости k_s и равновесной длиной связи r_0 . Консервативная, диссипативная и случайная силы действуют на пару частиц только в том случае, когда расстояние между частицами меньше радиуса обрезки потенциала r_c . Сумма в формуле (1) берется по всем N частицам. Все величины измеряются в единицах массы частиц m , тепловой энергии $k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана) и радиуса обрезки r_c . Средняя плотность в системе ρ принимается равной трем, что является стандартным значением и позволяет связать параметр a_{ij} (в единицах $k_B T/r_c$) с параметром Флори–Хаггинса χ_{ij} линейным соотношением [25]

$$a_{ij} \approx a_{ii} + 3.27\chi_{ij}, \quad (2)$$

где $a_{ij} = 25$ для всех ДДЧ-частиц одного типа. Более подробная информация может быть найдена в работах [23–25].

Модели микрогелей были сконструированы на основе алмазоподобной решетки [16, 19, 21] по следующему алгоритму: 1) в узлах решетки помещаются тетрафункциональные частицы сшивателя; 2) ближайшие друг к другу частицы сшивателя соединяются между собой полностью вытянутыми полимерными субцепями, состоящими из частиц типа А (или частиц А и В в случае амфифильного микрогеля); длина субцепи M (число составляющих ее частиц) определяет степень сшивки микрогеля, как $1/(2M + 1)$; 3) в центре получившейся структуры помещается сфера заданного радиуса R_M , вне которой все частицы удаляются; 4) для конструирования полого микрогеля в центре также помещается сфера радиуса R_H ($R_H < R_M$); отношение R_H/R_M характеризует размер полости. Общее число частиц типа А и В, N_{tot} в конструируемых моделях во всех случаях составляло около 50000. Далее к определенному числу N_C случайно выбранных сегментов субцепей сорта А в качестве боковых групп были привиты частицы катализатора сорта С; доля модифицируемых сегментов $c_{cat} = N_C/N_{tot} \times 100\%$ характеризует число каталитических групп. Таким образом, для изучения влияния количества каталитических групп были приготовлены три модели с длиной субцепи $M = 5$ (доля сшивателя 9.1%), отличающиеся числом каталитических групп, $c_{cat} = 5, 10$ и 20%. Также были созданы модели с одинаковой долей катализатора $c_{cat} = 5\%$, характеризующиеся различной длиной субцепи ($M = 10$ и 15, доля сшивателя 4.8 и 3.1% соответственно), что позволяет изучить влияние плотности сшивки сетки. Кроме того, для исследования влияния размера полости были сконструированы модели полых микрогелей с размером полости $R_H/R_M = 0.3$ и 0.5 ($c_{cat} = 5\%$, $M = 5$).

Таблица 1. Модели микрогелей, используемые в моделировании

Модель	$c_{cat}, \%$	M	R_H/R_M	$c_B, \%$	$a_{AO}, k_B T/r_c$
1	5	5	0	0	35
2	10	5	0	0	35
3	20	5	0	0	35
4	5	10	0	0	35
5	5	15	0	0	35
6	5	5	0.3	0	35
7	5	5	0.5	0	35
8	5	5	0	25	35
9	5	5	0	50	35
10	5	5	0	75	35
11	5	5	0	0	30
12	5	5	0	0	25

Наконец, рассмотрены несколько моделей амфифильной сетки с различным соотношением числа частиц сорта В N_B , к общему числу частиц N_{tot} : $c_B = N_B/N_{tot} \times 100\% = 25, 50$ и 75% [21]. В реальности такие сетчатые макромолекулы могут быть синтезированы на основе гидрофобных и гидрофильных сомономеров [26]. Субцепи считаются гибкими, вследствие чего были выбраны следующие параметры сил связей: $k_s = 100$ и $r_0 = 0.7$ [27]. Полный набор моделей представлен в табл. 1.

Роль органического растворителя (масла) и воды в моделируемых системах выполняют частицы сорта О и W соответственно (табл. 2). Значение параметра взаимодействия между этими частицами $a_{OW} = 60$ позволяет обеспечить плоскую межфазную границу и пренебрежимо малую долю воды/масла в соответствующей противоположной фазе [19]. Также системы содержали ча-

стицы реагентов (субстратов) сортов S_W и S_O , совместимых с водой и маслом соответственно. Для удобства взаимодействия частиц S_W и S_O с противоположными фазами аналогичны взаимодействиям частиц W и O. В моделях 1–10 (табл. 1) частицы звеньев полимера сорта А растворимы только в водной фазе ($a_{AW} = 25, a_{AO} = 35$). Кроме того, для исследования влияния растворимости микрогеля в органической фазе проводили моделирование систем с меньшим параметром взаимодействия частиц сорта А с частицами масла: $a_{AO} = 30$ и 25 (модели 11 и 12). В реальном эксперименте примером сетчатой макромолекулы, растворимой одновременно и в масляной, и в водной фазе, может служить микрогель на основе поли(N-изопропилакриламида), если в качестве масла выбрать октанол [9]. В случае амфифильной сетки сегменты сорта В растворимы только в масле ($a_{BW} = 35, a_{BO} = 25$) [21]. Наконец, частицы катализатора во всех случаях считались растворимыми только в водной фазе, но при этом совместимыми с обоими сортами реагентов [14]. Полный набор параметров взаимодействия a_{ij} (в том числе для продуктов реакции P_W и P_O , см. ниже) для всех сортов ДДЧ-частиц приведен в табл. 2.

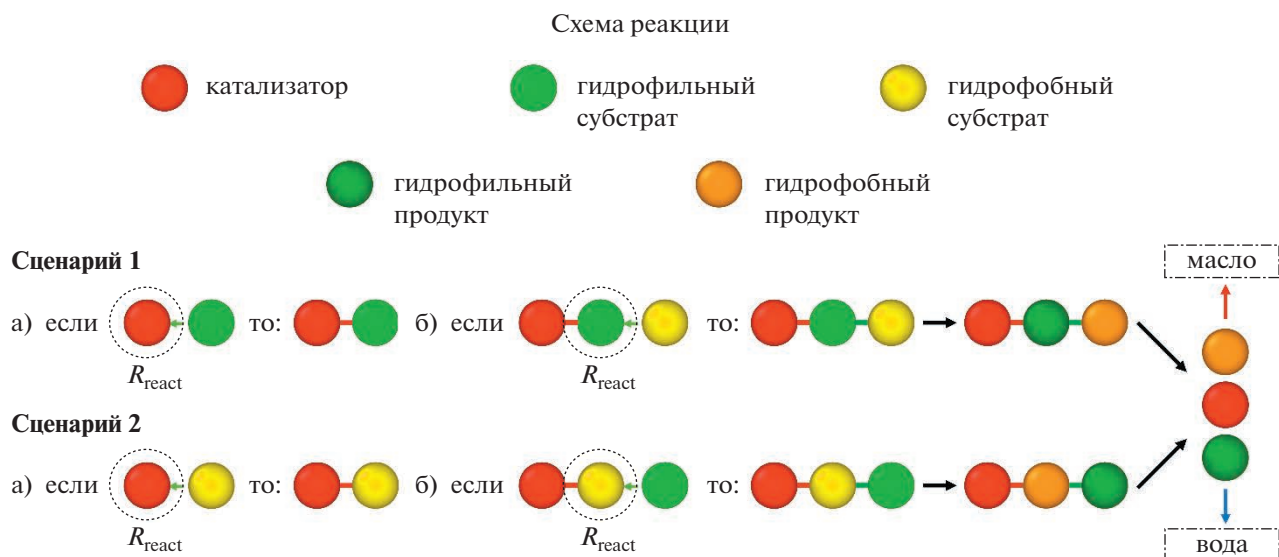
Моделирование систем выполняли в программном пакете LAMMPS с открытым исходным кодом [28] с шагом по времени $\Delta t = 0.02\tau$, где τ — характерная единица времени [25]. Частицы помещали в ячейку моделирования с размерами $L_x = L_y = 80r_c$ и $L_z = 120r_c$. Число частиц, составляющих фазы масла и воды, было одинаковым, а исходная доля реагентов равна 20% от каждой фазы. Одиночные микрогели, адсорбированные на сформированной плоской межфазной границе вода–масло, сначала уравнивали в течение 1×10^6 шагов, а затем на протяжении 1×10^6 шагов собирали данные для анализа равновесного состояния. Далее в течение 5×10^6 шагов (време-

Таблица 2. Параметры взаимодействия a_{ij} ДДЧ-частиц (в единицах $k_B T/r_c$)

i	j								
	A	B	C	W	O	S_W	S_O	P_W	P_O
A	25	35	25	25	25; 30; 35	25	25; 30; 35	25	25; 30; 35
B		25	25	35	25	35	25	35	25
C			25	25	35	25	25	25	35
W				25	60	25	60	25	60
O					25	60	25	60	25
S_W						25	60	25	60
S_O							25	60	25
P_W								25	60
P_O									25

ни, необходимого для достижения более 70% конверсии реагентов в продукты) моделировали

каталитическую реакцию, реализованную по следующей схеме [22]:



1. Когда частица реагента S_w или S_o находится рядом с частицей катализатора на расстоянии меньше, чем R_{react} , то с вероятностью $p = 0.5$ между ними формируется временная связь.

2. Если в течение промежутка времени, равного 100 шагам, частица реагента из противоположной фазы приблизится к частице реагента, связанной с катализатором, на такое же расстояние R_{react} , то между ними также образуется временная связь с той же вероятностью p .

3. Считается, что в этот момент все условия для реакции выполняются, происходит превращение частиц реагентов в частицы гидрофильного и гидрофобного продуктов типов P_w и P_o соответственно, все временные связи разрушаются, частицы продуктов свободно уходят в соответствующие фазы.

Данная схема является упрощенной версией реакции окисления жирорастворимых альдегидов в присутствии селеносодержащего катализатора, входящего в состав сетки микрогеля [14]. Кроме того, подобные системы могут быть реализованы и для других межфазных каталитических реакций при условии синтеза микрогелей, содержащих необходимый для реакции катализатор [29, 30]. В частности, такими реакциями может быть окисление различных органических соединений, проходящее через образование надкислот [31, 32].

Для анализа результатов моделирования применяли следующие методы. Для визуального анализа систем были сделаны мгновенные снимки уравновешенных систем до начала моделирования реакции. Также были вычислены характери-

стики системы, непосредственно влияющие на быстроту протекания реакции: среднее число тройных контактов N_{triple} частиц катализатора и частиц реагентов, а также площадь S_{cont} межфазной границы вода—масло с адсорбированными сегментами микрогеля. Число тройных контактов рассчитывали для уравновешенного состояния системы до начала реакции как число каталитических групп, на расстоянии не больше r_c от которых находятся частицы реагентов двух типов. Затем проводили усреднение по 50 снимкам системы на протяжении 1 млн шагов. Площадь контакта S_{cont} оценивали с помощью программы OVITO [33] как площадь полимерного слоя, контактирующего с масляной фазой (с водной в случае гидрофобного микрогеля с $c_B = 75\%$). С целью визуализации и анализа процесса реакции строили зависимости доли прореагировавших веществ от времени. Численную оценку эффективности протекания реакции проводили с помощью двух параметров: доли Y частиц, прореагировавших к концу моделирования (5 млн шагов), а также периода полупревращения $t_{1/2}$, т.е. времени, необходимого для превращения половины реагентов в продукты. Для определения областей микрогеля, в которых проходила реакция, были построены тепловые карты, демонстрирующие интенсивность I реакции в объеме микрогеля, т.е. количество реакций, происходящее в единичном объеме за один шаг моделирования. Наконец, были построены графики зависимости числа тройных контактов от времени для выяснения влияния диффузионных процессов на скорость реакции.

Таблица 3. Результаты моделирования каталитической реакции

Модель	Параметры модели	N_{triple}	S_{cont}, r_c^2	$t_{1/2} \times 10^{-6}, \Delta t$	$Y, \%$
1	$M = 5, c_{cat} = 5\%, R_H/R_M = 0, c_B = 0\%, a_{AO} = 35$	39.4 ± 0.7	1600	2.25	0.72
2	$c_{cat} = 10\%$	82 ± 1	1800	1.3	0.85
3	$c_{cat} = 20\%$	175 ± 3	2000	0.85	0.93
4	$M = 10$	58.8 ± 0.8	3000	1.2	0.87
5	$M = 15$	88 ± 2	5100	0.875	0.91
6	$R_H/R_M = 0.3$	44 ± 1	1700	1.75	0.79
7	$R_H/R_M = 0.5$	49 ± 1	2100	1.55	0.83
8	$c_B = 25\%$	80 ± 1	2800	1.6	0.82
9	$c_B = 50\%$	185 ± 2	—	1.125	0.9
10	$c_B = 75\%$	141 ± 2	2800	1.225	0.88
11	$a_{AO} = 30$	64 ± 1	2500	1.525	0.83
12	$a_{AO} = 25$	133 ± 1	3000	0.9	0.92

Примечание. Для моделей 2–12 указаны только параметры, отличающиеся от параметров модели 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования каталитической реакции для всех моделей собраны в табл. 3. Для исследования влияния характеристик микрогеля на эффективность каталитической реакции, разберем каждую их характеристик в отдельности.

Влияние количества катализатора

Сначала рассмотрим влияние на скорость реакции концентрации каталитических групп в составе микрогеля c_{cat} . Увеличение количества катализатора, очевидно, должно приводить к ускорению катализа. По этой причине моделирование реакции с различным количеством катализатора полезно в качестве точки отсчета для дальнейшей оценки влияния других факторов. В рамках исследования было проведено моделирование межфазной каталитической реакции с одиночными микрогелями, к 5, 10 и 20% звеньям которых были прикреплены каталитические группы. Изображения исследуемых систем перед началом реакции приведены на рис. 1. Как и ожидалось, сетчатые макромолекулы деформируются при адсорбции на межфазную границу несовместимых жидкостей, экранируя их невыгодные контакты друг с другом. При этом они находятся преимущественно в водной фазе, которая является хорошим растворителем для микрогеля, а масло — плохим растворителем. Конформация микрогелей и их положение на границе практически не меняется с увеличением параметра c_{cat} . Процесс протекания реакции наглядно демонстрирует зависимость доли прореагировавших реагентов от времени, представленную на рис. 2 и демонстрирующую

значительное ускорение реакции с ростом числа каталитических групп. При увеличении доли катализатора с 5 до 20% выход реакции к концу моделирования Y возрастает примерно в 1.3 раза, а период полупревращения $t_{1/2}$, в течение которого расходуется 50% реагентов, уменьшается в 3 раза (табл. 3). Тепловые карты интенсивности реакции (среднее число реакций, приходящихся на один шаг моделирования в единичном объеме) внутри микрогеля показывают, что реакция происходит практически исключительно в полимерном слое, образуемом микрогелем на границе жидкостей, а ее интенсивность растет вместе с долей катализатора (рис. 1). Для исследования механизма увеличения скорости реакции полезно обратиться к среднему числу тройных контактов между частицами катализатора и реагентов N_{triple} до начала реакции: чем оно больше, тем большее количество реагентов смешано в окрестности каталитических центров и тем больше реакций может произойти в единицу времени. С повышением доли катализатора с 5 до 20% число тройных контактов возрастает в 4.5 раза (табл. 3). Можно предположить, что такое нелинейное увеличение числа тройных контактов вызвано как неоднородным распределением каталитических групп адсорбированного микрогеля и реагентов, так и их объемными взаимодействиями. Однако число тройных контактов зависит не только от концентрации катализатора в микрогеле, но и от количества реагентов, смешанных в объеме макромолекулы, которое в свою очередь определяется архитектурой и строением макромолекулы, о чем и пойдет речь далее.

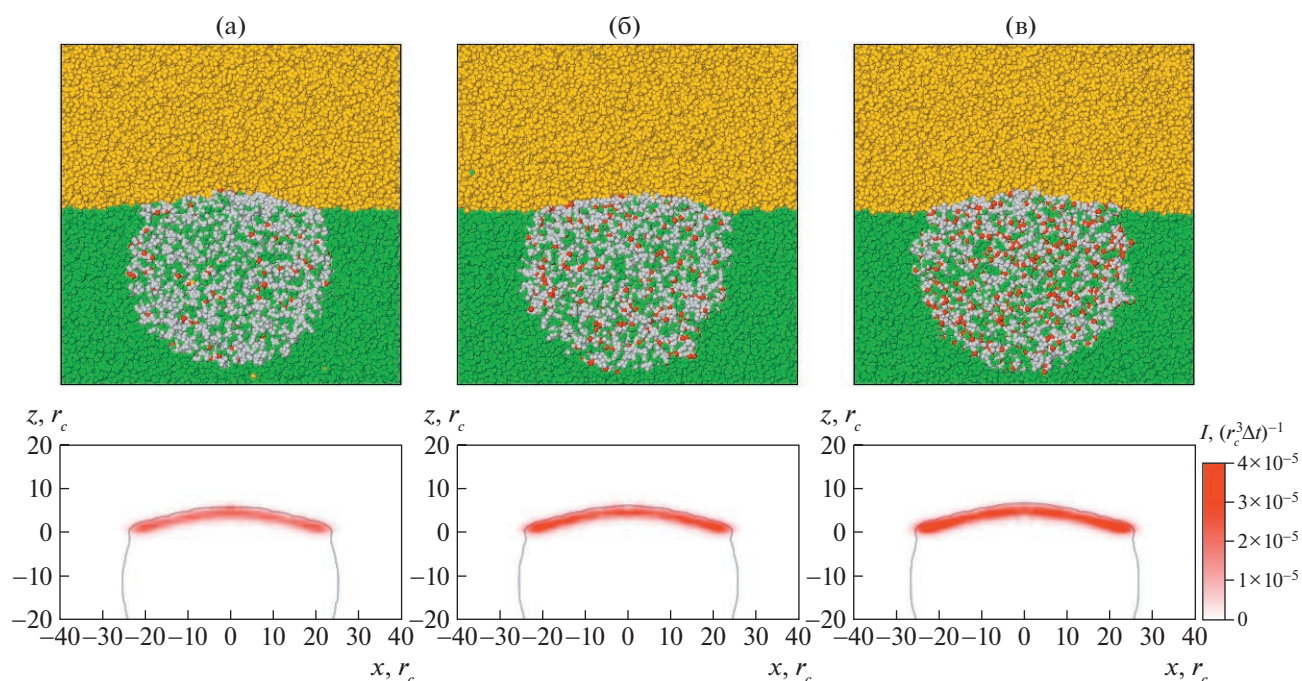


Рис. 1. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями перед началом межфазного катализа (верхний ряд) и тепловая карта интенсивности реакции (нижний ряд) для моделей 1–3 с долей катализатора $c_{cat} = 5$ (а), 10 (б) и 20% (в). Здесь и на рис. 3, 5 и 9 серым цветом в нижнем ряду указаны границы микрогеля; частицы микрогеля А в верхнем ряду показаны серым цветом, частицы катализатора С – красным, частицы гидрофильного реагента S_W – зеленым, частицы гидрофобного реагента S_O – желтым. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Влияние степени сшивки

Известно, что уменьшение степени сшивки микрогеля приводит к увеличению площади, занимаемой им на межфазной границе [19]. Этот

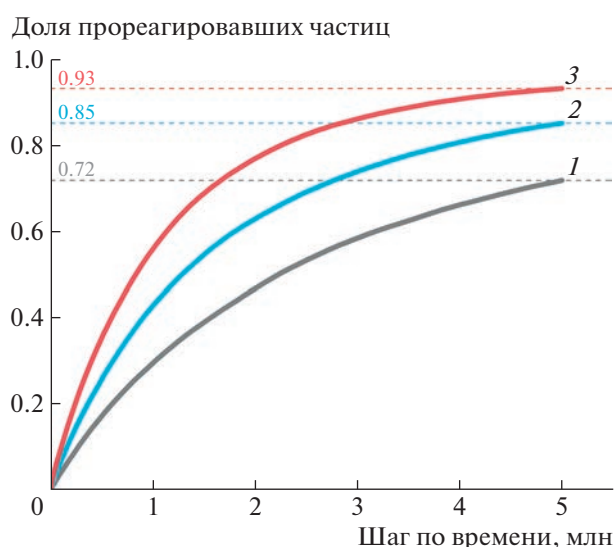


Рис. 2. Зависимость доли прореагировавших частиц реагентов от времени для моделей 1–3 с долей катализатора $c_{cat} = 5$ (1), 10 (2), 20% (3).

эффект демонстрируют снимки систем с различной длиной субцепи микрогеля, представленные на рис. 3. С ростом длины субцепи (уменьшением степени сшивки) макромолекула все больше “растекается” по межфазной границе, и оцененная площадь контакта микрогель–вода–масло (табл. 3) увеличивается в 3 раза. Построенный по результатам моделирования каталитической реакции график зависимости выхода продуктов от времени свидетельствует о значительном повышении скорости протекания реакции (рис. 4). Выход реакции к концу моделирования увеличивается с 0.72 в случае наибольшей рассматриваемой степени сшивки ($M = 5$) до 0.91 для наименьшей ($M = 15$), т.е. в 1.25 раза, а время полупревращения снижается приблизительно в 3 раза (табл. 3). Причиной ускорения в данном случае является именно увеличение площади контакта микрогель–вода–масло в 2 ($M = 10$) и даже в 3 раза ($M = 15$) (табл. 3). Тепловая карта интенсивности реакции (рис. 3) наглядно демонстрирует разрастание области микрогеля, в которой проходит реакция. Увеличение области также приводит к большему смешиванию реагентов в окрестности каталитических центров, что отражается в росте числа тройных контактов в 2 раза (табл. 3). Однако нужно отметить, что при сопоставимом росте эффективности реакции, происходящем при увели-

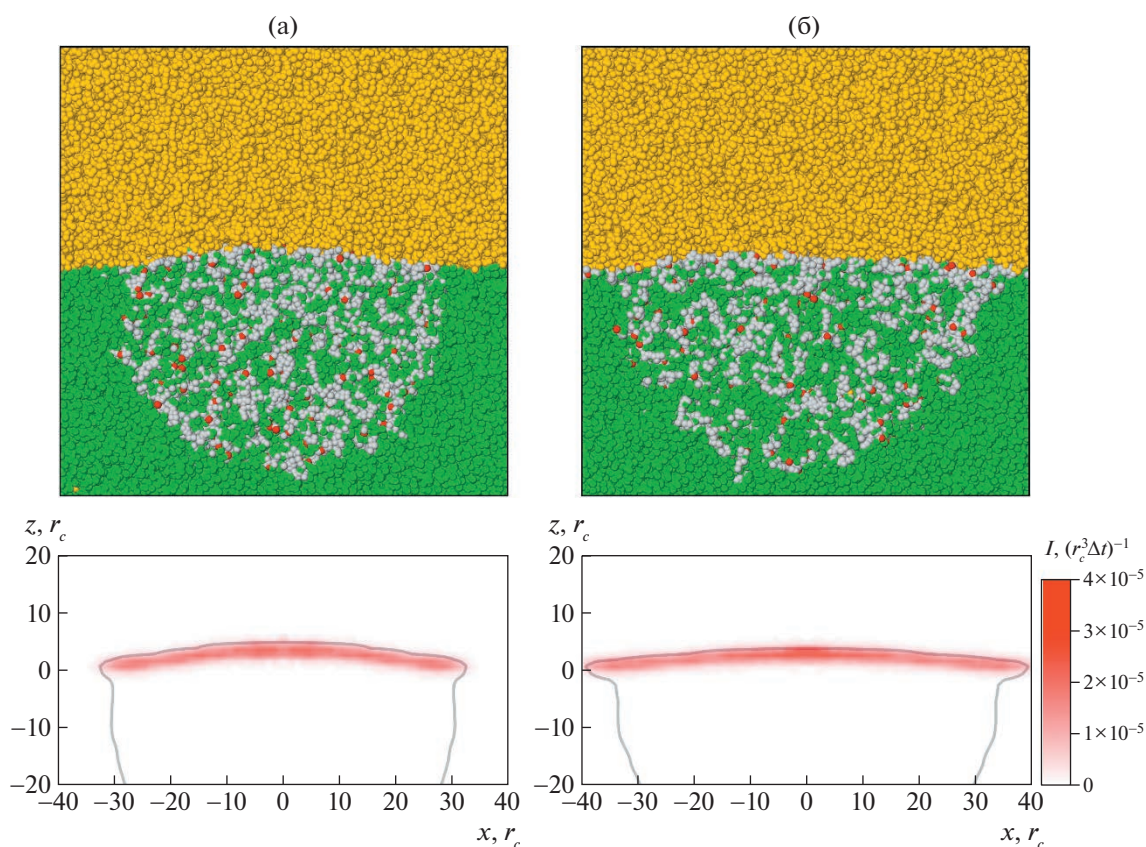


Рис. 3. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями перед началом межфазного катализа (верхний ряд) и тепловая карта интенсивности реакции (нижний ряд) для моделей 4 и 5 с длиной субцепи $M = 10$ (а) и 15 (б).

чении числа каталитических групп и при уменьшении плотности сшивки, число тройных контактов для моделей 3 и 5 отличается в 2 раза. Причина, по которой микрогель с высокой концентрацией катализатора не более эффективен, чем слабо сшитый, будет подробно рассмотрена в последнем разделе настоящей статьи.

Влияние полости и ее размера

Другой важной особенностью архитектуры микрогелей может быть наличие полости [34]. Подобно слабо сшитым макромолекулам, полые микрогели занимают большую площадь на межфазной границе по сравнению с регулярными аналогами [35]. Рисунок 5 демонстрирует изменение положения и формы микрогеля на границе жидкостей при появлении в его архитектуре полости и увеличении ее размера. Сетчатая макромолекула находится большей частью в водной фазе, а полость заполнена водой и водорастворимым реагентом. Действительно, площадь границы контакта S_{cont} увеличивается на 30% в случае наибольшего исследованного размера полости (табл. 3). Полученная в результате моделирова-

ния реакции зависимость доли прореагировавших частиц от времени (рис. 6) позволяет сделать вывод о большей скорости реакции в случае, когда носителем катализатора выступает макромолекула полой архитектуры. В рассматриваемом диапазоне размеров полости можно наблюдать увеличение выхода реакции примерно на 15% по сравнению с микрогелем регулярной архитектуры и уменьшение времени полупревращения в 1.5 раза (табл. 3). Тепловая карта интенсивности реакции также показывает, что область, в которой происходит реакция, увеличивается с размером полости (рис. 5б). Таким образом, в случае микрогелей с полой архитектурой эффективность реакции также растет за счет увеличения площади контакта микрогель–вода–масло и вызываемого им повышения смешиваемости реагентов в объеме микрогеля, численно выражающемся в росте числа тройных контактов в 1.2 раза (табл. 3).

Влияние доли гидрофобных сомономеров

Перейдем к рассмотрению влияния доли гидрофобных групп в составе микрогелей на скорость межфазной каталитической реакции. Из-

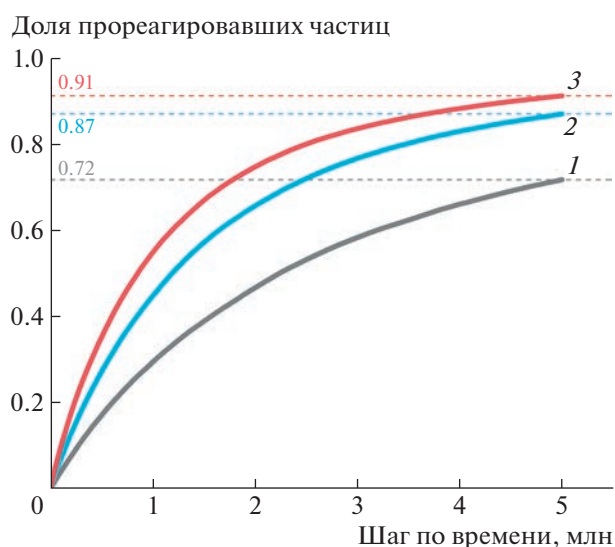


Рис. 4. Зависимость доли прореагировавших частиц реагентов от времени для моделей 1, 4 и 5 с длиной субцепи $M = 5$ (1), 10 (2) и 15 (3).

вестно, что микрогели, содержащие одновременно гидрофобные и гидрофильные мономеры, способны эффективно смешивать внутри своего

объема несовместимые жидкости [21]. Повышение эффективности смешения может приводить к ускорению исследуемого нами типа реакций. На рис. 7, демонстрирующем положение на межфазной границе микрогелей с различной долей гидрофобных сомономеров, можно отчетливо наблюдать смешение реагентов внутри объема микрогеля в случае, когда половина звеньев макромолекулы гидрофобны (рис. 7б). При меньшей доле гидрофобных частиц ($c_B = 25\%$) макромолекула смещена в водную фазу (рис. 7а), а при большей ($c_B = 75\%$) – в органическую (рис. 7в). Моделирование реакции позволяет сделать вывод о том, что добавление гидрофобных групп в состав микрогеля действительно увеличивает эффективность реакции – выход продуктов растет с 0.72 для макромолекулы, не содержащей гидрофобных групп, до 0.9 для модели, в которой 50% полимерных звеньев гидрофобные (рис. 8). При этом период полупревращения падает в 2 раза (табл. 3). Тепловая карта интенсивности реакции показывает, что область, в которой проходит реакция, больше не ограничена полимерным слоем (рис. 7б). Реакция теперь осуществляется во всем объеме микрогеля за счет эффективного смешения реагентов. Однако наибольшая интенсив-

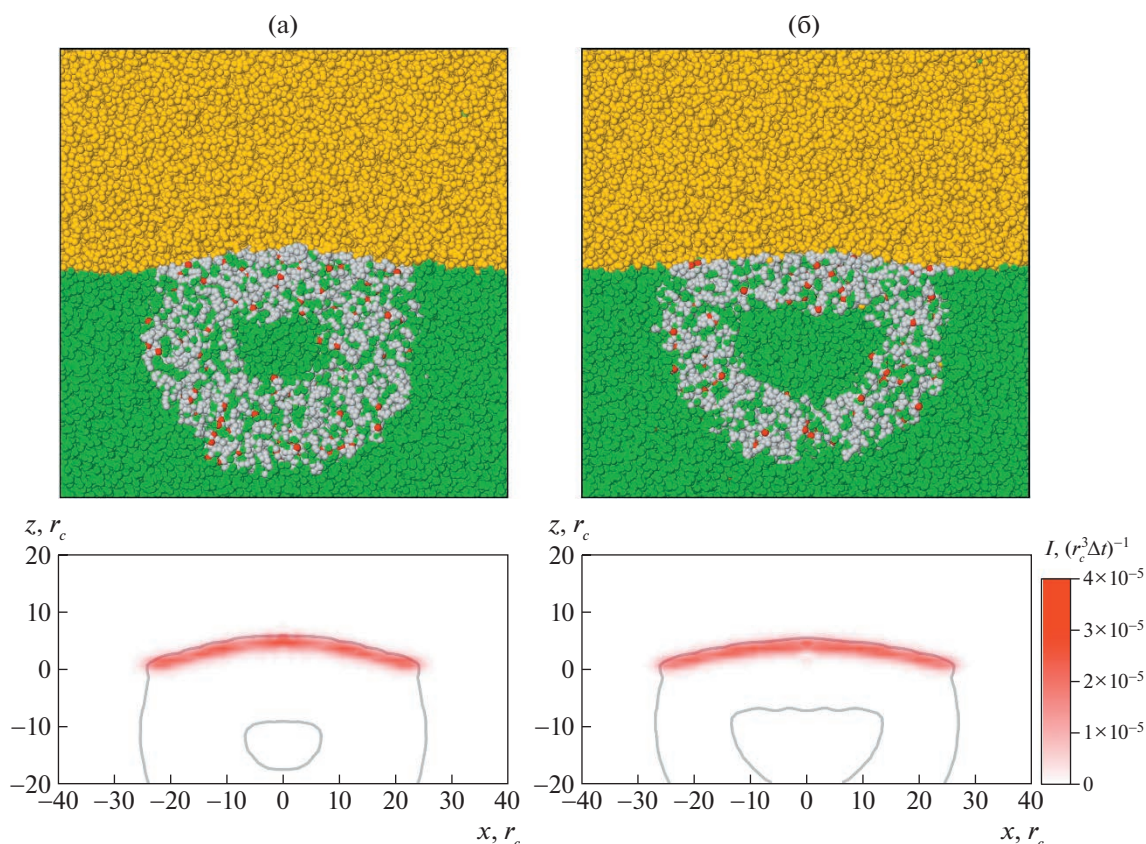


Рис. 5. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями перед началом межфазного катализа (верхний ряд) и тепловая карта интенсивности реакции (нижний ряд) для моделей полой архитектуры 6, 7 с размером полости $R_H/R_M = 0.3$ (а) и 0.5 (б).

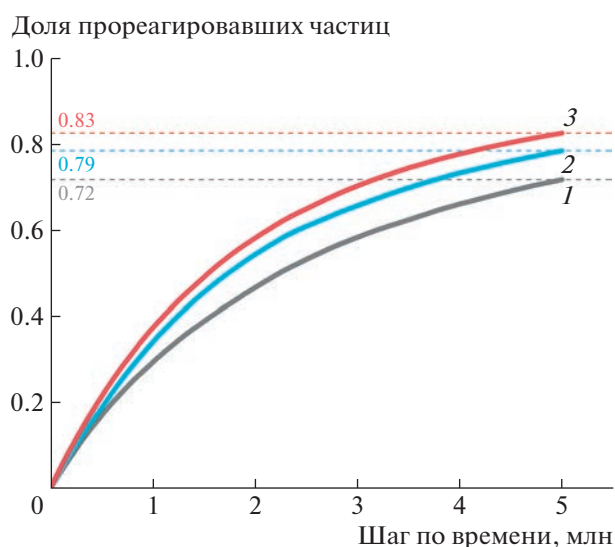


Рис. 6. Зависимость доли прореагировавших частиц реагентов от времени для моделей 1, 6, 7 с размером полости субцепи $R_H/R_M = 0$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3).

ность реакции наблюдается ближе к периферии микрогеля в области тройного контакта микрогеля с межфазной границей, так как данная область наиболее доступна для реагентов и ее быстрее по-

кидают продукты реакции. Дальнейшее увеличение доли гидрофобных звеньев до 75% ведет к падению выхода реакции до 0.88.

Действительно, количество смешанных реагентов в объеме макромолекулы растет — число тройных контактов в случае микрогелей, содержащих 25, 50 и 75% гидрофобных звеньев, увеличивается в 2, 4.5 и 3.5 раза соответственно. Однако вновь нужно отметить, что хотя число контактов растет сильнее, чем в случае слабо сшитых микрогелей, наибольшее наблюдаемое повышение выхода продукта практически одинаково, а при одинаковом росте числа тройных контактов амфифильный микрогель имеет меньшую эффективность, чем слабо сшитый (табл. 3).

Влияние совместимости с маслом

Еще одним параметром, влияние которого на скорость реакции было изучено, является совместимость микрогеля с масляной фазой. Повышение совместимости полимерных звеньев с одной из фаз также ведет к увеличению площади, занимаемой сетчатой макромолекулой на границе [19]. Поскольку явление может представлять интерес с точки зрения повышения эффективности каталитической реакции, было проведено моделирование реакции с уменьшенным параметром

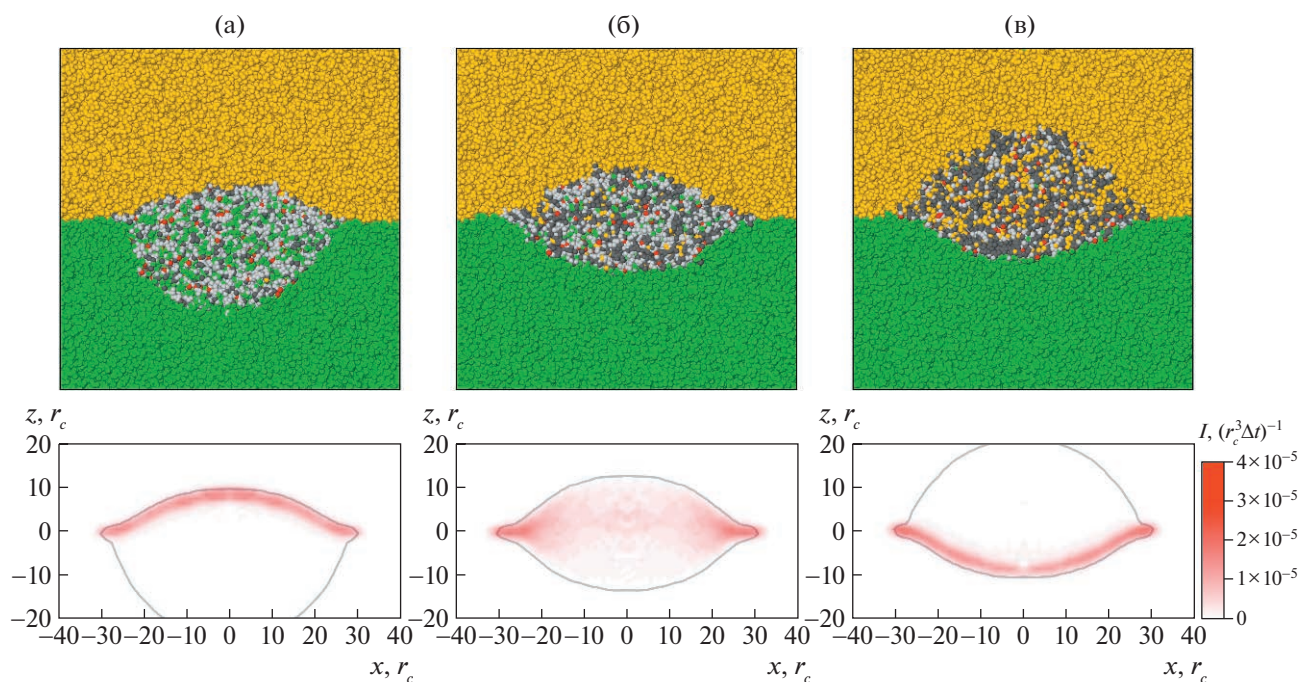


Рис. 7. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями перед началом межфазного катализа (верхний ряд) и тепловая карта интенсивности реакции (нижний ряд) для амфифильных моделей 8–10 с долей гидрофобных сомономеров $c_B = 25$ (а), 50 (б), 75% (в). Серым цветом в нижнем ряду указаны границы микрогеля. Гидрофильные частицы микрогеля А в верхнем ряду показаны серым цветом, гидрофобные частицы В — темно-серым, катализатор С — красным, частицы гидрофильного реагента S_W — зеленым, частицы гидрофобного реагента S_O — желтым.

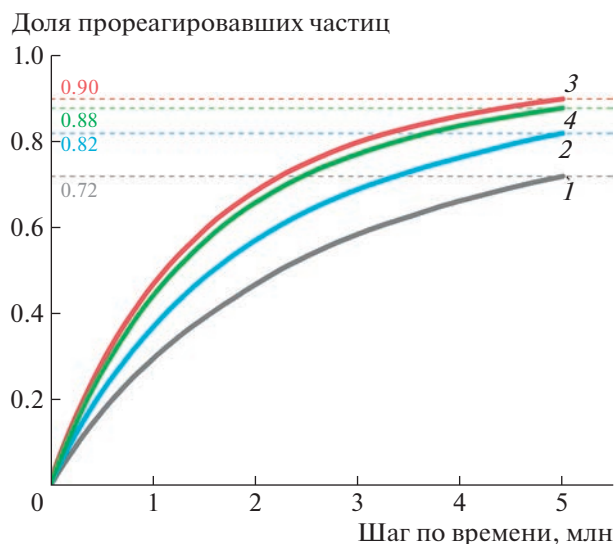


Рис. 8. Зависимость доли прореагировавших частиц реагентов от времени для моделей 1, 8–10 с долей гидрофобных сомономеров $c_B = 0$ (1), 25 (2), 50 (3) и 75% (4).

взаимодействия между частицами типа А и органической фазой ($a_{AO} = 30$ и 25). Снимки систем (рис. 9) демонстрируют все большее растекание микрогеля по межфазной границе с уменьшением параметра a_{AO} , а данные табл. 3 – увеличение площади контакта полимер–вода–масло в 1.5–2 раза. Как показывает моделирование реакции, такое понижение a_{AO} ведет к повышению эффективности реакции (рис. 10). Выход реакции растет практически в 1.3 раза, а период полупревращения уменьшается в 2.5 раза, когда микрогель одинаково хорошо растворим в обеих фазах, по сравнению с олеофобной базовой моделью 1 (табл. 3). Более того, даже в случае, когда совместимость с маслом не полная, выход возрастает на 15%. При этом смешения реагентов в глубине объема сетки, которого можно было бы ожидать, не происходит, и, как показывают тепловые карты на рис. 9, реакция проходит в поверхностном полимерном слое, размер которого увеличивается с ростом совместимости. Данный эффект, по-видимому, связан с гидрофильностью катализатора, кото-

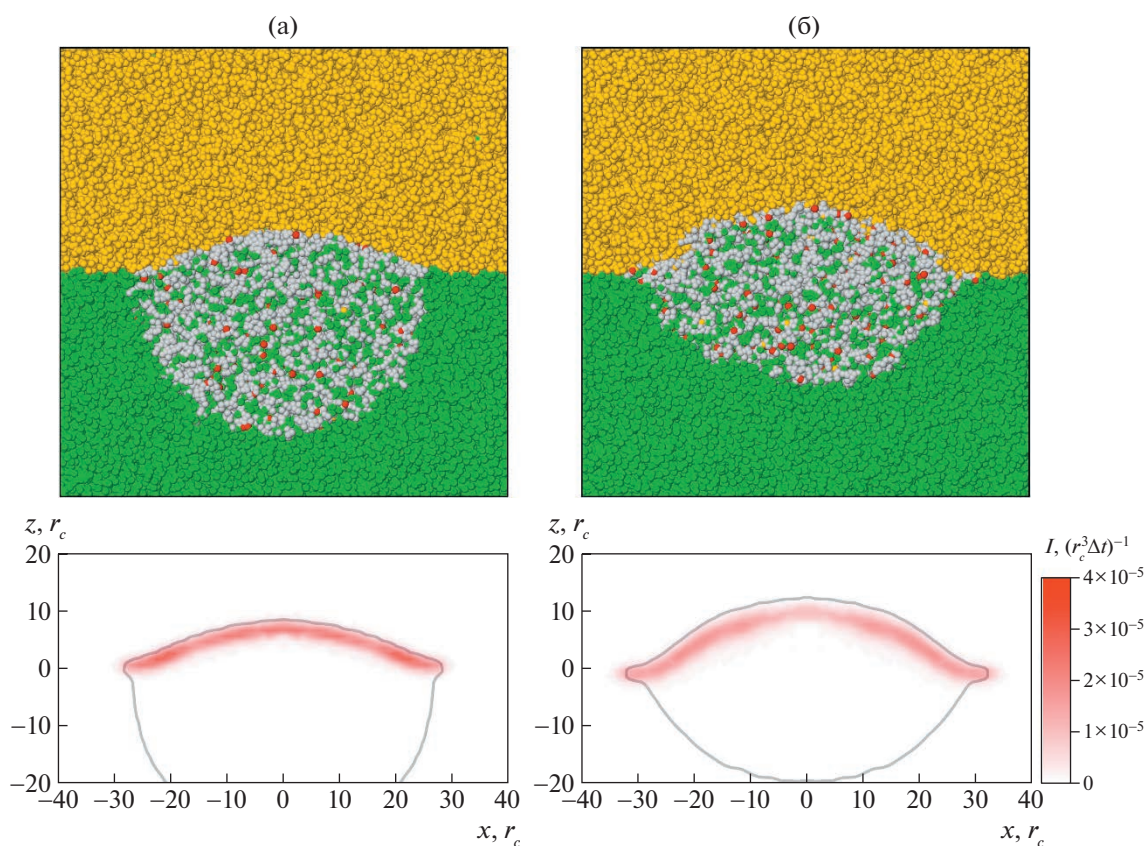


Рис. 9. Боковые изображения (срезы через центр масс) систем с одиночными микрогелями перед началом межфазного катализа (верхний ряд) и тепловая карта интенсивности реакции (нижний ряд) для моделей 11 и 12 с взаимодействием микрогель–масло $a_{AO} = 30$ (а) и 25 (б). Серым цветом в нижнем ряду указаны границы микрогеля. Частицы микрогеля А в верхнем ряду показаны серым цветом, частицы катализатора С – красным, частицы гидрофильного реагента S_W – зеленым, частицы гидрофобного реагента S_O – желтым.

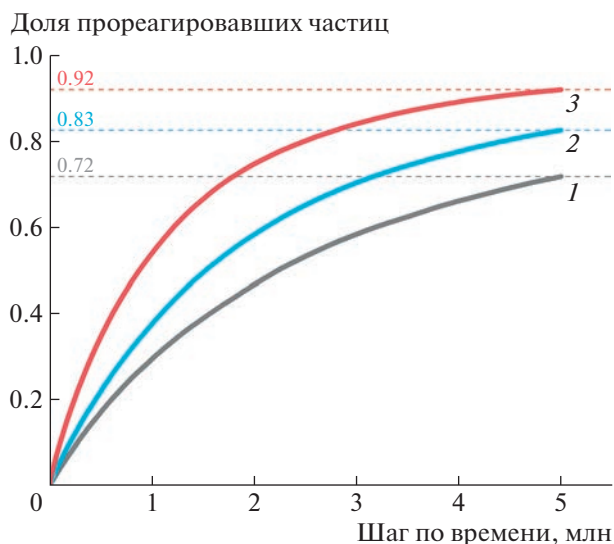


Рис. 10. Зависимость доли прореагировавших частиц реагентов от времени для моделей 1, 11 и 12 с взаимодействием микрогель–масло: $a_{AO} = 35$ (1), 30 (2) и 25 (3).

рый способствует преимущественному заполнению микрогеля водой даже при одинаковой совместимости воды и масла с мономерными звеньями микрогеля. Видно, что улучшение растворимости микрогеля в масле сопровождается увеличением числа тройных контактов в 4 раза, что свидетельствует об увеличении количества реагентов, смешанных в окрестности каталитических центров. Однако, как и в случае амфифильных микрогелей, повышение эффективности реакции при снижении параметра a_{AO} не превышает рост, наблюдаемый в случае слабо сшитых сеток (модель 5).

Сравнение эффектов характеристик микрогеля

Как было отмечено выше, число тройных контактов реагентов и катализатора слабо сшитого микрогеля практически в два раза меньше, чем в случае сеток с высоким содержанием катализатора, а также амфифильных и растворимых в органической фазе микрогелей. В то же время эффективность реакции в случае слабо сшитого микрогеля сравнима или превышает таковую у перечисленных моделей. Какова же возможная причина данного явления?

Для ответа на этот вопрос было вычислено число тройных контактов N_{triple} в течение первых 500 тыс шагов реакции и построен график, демонстрирующий изменение N_{triple} во времени для наиболее эффективных моделей 3, 5, 9, 12 (рис. 11). График показывает быстрое снижение N_{triple} в ходе реакции и сближение всех кривых: для всех моделей значение N_{triple} по истечении 500 тыс шагов

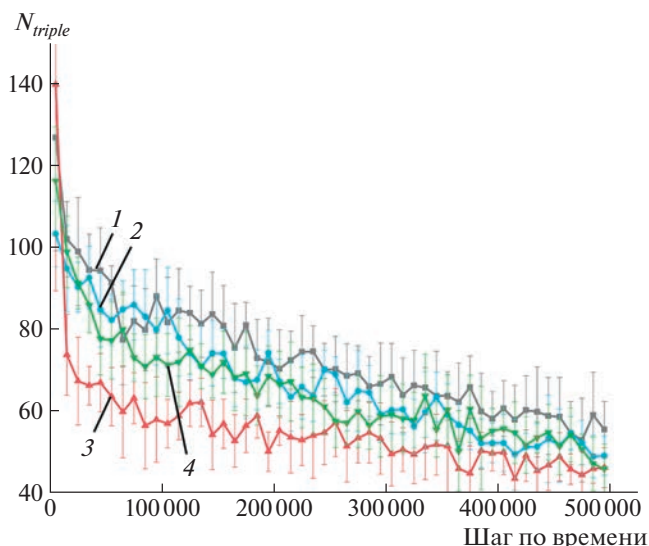


Рис. 11. Число тройных контактов каталитических групп и двух типов реагентов в зависимости от времени для модели 3 с высокой долей катализатора $c_{cat} = 20\%$ (1), модели 5 с большой длиной субцепи $M = 15$ (2), амфифильной модели 9 с долей гидрофобных частиц $c_B = 50\%$ (3) и модели 12 с симметричным взаимодействием полимера с фазами $a_{AO} = a_{AW} = 25$ (4).

находится в пределах 50–60 контактов. Причина такого поведения систем состоит в высокой доле полимера, ограничивающей диффузию. Высокая степень смешения приводит к быстрому расходованию доступных реагентов реакции, замещение которых происходит недостаточно быстро из-за небольшой скорости диффузии новых реагентов к каталитическим центрам, а также диффузии продуктов реакции от них. Это приводит к снижению концентрации реагентов внутри микрогеля и быстрому уменьшению числа тройных контактов катализатора и реагентов в ходе реакции. Другими словами, свежий реагент не успевает достаточно быстро занять место израсходованного. Кроме того, в случае амфифильных микрогелей реакция происходит глубоко внутри объема макромолекулы, который отделен от водной и органической фазы экранирующим слоем [21]. В свою очередь слабо сшитый микрогель за счет большей пористости меньше препятствует диффузии реагентов. Таким образом, кроме смешиваемости и концентрации катализатора, влияние которых на реакцию может быть предсказано с помощью вычисления числа тройных контактов катализатора и реагентов до начала реакции, важную роль играет диффузия и интенсивность замены реагентов продуктами в окружении каталитических центров. Нужно отметить, что в нашем компьютерном эксперименте реакция является диффузионно-контролируемой вследствие выбранного нами набора параметров. Однако в ре-

альных системах это условие может не выполняться. Вопрос влияния характера реакции на эффективность катализа будет рассмотрен в будущем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью компьютерного моделирования исследована реакция межфазного катализа в присутствии микрогелей различной структуры. Подробно изучено влияние доли катализатора, плотности сшивки, наличия и размера полости, присутствия гидрофобных сомономеров, а также растворимости в масляной фазе на эффективность каталитической реакции. Показано, что уменьшение степени сшивки микрогеля существенно ускоряет протекание реакции благодаря увеличению площади, занимаемой на границе, и, как следствие, увеличению области, в которой может проходить реакция. Установлено, что амфифильность и повышение растворимости гидрофильного микрогеля в органической фазе также увеличивают эффективность реакции. Результаты исследования демонстрируют высокий практический потенциал коллоидных сеток в реализации межфазных каталитических процессов и обеспечивают основу для создания более эффективных межфазных каталитических систем.

Моделирование было проведено на суперкомпьютере “Ломоносов-2” [36].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-30013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karg M., Pich A., Hellweg T., Hoare T., Lyon L.A., Craschows J.J., Suzuki D., Gumerov R.A., Schneider S., Potemkin I.I., Richtering W. // *Langmuir*. 2019. V. 35. № 19. P. 6231.
2. Anakhov M.V., Gumerov R.A., Potemkin I.I. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 5. P. 555.
3. Richtering W. // *Langmuir*. 2012. V. 28. № 50. P. 17218.
4. Li Z., Ngai T. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 4. P. 1399.
5. Wechsler M.E., Stephenson R.E., Murphy A.C., Oldenkamp H.F., Singh A., Peppas N.A. // *Biomed. Microdevices*. 2019. V. 21. № 2. P. 31.
6. Dirksen M., Dargel C., Meier L., Brändel T., Hellweg T. // *Colloid Polym. Sci.* 2020. V. 298. № 6. P. 505.
7. Van Tran V., Park D., Lee Y.C. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. № 25. P. 24569.
8. Naseem K., Hussain Farooqi Z., Zia Ur Rehman M., Atiq Ur Rehman M., Ghufra M. // *Rev. Chem. Eng.* 2019. V. 35. № 2. P. 285.
9. Kozhunova E.Y., Komarova G.A., Anakhov M.V., Gumerov R.A., Potemkin I.I. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. № 51. P. 57244.
10. Wiese S., Spiess A.C., Richtering W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 2. P. 576.
11. Ajmal M., Demirci S., Siddiq M., Aktas N., Sahiner N. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 2. P. 1485.
12. Shah L.A., Haleem A., Sayed M., Siddiq M. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. V. 4. № 3. P. 3492.
13. Borrmann R., Palchik V., Pich A., Rueping M. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. № 9. P. 7991.
14. Tan K.H., Xu W., Stefka S., Demco D.E., Kharanduk T., Ivasiv V., Nebesnyi R., Petrovskii V.S., Potemkin I.I., Pich A. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2019. V. 58. № 29. P. 9791.
15. Kleinschmidt D., Fernandes M.S., Mork M., Meyer A.A., Krischel J., Anakhov M.V., Gumerov R.A., Potemkin I.I., Rueping M., Pich A. // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 559. P. 76.
16. Kleinschmidt D., Nothdurft K., Anakhov M.V., Meyer A.A., Mork M., Gumerov R.A., Potemkin I.I., Richtering W., Pich A. // *Mater. Adv.* 2020. V. 1. № 8. P. 2983.
17. Sabadasch V., Dirksen M., Fandrich P., Cremer J., Biere N., Anselmetti D., Hellweg T. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. № 43. P. 49181.
18. Dubey N.C., Gaur D., Tripathi B.P. // *J. Polym. Sci.* 2023.
19. Gumerov R.A., Rumyantsev A.M., Rudov A.A., Pich A., Richtering W., Möller M., Potemkin I.I. // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. № 5. P. 612.
20. Bochenek S., Camerin F., Zaccarelli E., Maestro A., Schmidt M.M., Richtering W., Scotti A. // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 3744.
21. Gumerov R.A., Filippov S.A., Richtering W., Pich A., Potemkin I.I. // *Soft Matter*. 2019. V. 15. № 19. P. 3978.
22. Gumerov R.A., Anakhov M.V., Potemkin I.I. // *Dokl. Chem.* 2023. accepted.
23. Hoogerbrugge P.J., Koelman J.M.V.A. // *Europhys. Lett.* 1992. V. 19. № 3. P. 155.
24. Español P., Warren P. // *Europhys. Lett.* 1995. V. 30. № 4. P. 191.
25. Groot R.D., Warren P.B. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 11. P. 4423.
26. Biglione C., Neumann-Tran T.M.P., Kanwal S., Klinger D. // *J. Polym. Sci.* 2021. V. 59. № 22. P. 2665.
27. Goicochea A.G., Romero-Bastida M., López-Rendón R. // *Mol. Phys.* 2007. V. 105. № 17–18. P. 2375.
28. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in 't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J. // *Comput. Phys. Commun.* 2022. V. 271. P. 108171.
29. Wang H. // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 3. P. 244.
30. Kaneko S., Kumatabara Y., Shirakawa S. // *Org. Biomol. Chem.* 2016. V. 14. № 24. P. 5367.
31. Vianello C., Piccolo D., Lorenzetti A., Salzano E., Maschio G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 34. P. 11517.
32. Schmidt F., Cokoja M. // *Green Chem.* 2021. V. 23. № 2. P. 708.
33. Stukowski A. // *JOM*. 2014. V. 66. № 3. P. 399.
34. Nayak S., Gan D., Serpe M.J., Lyon L.A. // *Small*. 2005. V. 1. № 4. P. 416.
35. Geisel K., Rudov A.A., Potemkin I.I., Richtering W. // *Langmuir*. 2015. V. 31. № 48. P. 13145.
36. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A., Shvets P.A., Sobolev S.I., Sidorov I.Y., Stefanov K.S., Voevodin V.V., Zhumatiy S.A. // *Supercomput. Front. Innov.* 2019. V. 6. № 2. P. 4.

УДК 541.64:539.2

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОПОДОБНЫХ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ИОНОГЕННЫХ ПАВ И ИХ СОВРЕМЕННЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2023 г. В. С. Молчанов^{а,*}, О. Е. Филиппова^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Ленинские горы, 1 стр. 2, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 17.06.2023 г.

После доработки 29.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Растворы на основе полимероподобных мицелл ионогенных поверхностно-активных веществ привлекают внимание ученых как стимул-чувствительные системы, которые могут переходить из состояния низковязкой ньютоновской жидкости к вязкоупругим растворам с вязкостью до 10 кПа с и упругим откликом. Форма мицелл и их длина определяются балансом гидрофобных и электростатических взаимодействий, поэтому с помощью добавок различных низкомолекулярных веществ или функциональных наночастиц можно значительно изменять реологические свойства таких растворов и придавать им новые стимул-чувствительные свойства. В данном обзоре представлены наиболее часто используемые способы управления свойствами многокомпонентных растворов червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ, в том числе нанокомпозитных систем. Описаны современные области практического применения таких систем и перспективы их развития.

DOI: 10.31857/S2308114723700309, EDN: HVNRGN

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ИХ РАСТВОРОВ

Молекулы ПАВ самоорганизуются в водных растворах за счет их амфифильного строения, при этом форма агрегатов определяется как структурой молекул, так и балансом гидрофобных и электростатических взаимодействий [1]. На рис. 1 видно, что в растворах ионогенных ПАВ при достаточно большой концентрации ПАВ (ось ординат) и соли (ось абсцисс) образуются гибкие цилиндрические мицеллы (червеобразные мицеллы).

Такие агрегаты характерны для ПАВ с относительно длинной гидрофобной частью, содержащей от 16 до 22 атомов углерода [2–4], что обеспечивает сильные гидрофобные взаимодействия, благодаря которым образуются гигантские мицеллы, содержащие сотни тысяч молекул. Длина таких мицелл может достигать десятков микрометров [2]. В случае ионогенных ПАВ для образования червеобразных мицелл необходимо частично экранировать отталкивание одноименно заряженных групп на поверхности мицелл. Для этого в растворы анионных и катионных ПАВ добавляют низкомолекулярные соли [5], в том числе гидротропные [6, 7], или со-ПАВ [8]. Червеобразные мицеллы также образуются в растворах

цвиттер-ионных ПАВ [9] и их смеси с анионными ПАВ [10, 11].

При такой большой длине червеобразные мицеллы уже при небольших концентрациях (несколько ммоль/л) могут образовывать сетку топологических зацеплений (полуразбавленный режим на рис. 1), которая придает растворам вязкоупругие свойства [9, 12]. При кратковременных механических воздействиях зацепления не успевают распутаться, и сетка проявляет упругость [3, 4]. При временах, превышающих время релаксации, наблюдается вязкотекучее состояние раствора. Такие растворы во многом схожи с полуразбавленными растворами линейных полимеров. В литературе подобная аналогия прослеживается как в названиях статей [13–15] и обзоров [3], так и в подходах к описанию свойств растворов мицелл [4, 15–18]. Червеобразные мицеллы способны изгибаться за счет тепловых флуктуаций; персистентная длина мицелл ионогенных ПАВ варьируется от 15 нм (в случае полностью экранированного отталкивания на их поверхности) до 250 нм (в отсутствие экранирования) [3, 19]. Таким образом, согласно полимерной классификации [20], червеобразные мицеллы представляют собой полугибкие цепи, так как их перси-

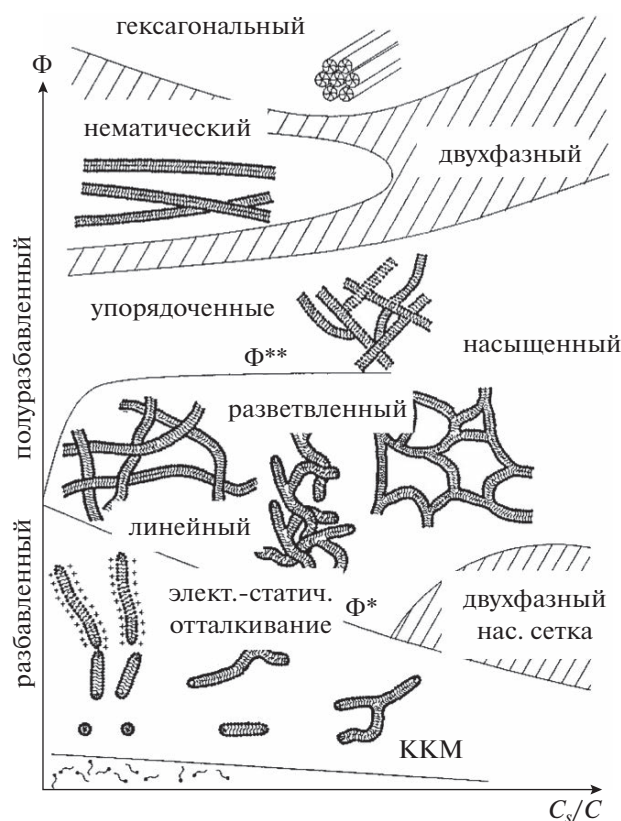


Рис. 1. Схематическое изображение влияния концентрации ПАВ ϕ и относительной концентрации соли C_s/C на структуру червеобразных мицелл и сетки на их основе. Публикуется с согласия *Magid L.J.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 5647. № 97. P. 4064. © 1998 American Chemical Society. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

стенная длина (15–250 нм) превышает толщину (4–5 нм) в несколько раз.

Поскольку в мицеллах молекулы ПАВ связаны друг с другом относительно слабыми гидрофобными взаимодействиями и их энергия связи сравнима с энергией теплового движения, мицеллам энтропийно выгодно разрываться и рекомбинировать. Данные процессы протекают за характерное время от 0.01 до 10 с, называемое временем жизни или временем разрыва мицелл [4]. В связи с этим в литературе в отношении червеобразных мицелл используется термин “живые полимеры” [15].

Процесс обратимого разрыва мицелл наряду с рептацией цепей определяют время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ мицеллярной сетки. В случае, когда за время рептации $\tau_{\text{репт}}$ мицелла не успевает разорваться, время релаксации определяется только временем рептации, и реологическое поведение раствора червеобразных мицелл становится похожим на поведение раствора полимерных цепей. Этот режим называют режимом “неразрываю-

щихся цепей”. Но если за время рептации $\tau_{\text{репт}}$ мицелла многократно разрывается и рекомбинирует, в том числе с соседними мицеллами, то процессы релаксации усредняются, и единственное время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ в такой сетке определяется средним геометрическим времени жизни $\tau_{\text{ж}}$ и времени рептации $\tau_{\text{репт}}$: $\tau_{\text{рел}} = (\tau_{\text{ж}} \cdot \tau_{\text{репт}})^{1/2}$. Данный режим поведения раствора червеобразных мицелл называют режимом “живущих цепей” [4].

На вязкоупругие свойства растворов ПАВ влияет возникновение разветвлений червеобразных мицелл (рис. 1). Следует отметить, что наибольшей вязкостью обладают растворы линейных мицелл максимальной длины. В случае образования разветвленных мицелл вязкость растворов падает [3, 21–23]. Отметим, что в случае “неразрывных” полимерных цепей при разветвлении вязкость, наоборот, возрастает [24]. Особенное реологическое поведение червеобразных мицелл при разветвлении связано с тем, что в них точка ветвления не фиксирована, и может скользить относительно основной части мицеллы, в результате чего появляется дополнительный механизм релаксации напряжения в системе, и вязкость растворов падает. В связи с этим вязкость растворов зависит от степени разветвленности мицелл. Вязкость сверхразветвленных мицеллярных сеток всего в 100 раз выше вязкости воды [17].

По мере уменьшения силы отталкивания на поверхности мицелл и/или при увеличении объема гидрофобной части за счет гидротропной соли или со-ПАВ наблюдается переход от разветвленных мицелл к везикулам [25, 26]. Вязкость растворов везикул лишь ненамного превосходит вязкость растворителя.

Одна из особенностей червеобразных мицелл — зависимость их длины от температуры [4, 27], но так как данная тема хорошо описана в других обзорах [28, 29], мы не станем уделять ей внимание в настоящей работе.

Новым объектом, активно исследуемым в последние 10–15 лет, стали нанокомпозитные мицеллярные сетки, построенные из червеобразных мицелл и наночастиц [30]. Показано, что после добавления в раствор мицелл наночастицы сначала покрываются слоем ПАВ, а затем червеобразные мицеллы присоединяются торцевыми частями к слою ПАВ на поверхности наночастиц [30]. Это позволяет уменьшить количество энергетически невыгодных торцевых частей [31–33], которые имеют полусферическую упаковку, в то время как в условиях существования червеобразных мицелл цилиндрическая упаковка является оптимальной. В результате подобного связывания с торцевыми частями нескольких мицелл наночастицы выступают в роли физических сшивок между мицеллами, что приводит к увеличению вязкости и времени релаксации на порядки. Бо-

лее того, функциональные наночастицы могут придавать мицеллярным сеткам новые стимул-чувствительные свойства [32, 33].

Таким образом, показано, что червеобразные мицеллы ПАВ, подобно полимерным цепям, придают растворам вязкоупругие свойства. В то же время в отличие от полимерных цепей мицеллярные цепи, самособирающиеся из огромного числа молекул, могут легко перестраиваться под действием многих факторов, поэтому существует широкая область исследований, посвященных созданию стимул-чувствительных вязкоупругих растворов на основе червеобразных мицелл ПАВ.

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ

Восприимчивость к pH

Вероятно, наиболее распространенный способ создания стимул-восприимчивых растворов мицелл ПАВ — использование в составе мицеллы pH-чувствительного компонента, заряд которого зависит от pH, что приводит к изменению структуры растворов и реологических свойств соответственно [28]. В качестве pH-чувствительного компонента могут выступать само ПАВ, со-ПАВ или гидротропный ион, внедряющийся в мицеллы.

Характерный пример pH-чувствительного ПАВ — анионное ПАВ олеат натрия. При $\text{pH} > 9.5$ он образует червеобразные мицеллы в присутствии соли NaCl; при $\text{pH} < 9.5$ червеобразные мицеллы трансформируются в везикулы в результате уменьшения степени заряженности мицелл из-за протонирования карбоксилатных групп. При более низких pH происходит выпадение в осадок нерастворимой в воде олеиновой кислоты [34]. Аналогичный эффект наблюдается в растворах анионного ПАВ с более длинным гидрофобным хвостом — эруката натрия [35]. В этом случае при pH 12 образуются червеобразные мицеллы, которые при уменьшении pH до 9 превращаются в везикулы, и система теряет вязкоупругие свойства.

Другим примером pH-чувствительного ПАВ может служить оксид алкилдиметиламина [36], который по мере уменьшения pH и протонирования аминогруппы становится положительно заряженным. Это вызывает усиление электростатического отталкивания на поверхности мицеллы, в результате чего сферическая форма агрегатов становится выгоднее цилиндрической, что приводит к падению вязкости. Отметим, что наиболее высокая вязкость растворов наблюдается в изoeлектрической точке, что объясняется [36] образованием водородной связи между протонированными и непротонированными аминогруппами.

pH-чувствительные мицеллы были также получены на основе цвиттер-ионных ПАВ [37]. В

частности, показано [37], что в водном растворе цвиттер-ионного димерного ПАВ 2,2'-(1,4-фениленбис(окси))-бис-(N,N-(диметил)-N-карбоксиэтил-N-(алкиламидопропил) аммоний хлорида (ФКАХ) при pH выше 6.7 происходит переход от сферических к червеобразным мицеллам в результате депротонирования одной из карбоксильных групп и вызванного этим уменьшения отталкивания положительно заряженных аминогрупп на поверхности мицелл ПАВ (рис. 2). Переход от сферических к червеобразным мицеллам сопровождается возрастанием вязкости раствора.

Для придания восприимчивости к pH можно использовать также добавление pH-чувствительного компонента, встраивающегося в мицеллы ПАВ. Например, добавление антралиновой кислоты, имеющей в составе карбоксильную и аминогруппы, в раствор бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) придает системе восприимчивость к pH [38]. Благодаря бензольному кольцу кислота адсорбируется на границе гидрофобного ядра и гидрофильной оболочки мицеллы, а изменение ее заряда изменяет расстояние между молекулами ПАВ. Когда это расстояние становится сравнительно небольшим, образуются длинные червеобразные мицеллы, что вызывает увеличение вязкости раствора на пять порядков. Компьютерное моделирование самоорганизации молекул ЦТАБ и калиевой соли фталевой кислоты подтверждает влияние как заряда, так и расположения проникающего противоиона на форму и длину образующихся мицелл [39].

Оригинальная pH-восприимчивая система получена на основе смеси ПАВ N,N-диметилендиамида N-децилмалеимидпимаровой кислоты и maleиновой кислоты [40]. При pH 5.35 они образуют “псевдодимерное” ПАВ из двух молекул ПАВ, соединенных друг с другом молекулой двухосновной кислоты за счет электростатического взаимодействия ее карбоксилат-ионов с противоположно заряженными протонированными аминогруппами ПАВ и образования водородных связей между аминогруппой ПАВ и карбоксильной группой maleиновой кислоты. “Псевдодимерное” ПАВ формирует в растворе везикулы. При постепенном уменьшении pH от 5.35 до 2.5 наблюдается переход от везикул к червеобразным мицеллам из-за частичного протонирования карбоксильных групп maleиновой кислоты и соответственно ослабления электростатических взаимодействий.

Таким образом, pH-восприимчивости червеобразных мицелл можно добиться также путем использования компонентов мицелл, способных менять степень своей заряженности в ответ на изменение pH.

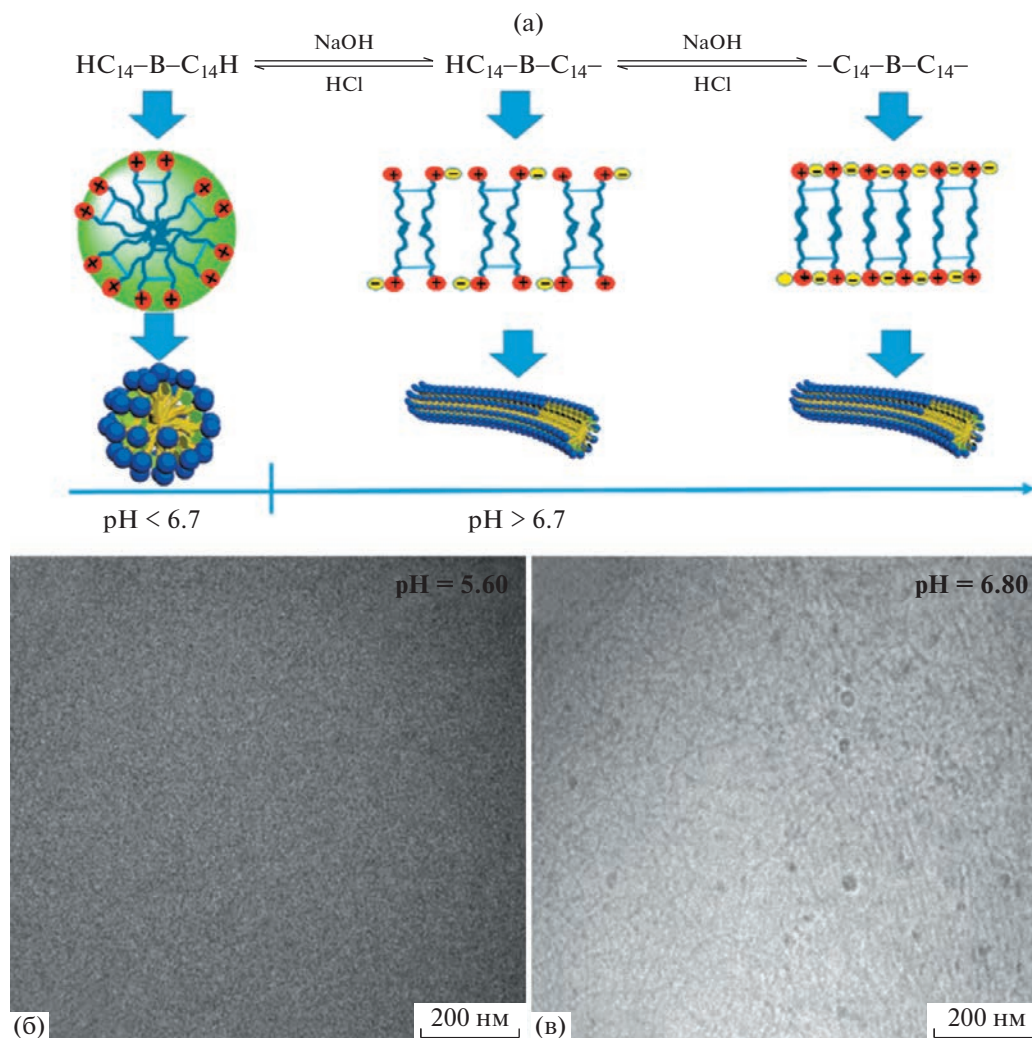


Рис. 2. а – Обратимое изменение структуры мицелл в результате депротонирования гидрофильной части молекулы цвиттер-ионного димерного поверхностно-активного вещества ФКАХ по мере изменения pH раствора. б, в – Полученные методом крио-ПЭМ изображения сферических и цилиндрических мицелл ПАВ, образующихся при pH 5.6 (б) и 6.8 (в). Публикуется с согласия Lu H., Zheng C., Xue M., Huang Z. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 47. P. 32192. © 2016 Royal Society of Chemistry.

Восприимчивость к CO_2

В последние годы в качестве стимула для варьирования свойств эмульсий и растворов ПАВ часто стали использовать углекислый газ CO_2 . Он особенно привлекателен благодаря своей доступности и возобновляемости и отсутствию необходимости последующей утилизации [41]. Восприимчивость к углекислому газу была обнаружена для растворов коммерчески доступного и широко применяемого в бытовой химии (в составе шампуней, мыла, зубных паст) ПАВ – додецилсульфата натрия (ДСН) – в присутствии добавки N,N,N',N'-тетраметил-1,3-пропандиамина (ТМПДА) [42]. При продувании раствора углекислым газом CO_2 молекулы ТМПДА протонируются, в результате чего на каждой из них образуются две поло-

жительно заряженные аминогруппы. Они притягивают к себе две отрицательно заряженные молекулы ПАВ, создавая тем самым “псевдодимерное” ПАВ (рис. 3а) [42], легко образующее червеобразные мицеллы, что было подтверждено визуализацией методом крио-ПЭМ (рис. 3б). Формирование червеобразных мицелл вызывает резкий рост вязкости и появление вязкоупругих свойств (рис. 3б, 3в). Указанные изменения обратимы. Чтобы обратно перевести вязкоупругий раствор в состояние низковязкой жидкости, раствор продувают азотом N_2 . За последние годы CO_2 -восприимчивые растворы червеобразных мицелл были разработаны как для ПАВ на основе жирных кислот, содержащих карбоксильную группу, так и для ПАВ, содержащих аминогруппу [43–45].

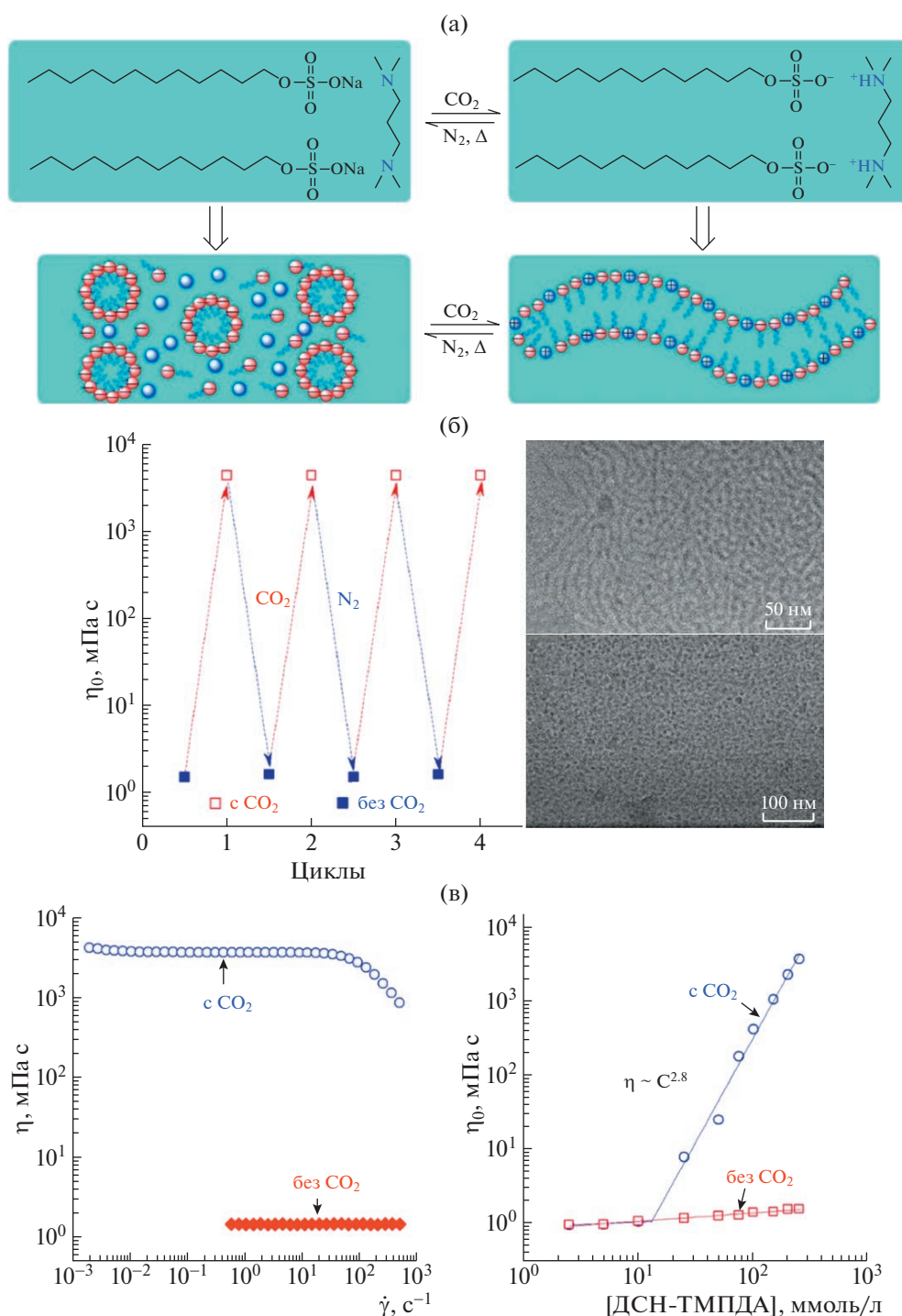


Рис. 3. а – Схематическое изображение механизма взаимодействия между поверхностно-активными веществами ДСН и ТМПА при протонировании последнего, а также изменение формы мицелл при насыщении раствора углекислым газом CO_2 и обратный переход при введении N_2 . б – Соответствующие изменения максимальной ньютоновской вязкости и изображения червеобразных и сферических мицелл, полученные методом крио-ПЭМ. в – Зависимости вязкости от скорости сдвига до и после воздействия CO_2 и соответствующие концентрационные зависимости вязкости. Публикуется с согласия Zhang Y., Feng Y., Wang Y., Li X. // Langmuir. 2013. V. 29. № 13. P. 4187. © 2013 American Chemical Society.

Таким образом, разнообразные стимул-чувствительные растворы ионогенных ПАВ создают на основе молекул, имеющих в своем составе

функциональные группы, заряд которых можно изменять при помощи внешнего стимула, что приводит к перестроению мицеллярной структу-

ры, определяющей реологические свойства раствора.

Мультивосприимчивые системы на основе червеобразных мицелл

Одной из наиболее активно развивающихся в последние годы областью стали исследования растворов мицелл ПАВ, восприимчивых сразу к нескольким факторам. Более того, к упомянутым выше добавились фоточувствительные и редокс-чувствительные системы [46–54].

Фоточувствительные системы обычно создают на основе ПАВ, образующего червеобразные мицеллы, при добавлении изомера, переходящего между *цис*- и *транс*-состояниями при воздействии УФ-излучения [46, 48]. Примером такой молекулы является трансгидроксикоричная кислота [48, 51]. При изменении конфигурации из *транс*- в *цис*- при УФ-воздействии уменьшаются длина червеобразных мицелл и вязкость растворов, что было подтверждено данными крио-ПЭМ [48]. Авторы отмечают, что причиной изменений является увеличение гидрофильности молекул, поэтому они десорбируются с поверхности мицелл, что приводит к усилению отталкивания между одноименно заряженными группами ПАВ в мицелле и, как результат, к уменьшению длины мицелл. Более того, гидроксикоричная кислота содержит карбоксильную группу, заряд которой меняется с pH, поэтому такие растворы восприимчивы сразу к двум стимулам.

Редокс-чувствительные системы содержат молекулы, структура и степень гидрофобности которых меняются в результате окислительно-восстановительной реакции [53, 54]. Например, селенсодержащее ПАВ дигендецилкарбоновая кислота, в которой в присутствии перекиси водорода образуется оксид селена [54], увеличивающий гидрофильность “хвоста” ПАВ. Карбоксильная группа данного ПАВ при воздействии углекислого газа протонируется и становится незаряженной, в результате ПАВ теряет растворимость в воде. Смесь данного ПАВ и ЦТАБ образует червеобразные мицеллы, обладающие мультивосприимчивыми вязкоупругими свойствами. При образовании оксида селена червеобразные мицеллы ПАВ разрушаются, так как дигендецилкарбоновая кислота становится более гидрофильной и выходит из гидрофобного ядра мицелл ЦТАБ.

Другая редокс-чувствительная система была создана на основе классического поверхностно-активного вещества ДСН и N,N,N',N'-дигидрохлорид тетраметилцистамина, содержащего дисульфидную группу [53]. Они образуют “псевдодимерное” ПАВ, формирующее червеобразные мицеллы, но при добавлении восстанавливаю-

го агента дитиотреитола “псевдодимерное” ПАВ распадается на две молекулы, что приводит к переходу к сферическим мицеллам. Кроме того, аминогруппы теряют заряд в результате депротонирования при увеличении pH, что также способствует разрушению “псевдодимерного” ПАВ и падению вязкости на три порядка. Таким образом, система мультивосприимчива.

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ

Одним из современных способов придания растворам червеобразных мицелл новых стимул-чувствительных свойств является добавление функциональных наночастиц. Данное направление стало развиваться после создания первых нанокompозитных мицеллярных сеток. Одни из первых работ в этом направлении были посвящены совместным системам червеобразных мицелл катионного ПАВ цетилтриметиламмоний хлорида (ЦТАХ), образованных в присутствии соли NaNO_3 , и положительно заряженных наночастиц диоксида кремния [31, 32]. Показано, что добавление наночастиц в раствор червеобразных мицелл приводит к увеличению вязкости. Особенно сильно эффект проявляется при концентрациях ниже концентрации перекрывания червеобразных мицелл. В этом случае наночастицы вызывают переход раствора из разбавленного в полуразбавленный режим [32] (рис. 4а), что сопровождается возрастанием вязкости на один–два порядка. При добавлении наночастиц в полуразбавленный раствор ПАВ, содержащий сетку из переплетенных мицелл, эффект оказывается меньше: вязкость и время релаксации увеличиваются лишь в 2–4 раза.

Было высказано предположение [32], что рост вязкости при добавлении наночастиц вызван их связыванием с червеобразными мицеллами путем присоединения торцевых частей мицелл к слою ПАВ, адсорбированному на поверхности наночастиц. Этот процесс энергетически выгодный, так как позволяет уменьшить количество энергетически невыгодных полусферических торцевых частей в условиях, когда цилиндрическая упаковка ПАВ в мицеллах является предпочтительной. Было показано [55], что энергия адсорбции $E_{\text{алс}}$ торцевой части мицеллы на слой ПАВ на поверхности частицы отрицательная (рис. 4б). В результате такого связывания частицы выступают в роли физических сшивок между мицеллами и замедляют их рептацию и релаксационные процессы, увеличивая вязкость раствора. Кроме того, в случае относительно коротких мицелл частицы объединяют их в более длинные, что также приводит к повышению вязкости. Свя-

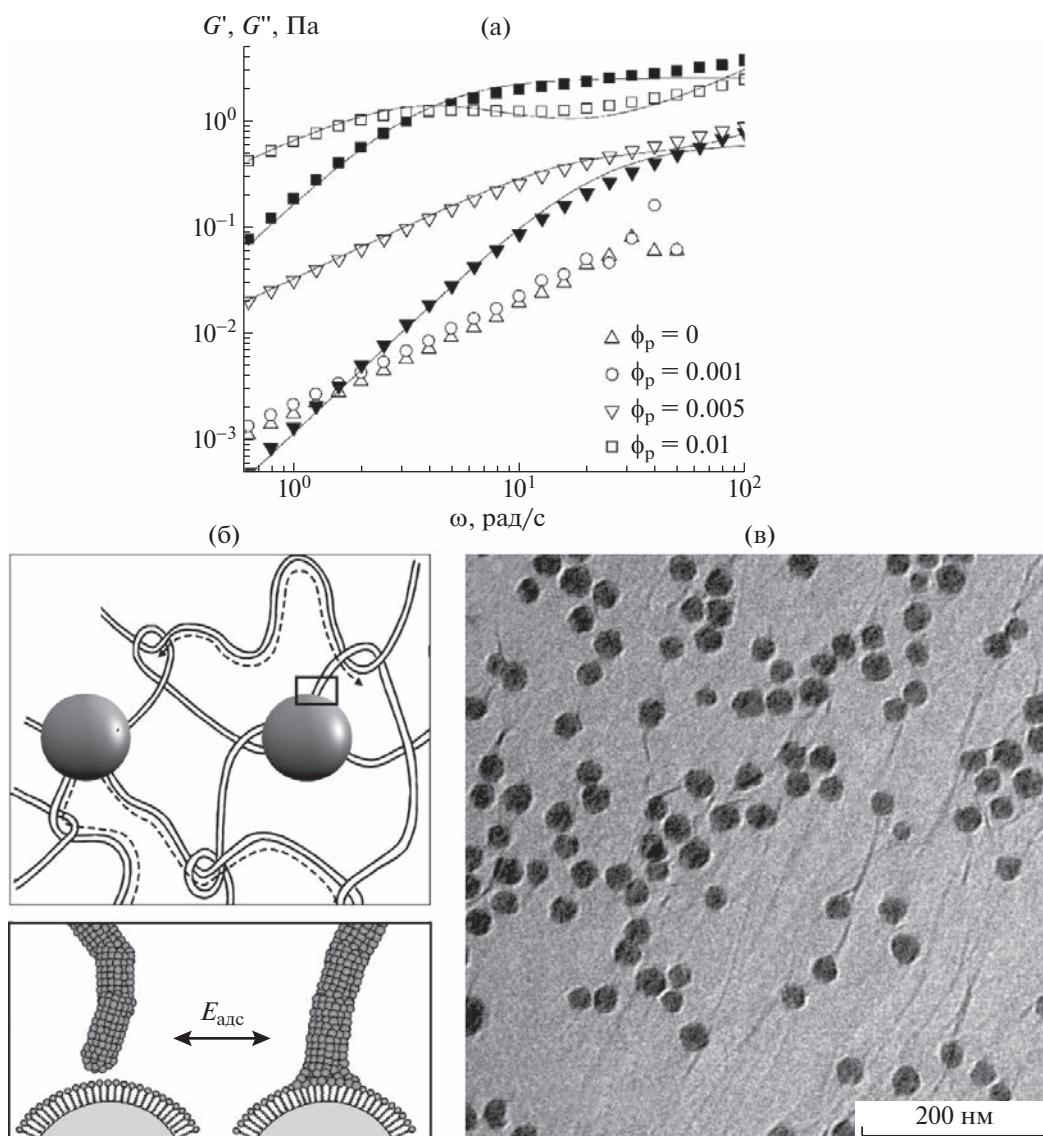


Рис. 4. а — Изменение частотных зависимостей модуля накоплений G' (темные точки) и модуля потерь G'' (светлые) раствора червеобразных мицелл (50 ммоль/л ЦТАХ, 150 ммоль/л NaNO_3) при добавлении наночастиц оксида кремния различной концентрации. б — Схема образования сшивки между червеобразной мицеллой и наночастицей путем присоединения мицеллы торцевой частью к слою ПАВ на поверхности частицы. в — Полученные методом крио-ПЭМ изображения сетки червеобразных мицелл (40 ммоль/л ЦТАБ, 120 ммоль/л NaNO_3) в присутствии 0.5 об. % наночастиц оксида кремния. Публикуется с согласия Helgeson M.E., Hodgdon T.K., Kaler E.W., Wagner N.J., Vethamuthu M., Ananthapadmanabhan K.P. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 8049. © 2010 American Chemical Society.

зывание наночастиц с мицеллами было подтверждено методом крио-ПЭМ (рис. 4в).

В последующие годы было обнаружено образование сшивок между червеобразными мицеллами и частицами различной природы: магнитными частицами [33], углеродными нанотрубками [56], пьезоэлектрическими частицами [57], частицами глины в форме пластин [58–60] и нанотрубок [61]. Такое широкое разнообразие типов частиц позволяет создавать восприимчивые сетки червеобразных мицелл, в которых изменение структу-

ры происходит за счет внешнего воздействия на функциональные частицы, встроенные в сетку.

Нанокмпозиты с магнитными частицами

Одним из способов создания стимул-восприимчивых растворов червеобразных мицелл ПАВ является добавление магнитных частиц [33, 62, 63], придающих системе восприимчивость к магнитному полю. Так, получены нанокмпозитные сетки червеобразных мицелл катионного ПАВ эрурил бис-(гидроксиэтил) метиламмоний хло-

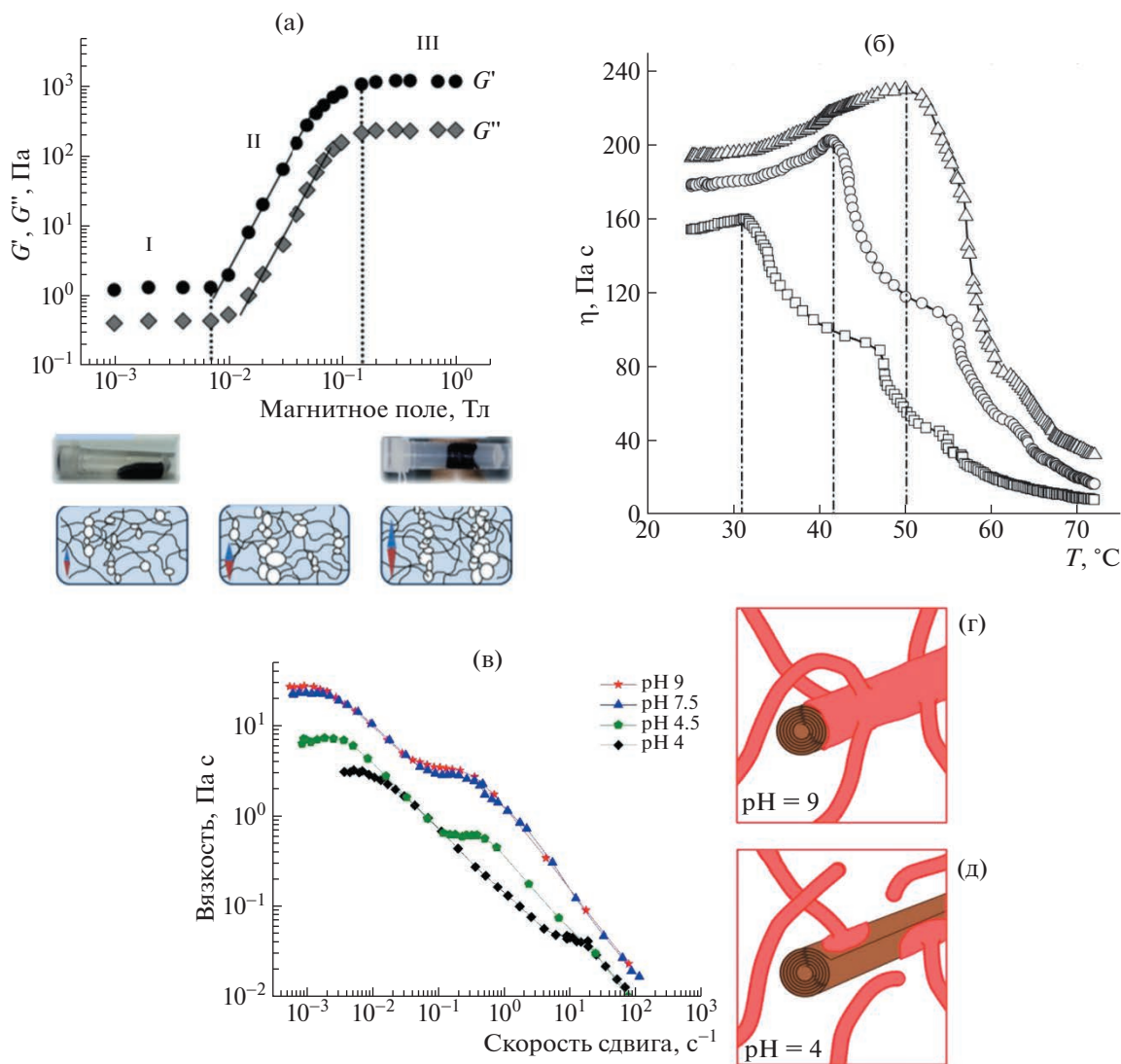


Рис. 5. а — Зависимость модуля накоплений G' и модуля потерь G'' раствора червеобразных мицелл (0.6 мас. % ЭГАХ, 1.5 вес. % KCl) в присутствии 0.2 об. % субмикронных частиц магнетита от индукции магнитного поля. Публикуется с согласия *Molchanov V.S., Pletneva V.A., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V., Philippova O.E.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 21. P. 11589. © 2018 Royal Society of Chemistry. б — Зависимость вязкости при скорости сдвига $170\ s^{-1}$ от температуры раствора червеобразных мицелл (МЭС 4 мас. %, NaCl 4 мас. %) в присутствии разного количества добавленных наночастиц титаната бария: 0 (квадраты), 0.3 (круги) и 0.6 мас. % (треугольники). Публикуется с согласия *Luo M., Jia Z., Sun H., Liao L., Wen Q.* // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2012. V. 395. P. 267. © 2012 Elsevier B.V. в — Зависимость вязкости от скорости сдвига для нанокомпозитных сеток на основе червеобразных мицелл (0.3 мас. % ЭГАХ, KCl 2 мас. %) и 0.2 об. % нанотрубок глины галлуазита при разных pH. г, д — Схематическое изображение образования большого количества сшивок между червеобразными мицеллами и нанотрубками при сильной адсорбции ПАВ при pH 9 (г) и малого количества сшивок при слабой адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц при pH 4 (д). Публикуется с согласия *Shishkhanova K.B., Molchanov V.S., Baranov A.N., Kharitonova E.P., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E.* // J. Mol. Liq. 2023. V. 370. P. 121032. © 2023 Elsevier B.V.

рида (ЭГАХ) с субмикронными частицами магнетита. Эти частицы не только действуют как многофункциональные сшивки [33], приводящие к увеличению вязкости и модуля упругости растворов, но и превращают растворы в высоковосприимчивые магнитореологические жидкости. При помещении в однородное поле частицы намагничиваются и притягиваются друг к другу за счет диполь-дипольных взаимодействий, образуя цепочечные структуры, направленные вдоль силовых

линий поля (рис. 5а) [62]. Эти структуры пронизывают весь образец и препятствуют его течению в направлении, перпендикулярном силовым линиям. В связи с этим вязкоупругие жидкости переходят в состояние вязкопластичных жидкостей с пределом текучести, т.е. при приложении напряжения сдвига меньше критического они не те-

кут [62]. Модуль накоплений в таком случае может увеличиваться на три порядка (рис. 5а).

Из рис. 5а видно, что кривая зависимости модуля накоплений от индукции магнитного поля для магнитовосприимчивого мицеллярного геля повторяет кривую намагниченности используемых частиц магнетита, что отражает высокую подвижность сетки мицелл, которая не препятствует перераспределению частиц в системе с образованием цепочечных структур, обеспечивающих высокие значения модуля упругости. Увеличение модуля накоплений начинается уже при очень низкой напряженности магнитного поля — 0.007 Тл (переход из зоны I в зону II) и достигает трех порядков при выходе на плато намагниченности частиц в зоне III (0.15 Тл).

Как известно, магнитореологические жидкости применяются в демпферах, амортизаторах с регулируемой жесткостью, магнитной дефектоскопии [64]. Преимущество магнитных жидкостей на основе червеобразных мицелл по сравнению, например, с полимерными жидкостями состоит в том, что благодаря способности мицелл обратимо разрываться и перестраиваться они обеспечивают высокую подвижность частиц при воздействии поля и, как следствие, высокую чувствительность к полю.

Нанокмпозиты с пирозлектрическими частицами

Добавление пирозлектрических частиц титаната бария BaTiO_3 позволяет изменить закономерности влияния температуры на реологические свойства растворов червеобразных мицелл. Это продемонстрировано на примере мицелл анионного ПАВ на основе метилового эфира жирной кислоты с заряженными группами сульфоната натрия (МЭС), полученных в присутствии NaCl [57]. Показано, что без наночастиц вязкость растворов червеобразных мицелл падает при нагревании за счет уменьшения средней длины мицелл и ускорения диффузии. Но в присутствии частиц по мере нагревания вязкость системы, наоборот, возрастает, что авторы объясняют усилением электростатического взаимодействия мицелл с пирозлектрическими частицами, когда последние приобретают заряд (рис. 5б).

Нанокмпозиты с pH-чувствительными нанотрубками

Получены нанокмпозитные сетки червеобразных мицелл катионного поверхностно-активного вещества ЭГАХ, содержащие противоположно заряженные нанотрубки глины галлаузита [61]. Добавление всего 0.2 об. % нанотрубок увеличивает вязкость в 30 раз, при этом на частотных зависимостях модуль накоплений становится выше модуля потерь при всех исследованных частотах.

Обнаружено, что эффект нанотрубок сильно зависит от pH: при уменьшении pH от 9 до 4 вязкость падает до значений вязкости, характерных для раствора ПАВ без нанотрубок. Наблюдаемую pH-восприимчивость (рис. 5в) объясняют тем, что при высоких pH нанотрубки имеют большой отрицательный заряд, способствующий их сильному взаимодействию с противоположно заряженными червеобразными мицеллами (рис. 5г), а при pH 4 заряд нанотрубок становится близким к нейтральному, что ограничивает их связывание с мицеллами (рис. 5д).

Важно отметить, что при встраивании нанотрубок в сетку мицелл на кривой зависимости вязкости от скорости сдвига появляются два плато и две области падения вязкости со скоростью сдвига (рис. 5в); это можно объяснить тем, что при воздействии сдвиговой деформации сначала в направлении течения выстраиваются нанотрубки, а затем уже червеобразные мицеллы. В результате при больших скоростях сдвига вязкость нанокмпозитных сеток может в 10 раз превосходить вязкость раствора мицелл без нанотрубок [61]. Данный результат делает червеобразные сетки с нанотрубками перспективными для применения в качестве основы для жидкостей для гидроразрыва пласта в нефтедобыче, так как для такого применения важны высокие значения вязкостей при скоростях сдвига $10\text{--}500\text{ с}^{-1}$ [65]. Ниже мы подробно обсудим особенности использования восприимчивых растворов червеобразных мицелл в различных областях, в том числе, нефтедобыче.

ПРИМЕНЕНИЕ СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ

Применение в нефтедобыче

Вязкоупругие растворы ПАВ в настоящее время широко используются в технологиях по увеличению эффективности добычи нефти: гравийной набивке [66], бурении [67], кислотной обработке [68]. Восприимчивые к углеводородам растворы червеобразных мицелл ПАВ применяются в нефтедобыче как основа для жидкостей для гидроразрыва пласта [69] (рис. 6а). Данная технология применяется для улучшения продуктивности нефтеносного пласта, т.е. для увеличения площади сбора и для извлечения нефти из труднодоступных участков пласта. Она основана на создании в пласте трещины в несколько сотен метров, которую заполняют проппантом (песком, металлическими или керамическими шариками), что позволяет увеличить проницаемость пласта при течении нефти. Жидкость для гидроразрыва должна быть недорогой, на первом этапе создания трещины она должна обладать достаточно

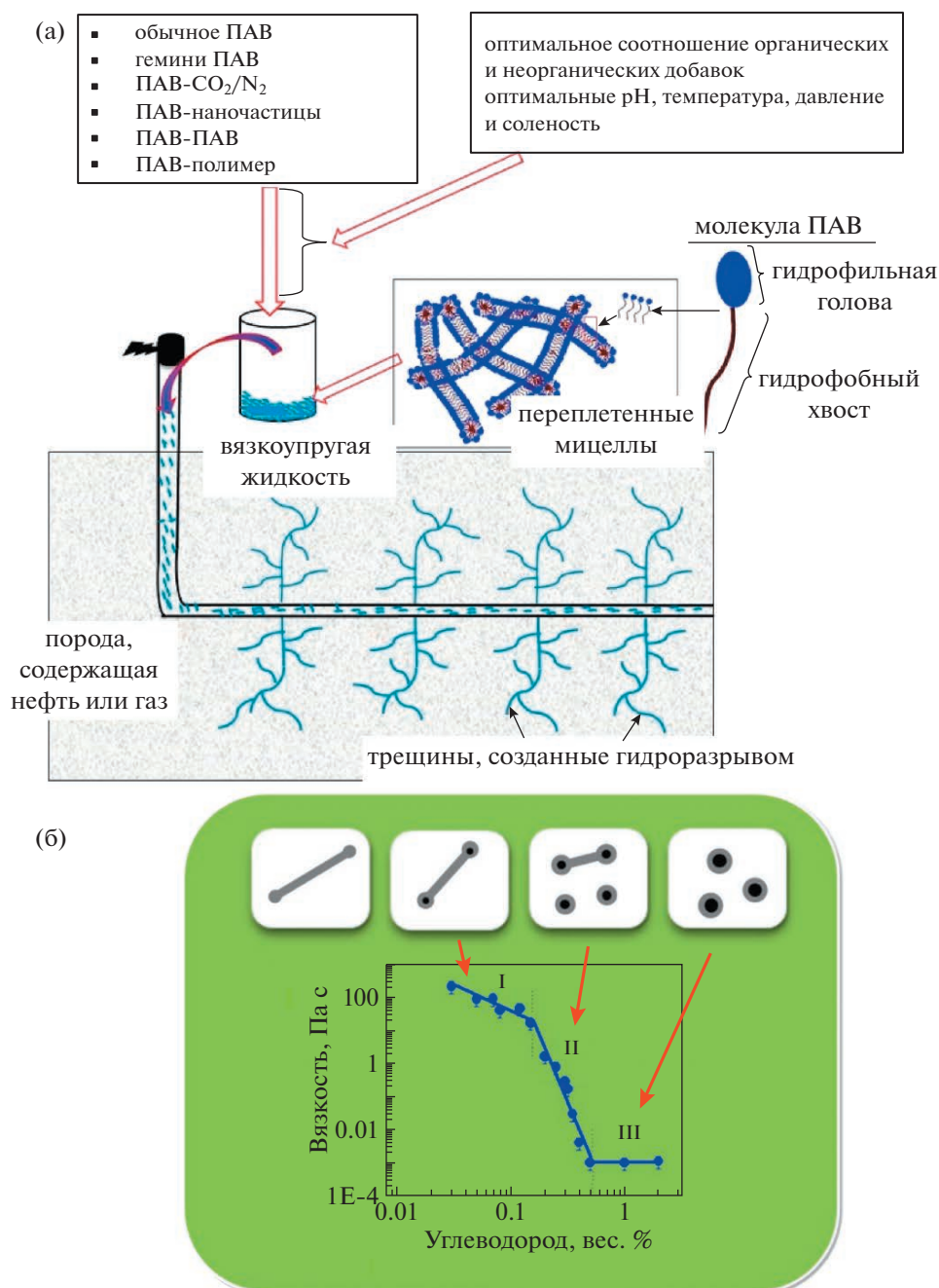


Рис. 6. а – Схематическое изображение применения вязкоупругих растворов червеобразных мицелл ПАВ для гидроразрыва пласта в нефтедобывающей промышленности. Публикуется с согласия *Kang W., Mushi S.J., Yang H., Wang P., Hou X.* // J. Pet. Sci. Eng. 2020. V. 190. P. 107107. © 2020 Elsevier B.V. б – Максимальная ньютоновская вязкость для растворов червеобразных мицелл ПАВ (3 мас. % олеата калия, 6 мас. % соли KCl, при pH = 12.3) в зависимости от количества добавленного *n*-додекана и схематическое изображение изменения структуры мицелл в результате солюбилизации *n*-додекана, приводящей к падению вязкости. Публикуется с согласия *Shibaev A.V., Tamm M.V., Molchanov V.S., Rogachev A.V., Kuklin A.I., Dormidontova E.E., Philippova O.E.* // Langmuir. 2014. V. 30, № 13. P. 3705. © 2014 American Chemical Society.

высокой вязкостью для переноса проппанта, сохранять необходимые свойства при высокой температуре и сдвиговой деформации. На втором этапе после создания трещины и заполнения ее проппантом, жидкость должна сильно уменьшать

свою вязкость при контакте с нефтью, чтобы не мешать течению нефти к скважине. Ранее для создания таких жидкостей использовали полимеры, для разрушения которых на втором этапе служили брейкеры (дополнительные реагенты для раз-

рушения полимерных цепей), что увеличивало стоимость и усложняло технологию. В конце прошлого века было впервые предложено вместо растворов полимеров применять растворы червеобразных мицелл ПАВ как более эффективную основу для жидкостей для гидроразрыва пласта [70]. В качестве основного преимущества растворов червеобразных мицелл выделяют восприимчивость их вязкоупругих свойств к углеводородам, обеспечивающую высокую проницаемость создаваемой с их помощью среды по отношению к нефти на втором этапе. К другим преимуществам растворов червеобразных мицелл относят низкое сопротивление давлению, их способность нести большое количество проппанта [71], а также простоту приготовления [72] на первом технологическом этапе. Восприимчивость к нефти реализуется через способность червеобразных мицелл сольubilизировать углеводороды в гидрофобном ядре, что приводит к превращению мицелл в капли микроэмульсии, стабилизируемые ПАВ. В результате сетка мицелл разрушается, и раствор теряет вязкоупругие свойства [73–75] (рис. 66).

В последние годы появляется все больше публикаций, в которых отмечают преимущества использования в жидкостях для гидроразрыва пласта нанокompозитных сеток червеобразных мицелл [56, 60, 65, 66, 76–78]. Отмечается, что наночастицы способствуют увеличению вязкости растворов при высоких температурах и высоких скоростях сдвига, улучшают способность раствора нести проппант и уменьшают проникновение ПАВ из раствора в окружающую породу.

Недавно было предложено использовать в качестве основы для жидкостей для гидроразрыва пласта CO_2 -восприимчивые нанокompозитные сетки на основе ПАВ N-[-3-[(диметиламино)пропил]олеаида, гидротропной соли толуолсульфоната натрия и наночастиц оксида кремния [79]. В этой системе аминogруппы ПАВ обеспечивают восприимчивость к CO_2 , а внедренные в сетку частицы служат для увеличения устойчивости к высоким температурам и повышают способность нести проппант.

Применение в качестве противотурбулентных присадок

Противотурбулентные присадки используются для увеличения скорости потока при транспортировке жидкостей по трубопроводам, а также при выкачивании нефти из скважин. В качестве противотурбулентных присадок наиболее эффективны полимеры и ПАВ [80, 81]. Начиная с 1950-х годов, научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по турбулентным присадкам, снижающим сопротивление, были

сосредоточены на полимерах с высокой молярной массой [80]. Они в настоящее время широко используются в трубопроводном транспорте углеводородных жидкостей, таких как сырая нефть. Однако полимерные добавки, снижающие сопротивление течению, необратимо разрушаются при сдвиге, например при прохождении через насосы, что сокращает возможности их применения. С начала 90-х годов акцент в исследованиях по снижению сопротивления сместился на добавки червеобразных мицелл ПАВ [81–83] из-за способности мицелл полностью восстанавливать структуру после механического разрушения или изменения температуры, что позволяет использовать их в системах рециркуляции, таких как системы централизованного теплоснабжения и охлаждения.

Измерения растворов червеобразных мицелл ПАВ методом малоуглового рассеяния нейтронов показали, что при течении мицеллы ориентируются параллельно направлению потока [84]. В результате этого колебания скорости, перпендикулярные потоку (нормальные к стенке), значительно уменьшаются по сравнению с колебаниями скорости чистого растворителя при той же скорости потока, в то время как колебания осевой скорости остаются большими. Усредненное по времени произведение этих двух флуктуаций скорости в любой точке турбулентного потока называется напряжением Рейнольдса. Оно представляет собой основной компонент локального напряжения в турбулентной области вдали от стенки. Пониженное напряжение Рейнольдса в совокупности с более низким градиентом скорости в пристеночной области приводит к значительному уменьшению сопротивления. Более того, в условиях вытягивания мицелл вдоль направления течения они объединяются в более длинные цепи, что усиливает их действие как противотурбулентных добавок [85] (рис. 7).

В последние годы вышли публикации, показывающие, что противотурбулентные свойства червеобразных мицелл можно усилить за счет добавления наночастиц. Обнаружено, что в нанокompозитной системе, содержащей червеобразные мицеллы, образованные ЦТАБ и салицилатом натрия, и многостенные углеродные нанотрубки [86], успешно сочетаются противотурбулентные свойства обоих компонентов, которые выстраиваются вдоль направления течения. Более того, за счет нанотрубок усиливается способность системы проводить тепло.

В недавней публикации [87] было показано, что добавление магнитных наночастиц размером 20 нм в растворы червеобразных мицелл делает мицеллы более устойчивыми к нагреванию и снижает необходимое для прокачивания жидкости давление. По всей видимости, наночастицы

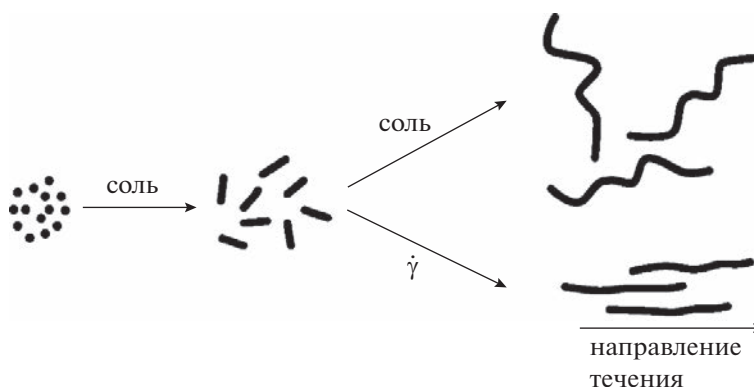


Рис. 7. Схематическое изображение изменения формы и длины мицелл ПАВ при добавлении соли и/или при течении (при сдвиговой деформации). Публикуется с разрешения *Takeda M., Kusano T., Matsunaga T., Endo H., Shibayama M., Shikata T.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 5. P. 1731. © 2011 American Chemical Society.

усиливают противотурбулентные свойства мицелл за счет связывания мицелл в более длинные агрегаты [87].

Применение в качестве микрореакторов или шаблонов для синтеза частиц

Червеобразные мицеллы используются в качестве микрореакторов с контролируемым размером [88], а также в качестве шаблонов (template) для синтеза сферических или анизотропных частиц [89–91]. Поскольку ионы металлов часто выступают в роли противоионов для создания условий для образования червеобразных мицелл ионогенных ПАВ, их используют как центры роста наночастиц. Например, так были синтезированы дендритные частицы серебра при воздействии УФ-излучения на червеобразные мицеллы, образованные смесью анионного и цвиттер-ионного ПАВ ДСН/тетрадецилдиметиламмонийпропан сульфонат/ AgNO_3 [92]. Сферические наночастицы серебра были получены при добавлении AgNO_3 в раствор червеобразных мицелл ЦТАХ, содержащих гидротропную соль салицилат натрия [90] (рис. 8а). Со временем в этой системе образуются наностержни (рис. 8б). Наностержни серебра были получены также при добавлении предварительно синтезированных наночастиц AgCl или AgBr к червеобразным мицеллам ЦТАХ (или ЦТАБ) и салицилата натрия [93]. Магнитные наностержни гематита Fe_2O_3 с узким распределением по размерам были синтезированы в растворе червеобразных мицелл ЦТАХ и салицилата натрия при добавлении FeCl_3 и NH_3 [93].

В растворах червеобразных мицелл были получены сферические квантовые точки. Для этого использовали ионогенное ПАВ 1-гексадецил-3-октилимидазол бромид, содержащий прекурсор, необходимый для синтеза квантовых точек CdS [94]. В этой системе замедленная диффузия ми-

целл за счет формирования сетки топологических зацеплений препятствует сближению синтезированных частиц и их агрегации друг с другом.

Были синтезированы сверхдлинные стержнеобразные наночастицы гидроксиапатита при использовании в качестве мягкого шаблона червеобразных мицелл олеата натрия, на поверхности которых располагаются ионы кальция, вступающие в реакцию с фосфат-ионами PO_4^{3-} (рис. 8в) [91], в результате чего формируются прекурсоры, которые при гидролизе образуют наностержни гидроксиапатита (рис. 8г).

Таким образом, ионы, концентрирующиеся в гидрофильной оболочке мицелл за счет электростатических взаимодействий, используются для синтеза наночастиц, а замедленная диффузия в среде длинных мицелл ограничивает сближение и агрегацию частиц друг с другом.

Применение в косметике и бытовой химии

Мицеллы ПАВ — основа для большинства продуктов бытовой химии, средств по уходу за телом и косметики. Благодаря амфифильному строению и самоорганизации, они эффективны для удаления загрязнений, таких как себум (кожное сало) и твердые частицы, но они также важны для вспенивания, повышения вязкости продукта, суспендирования активных веществ и растворения отдушек [95]. Помимо способности сольubilизировать различные вещества растворы червеобразных мицелл обеспечивают необходимые вязкоупругие свойства. На примере гидрофобного лекарственного средства ибупрофена было показано, что вязкоупругие свойства растворов определяют скорость выхода сольubilизированного вещества из мицелл [96]. Сетка зацеплений мицелл замедляет выход гидрофобного вещества. Изменяя pH, который стимулирует переход к

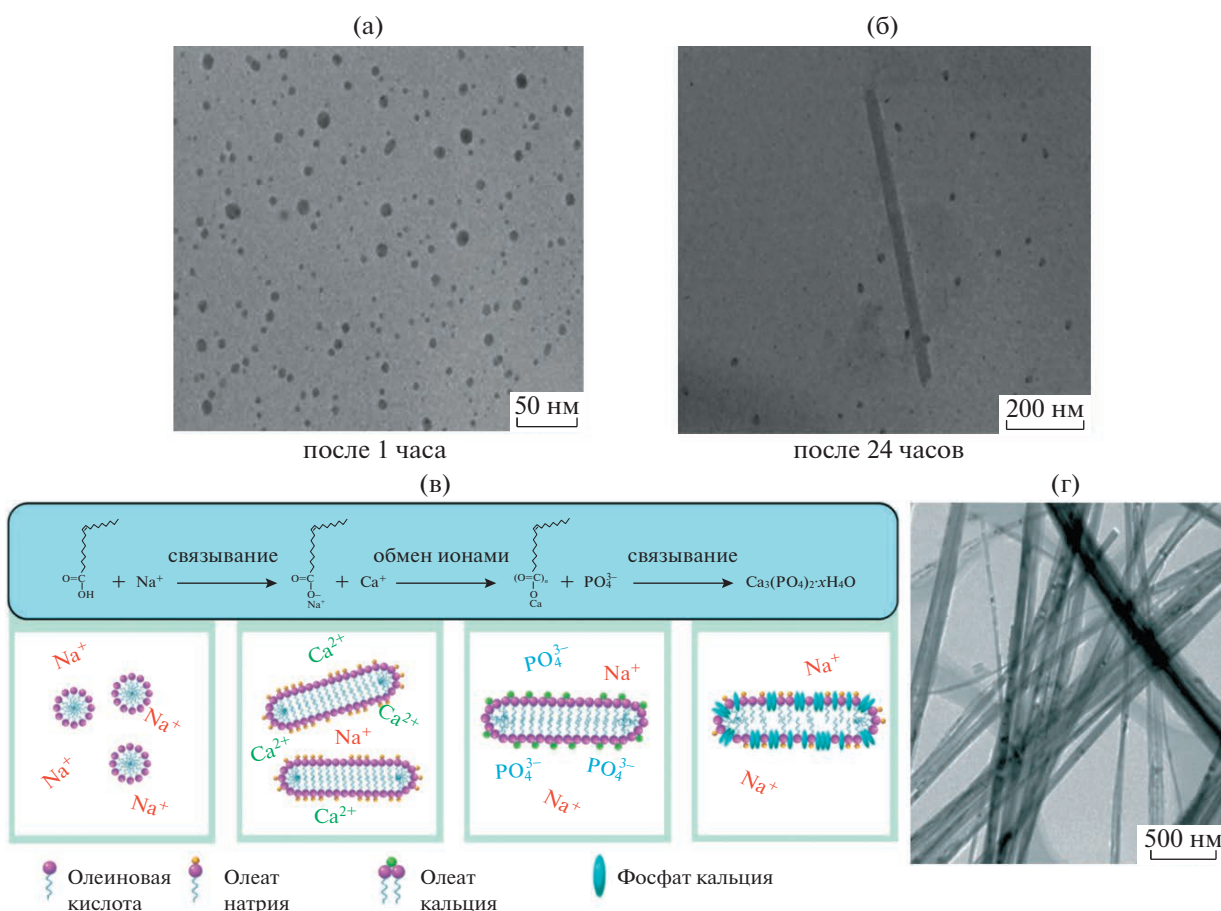


Рис. 8. Образование сферических наночастиц бромида серебра в растворе червеобразных мицелл ПАВ (50 ммоль/л ЦТАБ и 100 ммоль/л салицилата натрия) через 1 ч после начала синтеза (а) и стержнеобразных наночастиц через 24 ч после начала синтеза (б). Публикуется с согласия *Gupta V.K.N., Mehra A., Thaokar R.* // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2012. V. 393. P. 73. © 2012 Elsevier B.V. в – Схема образования стержнеобразных наночастиц гидроксиапатита в растворе червеобразных мицелл ПАВ с ионами кальция на поверхности, которые взаимодействуют с фосфат-ионами. г – Крио-ПЭМ изображение стержнеобразных частиц гидроксиапатита. Публикуется с согласия *Zhao J., Hu Q., Lei Y., Gao C., Zhang P., Zhou B., Zhang G., Song W., Lou X., Zhou X.* // *CrystEngComm.* 2021. V. 23a. № 32. P. 5498. © 2021 Royal Society of Chemistry.

сферическим мицеллам, можно увеличить скорость выхода солюбилизированного вещества.

Получение червеобразных мицелл в смеси цвиттер-ионного ПАВ кокоамидопропилбетаина и анионного ПАВ ДСН (рис. 9а) является типичным способом придания вязкоупругих свойств таким продуктам для личной гигиены, как мыло, шампуни и зубные пасты [97]. Отмечается, что образованию червеобразных мицелл способствует экранировка диполь-дипольного отталкивания за счет выгодного взаимодействия между заряженной группой анионного ПАВ и диполем цвиттер-ионного ПАВ [98].

Используемые на практике композиции являются многокомпонентными: они содержат до 30 различных веществ. В то же время [97, 99] небольшие добавки низкомолекулярных солей,

жирных спиртов или других амфифильных соединений могут сильно влиять на структуру мицелл и соответственно на их способность к солюбилизации и на реологические свойства системы (рис. 9б), поэтому развитие данной области применения червеобразных мицелл ПАВ должно быть тесно связано с фундаментальными исследованиями многокомпонентных растворов червеобразных мицелл. Так, недавние публикации [58, 59, 61], посвященные нанокомпозитным сеткам червеобразных мицелл, в которых частицы глины встраиваются как многофункциональные физические сшивки и увеличивают на порядки вязкость и время релаксации системы, могут быть полезны для расширения использования червеобразных мицелл в косметических средствах, содержащих частицы глины [100].

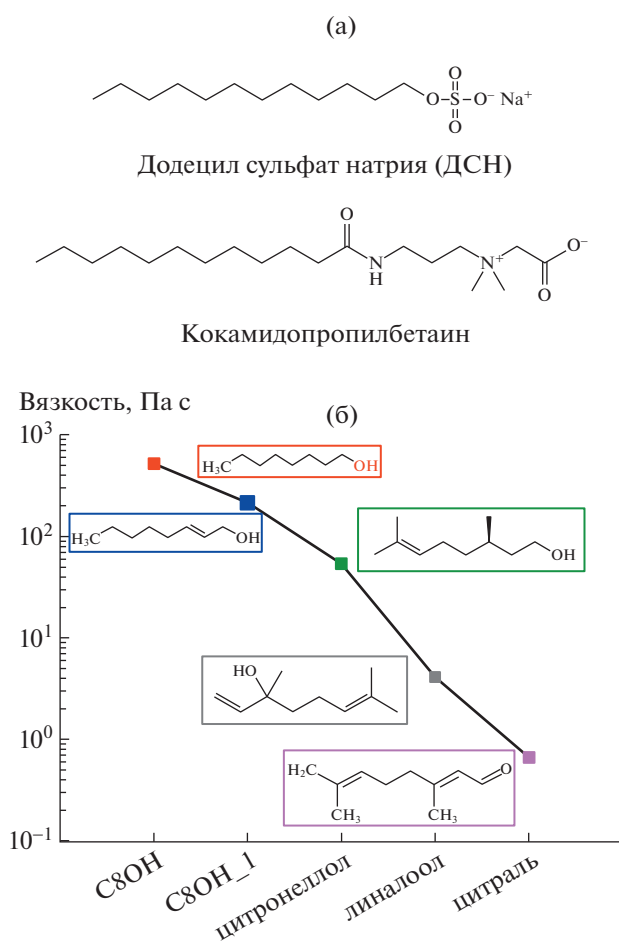


Рис. 9. а – Структура анионного ПАВ ДСН и цвиттер-ионного ПАВ кокаамидопропилбетаина, совместно используемых в средствах по уходу за телом в качестве загустителей. Публикуется с согласия Yavrukova V.I., Radulova G.M., Danov K.D., Kralchevsky P.A., Xu H., Ung Y.W., Petkov J.T. // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 275. P. 1. © 2020 Elsevier B.V. б – Максимальная ньютоновская вязкость для растворов 10 вес. % кока-мидопропил бетаина и лаурил эфир сульфата натрия (1 : 2) в зависимости от типа добавленного к ним вещества. Слева направо в добавленных веществах увеличивается количество двойных связей и степень разветвления молекулы. Публикуется с согласия Mitrina Z., Tcholakova S., Denkov N. // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2018. V. 537. P. 173. © 2018 Elsevier B.V.

ВЫВОДЫ

Таким образом, червеобразные мицеллы ионогенных ПАВ могут служить удобной основой для создания стимул-восприимчивых растворов с управляемыми реологическими характеристиками. Это связано с тем, что формирование самих мицелл, а также сеток на их основе происходит за счет самосборки низкомолекулярных веществ, при этом форма и длина мицелл зависят от баланса гидрофобных и электростатических взаимодействий, которыми достаточно легко управ-

лять. Более того, изменение формы и длины мицелл, их разрыв или полное разрушение, вызывающие кардинальные изменения реологических свойств, являются полностью обратимыми процессами. Такие растворы нашли широкое применение в многообразных современных практических приложениях.

Дополнительные возможности управления реологическими характеристиками возникают в результате добавления к червеобразным мицеллам наночастиц различной природы, обладающих стимул-чувствительными свойствами. Анализ публикаций последних лет показывает, что фокус исследований смещается именно в сторону нанокомпозитных мицеллярных сеток, где существует широкая область для разработки и развития мягких материалов с оригинальными свойствами за счет функциональных наноуполнителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-30013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W. // Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys. 1976. V. 72. P. 1525.
2. Dreiss C.A. // Soft Matter. 2007. V. 3. P. 956.
3. Magid L.J. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 5647. № 97. P. 4064.
4. Cates M.E., Candau S.J. // J. Phys., Condens. Matter. 1990. V. 2. № 33. P. 6869.
5. Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Philippova O.E. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 2. P. 215.
6. Raghavan S.R., Kaler E.W. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 300.
7. Zakharova L.Y., Vasilieva E.A., Mirgorodskaya A.B., Zakharov S.V., Pavlov R.V., Kashapova N.E., Gaynanova G.A. // J. Mol. Liq. 2023. V. 370. P. 120923.
8. Raghavan S.R., Fritz G., Kaler E.W. // Langmuir. 2002. V. 18. № 10. P. 3797.
9. Kumar R., Kalur G.C., Ziserman L., Danino D., Raghavan S.R. // Langmuir. 2007. № 5. P. 12849.
10. Molchanov V.S., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E. // J. Mol. Liq. 2021. V. 342. P. 116955.
11. Rózańska S. // Colloids Surfaces A. 2015. V. 482. P. 394.
12. Koehler R.D., Raghavan S.R., Kaler E.W. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 11035.
13. Egelhaaf S.U., Müller M., Schurtenberger P. // Langmuir. 1998. V. 14. № 16. P. 147.
14. Sommer C., Pedersen J.S., Egelhaaf S.U., Cannavacciuolo L., Kohlbrecher J., Schurtenberger P. // Langmuir. 2002. V. 18. № 17. P. 2495.
15. Granek R., Cates M.E. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 6. P. 4758.
16. Turner M.S., Marques C., Cates M.E. // Langmuir. 1993. V. 9. № 3. P. 695.

17. Khatory A., Kern F., Lequeux F., Appell J., Porte G., Morie N., Ott A., Urbach W. // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 29. P. 933.
18. Cates M.E., Fielding S.M. // *Adv. Phys.* 2006. V. 55. № 7–8. P. 799.
19. von Berlepsh H., Dautzenberg H., Rother G. and Jager J. // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 3613.
20. Grosberg A.Y., Khokhlov A.R., Onuchic J.N. // *Phys. Today*. American Institute of Physics. 1995. V. 48. № 9. P. 92.
21. Flood C., Dreiss C.A., Croce V., Cosgrove T., Karlsson G.G. // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 17. P. 7646.
22. Croce V., Cosgrove T., Maitland G., Hughes T. // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 10. P. 8536.
23. Rogers S.A., Calabrese M.A., Wagner N.J. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 19. № 6. P. 530.
24. Watanabe H. // *Prog. Polym. Sci.* 1999. V. 24. № 9. P. 1253.
25. Ghosh S., Khatua D., Dey J. // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 9. P. 5184.
26. Li L., Yang Y., Dong J., Li X. // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 343. № 2. P. 504.
27. Kalur G.C., Frounfelker B.D., Cipriano B.H., Norman A.I., Raghavan S.R. // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 24. P. 10998.
28. Chu Z., Dreiss C.A., Feng Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7174.
29. Ezrahi S., Tuval E., Aserin A. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 130. № 2006. P. 77.
30. Philippova O.E., Molchanov V.S. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 43. P. 52.
31. Nettekheim F., Liberatore M.W., Hodgdon T.K., Wagner N.J., Kaler E.W., Vethamuthu M. // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 15. P. 7718.
32. Helgeson M.E., Hodgdon T.K., Kaler E.W., Wagner N.J., Vethamuthu M., Ananthapadmanabhan K.P. // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 8049.
33. Pletneva V.A., Molchanov V.S., Philippova O.E. // *Langmuir*. 2015. V. 31. № 1. P. 110.
34. Liu L., Zheng C., Lu H. // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2017. V. 38. P. 1824.
35. Zhang Y., Han Y., Chu Z., He S., Zhang J., Feng Y. // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 394. P. 319.
36. Maeda H., Yamamoto A., Souda M., Kawasaki H., Hos-sain K.S., Nemoto N., Almgren M. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 23. P. 5411.
37. Lu H., Zheng C., Xue M., Huang Z. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 47. P. 32192.
38. Verma G., Aswal V.K., Hassan P. // *Soft Matter*. 2009. V. 5. № 15. P. 2919.
39. Liu Z., Wang P., Pei S., Liu B., Sun X., Zhang J. // *Col-loids Surf. A*. 2016. V. 506. P. 276.
40. Ye S., Zhai Z., Shang S., Song Z. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 361. P. 119445.
41. Liu Y., Jessop P.G., Cunningham M., Eckert C.A., Li-otta C.L. // *Science*. 2006. V. 313. № 5789. P. 958.
42. Zhang Y., Feng Y., Wang Y., Li X. // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 13. P. 4187.
43. Lu Y., Sun D., Ralston J., Liu Q., Xu Z. // *J. Colloid In-terface Sci.* 2019. V. 557. P. 185.
44. Zhang Y., Yin H., Feng Y. // *Green Mater.* 2014. V. 2. P. 95.
45. Zhao M., He H., Dai C., Wu X., Zhang Y., Huang Y., Gu C. // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 268. P. 875.
46. Bi Y., Wang T., Xiao J., Yu L. // *Colloids Surfaces A*. 2023. V. 668. P. 131441.
47. Hao L.-S., Yuan C., Zhong H.-L., Ling J.-W., Wang H.-X., Nan Y.-Q. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 364. P. 120010.
48. Liu W., Wang Y., Tan Y., Ye Z., Chen Q., Shang Y. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 53. P. 34601.
49. Wang G., Lin M., Xu Q., Jiang J., Zheng R., He Y. // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2023. V. 44. P. 1.
50. Zhang J., Xu Q., Jiang J. // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2023. V. 44. № 9. P. 1750.
51. Lv D., Liu Q., Wu H., Cheng Y., Wang C., Yin B., Wei X., Li J. // *Soft Matter*. 2021. V. 17. № 40. P. 9210.
52. Li J., Liu Q., Jin R., Yin B., Wei X., Lv D. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. V. 109. P. 173.
53. Zhang J., Xu Q., Wang F., Jiang J. // *Langmuir*. 2019. V. 35. № 47. P. 15242.
54. Jiang J., Zhang D., Yin J., Cui Z. // *Soft Matter*. 2017. V. 13. № 37. P. 6458.
55. Helgeson M.E., Wagner N.J. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 084901.
56. Qin W., Yue L., Liang G., Jiang G., Yang J., Liu Y. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2017. V. 123. № 18. P. 14.
57. Luo M., Jia Z., Sun H., Liao L., Wen Q. // *Colloids Sur-faces A*. 2012. V. 395. P. 267.
58. Molchanov V.S., Efremova M.A., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Rogachev A.V., Philippova O.E. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 314. P. 113684.
59. Molchanov V.S., Kuklin A.I., Orekhov A.S., Arkharo-va N.A., Khudoleeva E.S., Philippova O.E. // *Polymer Science C*. 2021. V. 63. № 2. P. 170.
60. Zhao M., Liu S., Wu Y., Yan R., Li Y., Guo X. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 346. P. 118236.
61. Shishkhanova K.B., Molchanov V.S., Baranov A.N., Kharitonova E.P., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Philippova O.E. // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 370. P. 121032.
62. Molchanov V.S., Pletneva V.A., Klepikov I.A., Razu-movskaya I.V., Philippova O.E. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 21. P. 11589.
63. Molchanov V.S., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V., Philippova O.E. // *Nanosyst. Phys., Chem. Math.* 2018. V. 9. № 3. P. 335.
64. Kumar J.S., Paul P.S., Raghunathan G., Alex D.G. // *Int. J. Mech. Mater. Eng.* 2019. V. 14. № 1. P. 13.
65. Raj K.A., Balikram A., Ojha K. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 345. P. 118241.
66. Vaidya N., Lafitte V., Makarychev-Mikhailov S., Pan-ga M.K., Nwafor C., Gadiyar B. // Paper presented at the SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA, February 2018.
67. Shah S.N., Shanker N.H., Ogugbue C.C. // *Am. Assoc. Drill. Eng. Fluids Conf. Exhib.* 2010. V. 10. P. 1.
68. Al-Sadat W., Nasser M.S., Chang F., Nasr-El-Din H.A., Hussein I.A. // *J. Pet. Sci. Eng.* 2014. V. 124. P. 341.
69. Kang W., Mushi S.J., Yang H., Wang P., Hou X. // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 190. P. 107107.

70. Samuel M., Card R.J., Nelson E.B., Brown J.E., Vinod P.S., Temple H.L., Qu Q., Fu D.K. // SPE Drill & Compl. 1999. V. 14. № 04. P. 240.
71. Silin M., Magadova L., Malkin D., Krisanova P., Borodin S., Filatov A. // Energies. 2022. V. 15. № 8. P. 2827.
72. Al-Muntasheri G.A. // SPE Western North American and Rocky Mountain Joint Meeting, Denver, Colorado, April 2014.
73. Shashkina J.A., Philippova O.E., Zaroslov Y.D., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A., Blagodatskikh I.V. // Langmuir. 2005. V. 21. № 4. P. 1524.
74. Molchanov V.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Kovaliev Y.A., Kuklin A.I. // Langmuir. 2007. V. 23. № 1. P. 105.
75. Shibaev A.V., Tamm M.V., Molchanov V.S., Rogachev A.V., Kuklin A.I., Dormidontova E.E., Philippova O.E. // Langmuir. 2014. V. 30. № 13. P. 3705.
76. Gurluk M.R., Nasr-El-Din H.A., Crews J.B. // 75th European Association of Geoscientists and Engineers Conference and Exhibition 2013 Incorporating SPE EUROPEC 2013: Changing Frontiers. 2013. P. SPE 164900.
77. Zhang Y., Dai C., Qian Y., Fan X., Jiang J., Wu Y., Wu X., Huang Y., Zhao M. // Colloids Surfaces A. 2018. V. 553. P. 244.
78. Yang Y., Zhang H., Wang H., Zhang J., Guo Y., Wei B., Wen Y. // J. Pet. Sci. Eng. 2022. V. 208. P. 109608.
79. Liu S., Zhao M., Wu Y., Gao Z., Dai C., Liu P. // Energy Fuels. 2022. V. 36. № 13. P. 7177.
80. Lumley J.L. // Annu. Rev. Fluid Mech. 1969. V. 1. № 1. P. 367.
81. Rose G.D., Foster K.L. // J. Nonnewton. Fluid Mech. 1989. V. 31. № 1. P. 59.
82. Qi Y., Zakin J.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 25. P. 6326.
83. Qi Y., Kesselman E., Hart D.J., Talmon Y., Mateo A., Zakin J.L. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 354. № 2. P. 691.
84. Butler P.D., Magid L.J., Hamilton W.A., Hayter J.B., Hammouda B., Kreke P.J. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 2. P. 442.
85. Takeda M., Kusano T., Matsunaga T., Endo H., Shibayama M., Shikata T. // Langmuir. 2011. V. 27. № 5. P. 1731.
86. Li F.C., Yang J.C., Zhou W.W., He Y.R., Huang Y.M., Jiang B.C. // Thermochim. Acta. 2013. V. 556. P. 47.
87. Luo M., Si X., Li M., Jia X., Yang Y., Zhan Y. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 885.
88. García-Río L., Mejuto J.C., Pérez-Lorenzo M., Rodríguez-Álvarez A., Rodríguez-Dafonte P. // Langmuir. 2005. V. 21. № 14. P. 6259.
89. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 9. P. 3893.
90. Gupta V.K.N., Mehra A., Thaokar R. // Colloids Surfaces A. 2012. V. 393. P. 73.
91. Zhao J., Hu Q., Lei Y., Gao C., Zhang P., Zhou B., Zhang G., Song W., Lou X., Zhou X. // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 32. P. 5498.
92. Qiao Y., Lin Y., Wang Y., Li Z., Huang J. // Langmuir. 2011. V. 27. № 5. P. 1718.
93. Chhatre A., Duttagupta S., Thaokar R., Mehra A. // Langmuir. 2015. V. 31. № 38. P. 10524.
94. Hu Y., Han J., Ge L., Guo R. // Soft Matter. 2018. V. 14. № 5. P. 789.
95. Cornwell P.A. // Int. J. Cosmet. Sci. 2018. V. 40. № 1. P. 16.
96. Lone M.S., Bhat P.A., Shah R.A., Chat O.A., Dar A.A. // Chemistry Select. 2017. V. 2. № 3. P. 1144.
97. Yavrukova V.I., Radulova G.M., Danov K.D., Kralchevsky P.A., Xu H., Ung Y.W., Petkov J.T. // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 275. P. 1.
98. Christov N.C., Denkov N.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A. // Langmuir. 2004. V. 20. № 3. P. 565.
99. Mitrinova Z., Tcholakova S., Denkov N. // Colloids Surfaces A. 2018. V. 537. P. 173.
100. López-Galindo A., Viseras C., Cerezo P. // Appl. Clay Sci. 2007. V. 36. № 1. P. 51.

УДК 541.64:539.199:547.422

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ НЕСЕЛЕКТИВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ D,L-ЛАКТИДА И ОКСИДА ЭТИЛЕНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. Е. В. Кузнецова^{a,*}, Е. М. Широкова^a, Ю. А. Пучкова^a,
Е. В. Ястремский^b, С. Н. Чвалун^{a,c}

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

^bФедеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук
119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия

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

*e-mail: kuznetsova.kate992@gmail.com

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Работа посвящена исследованию самоорганизации биосовместимых амфифильных блок-сополимеров на основе D,L-лактида и оксида этилена с различной длиной гидрофобного поли(D,L-лактидного) блока в водном растворе. Показано, что природа неселективного органического растворителя оказывает существенное влияние на размер, полидисперсность по размерам и форму мицелл на основе блок-сополимера с длинным поли(D,L-лактидным) блоком. Для объяснения полученной зависимости свойств блок-сополимерных мицелл от типа общего органического растворителя (ацетона, тетрагидрофурана, N,N-диметилформамида и ацетонитрила) были оценены различные параметры используемых растворителей, и обнаружена корреляция между коэффициентом Флори–Хаггинса и величиной поверхностного натяжения между гидрофобным блоком и неселективным органическим растворителем и параметрами мицеллярных структур.

DOI: 10.31857/S2308114723700279, EDN: HSGETL

ВВЕДЕНИЕ

Способность амфифильных блок-сополимеров к самоорганизации в селективном для одного из блоков растворителе в различные надмолекулярные структуры (мицеллы) представляет значительный интерес для исследователей вот уже несколько десятилетий [1–3]. Это связано с тем, что физико-химические свойства таких структур, а именно размер, форму, поверхностный заряд, агрегационную устойчивость и т.д., можно изменять в широком диапазоне, варьируя как условия их получения [4, 5], так и молекулярный состав исходного блок-сополимера (соотношение длины блоков, их химический состав, молекулярную массу блок-сополимера и т.д.) [6–8].

Самоорганизация в водных растворах биосовместимых амфифильных блок-сополимеров на основе лактонов представляет особый интерес, поскольку формируемые ими мицеллярные структуры являются перспективными носителя-

ми в рамках адресной доставки различных биологически-активных веществ [7, 9, 10]. Так, мицеллы на основе блок-сополимеров поли(лактид)–поли(этиленоксид) (ПЛА–ПЭО) могут выступать как в качестве самостоятельных наноконтейнеров для доставки лекарств [7, 8], так и в качестве компонентов в мультифункциональном носителе, состоящем из блок-сополимерных мицелл, поликатиона и липосом [11, 12]. Отметим, что скорость разложения полимерных частиц в организме, биораспределение, способность проникать через физиологические барьеры, цитотоксическое действие и т.п. существенно зависят от их физико-химических параметров [13, 14]. В связи с этим исследование влияния молекулярного состава блок-сополимеров, а также внешних факторов на их самоорганизацию в водных растворах для получения мицелл с регулируемыми свойствами является актуальной задачей.

В воде блок-сополимеры ПЛА–ПЭО, как правило, самоорганизуются в сферические мицеллы,

состоящие из гидрофобного ПЛА ядра, окруженного гидрофильной ПЭО короной. Чаще всего для получения водных дисперсий мицелл ПЛА–ПЭО используют методы непрямого растворения (диализ, наноосаждение и другие): блок-сополимер растворяют в общем (неселективном) органическом растворителе, который впоследствии заменяют на селективный (воду) [15]. Несмотря на то, что природа органического растворителя является одним из ключевых параметров, который влияет на размер и форму мицеллярных структур [16, 17], большинство ранее опубликованных работ по самоорганизации блок-сополимеров ПЛА–ПЭО посвящено изучению взаимосвязи молекулярного состава ПЛА–ПЭО и свойств мицелл на их основе [6, 8, 18].

Влияние типа неселективного органического растворителя на самоорганизацию блок-сополимеров ПЛА–ПЭО исследовали в работах [5, 19, 20]. Так, I.A.V. Rijpers с соавторами показали, что размер и морфология мицеллярных структур на основе $P(D,L)LA_{45}$ –блок–ПЭГ₂₂ сополимера существенно зависят от состава органической фазы, а именно от объемного соотношения тетрагидрофурана и диоксана [19]. В работе обнаружено, что растворение $P(D,L)LA_{45}$ –блок–ПЭГ₂₂ в смеси ТГФ : диоксан с объемным соотношением 4 : 1 и последующий диализ против дважды дистиллированной воды приводит к получению водной дисперсии стабильных сферических полимеросом субмикронного размера, тогда как растворение сополимера в смеси с меньшим содержанием ТГФ (объемное соотношение ТГФ : диоксан = 1 : 4) и последующий диализ против воды – к формированию более крупных склонных к агрегации полимеросом с невоспроизводимыми от эксперимента к эксперименту характеристиками. Авторы полагают, что при увеличении содержания в смеси более полярного растворителя (величина диэлектрической постоянной ϵ ТГФ и диоксана составляет 7.6 и 2.3 соответственно) возрастает электростатическое отталкивание между гидрофильными цепями ПЭГ, привитыми на поверхности $P(D,L)LA$ -ядра, что приводит к формированию полимеросом меньшего размера, а также предотвращает их агрегацию [19].

В работе [5] наноосаждением получали мицеллы на основе сополимеров $P(D,L)LA_m$ –блок–ПЭГ₄₅ и $P(D,L)LA_m$ –блок–ПЭГ₁₁₃ с варьируемой длиной гидрофобного $P(D,L)LA$ блока m ($m = 15–100$ мономерных звеньев) и изучали влияние типа органического растворителя на их гидродинамический диаметр D_h . Авторы обнаружили, что величина D_h мицелл на основе сополимеров $P(D,L)LA_{15}$ –блок–ПЭГ₄₅ и $P(D,L)LA_{50}$ –блок–ПЭГ₄₅, полученных наноосаждением из ацетона, ТГФ и ацетонитрила, возрастала в ряду ацетон <

ТГФ < ацетонитрил. В случае сополимера $P(D,L)LA_{100}$ –блок–ПЭГ₄₅ с длинным блоком $P(D,L)LA$ наибольшим размером обладали мицеллы, полученные из ТГФ. При исследовании самоорганизации сополимеров $P(D,L)LA_m$ –блок–ПЭГ₁₁₃ с более длинным гидрофильным ПЭГ блоком авторы обнаружили, что величина D_h мицелл $P(D,L)LA_{50}$ –блок–ПЭГ₁₁₃ практически не зависит от типа органического растворителя (в рамках экспериментальной погрешности), тогда как значение D_h мицелл на основе сополимера $P(D,L)LA_{15}$ –блок–ПЭГ₁₁₃ возрастало от 35 до 82 нм в ряду ТГФ < ацетон < ацетонитрил. В свою очередь, величина D_h мицелл $P(D,L)LA_{100}$ –блок–ПЭГ₁₁₃, напротив, уменьшалась в ряду ТГФ < ацетон < ацетонитрил. К сожалению, рассуждения о возможных причинах наблюдаемых различий в размерах мицелл в зависимости от типа органического растворителя авторы не приводят.

Влияние природы органического растворителя на самоорганизацию сополимеров $P(D,L)LA_n$ –блок–ПЭО₁₁₃ ($n = 65–1300$) и физико-химические свойства мицеллярных структур на их основе, а именно размер, полидисперсность по размерам и морфологию, исследовали в работе [20]. Водные дисперсии мицелл $P(D,L)LA_n$ –блок–ПЭО₁₁₃ получали диализом из ацетона, ТГФ, 1,4-диоксана, и ДМФА. Методом динамического рассеяния света авторы обнаружили, что величина D_h и индекс полидисперсности по размерам мицелл $P(D,L)LA_n$ –блок–ПЭО₁₁₃ (независимо от длины блока $P(D,L)LA$) изменяется в ряду ацетон < 1,4-диоксан < ТГФ $\approx$ ДМФА. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и крио-просвечивающей электронной микроскопии (крио-ПЭМ) было установлено, что форма мицелл на основе сополимера $P(D,L)A_{65}$ –блок–ПЭО₁₁₃ с коротким блоком $P(D,L)LA$ остается сферической независимо от природы общего органического растворителя. В случае сополимера $P(D,L)LA_{1300}$ –блок–ПЭО₁₁₃ с длинным блоком $P(D,L)LA$ мицеллы, полученные диализом из диоксана, также характеризуются сферической морфологией. По данным крио-ПЭМ, в водной дисперсии сополимера $P(D,L)LA_{1300}$ –блок–ПЭО₁₁₃, полученной из ТГФ, индивидуальные сферические мицеллы со строением ядро–корона со средним диаметром $D = 31 \pm 4$ нм сосуществуют с протяженными структурами типа “ожерелье”, состоящими из нескольких мицелл. Наибольшее разнообразие морфологий наблюдали для образца $P(D,L)LA_{1300}$ –блок–ПЭО₁₁₃, полученного из ДМФА. Так, авторы обнаружили одиночные сферические частицы с $D = 100–300$ нм, а также их различные агрегаты (частично слившиеся гантелеподобные частицы, крупные составные мицеллы, сферические агрегаты с $D \approx 1000$ нм). Разли-

чия в размерах и морфологии частиц $P(D,L)LA_{1300}$ —блок— $P\bar{E}O_{113}$ в зависимости от используемого неселективного растворителя авторы объясняют различной способностью органических растворителей к образованию водородных связей δ_H (величина δ_H является одной из трех составляемых параметра растворимости Хансена δ_T , который также учитывает вклад дисперсионных сил δ_D и полярности δ_P). Значение δ_H и соответственно число формируемых водородных связей между цепями блока $P(D,L)LA$ и молекулами растворителя возрастало в ряду ацетон < 1,4-диоксан < ТГФ < ДМФА, что, по-видимому, приводило к увеличению степени набухания цепей $P(D,L)LA$ в мицеллярных ядрах. Авторы полагают, что с увеличением количества водородных связей снижается скорость межмолекулярного обмена между формируемыми в процессе диализа частицами, что способствует образованию в системе множества кинетически “замороженных” мицеллярных структур (после диффузии всех молекул растворителя из частиц).

В настоящей работе для изучения влияния природы неселективного органического растворителя на самоорганизацию блок-сополимеров на основе D,L-лактида и оксида этилена синтезировали сополимеры $P(D,L)LA_n$ —блок— $P\bar{E}O_{113}$ с различной длиной гидрофобного блока $P(D,L)LA$. Водные дисперсии мицелл на основе синтезированных сополимеров $P(D,L)LA_{66}$ —блок— $P\bar{E}O_{113}$ и $P(D,L)LA_{182}$ —блок— $P\bar{E}O_{113}$ получали диализом, используя в качестве общего для обоих блоков растворителя ТГФ, ацетон, ДМФА и ацетонитрил. Влияние типа используемого органического растворителя на размер, полидисперсность по размерам и морфологию мицелл $P(D,L)LA_n$ —блок— $P\bar{E}O_{113}$ исследовали методами динамического рассеяния света и ПЭМ, полученные закономерности интерпретировали на основании теоретически оцененных величин параметра Флори—Хаггинса для блока $P(D,L)LA$ и органического растворителя, а также поверхностного натяжения между ними.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

D,L-лактид (“Corbion”, Нидерланды) предварительно очищали путем перекристаллизации из бутилацетата. Метилловый эфир ПЭО со среднечисленной молекулярной массой $M_n = 5000$ (“J&K” Scientific”, США) предварительно высушивали в вакуумном шкафу при 150°C в течение 1 ч. 2-этилгексаноат олова (II) ($Sn(Oct)_2$) и пирен (оба “Sigma Aldrich”, США) использовали без дополнительной очистки. Все используемые в работе органические растворители класса ОСЧ дополнительно не очищали. Водные растворы готовили

с использованием дважды дистиллированной воды, полученной на установке “Millipore Milli-Q” (“Merck KGaA”, Германия).

Синтез блок-сополимеров

Амфифильные блок-сополимеры поли(D,L-лактид)—блок—поли(этиленоксид) ($P(D,L)LA_n$ —блок— $P\bar{E}O_{113}$) синтезировали полимеризацией с раскрытием цикла D,L-лактида в присутствии метилового эфира ПЭО ($M_n = 5000$). Степень полимеризации n гидрофобного блока $P(D,L)LA$ в сополимерах регулировали путем изменения соотношения D,L-лактида к гидроксильной группе метилового эфира ПЭО в реакционной смеси. $Sn(Oct)_2$ (0.06 мас. % по отношению к массе D,L-лактида) использовали в качестве катализатора. Полимеризацию проводили в ампуле, запаянной под вакуумом, при температуре 160°C при постоянном перемешивании в течение 24 ч. Продукты растворяли в ТГФ и дважды переосаждали в холодный n -гексан, далее высушивали в вакуумном шкафу при 100°C в течение 1 суток для удаления остатков растворителя.

Определение молекулярно-массовых характеристик сополимеров $P(D,L)LA_n$ —блок— $P\bar{E}O_{113}$

Для подтверждения химического состава синтезированных сополимеров $P(D,L)LA_n$ —блок— $P\bar{E}O_{113}$, а также определения средней степени полимеризации n блока $P(D,L)LA$ использовали метод 1H ЯМР. Исследования проводили на спектрометре “Bruker WP_250 SY” (“Bruker”, Германия) при комнатной температуре, рабочей частоте 250 МГц и концентрации раствора блок-сополимера в дейтерированном хлороформе ($CDCl_3$), равной 30 мг/мл.

Типичный спектр 1H ЯМР сополимера $P(D,L)LA$ —блок— $P\bar{E}O$ с расшифровкой сигналов приведен на рис. S1 (Дополнительные материалы). Величину n рассчитывали по соотношению интегральной интенсивности сигнала метильных групп основной цепи блока метилового эфира ПЭО 3.64 м.д. ($-CH_2$) к интегральной интенсивности сигнала метиновых групп основной цепи ПЛА-блока 5.20 м.д. ($-CH$). Среднечисленную молекулярную массу M_n блока $P(D,L)LA$ рассчитывали как произведение значения n и молекулярной массы повторяющегося лактидного звена M_0 , равной 72.

Значения M_n , среднемассовой молекулярной массы M_w , а также дисперсности D синтезированных блок-сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии. Исследования выполняли на хроматографе “Knauer” (Гер-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃

Образец	$f_{\text{ПЭО}}$	M_n (¹ H ЯМР)	M_n (ГПХ)	M_w (ГПХ)	$\bar{D}$ (ГПХ)
П(D,L)ЛА ₆₆ –блок–ПЭО ₁₁₃	0.52	9750	12000	13800	1.1
П(D,L)ЛА ₁₈₂ –блок–ПЭО ₁₁₃	0.28	18 100	28 500	52 200	1.8

Примечание. Для расчета объемной доли гидрофильного блока $f_{\text{ПЭО}}$ использовали следующие значения плотности ρ : $\rho_{\text{ПЛА}} = 1.25 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{ПЭО}} = 1.21 \text{ г/см}^3$.

мания), оснащенным рефрактометрическим детектором, и колонке “Phenogel” (300 × 7.8 мм) с размером пор частиц $10^3 \text{ \AA}$. Калибровку колонки проводили с использованием полистирольных стандартов (“Polymer Laboratories”). В качестве элюента использовали предварительно очищенный ТГФ. Анализ образцов выполняли при 40°C, скорости потока 1 мл/мин и концентрации раствора блок-сополимера в ТГФ 5 мг/мл.

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных блок-сополимеров приведены в табл. 1.

Получение П(D,L)ЛА_n–б–ПЭО₁₁₃ мицелл

Водные дисперсии мицелл на основе синтезированных сополимеров П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃ получали диализом. Навеску блок-сополимера массой 10 мг растворяли в 5 мл органического растворителя. В качестве органического растворителя использовали ацетон, ТГФ, ДМФА и ацетонитрил. Затем полученный раствор помещали в диализный мешок (“SnakeSkin™”, MWCO = 3.5 кДа, диаметр 22 мм) и диализовали при комнатной температуре относительно воды (1 л) в течение недели для полного удаления органического растворителя. Смену воды осуществляли ежедневно. В результате получили водные опалесцирующие дисперсии мицелл с концентрацией 1 мг/мл. Все эксперименты проводили со свежеприготовленными дисперсиями.

Определение критической концентрации мицеллообразования сополимеров П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃

Критическую концентрацию мицеллообразования сополимеров П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃ определяли методом флуоресцентной спектроскопии с пиреном в качестве флуоресцентного зонда по стандартной методике [21]. Готовили серии водных растворов блок-сополимеров с концентрацией от 10^{-9} до 10^{-5} моль/л. Концентрация пирена в исследуемых растворах оставалась постоянной (10^{-6} моль/л). Перед измерениями растворы выдерживали в темноте в течение 24 ч при комнатной температуре для установления равновесия между мицеллами и пиреном. Спектры воз-

буждения флуоресценции пирена в растворах записывали на спектрофлуориметре “Varian” (“Cary Eclipse”, США) в диапазоне длин волн 300–600 нм, при длине волны эмиссии 392 нм и комнатной температуре.

Определение критической концентрации воды для начала мицеллообразования сополимеров П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃

Критическую концентрацию воды, необходимую для начала мицеллообразования П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃ сополимеров, также определяли методом флуоресцентной спектроскопии с пиреном в качестве флуоресцентного зонда. Для этого готовили серию водно-органических смесей с варьируемым содержанием воды от 5 до 90 об.%, постоянной концентрацией блок-сополимера (1 мг/мл) и пирена (10^{-6} моль/л). Спектры возбуждения флуоресценции пирена записывали аналогичным образом.

Исследование мицелл на основе сополимеров П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃

Динамическое рассеяние света. Распределение гидродинамических диаметров D_h мицелл П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃ в водных дисперсиях получали с использованием анализатора “Zetasizer Nano ZSP” (“Malvern Instruments Ltd”, США), оснащенного He-Ne лазером с длиной волны 632.8 нм и фотодетектором, расположенным под углом 173°. Для этого 1 мл исследуемой дисперсии помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 10 мм. Водные дисперсии мицелл перед измерениями не обеспыливали. Измерения проводили при 25°C. Каждое измерение повторяли трижды, время накопления корреляционной функции составляло порядка 2 мин. Распределения D_h мицелл П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃ в дисперсиях рассчитывали из автокорреляционных функций с использованием программного обеспечения “Zetasizer software”.

Электрофоретическое рассеяние света. Распределения электрофоретической подвижности мицелл П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃ в водных дисперсиях получали методом электрофоретического рассеяния света на анализаторе “Zetasizer Nano

ZSP” (“Malvern Instruments Ltd”, США). Для этого 0.8 мл дисперсии помещали в U-образную капиллярную кювету. Измерения проводили при 25°C. Распределения величин электрокинетического потенциала частиц рассчитывали с помощью уравнения Генри в приближении Смолуховского с использованием программного обеспечения “Zetasizer software”.

Просвечивающая электронная микроскопия. Морфологию мицелл $P(D,L)LA_n$ -блок-ПЭО₁₁₃ исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа “Titan 80–300 TEM/STEM” (“FEI”, США) с ускоряющим напряжением 300 кВ и камерой “BM-Ultrascan” (“Gatan”, США) в качестве детектора в режиме светлого поля. Подложками для образцов служили предварительно очищенные медные сетки, покрытые углеродной пленкой. Сетки очищали, обрабатывая их плазмой (10 с) на установке “Pelco easiGlow” (“Ted Pella”, США). На очищенную решетку наносили 3 мкл водной дисперсии мицелл с концентрацией 0.5 мг/мл, выдерживали 1 мин. Затем решетку промывали 10 мкл дважды дистиллированной воды и наносили 10 мкл 0.5 мас. % раствора ацетата уранила (для усиления контраста), выдерживали 30 с. После каждого этапа избыток раствора удаляли фильтровальной бумагой. Время высушивания образца перед измерениями составляло 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Размер и морфология мицеллярных структур, образуемых амфифильными блок-сополимерами в воде, определяется как молекулярным составом исходного блок-сополимера, так и условиями его самоорганизации (природой неселективного растворителя, температурой, ионной силой раствора, присутствием добавок и т.д.). Согласно теоретическим и экспериментальным работам, морфология мицелл на основе сополимеров $P(D,L)LA$ -блок-ПЭО в зависимости от объемной доли гидрофильного блока ПЭО $f_{ПЭО}$ может варьироваться от сферической ($f_{ПЭО} > 0.50$) к цилиндрической ($f_{ПЭО} \sim 0.42$ – 0.50) и далее к ламелярной (везикулярной) ($f_{ПЭО} \sim 0.20$ – 0.42) [22]. В данной работе для изучения влияния природы общего органического растворителя на размер и морфологию $P(D,L)LA_n$ -блок-ПЭО₁₁₃ мицелл синтезировали сополимеры $P(D,L)LA_n$ -блок-ПЭО₁₁₃ различного состава, а именно $P(D,L)LA_{66}$ -блок-ПЭО₁₁₃ ($f_{ПЭО} = 0.52$) и $P(D,L)LA_{182}$ -блок-ПЭО₁₁₃ ($f_{ПЭО} = 0.28$) (табл. 1). На основе синтезированных сополимеров диализом из различных органических растворителей – ацетона, ТГФ, ДМФА и ацетонитрила, получили водные дисперсии мицелл $P(D,L)LA_n$ -блок-ПЭО₁₁₃, которые исследовали методами динамического рассеяния света (ДРС)

и ПЭМ. Все исследования проводили в области концентраций, превышающих величину ККМ, которая по данным флуоресцентной спектроскопии составила $(2.5 \pm 0.6) \times 10^{-7}$ и $(4.0 \pm 1.1) \times 10^{-8}$ М для сополимеров $P(D,L)LA_{66}$ -блок-ПЭО₁₁₃ и $P(D,L)LA_{182}$ -блок-ПЭО₁₁₃ соответственно.

Исследование водных дисперсий $P(D,L)LA_n$ -б-ПЭО₁₁₃ мицелл методом ДРС

Распределения интенсивности рассеяния света по гидродинамическим диаметрам D_h мицелл на основе сополимера $P(D,L)LA_{66}$ -блок-ПЭО₁₁₃ ($f_{ПЭО} = 0.52$) с коротким гидрофобным блоком в водных дисперсиях, полученных диализом из ацетона, ТГФ, ДМФА и ацетонитрила, рассчитанные из автокорреляционных функций (Дополнительные материалы, рис. S2а), приведены на рис. 1а. Для всех образцов ДРС распределения носят бимодальный характер. По-видимому, в исследуемых дисперсиях присутствуют как индивидуальные мицеллы типа ядро–корона малого размера ($D_{h1} < 100$ нм), так и крупные мицеллярные агрегаты ($D_{h2} > 100$ нм). Однако отметим, что, несмотря на присутствие в дисперсии крупных объектов, рассеяние света малыми частицами детектируется (рис. 1а), поэтому мы полагаем, что доля мицеллярных агрегатов в системе не превышает нескольких массовых процентов [23], тогда как основной фракцией являются именно индивидуальные мицеллы $P(D,L)LA_{66}$ -блок-ПЭО₁₁₃ типа ядро–корона.

Величины D_{h1} , соответствующие положениям максимумов малой интенсивности на ДРС распределениях ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л), приведены в табл. 2. Значения средней относительной полуширины максимумов малой интенсивности ДРС распределений $\sigma_{ДРС}$, рассчитанные по формуле

$$\sigma_{ДРС} = (\sigma_{D_h} / D_h) \times 100\%, \quad (1)$$

(σ_{D_h} – полуширина распределения на полувысоте максимума) также приведены в табл. 2. По данным ДРС, индивидуальные $P(D,L)LA_{66}$ -блок-ПЭО₁₁₃ мицеллы, полученные из ацетонитрила, характеризуются большим размером и значением $\sigma_{ДРС}$ по сравнению с мицеллами, полученными из ТГФ, ацетона или ДМФА (табл. 2).

На рис. 1б приведены ДРС распределения для водных дисперсий мицелл на основе сополимера $P(D,L)LA_{182}$ -блок-ПЭО₁₁₃ ($f_{ПЭО} = 0.28$) с длинным гидрофобным блоком, рассчитанные из автокорреляционных функций (Дополнительные материалы, рис. S2б). Для образцов, полученных из ацетона и ТГФ, распределения носят бимодальный характер (рис. 1б), что, по-видимому, свидетельствует о сосуществовании в исследуемых дисперсиях основной фракции индивиду-

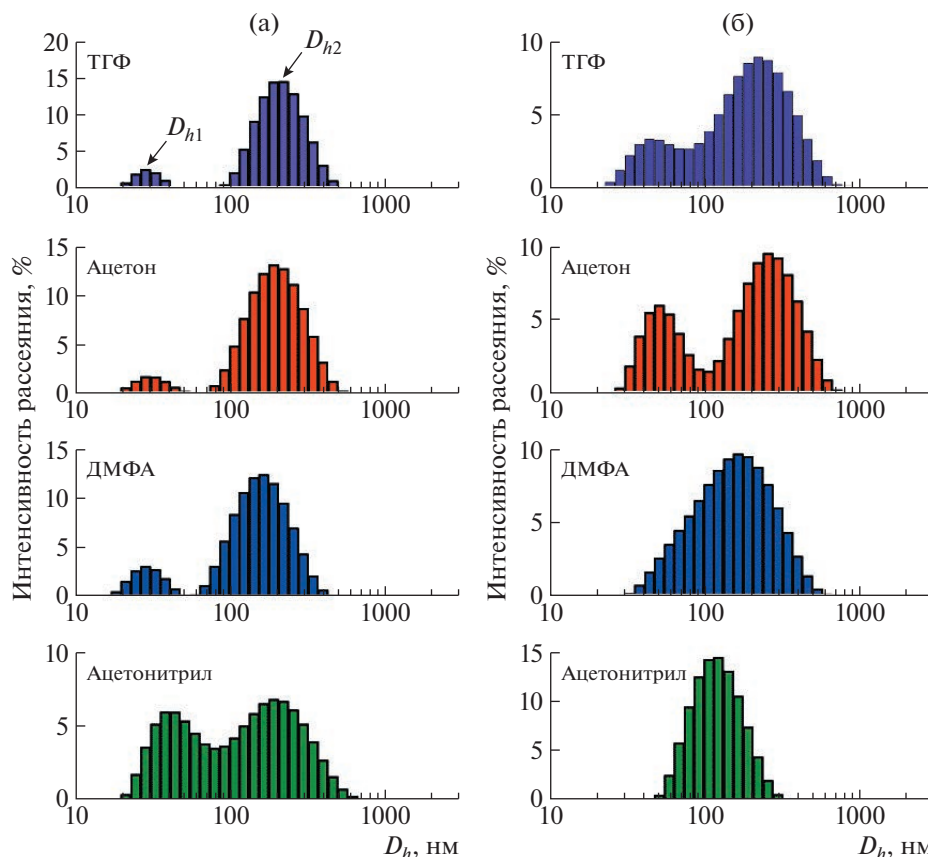


Рис. 1. Распределения интенсивности рассеяния света по гидродинамическим диаметрам D_h частиц на основе сополимеров $P(D,L)LA_{66}$ –блок– $PЭО_{113}$ (а) и $P(D,L)LA_{182}$ –блок– $PЭО_{113}$ (б) в водных дисперсиях, полученных диализом из различных органических растворителей. Концентрация водных дисперсий 5×10^{-5} моль/л. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

альных мицелл малого размера ($D_{h1} < 100$ нм) и минорной фракции субмикронных мицеллярных агрегатов (как в случае образцов на основе сополимера $P(D,L)LA_{66}$ –блок– $PЭО_{113}$). В свою очередь, ДРС распределения для водных дисперсий мицелл $P(D,L)LA_{182}$ –блок– $PЭО_{113}$, полученных из ДМФА и ацетонитрила, характеризуются одним максимумом, положение которого соответствует величине $D_h > 100$ нм. Мы полагаем, что отсутствие на полученных ДРС распределениях максимума, соответствующего размерам индивидуальных мицелл $P(D,L)LA_{182}$ –блок– $PЭО_{113}$ малого размера, может быть связано с большим количеством крупных агрегатов в системе. Величины D_{h1} и $\sigma_{ДРС}$ для индивидуальных мицелл $P(D,L)LA_{182}$ –блок– $PЭО_{113}$, полученных из ТГФ и ацетона, представлены в табл. 2.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) мицелл $P(D,L)LA_{66}$ –блок– $PЭО_{113}$ и $P(D,L)LA_{182}$ –блок– $PЭО_{113}$ оказался отрицательным (табл. 2), что может быть обусловлено делокализацией отрицательных зарядов частично ионизированных

карбоксильных групп цепей блока $P(D,L)LA$ на поверхности ядра мицелл [24]. Отметим, что величина ζ -потенциала мицелл $P(D,L)LA_n$ –блок– $PЭО_{113}$ практически не зависит от природы неселективного органического растворителя (в рамках экспериментальной погрешности).

Исследование водных дисперсий мицелл $P(D,L)LA_n$ –блок– $PЭО_{113}$ методом ПЭМ

При осаждении на подложку водных дисперсий мицелл $P(D,L)LA_{66}$ –блок– $PЭО_{113}$, полученных диализом из различных органических растворителей, во всех случаях наблюдали основную фракцию индивидуальных сферических мицелл с диаметром D , не превышающим нескольких десятков нанометров, сосуществующих с незначительным количеством крупных сферических агрегатов ($D \approx 50$ – 100 нм) (рис. 2а–2г).

Распределения по D индивидуальных мицелл $P(D,L)LA_{66}$ –блок– $PЭО_{113}$, полученные в результате анализа ПЭМ изображений, носят мономо-

Таблица 2. Физико-химические характеристики индивидуальных мицелл $P(D,L)LA_n$ –блок–ПЭО₁₁₃

Общий растворитель	D_{h1} , нм	$\sigma_{ДРС}$	ζ , мВ	D , нм	$\sigma_{ПЭМ}$	S_c	s_{int} , нм ²	δ
$P(D,L)LA_{66}$ –блок–ПЭО ₁₁₃								
ТГФ	29 ± 1	0.29 ± 0.05	-18 ± 4	20	0.35	0.47	1.90	12.04
Ацетон	31 ± 3	0.32 ± 0.03	-13 ± 5	25	0.42	0.59	1.52	12.05
ДМФА	31 ± 2	0.34 ± 0.03	-16 ± 6	25	0.33	0.49	1.81	12.64
Ацетонитрил	47 ± 2	0.59 ± 0.02	-16 ± 7	21	0.46	0.59	1.52	15.05
$P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО ₁₁₃								
ТГФ	52 ± 4	0.49 ± 0.05	-20 ± 5	30	0.22	0.43	3.49	6.55
Ацетон	56 ± 7	0.47 ± 0.06	-21 ± 5	31	0.19	0.44	3.38	6.77
ДМФА	—	—	-12 ± 7	37	0.12	0.52	2.83	8.10
Ацетонитрил	—	—	-21 ± 6	49	0.34	0.70	2.14	10.70

Примечание. D_{h1} – гидродинамический диаметр индивидуальных блок-сополимерных мицелл (приведены усредненные по трем измерениям значения, соответствующие положению максимума малой интенсивности на распределении интенсивности рассеяния света по D_h); $\sigma_{ДРС}$ – средняя относительная полуширина максимума малой интенсивности на ДРС распределении (усредненная по трем измерениям); ζ – электрокинетический потенциал блок-сополимерных мицелл; D – диаметр индивидуальных блок-сополимерных мицелл, полученный из анализа ПЭМ изображений; $\sigma_{ПЭМ}$ – средняя относительная полуширина ПЭМ распределения по диаметрам D (нм) мицелл; S_c – степень растяжения цепей $P(D,L)LA$ в ядре индивидуальных блок-сополимерных мицелл, рассчитанная по данным ПЭМ; s_{int} – площадь поверхности ядра $P(D,L)LA$, приходящаяся на одну привитую цепь ПЭО, оцененная по данным ПЭМ; δ – рассчитанная приведенная плотность привитых цепей ПЭО на поверхности ядра $P(D,L)LA$.

дальный характер (рис. 2д–2з). Величины D и $\sigma_{ПЭМ}$ для индивидуальных мицелл $P(D,L)LA_{66}$ –блок–ПЭО₁₁₃ приведены в табл. 2. С учетом средней относительной полуширины ПЭМ распределений величина D индивидуальных мицелл на основе сополимера $P(D,L)LA_{66}$ –блок–ПЭО₁₁₃ с коротким гидрофобным блоком не зависит от природы неселективного органического растворителя, что коррелирует с ранее опубликованными данными [20]. Отметим, что значения D_{h1} мицелл $P(D,L)LA_{66}$ –блок–ПЭО₁₁₃, определенные методом ДРС, превышают значения D , оцененные методом ПЭМ (табл. 2). Это может быть связано с тем, что при ДРС исследованиях цепи ПЭО в гидрофильной короне мицелл находятся в набухшем состоянии из-за сольватации молекул воды, тогда как при ПЭМ исследованиях цепи ПЭО, напротив, сколлапсированы вследствие удаления растворителя при высушивании образца на подложке [25]. Другое возможное объяснение большей по сравнению с D величины D_h – это присутствие в исследуемых водных дисперсиях крупных частиц (агрегатов) (рис. 1а), наличие которых может приводить к смещению значения D_h индивидуальных мицелл $P(D,L)LA_{66}$ –блок–ПЭО₁₁₃ в область больших величин. Полидисперсность по размерам ($\sigma_{ПЭМ}$) индивидуальных мицелл $P(D,L)LA_{66}$ –блок–ПЭО₁₁₃ возрастает в ряду ДМФА < ТГФ < ацетон < ацетонитрил (табл. 2).

Репрезентативные ПЭМ изображения индивидуальных мицелл $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃ показаны на рис. 2и–2м. Видно, что все индиви-

дуальные мицеллы независимо от природы неселективного органического растворителя обладают сферической формой. Полученные при анализе микрофотографий распределения по D индивидуальных мицелл $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃ носят мономодальный характер (рис. 2н–2р). В отличие от мицелл на основе сополимера $P(D,L)LA_{66}$ –блок–ПЭО₁₁₃ с коротким блоком $P(D,L)LA$ величина D мицелл $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃ варьируется в зависимости от типа общего органического растворителя и изменяется от 30 до 49 нм в ряду ТГФ $\approx$ ацетон < ДМФА < ацетонитрил. Наименьшей шириной ПЭМ распределения характеризуются индивидуальные мицеллы $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃, полученные из ДМФА, тогда как наибольшей шириной – мицеллы $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃, полученные из ацетонитрила (табл. 2).

При высаживании на подложку водных дисперсий мицелл $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃, полученных из ТГФ или ацетона, помимо основной фракции индивидуальных сферических мицелл с $D \approx 30$ нм также наблюдали незначительное количество крупных сферических частиц ($D \approx 50$ –100 нм) (рис. 2и и 2к соответственно). При исследовании методом ПЭМ водной дисперсии на основе $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃, полученной из ДМФА, обнаружили, что сферические индивидуальные мицеллы сосуществуют как с гантелеподобными агрегатами, состоящими из двух-трех частично слившихся частиц (рис. 3а), так и с протяженными агрегатами типа “ожерелье”, длина

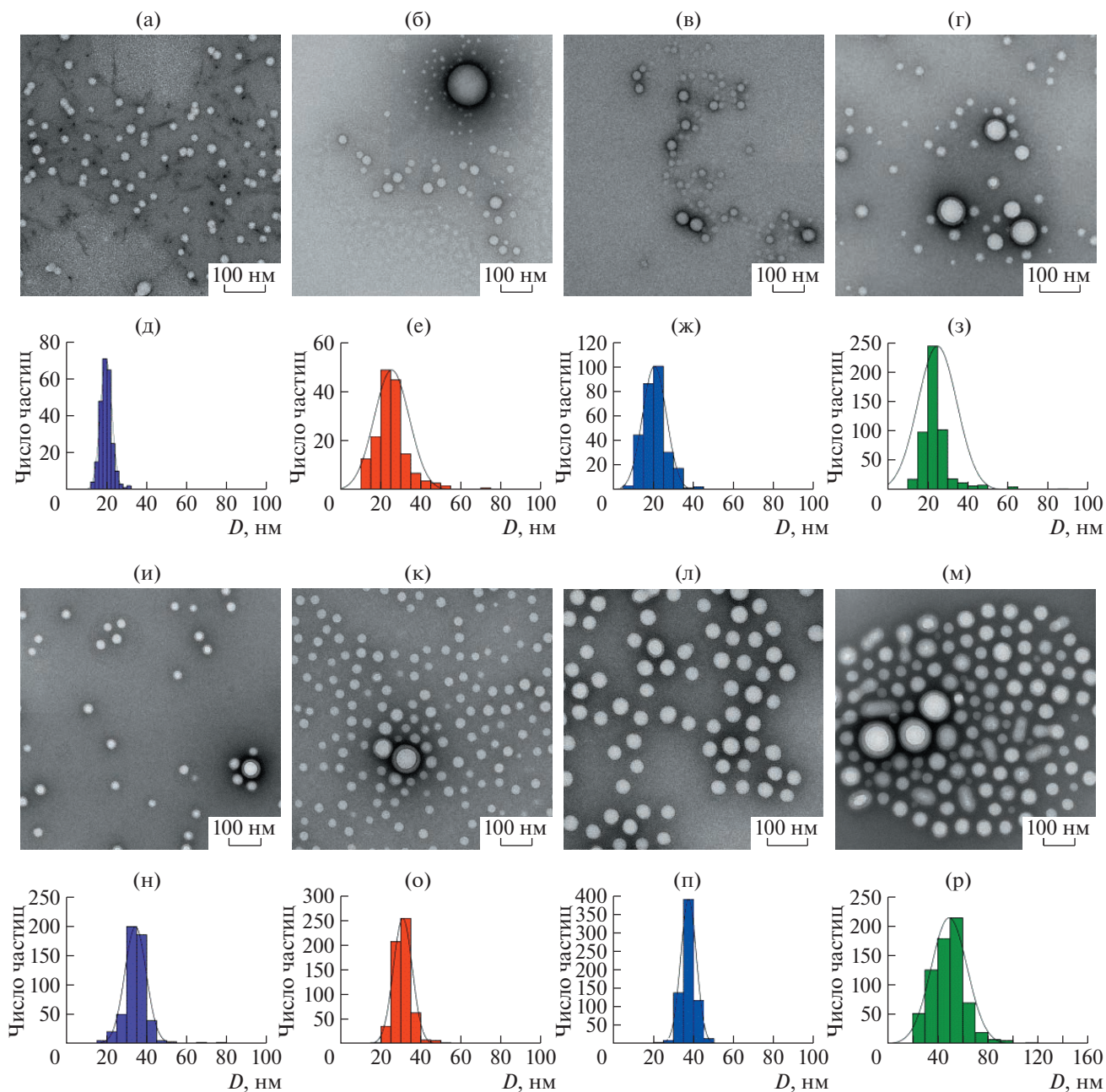


Рис. 2. Репрезентативные ПЭМ изображения и соответствующие им распределения индивидуальных мицелл по размерам D на основе сополимеров $P(D,L)LA_{66}$ –блок– $P\bar{E}O_{113}$ (а–з) и $P(D,L)LA_{182}$ –блок– $P\bar{E}O_{113}$ (и–р), полученные диализом из общего органического растворителя ТГФ (а, д, и, н), ацетона (б, е, к, о), ДМФА (в, ж, л, п) и ацетонитрила (г, з, м, р).

которых достигает нескольких сотен нанометров (рис. 3б). Анализ гантелеподобных структур показал, что расстояние между частицами ($2H$) в агрегате составляет 13 ± 4 нм (Дополнительные материалы, рис. S3а), тогда как толщина ПЭО короны H индивидуальной частицы – 6 ± 1 нм (рис. S3б). Отметим, что ранее формирование подобных агрегатов обнаружили методом крио-просвечивающей электронной микроскопии в

работе [20] для водной дисперсии мицелл $P(D,L)LA_{1300}$ –блок– $P\bar{E}O_{113}$, полученной из ТГФ. Мы полагаем, что мицеллярные гантелеподобные структуры и агрегаты типа “ожерелье” могут формироваться на этапе получения водных дисперсий мицелл $P(D,L)LA_{182}$ –блок– $P\bar{E}O_{113}$ диализом из ДМФА, что впоследствии затрудняет детектирование в них методом ДРС индивидуальных сферических мицелл малых размеров (рис. 1б).

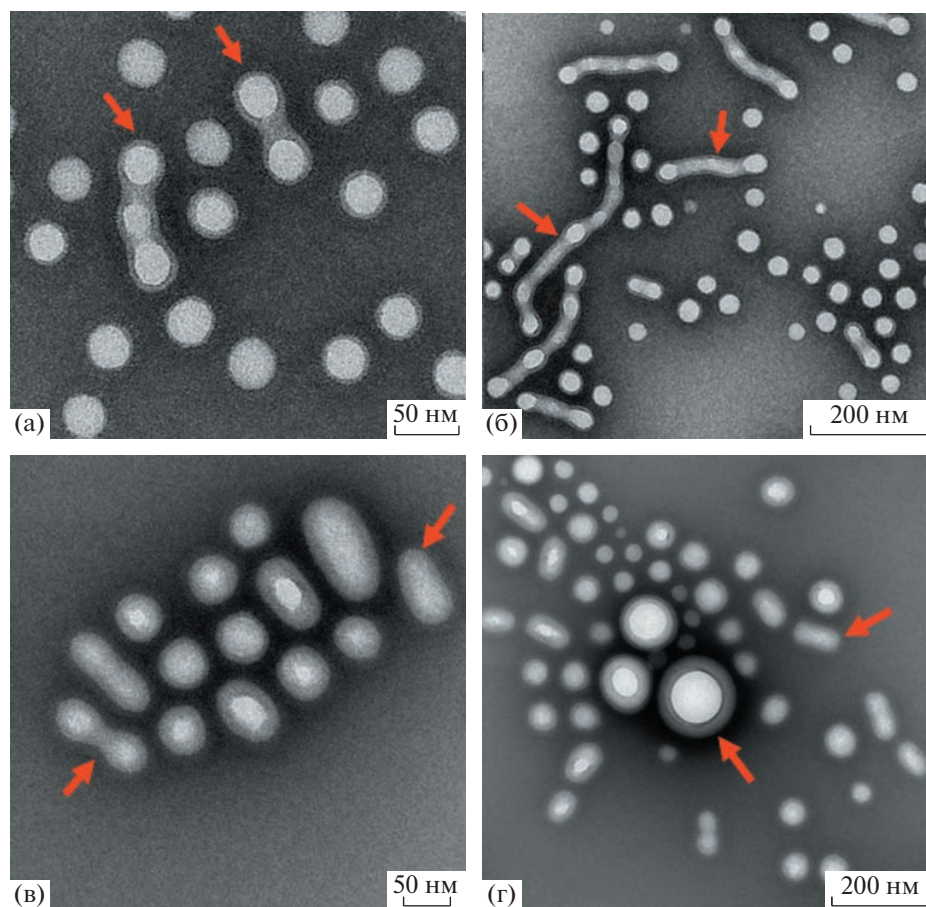


Рис. 3. Репрезентативные ПЭМ изображения мицеллярных структур различной морфологии на основе сополимера P(D,L)LA_{182} –блок– PЭО_{113} , полученные диализом из ДМФА (а, б) и ацетонитрила (в, г). Стрелками отмечены гантелеподобные структуры (а, в), структуры типа “ожерелья” (б), короткие цилиндрические частицы (в, г) и крупные сферические агрегаты (г).

Наибольшее разнообразие морфологий мицеллярных агрегатов наблюдали при осаждении на подложку дисперсии мицелл P(D,L)LA_{182} –блок– PЭО_{113} , полученных из ацетонитрила. Анализ микрофотографий показал, что помимо коротких цилиндрических частиц (рис. 3в, 3г), на подложке встречается незначительное количество как гантелеподобных частиц (рис. 3в), так и крупных сферических агрегатов, D которых достигает 100–150 нм (рис. 3г). По данным ПЭМ, длина L цилиндрических частиц составляет 89 ± 12 нм (Дополнительные материалы, рис. S4а), тогда как $D = 49 \pm 7$ (рис. S4б), что соответствует D индивидуальных сферических мицелл P(D,L)LA_{182} –блок– PЭО_{113} , полученных из ацетонитрила (табл. 2). Для подобных цилиндрических частиц значение эффективного D_h , рассчитанное по формуле

$$D_h = \sqrt[3]{6 \cdot L^2 \cdot D / \pi}, \quad (2)$$

составляет 81 нм. По-видимому, присутствие в дисперсии подобных цилиндрических частиц с

характеристическим отношением $(L/D) \sim 1.8$ затрудняет анализ размеров индивидуальных мицелл P(D,L)LA_{182} –блок– PЭО_{113} методом ДРС (рис. 1б).

На основании данных ПЭМ для индивидуальных мицелл P(D,L)LA_{66} –блок– PЭО_{113} и P(D,L)LA_{182} –блок– PЭО_{113} , полученных из различных неселективных органических растворителей, оценили величины степени растяжения S_c цепей P(D,L)LA в мицеллярном ядре, площади поверхности s_{int} ядра P(D,L)LA , приходящейся на одну привитую цепь PЭО , а также приведенную плотность $\tilde{\sigma}$ привитых цепей PЭО (табл. 2). Для оценки S_c цепей гидрофобного блока P(D,L)LA в ядре использовали формулу [17]

$$S_c = R_c / R_0, \quad (3)$$

в которой $R_c = D/2$ – радиус ядра P(D,L)LA сферической индивидуальной мицеллы (по данным ПЭМ), $R_0 = b \cdot \sqrt{N}$ – длина цепи P(D,L)LA в невозмущенном состоянии ($b = 2.6$ нм – длина сег-

мента Куна цепи П(D,L)ЛА [26], N — степень полимеризации блока П(D,L)ЛА).

Величину s_{int} ядра П(D,L)ЛА, приходящейся на одну привитую цепь ПЭО, определяли по формуле [17]

$$s_{int} = \frac{3V_s N}{fR_c}, \quad (4)$$

где f — объемная доля П(D,L)ЛА в ядре ($f = 1$), $V_s = M_0/\rho N_A$ — объем П(D,L)ЛА мономерного звена ($M_0 = 72$ г/моль — молекулярная масса мономерного звена, $\rho = 1.25$ г/см³, N_A — число Авогадро).

Значения $\tilde{\sigma}$ гидрофильной ПЭО-короны на поверхности ядра П(D,L)ЛА оценивали по формуле [17]

$$\tilde{\sigma} = \pi R_g^2 / s_{int}, \quad (5)$$

($R_g = 2.7$ нм — радиус инерции привитой цепи ПЭО со степенью полимеризации 113 мономерных звеньев [6]).

Как следует из табл. 2, в случае индивидуальных мицелл на основе сополимера П(D,L)ЛА₆₆—блок—ПЭО₁₁₃ с коротким гидрофобным блоком тип неселективного органического растворителя слабо влияет на степень растяжения цепей П(D,L)ЛА в ядре, а также на плотность привитых цепей ПЭО гидрофильной короны. Оцененные величины $\tilde{\sigma}$ цепей ПЭО на поверхности ядра П(D,L)ЛА лежат в диапазоне от 12 до 15, что соответствует режиму перекрывания привитых цепей [27]. В случае индивидуальных мицелл на основе сополимера П(D,L)ЛА₁₈₂—блок—ПЭО₁₁₃ с длинным гидрофобным блоком величины S_c гидрофобных цепей П(D,L)ЛА в ядре и $\tilde{\sigma}$ гидрофильных цепей ПЭО в короне изменяются в ряду ТГФ $\approx$ ацетон < ДМФА < ацетонитрил (табл. 2). По-видимому, большая степень растяжения цепей П(D,L)ЛА в ядре и сила отталкивания цепей ПЭО в короне индивидуальной мицеллы П(D,L)ЛА₁₈₂—блок—ПЭО₁₁₃, полученной из ДМФА или ацетонитрила, приводят к большей общей свободной энергии мицеллы [16]. Мы полагаем, что наблюдаемые не сферические морфологии в данных случаях формируются вследствие стремления системы минимизировать общую свободную энергию.

Исследование водно-органических смесей сополимера П(D,L)ЛА₁₈₂—блок—ПЭО₁₁₃ методом ДРС

Для исследования изменения величины D_h П(D,L)ЛА₁₈₂—блок—ПЭО₁₁₃ мицелл и ширины распределения по их D_h ($\sigma_{ДРС}$) в процессе диализа проводили модельный эксперимент. Для этого готовили водно-органические смеси сополимера

П(D,L)ЛА₁₈₂—блок—ПЭО₁₁₃ с варьируемым объемным содержанием воды (ϕ_{H_2O}) от 5 до 90 об. % (концентрация сополимера оставалась постоянной — 5.5×10^{-5} моль/л) и изучали их методом ДРС. Значения вязкости водно-органических смесей с различным ϕ_{H_2O} , используемые для расчета величин D_h мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂—блок—ПЭО₁₁₃, приведены в табл. S1 (Дополнительные материалы). В зависимости от природы используемого неселективного органического растворителя значение ϕ_{H_2O} , при котором наблюдали образование мицеллярных структур, возрастало в ряду ацетонитрил < ДМФА < ацетон < ТГФ (рис. 4). Отметим, что с помощью флуоресцентной спектроскопии образование мицелл наблюдали в более широком диапазоне ϕ_{H_2O} , а именно при $\phi_{H_2O} \geq 5$ об. % в смесях ацетонитрил—вода и ДМФА—вода, $\phi_{H_2O} \geq 10$ об. % в смесях ацетон—вода и при $\phi_{H_2O} \geq 30$ об. % в смесях ТГФ—вода (Дополнительные материалы, рис. S5), что может быть связано с возможностью флуоресцентной спектроскопии детектировать образование частиц крайне малого размера.

В целом величины D_h и $\sigma_{ДРС}$ мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂—блок—ПЭО₁₁₃ с увеличением содержания осадителя в водно-органических смесях меняются не линейно (рис. 4). Так, в смесях ТГФ—вода с ростом ϕ_{H_2O} от 50 до 70 об. % значение D_h уменьшается от 93 ± 1 до 81 ± 1 нм, тогда как дальнейшее увеличение ϕ_{H_2O} до 90 об. % приводит к смещению положения основного пика на ДРС-распределении в область больших значений ($D_h = 101 \pm 4$ нм) (рис. 4а). Кроме того, при $\phi_{H_2O} = 90$ об. % на ДРС распределении появляется минорный пик, соответствующий частицам с $D_h \approx 20 - 30$ нм (Дополнительные материалы, рис. S6а). Значение $\sigma_{ДРС}$ для мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂—блок—ПЭО₁₁₃ плавно возрастает от 0.50 ± 0.04 до 0.69 ± 0.07 с повышением ϕ_{H_2O} от 50 до 90 об. % в смесях ТГФ—вода. Аналогичная тенденция изменения величины D_h наблюдается в смесях ацетон—вода и ДМФА—вода (рис. 4б и 4в соответственно). Появление пика, соответствующего частицам малых размеров ($D_h \approx 10 - 20$ нм), при $\phi_{H_2O} = 90$ об. % также характерно для смесей ацетон—вода и ДМФА—вода (Дополнительные материалы, рис. S6б и S6в соответственно). Значение $\sigma_{ДРС}$ для мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂—блок—ПЭО₁₁₃ в смесях ацетон—вода уменьшается от 0.66 ± 0.02 до 0.46 ± 0.03 с ростом ϕ_{H_2O} от 20 до 60 об. % и далее возрастает до 0.67 ± 0.03 ($\phi_{H_2O} = 90$ об. %) (рис. 4б). В смесях ДМФА—вода $\sigma_{ДРС}$ также снижается от 0.72 ± 0.08 ($\phi_{H_2O} = 20$ об. %) до 0.50 ± 0.01 ($\phi_{H_2O} = 70$ об. %) и затем возрастает до 0.65 ± 0.04 ($\phi_{H_2O} = 90$ об. %)

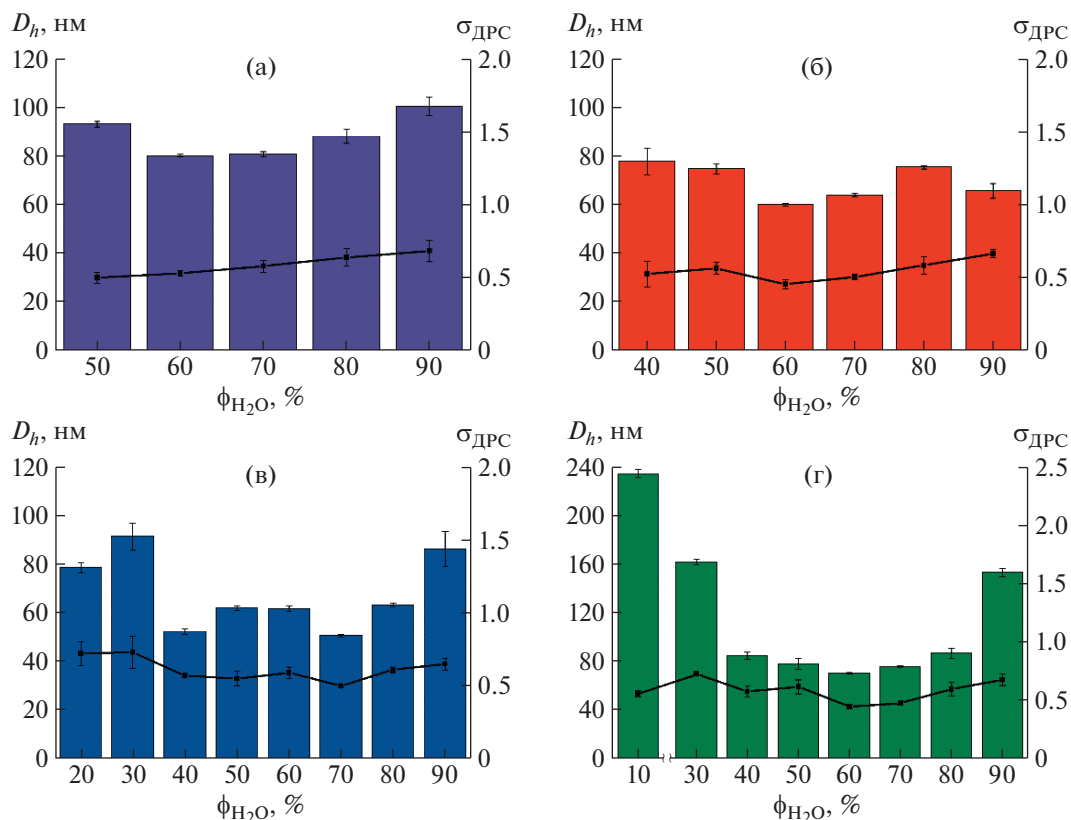


Рис. 4. Зависимости величин гидродинамического диаметра D_h (обозначены как столбцы) и ширины ДРС-распределения σ_{DPC} (обозначены как линии тренда) мицелл на основе сополимера П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ от объемного содержания осадителя ϕ_{H_2O} в смесях ТГФ–вода (а), ацетон–вода (б), ДМФА–вода (в) и ацетонитрил–вода (г). Концентрация блок-сополимера во всех исследуемых растворах 5.5×10^{-5} моль/л.

(рис. 4в). В смесях ацетонитрил–вода значение D_h мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ уменьшается от 235 ± 4 до 71 ± 1 нм с повышением содержания осадителя от 10 до 60 об. % и далее возрастает до 154 ± 4 нм ($\phi_{H_2O} = 90$ об. %) (рис. 4г), однако ДРС-распределение остается мономодальным (Дополнительные материалы, рис. S6г). Величина σ_{DPC} в смесях ацетонитрил–вода снижается от 0.56 ± 0.03 ($\phi_{H_2O} = 10$ об. %) до 0.45 ± 0.02 ($\phi_{H_2O} = 60$ об. %) и далее увеличивается до 0.68 ± 0.05 ($\phi_{H_2O} = 90$ об. %) (рис. 4г).

В начале процесса микрофазового разделения при малом содержании осадителя в системе цепи П(D,L)ЛА в ядре мицеллы сольватированы молекулами неселективного органического растворителя и находятся в набухшем состоянии. Однако с увеличением ϕ_{H_2O} в водно-органической смеси количество сольватированного органического растворителя в гидрофобном ядре П(D,L)ЛА снижается [16], что, по-видимому, приводит к уменьшению степени растяжения цепей П(D,L)ЛА и соответственно к уменьшению D_h мицеллы. Увеличение размера мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ и появление второго максимума на ДРС распре-

деления при высоком содержании осадителя в системе ($\phi_{H_2O} \geq 80$ об. %) (Дополнительные материалы, рис. S6) может быть обусловлено снижением скорости межмолекулярного обмена между мицеллами и образованием кинетически “замороженных” структур. Отметим также, что наблюдаемые изменения величин D_h мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ с ростом ϕ_{H_2O} в водно-органических растворах могут быть связаны с изменением значений второго вириального коэффициента исследуемых смесей, которые, к сожалению, в данной работе не определяли, поэтому поведение сополимеров П(D,L)ЛА_n–блок–ПЭО₁₁₃ в водно-органических системах требует более детальных исследований.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным ДРС и ПЭМ, параметры мицелл на основе сополимера П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ с длинным гидрофобным блоком зависят от способа их получения, а именно от природы неселективного органического растворителя (в отличие от мицелл на основе сополимера П(D,L)ЛА₆₆–блок–ПЭО₁₁₃ с коротким блоком П(D,L)ЛА). По-

видимому, в водной дисперсии мицеллы $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃ представляют собой неравновесные (кинетически “замороженные”) структуры, межмолекулярный обмен между которыми не происходит или происходит крайне медленно (относительно временной шкалы эксперимента) [28], что может быть связано с достаточно высокой температурой стеклования гидрофобного блока $P(D,L)LA$, которая в зависимости от молекулярной массы $P(D,L)LA$ варьируется от 35 до 60°C [29] (т.е. при комнатной температуре цепи $P(D,L)LA$ могут находиться в застеклованном состоянии).

До начала мицеллообразования цепи сополимера $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃ находятся в молекулярно-дисперсном состоянии в неселективном органическом растворителе, являющимся термодинамически “хорошим” как для $P(D,L)LA$, так и для ПЭО блока. В процессе диализа общий для обоих блоков органический растворитель постепенно заменяется на воду – растворитель для гидрофильного ПЭО блока и осадитель для гидрофобного блока $P(D,L)LA$. Небольшое количество воды в системе инициирует ассоциацию цепей блока $P(D,L)LA$ друг с другом за счет гидрофобных-гидрофобных взаимодействий. С увеличением содержания осадителя в водно-органической смеси происходит межфазовое разделение, в результате которого образуется мицеллярное ядро, состоящее из набухших в органическом растворителе цепей гидрофобного блока $P(D,L)LA$, и гидрофильная корона ПЭО. На данном этапе благодаря присутствию молекул органического растворителя в мицеллярном ядре и соответственно уменьшению температуры стеклования цепей $P(D,L)LA$ [30], скорость межмолекулярного обмена между мицеллами высока, т.е. мицеллы являются термодинамически равновесными структурами. Дальнейшее увеличение количества осадителя в системе и последующее удаление неселективного растворителя во время диализа приводит к снижению содержания органического растворителя в ядре $P(D,L)LA$ и соответственно к росту температуры стеклования цепей $P(D,L)LA$ до температуры эксперимента (комнатной). В результате межмолекулярный обмен между мицеллами замедляется/прекращается, количество блок-сополимерных цепей, входящих в состав одной мицеллы (агрегационное число), не меняется – мицеллы становятся кинетически “замороженными”. Удаление остатков органического растворителя из системы может приводить к небольшому уменьшению размера мицелл вследствие снижения степени растяжения гидрофобных цепей $P(D,L)LA$ в ядре. Таким образом, размер и форма финальных мицеллярных структур на основе сополимера $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃ с длинным гидрофобным блоком определяется скоростью межмолекулярного обмена между ми-

целлами в процессе диализа, которая в свою очередь зависит от природы используемого неселективного растворителя.

На скорость межмолекулярного обмена в непрерывной фазе может влиять вязкость η общего органического растворителя. Предполагается, что из менее вязких растворителей можно получать мицеллы меньшего размера с малой шириной распределения по размерам. Однако данное предположение не подтвердилось ни для исследуемых нами систем, ни в работах [20, 24]. Величины η общих органических растворителей, используемых для получения мицелл $P(D,L)LA_n$ –блок–ПЭО₁₁₃ в данной работе, приведены в табл. 3.

Как видно, величина η неселективных растворителей изменяется в ряду ацетон $\approx$ ацетонитрил $<$ ТГФ $<$ ДМФА. Несмотря на то, что значения η ацетона и ацетонитрила близки, величины D_h , D , а также $\sigma_{ДРС}$ и $\sigma_{ПЭМ}$ индивидуальных мицелл $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃, полученных диализом из ацетонитрила, существенно выше соответствующих значений мицелл $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃, полученных из ацетона (табл. 2). Кроме того, в случае образца из ацетонитрила мы наблюдали наибольшее разнообразие морфологий мицеллярных структур (рис. 3в, 3г).

На скорость межмолекулярного обмена между структурами, формируемыми сополимером $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃ в процессе самоорганизации, может влиять количество водородных связей, образуемых между молекулами органического растворителя и цепями гидрофобного блока. Так, предполагается, что использование растворителя с большей величиной параметра растворимости Хансена, отражающего вклад образования водородных связей (δ_H), будет приводить к формированию мицелл большего размера с высокой степенью полидисперсности по размерам, а также к образованию несферических морфологий [20]. В данной работе величина δ_H для используемых растворителей возрастает в ряду ацетонитрил $<$ ацетон $<$ ТГФ $<$ ДМФА (табл. 3). Однако, как было показано выше, именно при использовании ацетонитрила в качестве общего растворителя мы получили как индивидуальные сферические мицеллы $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃ большего размера с широким распределением по размерам (табл. 2), так и разнообразные несферические мицеллярные структуры (рис. 3в, 3г).

Для объяснения полученной зависимости размеров, ширины распределения по размерам и морфологии мицелл на основе сополимера $P(D,L)LA_{182}$ –блок–ПЭО₁₁₃ от природы неселективного органического растворителя мы оценили величину коэффициентов Флори–Хаггинса, характеризующую совместимость блока $P(D,L)LA$ и ПЭО с тем или иным растворителем ($\chi_{\text{растворитель–ПЛА}}$

Таблица 3. Параметры используемых неселективных органических растворителей

Общий растворитель	η , сП	δ_H , (МПа) ^{0.5}	$\chi_{\text{растворитель-ПЛА}}$	$\chi_{\text{растворитель-ПЭО}}$	γ , мН/м	$R_{\text{растворитель-ПЛА}}$	$R_{\text{растворитель-ПЭО}}$
ТГФ	0.46	8.0	0.14	0.21	4.3	7.9	10.2
Ацетон	0.30	7.0	0.13	0.10	4.1	4.4	4.9
ДМФА	0.80	11.3	0.26	0.12	6.0	11.6	7.7
Ацетонитрил	0.34	6.1	0.49	0.38	8.1	17.7	16.0

Примечание. η – вязкость растворителей [31]; δ_H – параметр растворимости Хансена, характеризующий вклад образования водородных связей [20, 32]; $\chi_{\text{растворитель-ПЛА}}$ – оцененная величина коэффициента Флори–Хаггинса для взаимодействия гомополимера П(D,L)ЛА и органического растворителя; $\chi_{\text{растворитель-ПЭО}}$ – оцененная величина коэффициента Флори–Хаггинса для взаимодействия гомополимера ПЭО и органического растворителя; γ – оцененное значение поверхностного натяжения между гомополимером П(D,L)ЛА и органическим растворителем; $R_{\text{растворитель-ПЛА}}$ – критерий совместимости гомополимера П(D,L)ЛА и органического растворителя, рассчитанный по формуле (8); $R_{\text{растворитель-ПЭО}}$ – критерий совместимости гомополимера ПЭО и органического растворителя, рассчитанный по формуле (8).

и $\chi_{\text{растворитель-ПЭО}}$ соответственно). Значения $\chi_{\text{растворитель-ПЛА}}$ и $\chi_{\text{растворитель-ПЭО}}$ рассчитывали по приведенной ниже формуле [20], используя параметры растворимости Хансена (Дополнительные материалы, табл. S2):

$$\chi_{\text{растворитель-полимер}} = \left(\frac{V_m}{RT} \right) [(\delta_D^{\text{растворитель}} - \delta_D^{\text{полимер}})^2 + 0.25(\delta_R^{\text{растворитель}} - \delta_R^{\text{полимер}})^2 + 0.25(\delta_H^{\text{растворитель}} - \delta_H^{\text{полимер}})^2], \quad (6)$$

где $\chi_{\text{растворитель-полимер}}$ – коэффициент Флори–Хаггинса для полимера в неселективном органическом растворителе, V_m – молярный объем неселективного органического растворителя, R – универсальная газовая постоянная, T – температура ($T = 298$ К), δ_D , δ_R и δ_H – вклады дисперсионных сил, полярных взаимодействий и образования водородных связей в растворимость Хансена δ_T соответственно.

Оцененные величины $\chi_{\text{растворитель-ПЛА}}$ и $\chi_{\text{растворитель-ПЭО}}$ приведены в табл. 3. Согласно теории Флори–Хаггинса, при $\chi_{\text{растворитель-полимер}} < 0.5$ полимер и растворитель хорошо смешиваются друг с другом, однако чем ниже величина $\chi_{\text{растворитель-полимер}}$, тем лучше между ними совместимость [33]. Как следует из табл. 3, все оцененные величины $\chi_{\text{растворитель-ПЛА}}$ и $\chi_{\text{растворитель-ПЭО}}$ не превышают 0.5, что указывает на хорошую совместимость используемых в работе органических растворителей и сополимеров П(D,L)ЛА_{*n*}–блок–ПЭО₁₁₃. Ацетонитрил характеризуется большими значениями $\chi_{\text{ацетонитрил-ПЛА}}$ и $\chi_{\text{ацетонитрил-ПЭО}}$ по сравнению с другими растворителями, однако сосуществование сферических индивидуальных мицелл и мицеллярных структур не сферической морфологии мы наблюдали и при использовании ДМФА в качестве общего органического растворителя (рис. 3а, 3б).

На основании теоретически рассчитанных величин $\chi_{\text{растворитель-ПЛА}}$ мы оценили значение поверхностного натяжения γ между П(D,L)ЛА и тем или иным органическим растворителем по формуле [17]

$$\gamma = \frac{k_B T}{a^2} \cdot \left(\frac{\chi_{\text{растворитель-ПЛА}}}{6} \right)^{0.5}, \quad (7)$$

где a – длина мономерного звена П(D,L)ЛА цепи ($a = 0.38$ нм [34]), k_B – константа Больцмана.

Согласно проведенной оценке, величина γ изменяется в ряду ацетонитрил > ДМФА > ацетон $\approx$ ТГФ (табл. 3). По-видимому, чем ниже поверхностное натяжение между блоком П(D,L)ЛА и органическим растворителем, тем больше молекул растворителя сольватировано цепями П(D,L)ЛА в ядре мицелл, что в свою очередь приводит к их меньшей температуре стеклования [35, 36]. Как отмечалось выше, меньшая величина температуры стеклования цепей П(D,L)ЛА в мицеллярном ядре может обеспечить большую скорость межмолекулярного обмена между мицеллами в процессе диализа и, как следствие, образование мицелл меньшего размера с малым индексом полидисперсности по размерам, что коррелирует с полученными в данной работе результатами.

Для оценки совместимости блоков П(D,L)ЛА и ПЭО в составе сополимеров П(D,L)ЛА_{*n*}–блок–ПЭО₁₁₃ и используемых неселективных органических растворителей также рассчитали параметр $R_{\text{растворитель-полимер}}$, учитывающий разницу в параметрах растворимости Хансена вещества и растворителя [37]:

$$R_{\text{растворитель-полимер}} = 2\sqrt{(\delta_D^{\text{растворитель}} - \delta_D^{\text{полимер}})^2 + (\delta_P^{\text{растворитель}} - \delta_P^{\text{полимер}})^2 + (\delta_H^{\text{растворитель}} - \delta_H^{\text{полимер}})^2}. \quad (8)$$

Анализ литературы показал, что растворитель считается термодинамически “хорошим” для полимера при $R_{\text{растворитель-полимер}} \leq 8$ (МПа)^{0.5} [38]. Как видно из табл. 3, “хорошими” растворителями для цепей гидрофобного блока П(D,L)ЛА являются ацетон и ТГФ, что коррелирует с данными флуоресцентной спектроскопии и ДРС, полученными для водно-органических смесей сополимера П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃. Так, начало самоорганизации цепей П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ в мицеллярные структуры в ТГФ и ацетоне наблюдали при большем количестве добавленного селективного растворителя (воды), чем в случае ацетонитрила и ДМФА (рис. 4; Дополнительные материалы, рис. S6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние неселективного органического растворителя на самоорганизацию сополимеров П(D,L)ЛА₆₆–блок–ПЭО₁₁₃ ($f_{\text{ПЭО}} = 0.52$) и П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ ($f_{\text{ПЭО}} = 0.28$) и физико-химические свойства мицелл на их основе, получаемые диализом. Методами ДРС и ПЭМ обнаружено, что природа общего органического растворителя оказывает слабое влияние на размер, полидисперсность по размерам и форму индивидуальных мицелл на основе сополимера П(D,L)ЛА₆₆–блок–ПЭО₁₁₃ с коротким гидрофобным блоком П(D,L)ЛА. Так, по данным ПЭМ, мицеллы П(D,L)ЛА₆₆–блок–ПЭО₁₁₃ обладают сферической формой, их диаметр D составляет 20–25 нм независимо от типа используемого органического растворителя. Согласно проведенной оценке, степень растяжения цепей П(D,L)ЛА в ядре мицелл ($S_c = 0.5$ –0.6), площадь поверхности ядра П(D,L)ЛА, приходящейся на одну привитую цепь ПЭО ($s_{\text{int}} = 1.5$ –1.9 нм²) и приведенная плотность короны ПЭО на поверхности мицеллярного ядра ($\tilde{\sigma} = 12$ –15) также слабо зависят от природы неселективного органического растворителя.

В отличие от мицелл П(D,L)ЛА₆₆–блок–ПЭО₁₁₃, тип общего органического растворителя оказывает существенное влияние на параметры мицелл на основе сополимера П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ с длинным гидрофобным блоком. Обнаружено, что D индивидуальных мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ изменяется от 30 до 49 нм в ряду ТГФ $\approx$ ацетон < ДМФА < ацетонитрил, причем мицеллы, полученные из ацетонитрила, характеризуются большей полидисперсностью по размерам. Кроме того, при исследовании методом ПЭМ водных дисперсий мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂–

блок–ПЭО₁₁₃, полученных из ДМФА, обнаружено сосуществование индивидуальных сферических мицелл, их гантелеподобных агрегатов, состоящих из нескольких частично слившихся частиц, а также агрегатов типа “ожерелье”, длина которых превышала несколько сотен нанометров. Наибольшее разнообразие морфологий наблюдали в случае мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃, полученных из ацетонитрила: помимо индивидуальных сферических мицелл на подложке обнаружили короткие цилиндрические частицы, гантелеподобные агрегаты, а также крупные сферические агрегаты с $D \approx 100$ –150 нм, существенно превышающим D индивидуальных мицелл. Для мицелл П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ также оценили величины S_c и $\tilde{\sigma}$. Обнаружено, что S_c гидрофобных цепей П(D,L)ЛА в мицеллярном ядре и $\tilde{\sigma}$ привитой короны ПЭО на поверхности ядра П(D,L)ЛА изменяются от 0.4 до 0.7 и от 6.5 до 10.7 соответственно в ряду ТГФ $\approx$ ацетон < ДМФА < ацетонитрил, что, по-видимому, приводит к образованию не сферических морфологий при использовании ДМФА и ацетонитрила.

Для объяснения влияния природы неселективного органического растворителя на параметры мицелл на основе сополимера П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃ с длинным гидрофобным блоком в работе оценили величину коэффициента Флори–Хаггинса ($\chi_{\text{растворитель-ПЛА}}$) для взаимодействия блока П(D,L)ЛА и органического растворителя, а также значение поверхностного натяжения γ между ними. Согласно теоретической оценке, все значения $\chi_{\text{растворитель-ПЛА}}$ не превышают 0.5, однако как $\chi_{\text{растворитель-ПЛА}}$, так и γ изменяются в ряду ТГФ $\approx$ ацетон < ДМФА < ацетонитрил. По-видимому, вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя относительно блока П(D,L)ЛА в ряду ТГФ $\approx$ ацетон > ДМФА > ацетонитрил снижается степень сольватации цепей П(D,L)ЛА в ядре мицелл, возрастает их температура стеклования, что затрудняет межмолекулярный обмен между мицеллами в процессе диализа. В результате после полного удаления органического растворителя (ДМФА или ацетонитрила) из системы в полученной водной дисперсии сосуществует множество кинетически “замороженных” мицеллярных морфологий. Экспериментально большую совместимость ТГФ и ацетона с гидрофобным блоком П(D,L)ЛА подтвердили методами ДРС и флуоресцентной спектроскопии при исследовании водно-органических смесей сополимера П(D,L)ЛА₁₈₂–блок–ПЭО₁₁₃. Показано, что в смесях ТГФ–вода и ацетон–вода для начала формирования мицеллярных структур

П(Д,Л)ЛА₁₈₂—блок—ПЭО₁₁₃ требуется большее количество осадителя, чем в смесях ДМФА—вода и ацетонитрил—вода.

К статье есть дополнительная информация.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-00071).

Коллектив авторов благодарит Ресурсные Центры “Оптика” и “Нанозонд” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” за возможность проведения ДРС и ПЭМ исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nagarajan R., Ganesh K. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 5843.
- Mai Y., Eisenberg A. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 5969; Jin B., Chen Y., Luo Y., Li X. // Chinese J. Chem. 2022. V. 41. P. 93; Choicair A., Eisenberg A. // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 10. P. 37.
- Phan H., Minut R.I., McCrorie P., Vasey C., Larder R.R., Krumins E., Marlow M., Rahman R., Alexander C., Taresco V., Pearce A.K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2019. V. 57. P. 1801.
- Razuvaeva E.V., Kulebyakina A.I., Streltsov D.R., Bakirov A.V., Kamyshinsky R.A., Kuznetsov N.M., Chvalun S.N., Shtykova E.V. // Langmuir. 2018. V. 34. P. 15470.
- Kadina Y.A., Razuvaeva E.V., Streltsov D.R., Sedush N.G., Shtykova E.V., Kulebyakina A.I., Puchkov A.A., Volkov D.S., Nazarov A.A., Chvalun S.N. // Molecules. 2021. V. 26. P. 602.
- Desyatskova A.M., Kuznetsova E.V., Puchkova Y.A., Yastremsky E.V., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Buzin A.I., Chvalun S.N. // Mendelev Commun. 2023. V. 33. P. 86.
- Sedush N.G., Kadina Y.A., Razuvaeva E.V., Puchkov A.A., Shirokova E.M., Gomzyak V.I., Kalinin K.T., Kulebyakina A.I., Chvalun S.N. // Nanobiotechnol. Rep. 2021. V. 16. P. 421.
- Ali I., Kareem F., Rahim S., Perveen S., Ahmed S., Shah M.R., Malik M.I. // React. Funct. Polym. 2020. V. 150. P. 104553.
- Efimova A.A., Sybachin A.V., Chvalun S.N., Kulebyakina A.I., Kozlova E.V., Yaroslavov A.A. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 2. P. 140.
- Efimova A.A., Chvalun S.N., Kulebyakina A.I., Kozlova E.V., Yaroslavov A.A. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 2. P. 172.
- Alexis F., Pridgen E., Molnar L.K., Farokhzad O.C. // Mol. Pharm. 2008. V. 5. P. 505.
- Lin Z., Xi L., Chen S., Tao J., Wang Y., Chen X., Li P., Wang Z., Zheng Y. // Acta Pharm. Sin. B. 2021. V. 11. P. 1047.
- Crucho C.I.C., Barros M.T. // Mater. Sci. Eng. C. 2017. V. 80. P. 771.
- Yu Y., Zhang L., Eisenberg A. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 1144.
- Bhargava P., Zheng J.X., Li P., Quirk R.P., Harris F.W., Cheng S.Z.D. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 4880.
- Riley T., Stolnik S., Heald C.R., Xiong C.D., Garnett M.C., Illum L., Davis S.S., Purkiss S.C., Barlow R.J., Gellert P.R. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 3168.
- Pijpers I.A.B., Meng F., van Hest J.C.M., Abdelmohsen L.K.E.A. // Polym. Chem. 2020. V. 11. P. 275.
- Simonutti R., Bertani D., Marotta R., Ferrario S., Manzoni D., Mauri M., Gregori M., Orlando A., Masserini M. // Polymer. 2021. V. 218. P. 123511.
- Astafieva I., Zhong X.F., Eisenberg A. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 7339.
- Ahmed F., Discher D.E. // J. Control. Release. 2004. 96. P. 37.
- Tomaszewska E., Soliwoda K., Kadziola K., Tkacz-Szczesna B., Celichowski G., Cichomski M., Szmaja W., Grobelny J. J. Nanomater. 2013. V. 2013. P. 1.
- de Oliveira A.M., Jäger E., Jäger A., Stepánek P., Giacomeli F.C. // Colloids Surf. A. 2013. V. 436. P. 1092.
- Kuznetsova E.V., Kuznetsov N.M., Kalinin K.T., Lebedev-Stepanov P.V., Novikov A.A., Chvalun S.N. // Colloid J. 2022. V. 84. P. 704.
- Glova A.D., Falkovich S.G., Dmitrienko D.I., Lyulin A.V., Larin S.V., Nazarychev V.M., Karttunen M., Lyulin S.V. // Macromolecules. 2018. V. 51. P. 552.
- Zheng J.X., Xiong H., Chen W.Y., Lee K., Van Horn R.M., Quirk R.P., Lotz B., Thomas E.L., Shi A.-C., Cheng S.Z.D. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 641.
- Nagarajan R. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 449. P. 416.
- Baker G.L., Vogel E.B., Smith III M.R. // Polym. Rev. 2008. V. 48. P. 64.
- Witschi C., Doelker E. // Eur. J. Pharmac. Biopharmac. 1997. V. 43. P. 215.
- Properties of solvents used in organic chemistry. <http://murov.info/orgsolvents.htm> (accessed on April 20, 2023).
- Subrahmanyam R., Gurikov P., Dieringer P., Sun M., Smirnova I. // Gels. 2015. V. 1. P. 291.
- Ovejero G., Pérez P., Romero M.D., Guzmán I., Di'ez E. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. P. 1444.
- Glova A.D., Melnikova S.D., Mercurieva A.A., Larin S.V., Lyulin S.V. // Polymers. 2019. V. 11. P. 2056.
- Garfield L.J., Petrie S.E. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 1750.
- Chow T.S. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 362.
- Hansen solubility parameters. A user's handbook. Second ed. /Ed. by C.M. Hansen. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis, 2007.
- Venkatram S., Kim C., Chandrasekaran A., Ramprasad R. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. P. 4188.