

ISSN 2308-1120

Том 66, Номер 4

Июль–Август 2024



Высокомолекулярные **СОЕДИНЕНИЯ**

Серия А

Физика полимеров

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



НАУКА
— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 4, серия А, 2024

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Пленки на основе смесей диацетата целлюлозы с полипропиленгликолем с концевыми группами, замещенными 2,4-толуилنديизоцианатом, полученные из растворов в диметилацетамиде

Д. Л. Буслаев, А. М. Бочек, Е. Н. Власова, В. К. Лаврентьев, И. В. Гофман, И. В. Абалов 263

Влияние дозы механической активации на синтез полиборфенилсилсилоксанов

В. В. Либанов, А. А. Капустина, А. П. Артемьянов, Н. П. Шапкин, М. А. Цветнов 269

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Коллоидные свойства гуминовых кислот: влияние pH, ионной силы и карбамида

М. Г. Чернышева, Г. Н. Тришкин, Д. Е. Савельев, Н. А. Куликова, Г. А. Бадун 274

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Морфология и физико-химические свойства композиционных материалов на основе полиолефинов и хитозана

Т. Н. Попырина, М. А. Хавпачев, П. Л. Иванов, К. З. Монахова, И. О. Кучкина, Ю. М. Евтушенко, Г. П. Гончарук, А. Н. Зеленецкий 281

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Подвижность многократно протонированных полиэтиленоксидов в гелии при различных напряженностях электрического поля. Молекулярно-динамическое моделирование дрейфа ионов

С. А. Дубровский, Н. К. Балабаев 291

Анализ устойчивости растянутой нити полимерного геля

А. В. Субботин, А. Н. Семенов 304

Обобщенная модель прогнозирования газопроницаемости стеклообразных полимеров и остаточные нейронные сети как инструмент ее улучшения

Д. А. Царев, В. Е. Рыжих, Н. А. Белов, А. Ю. Алентьев 312

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.66:548.73:661.728.82

**ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕМ С КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ,
ЗАМЕЩЕННЫМИ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ,
ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ**

© 2024 г. Д. Л. Буслаев^а, А. М. Бочек^{а, *}, Е. Н. Власова^а, В. К. Лаврентьев^а,
И. В. Гофман^а, И. В. Абалов^а

^а Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения
“Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” –
Институт высокомолекулярных соединений
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*e-mail: abochek@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.2024 г.

После доработки 27.11.2024 г.

Принята к публикации 11.12.2024 г.

Получены пленки полиуретанов на основе смесей диацетата целлюлозы с полипропиленгликолем с концевыми группами, замещенными 2,4-толуиленизоцианатом, из растворов в ДМАА. Методами Фурье-ИК-спектроскопии, РСА и ТМА изучена структурная организация пленок и определены температуры стеклования пленок с разным содержанием сшивающего агента. Изучены механические характеристики пленочных материалов. С ростом количества введенного сшивающего реагента (до 43 мас. %) наблюдается последовательное снижение модуля упругости, предела пластичности, прочности и предельной деформации разрушения пленок.

DOI: 10.31857/S2308112024040013, EDN: MCVEQO

Несмотря на интенсивное развитие в последние десятилетия технологий производства изделий из синтетических полимеров, интерес к использованию природных полимеров не ослабевает. Это обусловлено их воспроизводимостью в природе, биodeградируемостью, биосовместимостью и рядом других преимуществ по сравнению с синтетическими полимерами. Получают композиционные материалы на основе синтетических полимеров с добавками природных волокон, микро- и наночастиц растительного и животного происхождения, а также производных полисахаридов [1–4].

Ранее были получены эластомеры, содержащие полисахариды (крахмал, целлюлоза, сахароза, циклодекстрин, хитин, альгинаты) [5], описаны их свойства и возможные области применения. В процессе синтеза полиуретанов в матрицу вводили наполнители – волокна растительного происхождения, а также нанокристаллы целлюлозы. Показано, что введение волокон и нанокристаллов приводит к изменению температуры стеклования и физико-механических

свойств полиуретанов (ПУ). Морфология и размеры вводимых волокон полиуретанов также оказывают влияние на свойства конечных изделий из ПУ. При этом нанокристаллы целлюлозы вводили только в небольших количествах (до 1.5 мас. %) [6, 7].

Представляет научный и практический интерес синтез ПУ, в которых в качестве гидроксилсодержащего полимера (компонента) будет использован органорастворимый эфир целлюлозы с достаточным количеством незамещенных ОН-групп. Материалы на основе диацетата целлюлозы (ДАЦ) и модифицированного эфира целлюлозы находят применение в медицине (перевязочные материалы, тканевые каркасы) [8, 9], технике (сепараторы для литий-ионных аккумуляторов) [10], а также в качестве мембран (мембраны с антибактериальными свойствами, разделение белков, опреснение воды) [11–13].

В отличие от работ, указанных выше, матрицей является эфир целлюлозы (ДАЦ), в раствор которого (в ДМАА) вводили раствор полипропиленгликоля с концевыми группами, замещенными

2,4-толуилендиизоцианатом (ППГ*) в том же растворителе. В ходе реакции протекает сшивка макромолекул эфира целлюлозы сшивающим реагентом с образованием уретановых связей.

Цель настоящей работы — смешение в однородных условиях макромолекул ДАЦ с ППГ*, получение пленок с полиуретановыми фрагментами, исследование их механических характеристик и структурной организации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов в настоящей работе использовали промышленный образец ДАЦ со степенью замещения 2.37 и степенью полимеризации 570 (Закрытое акционерное общество “Полицелл”, г. Владимир, Россия). При синтезе ПУ использовали безводный ДМАА (Акционерное общество “Вектон”, Россия), а также ППГ* с молекулярной массой ≈ 2300 (“Aldrich”, США).

Растворы смесей при разном соотношении компонентов готовили в одинаковых условиях. Предварительно приготавливали 6%-ный (мас.) ДАЦ в ДМАА. Растворение ДАЦ проводили при 80 °С при механическом перемешивании. Раствор фильтровали под давлением, а затем подвергали деаэрации в течение 1 ч.

На аналитических весах взвешивали необходимое количество 6%-ного раствора ДАЦ. Далее к раствору ДАЦ добавляли 10%-ный раствор ППГ* в ДМАА, после чего полученную смесь перемешивали при температуре 80 °С до гомогенизации раствора смеси в течение 30 мин. Приготовленные растворы смесей отливали на гидрофобизированные стеклянные подложки. Дополнительно отливали пленку из раствора ДАЦ. Все пленки получали методом сухого формования: на сушильном столе при температуре 90 °С до их полного высыхания. После высушивания пленки снимали с подложек. Получены пленки, содержащие 13, 28 и 43% ППГ* от массы эфира целлюлозы.

Механические характеристики пленок при комнатной температуре определяли в режиме одноосного растяжения с помощью универсальной установки для механических испытаний AG-100kNX Plus (“Shimadzu”, Япония). В процессе испытаний определяли следующие характеристики материала: модуль упругости E , предел пластичности σ_n , прочность σ_p и предельную деформацию до разрушения ε_p .

Температуру стеклования в пленках ДАЦ и смесей ДАЦ–ППГ* измеряли термомеханическим методом на анализаторе ТМА 402 F1 фирмы “NETZSCH” (Германия) в режиме растяжения

образца под действием малой стабилизированной нагрузки при нагревании с постоянной скоростью. Резкое изменение (рост) податливости материала в области расстекловывания, выражающееся в росте величины деформации ε , использовали для определения температуры стеклования.

Структурную организацию пленок исследовали рентгеноструктурным методом и методом Фурье-ИК-спектроскопии. Фурье-ИК-спектры пленок снимали на спектрометре “Vertex-70” фирмы “Bruker”. Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке “Дрон-2.0” Использовали излучение CuK_α , монохроматизация осуществлялась Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок толщиной 1–2 мм. Съемку проводили в режиме “на просвет”.

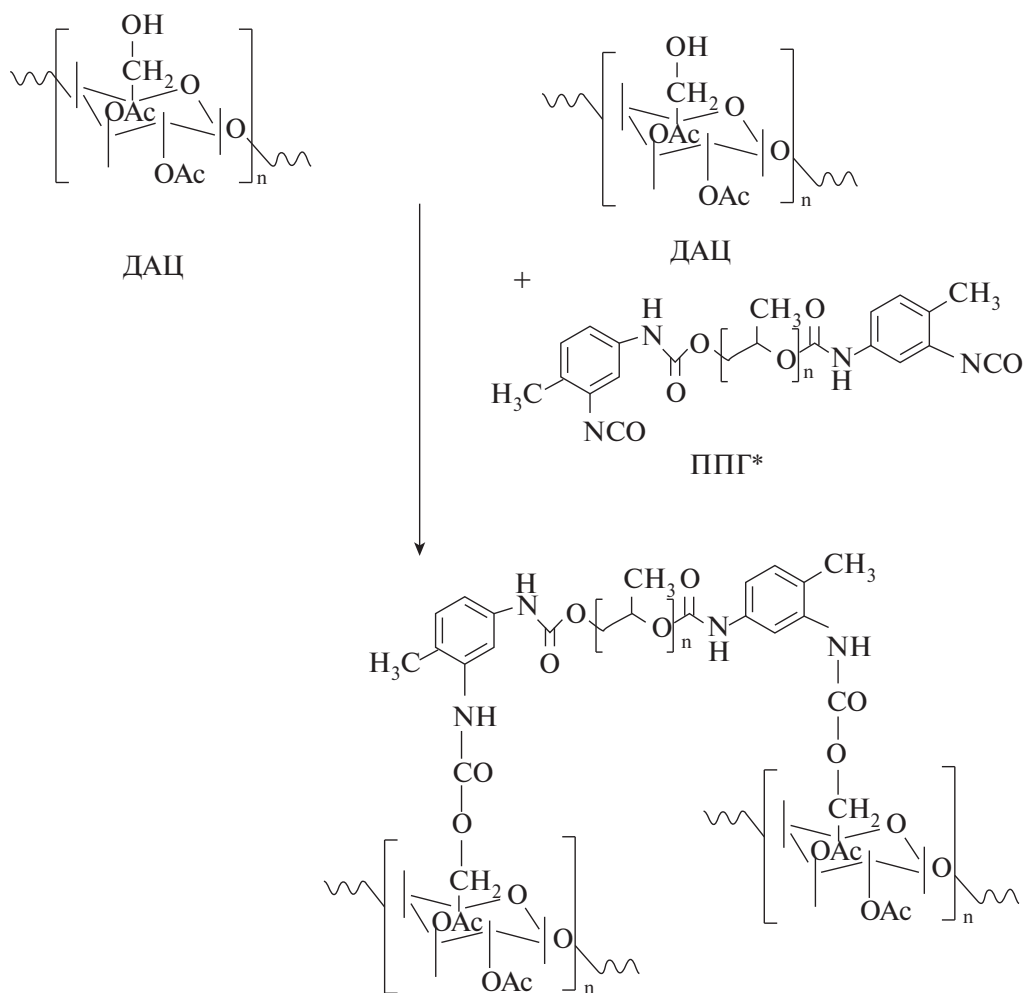
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получены пленки ДАЦ с различным содержанием сшивающего агента ППГ*. По мере увеличения содержания ППГ* в составе пленок происходит их постепенное помутнение. При содержании ППГ* больше 45 мас. % наблюдается фазовое разделение. В связи с этим пленки с большим содержанием ППГ* не получали и не изучали.

Химическая формула ППГ* и схема протекания предполагаемой реакции между макромолекулами ДАЦ и ППГ* представлена ниже.

С целью подтверждения образования ПУ были сняты ИК-спектры пленок ДАЦ, ППГ* и ДАЦ–ППГ* (рис. 1). В ИК-спектре ДАЦ (рис. 1, кривая 1) наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: 3450 см^{-1} (ОН-группы), 1750 см^{-1} (группы $\text{C}=\text{O}$ в ацетатных заместителях), 1370 см^{-1} ($\text{C}-\text{CH}_3$) и 1220 см^{-1} (группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) [14–18]. В ИК-спектре ППГ* (кривая 2) присутствуют полосы поглощения при 2270 см^{-1} (группы $\text{N}=\text{C}=\text{O}$), 1730 см^{-1} (группы $\text{C}=\text{O}$), 1602 см^{-1} (группы $\text{C}-\text{N}$) и 1538 см^{-1} ($\text{N}-\text{H}$) [19, 20].

В ИК-спектре ПУ + 43% ППГ* (кривая 3) наблюдаются полосы поглощения, которые присутствуют в спектрах ДАЦ и ППГ*: 3450 см^{-1} (ОН-группы), 1730 см^{-1} (группы $\text{C}=\text{O}$), 1538 см^{-1} ($\text{N}-\text{H}$). Отметим, что отсутствует полоса поглощения при 2270 см^{-1} (группы $\text{N}=\text{C}=\text{O}$), что подтверждает протекание реакции взаимодействия ОН-групп эфира целлюлозы с изоцианатными группами. В связи с тем, что полосы поглощения групп $\text{C}=\text{O}$ в ДАЦ и ППГ* в области 1600–1700 см^{-1} налагаются друг на друга, были получены разностные спектры путем вычитания из ИК-спектра пленки ПУ + 43% ППГ* спектра чистого ДАЦ и ППГ* (кривая 4). Методика получения спектров вычитания описана в работах [21,



22]. Сшивка макромолекул ДАЦ по гидроксильным группам молекулами ППГ* должна привести к увеличению количества групп $\text{C}=\text{O}$ и NH и изменению интенсивности и положения указанных полос. В спектре вычитания наблюдается заметное смещение полосы поглощения групп $\text{C}=\text{O}$ от 1730 до 1715 см^{-1} , которое можно отнести к образованию новой связи, а также присутствует полоса поглощения групп NH при 1538 см^{-1} . Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии подтверждено взаимодействие макромолекул ДАЦ с молекулами ППГ*.

Структурная организация пленок изучена методом РСА (рис. 2). Рефлексы на рентгенодифрактограмме ДАЦ при угле 2θ в области 9.5° и 19° относятся к плоскостям $[110]$ и $[020]$ (рис. 2, кривая 1) [18, 24, 25]. По мере увеличения введенного в матрицу эфира целлюлозы сшивающего агента ППГ* интенсивность рефлекса при угле 2θ в области 9.5° снижается, что свидетельствует об уменьшении упорядоченности макромолекул ДАЦ. Можно полагать, что проходящая химическая сшивка макромолекул ДАЦ в растворе

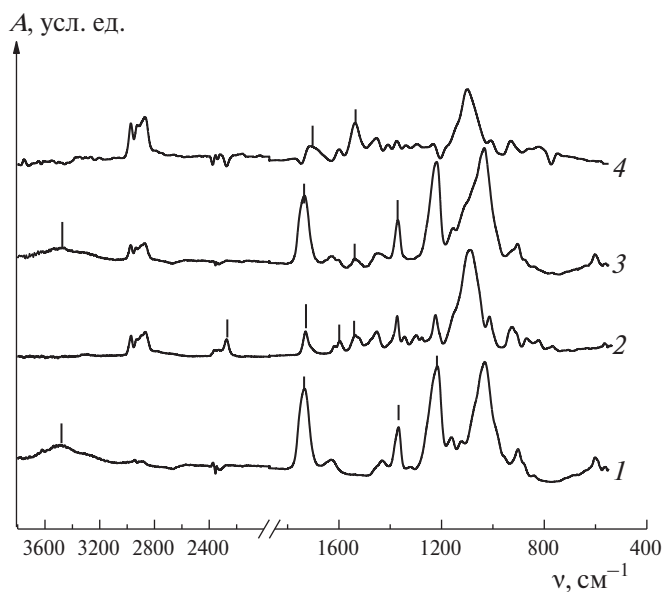


Рис. 1. ИК-спектры ДАЦ (1), ППГ* (2), ДАЦ с 43% ППГ* (3) и спектр вычитания ДАЦ и ППГ* из пленки ДАЦ + 43% ППГ* (4).

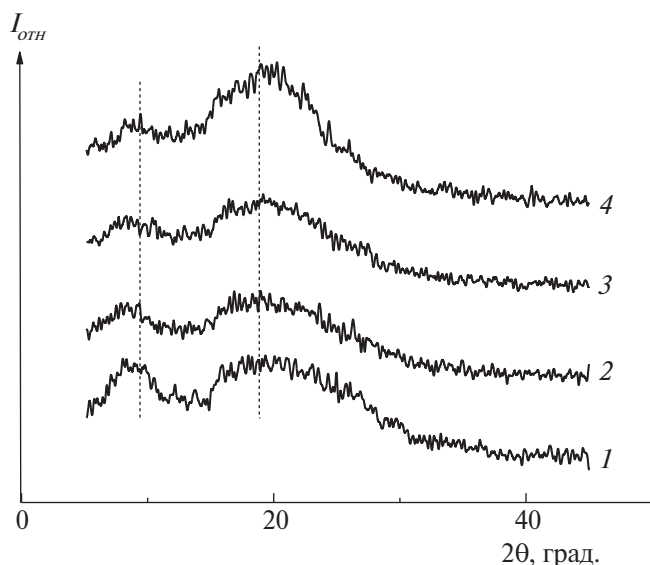


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы пленок ДАЦ (1) и ДАЦ с ППГ* (2–4). Содержание ППГ* 13 (2), 28 (3) и 43 мас. % (4).

приводит к замедлению процесса кристаллизации эфира целлюлозы в процессе формования пленок сухим способом.

На рис. 3 представлены термомеханические кривые (ТМА) и деформационные кривые полученных пленочных материалов, а в табл. 1 — результаты механических испытаний и величины температуры стеклования T_g .

Величина T_g для пленки ДАЦ составила 221 °С (рис. 3а; табл. 1) и согласуется с литературными данными. В зависимости от метода определения величина T_g для ДАЦ может находиться в интервале температур от 200 до 220 °С [26, 27].

С увеличением количества ППГ* в пленках значения T_g уменьшаются до 205 °С. Снижение величины T_g может быть вызвано рядом причин. Прежде всего следует иметь в виду процесс фазового разделения компонентов композиции, все более интенсивно протекающий по мере повышения содержания ППГ* в материале, на что указывают постепенное помутнение пленок и снижение механической жесткости (табл. 1). Также нельзя исключать присоединение молекул ППГ* только одним концом к ОН-группам ДАЦ (ведь реакция протекает в растворе в ДМАА), что будет нарушать структуру макроцепей. И наконец, в процессе реакции образования полиуретана в реакционной смеси могут появиться пары воды, которые взаимодействуют с молекулами ППГ*. Образовавшийся продукт остается в матрице и может играть роль межструктурного пластификатора (это предположение хорошо согласуется с понижением механической жесткости пленок по мере роста концентрации ППГ*). Все перечисленные процессы могут приводить к снижению T_g .

По мере повышения концентрации ППГ* в смеси последовательно падают модуль упругости E и предел пластичности пленки σ_n (рис. 3б и табл. 1). При этом, как хорошо видно на деформационных кривых, наблюдается последовательное изменение качественного характера процесса деформирования материала. Для пленки исходного ДАЦ, как и для других эфиров целлюлозы, характерен пластический характер деформирования: на кривой присутствует выраженный предел пластичности в виде максимума напряжения, а при дальнейшем растяжении образуется шейка (горизонтальный участок кривой). При дальнейшем растяжении наблюдается медленный, растянутый переход к участку деформационного

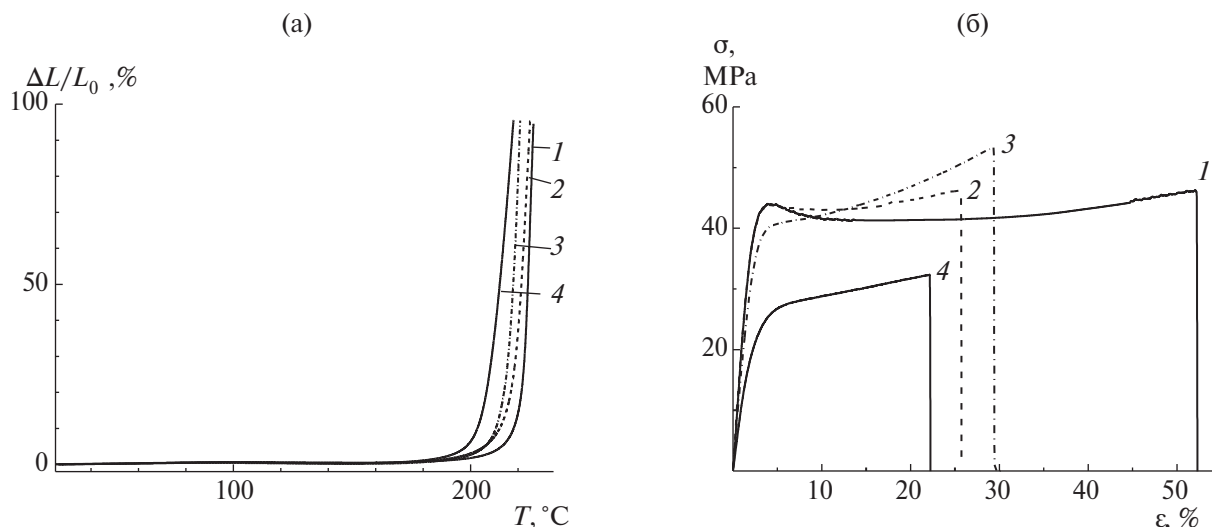


Рис. 3. Термомеханические (а) и деформационные (б) кривые пленок ДАЦ (1) и ДАЦ с ППГ* (2–4). Содержание ППГ* 13 (2), 28 (3) и 43 мас. % (4).

Таблица 1. Механические характеристики пленочных материалов и температуры стеклования T_g

Содержание ППГ*, мас. %	d , мкм	E , ГПа	σ_n , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	T_g , °C
0 (ДАЦ)	32–37	2.43 ± 0.09	45 ± 2	47 ± 1	52 ± 2	221
13	46–52	2.27 ± 0.11	43 ± 2	48 ± 1	26 ± 2	217
28	39–42	1.97 ± 0.03	41 ± 2	53 ± 1	29 ± 2	214
43	45–49	1.18 ± 0.05	26 ± 1	32 ± 2	22 ± 2	205

упрочнения материала (ϵ выше ~ 30 – 35%). По мере роста концентрации ППГ* предел пластичности σ_n выражен на кривых все слабее и для смеси ДАЦ + 43% ППГ* полностью исчезает, как и участок шейки. Процесс деформирования становится все более однородным, без каких-либо признаков и проявлений процессов локализации деформации. Предельная деформация материала ϵ_p , проявляет тенденцию к снижению по мере роста концентрации ППГ* в смеси, возможно, из-за проблем с совместимостью компонентов, микрофазового разделения и накопления локальных механических напряжений на фазовых границах. Однако даже пленки, содержащие максимальную концентрацию ППГ*, разрушаются при деформации, существенно превышающей величину, соответствующую переходу через предел пластичности в область необратимых деформаций (4–5%, рис. 3б), т.е. материал полностью пригоден для практического использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены полиуретаны на основе ДАЦ с ППГ*. Методами Фурье-ИК-спектроскопии и РСА подтверждено взаимодействие ОН-групп макромолекул эфира целлюлозы с молекулами ППГ* и показано замедление процесса упорядоченности макроцепей ДАЦ вследствие их сшивки.

Введение молекул ППГ* в матрицу ДАЦ приводит к снижению температуры стеклования T_g . С увеличением количества введенного ППГ* (до 43 мас. %) происходит последовательное снижение модуля упругости E , предела пластичности σ_n , прочности σ_p и предельной деформации до разрушения ϵ_p пленок. Но хрупкости пленок не наблюдается. Снижение всех механических характеристик с ростом концентрации введенного ППГ* вызвано, по-видимому, последовательной гетерогенизацией материала и накоплением в нем внутренних напряжений.

Работа выполнена в рамках Госзадания по теме № 124013000726-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogovina S.Z., Prut E.V., Berlin A.A. // Polymer Sciences A. 219. V. 61. № 4. P. 417.
2. Топтунов Е.А., Севастьянова Ю.В. // Химия растительного сырья. 2021. № 4. С. 31.
3. Wang M.Z., Cha R.T. // PBM Nanocellulose Industrialization. 2019. V. 4. № 2. P. 63.
4. Baharlouei P., Rahman A. // Mar. Drugs. 2022. V. 20. 460. <https://doi.org/10.3390/md20070460>
5. Solanki A., Das M., Thakore S. // Carbohydr. Polymers. 2018. V. 181. P. 1003.
6. Rueda L., Fernandez d'Arlas B., Zhou Q., Berglund L.A., Corcuera M.A., Mondragon I., Eceiza A. // Compos. Sci. Technol. 2011. V. 71. P. 1953.
7. Kong X., Wolodko J., Zhao L., Curtis J.M. // Progr. Org. Coat. 2018. V. 125. P. 207.
8. Liang W., Jiang M., Zhang J., Dou X., Zhou Y., Jiang Y., Zhao L., Lang M. // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 89. P. 225.
9. Liang W., Hou J., Fang X., Bai F., Zhu T., Gao F., Wei C., Mo X., Lang M. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 443. P. 374.
10. Chen W., Shi L., Wang Z., Zhu J., Yang H., Mao X., Chi M., Sun L., Yuan S. // Carbohydr. Polymers. 2016. V. 147. P. 517.
11. Li F., Fei P., Cheng P., Meng J., Liao L. // Carbohydr. Polymers. 2019. V. 216. P. 312.
12. Lan T., Shao Z., Gu M., Zhou Z., Wang Y., Wang W., Wang F., Wang J. // J. Membr. Sci. 2015. V. 489. P. 204.
13. Haddada R., Ferjani E., Roudesli M.S., Deratani A. // Desalination. 2004. V. 167. P. 403.
14. Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., Park W.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2004. V. 42. P. 5.
15. Tian Y., Wu M., Liu R., Li Y., Wang D., Tan J., Wu R., Huang Y. // Carbohydr. Polymers. 2011. V. 83. P. 743.
16. Huang W., Wang Y., Chen C., Law J.L.M., Houghton M., Chen L. // Carbohydr. Polymers. 2016. V. 143. P. 9.

17. *Anitha S., Brabu B., Thiruvadigal D.J., Gopalakrishnan C., Natarajan T.S.* // Carbohydr. Polymers. 2012. V. 87. P. 1065.
18. *Wang W., Liang T., Bai H., Dong W., Liu X.* // Carbohydr. Polymers. 2018. V. 179. P. 297.
19. *Anthuvan J.T.* // Int. J. Sci. Res. 2013. V. 2. № 9. P. 405.
20. *Badri K.B.H., Sien W.C., Shahrom M.S.B.R., Hao L.C., Baderuliksani N.Y., Norzali N.R.A.* // Solid State Sci. Technol. 2010. V. 18. № 2. P. 1.
21. *Afanas'eva N.V., Petrova V.A., Vlasova E.N., Gladchenko S.V., Khayrullin A.R., Volchek B.Z., Bochek A.M.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 12. P. 738.
22. *Bochek A.M., Popova E.N., Lavrent'ev V.K., Volchek B.Z., Vlasova E.N., Zubrov I.V.* // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 6. P. 915.
23. *Hindeleh A.M., Johnson D.J.* // Polymer. 1972. V. 13. P. 27.
24. *Watanabe S., Takai M., Hayashi J.* // J. Polym. Sci. C. 1968. № 23. P. 825.
25. *Liao C., Fang T., Luo S., Fan G.-Z., Song G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2015. P. 1.
26. *Kamide K., Saito M.* // Polym. J. 1985. V. 17. № 8. P. 919.
27. *Bao C.Y., Long D.R., Vergelati C.* // Carbohydr. Polymers. 2015. V. 116. P. 95.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:547.1'128:546.273=325

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СИНТЕЗ ПОЛИБОРФЕНИЛСИЛСИЛОКСАНОВ

© 2024 г. В. В. Либанов^{а,*}, А. А. Капустина^а, А. П. Артемьянов^а,

Н. П. Шапкин^а, М. А. Цветнов^а

^а Дальневосточный федеральный университет, Институт наукоёмких технологий и передовых материалов,
Департамент химии и материалов

690950 Владивосток, о. Русский, п. Аякс 10, кампус ДВФУ, корпус L, каб. 838

*e-mail: libanov.vv@dyfu.ru

Поступила в редакцию 30.09.2024 г.

После доработки 18.12.2024 г.

Принята к публикации 27.12.2024 г.

Изучено влияние дозы механической активации на состав и структурные характеристики синтезируемых полиборфенилсилоксанов. При малых дозах активации основным процессом является перемешивание смеси, образование реакционной поверхности и частичная конденсация исходных соединений. При повышении дозы взаимодействие полифенилсилсесквиоксана с борной кислотой протекает по радикальному механизму. Показано, что трех минут активации ($D = 2.81$ кДж/г) достаточно для синтеза полиборфенилсилоксанов с заданным соотношением Si : В. Увеличение дозы механической активации свыше 4.68 кДж/г приводит к деструкции образующихся полимеров.

DOI: 10.31857/S2308112024040021, EDN: MCTXEX

Метод механохимической активации находит широкое применение не только в синтезе неорганических соединений, но и в проведении различных типов органических реакций [1–3]. В последнее время метод применяют для синтеза элементоорганических соединений [4–6]. В работе [5] в условиях механохимической активации было впервые получено свободное от растворителя симметричное алюминийорганическое соединение, которое в условиях использования органических растворителей получить невозможно. Кроме того, метод механохимической активации широко используется для прямого синтеза различных производных органоалкоксисиланов и тетраалкоксисиланов [7–9]. Изучаются факторы, влияющие на выход продукта, селективность и механизм реакций [8, 9]. Кроме алюминий- и кремнийорганических соединений механохимия находит применение в синтезе органических производных германия [10], олова [11], фосфора [12], мышьяка [13], некоторых d- [14] и f-элементов [15]. Известны и набирают популярность твердофазные синтезы координационных полимеров [16–20], а также модификация органических полимеров неорганическими соединениями [21, 22]. Для всех перечисленных примеров органических и элементоорганических синтезов механизмы

и кинетика твердофазных реакций в достаточной мере изучены. Однако для синтеза и модификации высокомолекулярных элементоорганических соединений информации по механизмам и условиям синтеза в литературе практически не представлено. Имеются сообщения [23, 24] об образовании радикалов при механохимической деструкции кремнийсодержащих полимеров как неорганического, так и органического происхождения. Образование макрорадикалов при механохимическом диспергировании впервые показано в работе П.Ю. Бутягина [23].

Изучение кинетики любого химического процесса, в том числе осуществляемого в условиях механической активации, является важной задачей, поскольку позволяет установить закономерности протекания химических процессов во времени, зависимость протекания реакций от внешних условий, определить порядок реакции и ее механизм. Кроме того, изучение энергетических выходов механохимических превращений позволяет перенести процесс из лабораторного эксперимента в промышленные масштабы.

Известно, что на ход механохимического синтеза большое влияние оказывают параметры активатора (время синтеза, число оборотов водила

Таблица 1. Данные элементного анализа и молекулярно-массовые характеристики растворимых фракций синтезов

Синтез	Время активации, с	Доза активации, кДж/г	Найдено, %		Si : B	α	M_v	K_d
			Si	B				
1	30	0.47	21.0	0.5	16.2	0.12	9768	1.7
2	60	0.94	20.1	3.3	2.3	0.82	8602	1.2
3	180	2.81	19.7	3.4	2.2	0.88	7306	1.4
4	300	4.68	20.6	3.6	2.2	0.87	6903	1.4
5	420	6.55	20.9	0.3	26.9	0.08	5201	2.0
6	600	9.36	20.8	0.7	11.5	0.19	5200	1.9
7	1200	18.72	21.3	0.5	16.5	0.14	5172	1.9

мельницы, соотношение реагенты : мелющие тела, температура и т.д.) [25, 26]. В данном исследовании применялся активатор, образующий повторяющиеся импульсы, а механическое воздействие сочетало в себе одновременно удар и сдвиг. Оба эффекта могут приводить как к одному, так и к различным продуктам реакции [26]. В работе [27] кинетическим анализом установлено, что лимитирующей стадией механохимической реакции является образование поверхности контакта, а количество образующегося в механохимическом превращении продукта пропорционально поверхности контакта компонентов и дозе активации D [28]. При этом дозу активации рассчитывают по уравнению

$$D = J_g t, \quad (1)$$

где J_g — удельная энергонапряженность мельницы, t — время активации.

Поскольку кинетика механохимического образования элементоорганосилоксанов не изучалась ранее, целью представленной работы является исследование влияния дозы механической активации на степень включения бора в полимерную силсесквиоксановую цепь и молекулярно-массовые характеристики образующихся полиборфенилсилоксанов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие растворители, которые очищали по стандартным методикам. Физические константы совпадали с литературными данными. Борную кислоту очищали перекристаллизацией из воды ($T_{пл} = 171–172$ °С). Исходным кремнийорганическим высокомолекулярным соединением служил полученный ранее полифенилсилсесквиоксан (ПФССО) [29].

Все синтезы проводили в планетарной моно-мельнице “Pulverisette 6” (“FRITSCH”, Германия). Размольный стакан и активирующая насадка (4 шарика диаметром 0.008 м и массой 0.00405 кг каждый) изготовлены из нержавеющей стали (плотность 7700 кг/м³). Объем и диаметр размольного стакана 0.00025 м³ и 0.075 м соответственно. Эффективный диаметр планетарного диска 0.1216 м, расстояние между центром планетарного диска и центром стакана 0.0608 м. Механохимическую активацию осуществляли при частоте вращения планетарного диска 10 с⁻¹ (62.83 рад/с), что с учетом кинематического фактора мельницы отвечало частоте вращения размольного стакана 18.2 с⁻¹ (114.35 рад/с). В соответствии с параметрами активации удельная энергонапряженность мельницы составила 15.6 Вт/г. Время активации 30 (синтез 1), 60 (синтез 2), 180 (синтез 3), 300 (синтез 4), 480 (синтез 5), 600 (синтез 6) и 1200 с (синтез 7). Исходное мольное соотношение Si : B = 2 : 1 (0.05 моль ПФССО и 0.025 моль борной кислоты). Растворимые фракции выделяли по методике, описанной нами ранее [29]. Состав растворимых фракций приведен в табл. 1. Нерастворимые фракции во всех синтезах представляют собой не вступившую в реакцию борную кислоту (в работе нерастворимые фракции не обсуждаются).

Степень превращения рассчитывали по формуле $\alpha = n_1/n_2$, где n_1 — число моль атомов бора, вошедшего в полимерную цепь, n_2 — исходное количество бора.

Кремний определяли гравиметрическим методом, а бор — титриметрическим методом в фильтрате, оставшемся после анализа на кремний. Методики определения приведены в работе [30].

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре “Spectrum BX” (“Perkin Elmer”)

в бромиде калия в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Удельную поверхность образцов $S_{\text{уд}}$ определяли методом БЭТ по адсорбции азота при 77 К на высокоточном автоматическом анализаторе “Autosorb-iQ-C” (“Quantachrome Instruments”, США). Расчет производили с помощью встроенного программного обеспечения Quantachrome ASiQwin. По изотерме адсорбции–десорбции азота при 77 К определяли полный объем порового пространства $V_{\text{пор}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) и вычисляли средний радиус пор $r_{\text{пор}}$ (Å).

Гель-проникающую хроматографию выполняли на колонке длиной 980 мм и диаметром 12 мм, заполненной сополимером полистирола и 4% дивинилбензола. Диаметр зерен 0.08–1.0 мм. Элюент – толуол, скорость потока 1 мл/мин. Масса образца ~ 0.2 г. Детектирование проводили гравиметрическим методом по содержанию сухого остатка во фракциях. Навеску вещества растворяли в 2 мл толуола и пропускали через колонку. Фракции раствора собирали по 3 мл, растворитель удаляли в сушильном шкафу до постоянной массы. Колонку предварительно калибровали веществами с различной молекулярной массой: полидиметилсилоксан $\text{H}[\text{Me}_2\text{SiO}]_{30}\text{OH}$ ($M = 2238$), октафенилциклотетрасилоксан $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_4$ ($M = 792$), гексафенилциклотрисилоксан $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_3$ ($M = 594$) и бензойная кислота ($M = 122$).

Средневязкостную молекулярную массу растворимых фракций определяли вискозиметрическим методом, растворителем служил бензол. Использовали стеклянный капиллярный вискозиметр ВПЖ-1 (“ЭКРОС”, Россия), диаметр капилляра 0.34 мм, постоянная вискозиметра $0.003454\text{ мм}^2/\text{с}^2$. Средневязкостную молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка–Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$ ($K = 1.93 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.634$ [31]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [29] нами были осуществлены механохимические синтезы полиборфенилсилоксанов (ПБФС), в которых изучено влияние исходных соотношений реагирующих веществ. Было установлено, что в условиях механохимической активации ПБФС с заданным соотношением Si : В получаются при исходном соотношении ПФССО и борной кислоты, равном 2 : 1. Кроме того, было показано, что оптимальное время активации составляет 3 мин, а увеличение времени до 5 мин приводит к разрушению образующегося высокомолекулярного продукта. Поскольку процесс механохимической активации носит импульсный характер, в представленной работе в качестве временной для расчета энергетических параметров

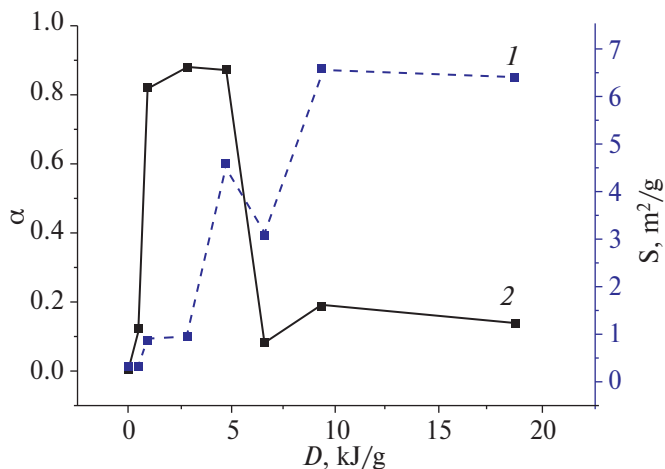
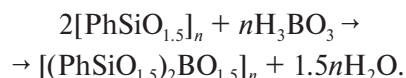


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности реакционной смеси (1) и степени превращения (2) от дозы активации.

было изучено влияние времени активации на синтез ПБФС. Согласно уравнению (1), при постоянном значении энергонапряженности время активации будет прямо пропорционально дозе.

Взаимодействие ПФССО с борной кислотой может протекать как с расщеплением силоксановой связи борной кислотой, так и с конденсацией силанольных групп с функциональными группами борной кислоты. Взаимодействие исходных реагентов в общем случае можно представить следующей схемой:



Зависимость удельной поверхности активированной смеси от дозы механохимической активации показана на рис. 1 (кривая 1). При увеличении дозы активации от 0 до 2.81 кДж/г удельная поверхность возрастает незначительно. Это связано с тем, что основным процессом на начальном этапе активации является перемешивание смеси, а затем избыточная энергия “запускает” процессы разрушения ПФССО с одновременной конденсацией силанольных групп полимера с функциональными группами борной кислоты. На процесс конденсации указывает также резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3600 см^{-1} и практическое отсутствие колебаний в области 890 см^{-1} (рис. 2, кривая б), характерных для исходного ПФССО (рис. 2, кривая а). Обе полосы относятся к валентным и асимметричным валентным колебаниям силанольных групп.

Уже при дозе активации 0.94 кДж/г 82% бора входит в полимерную цепь. Процесс сопровождается резким уменьшением размеров пор (табл. 2), степени полидисперсности (табл. 1) и появлением

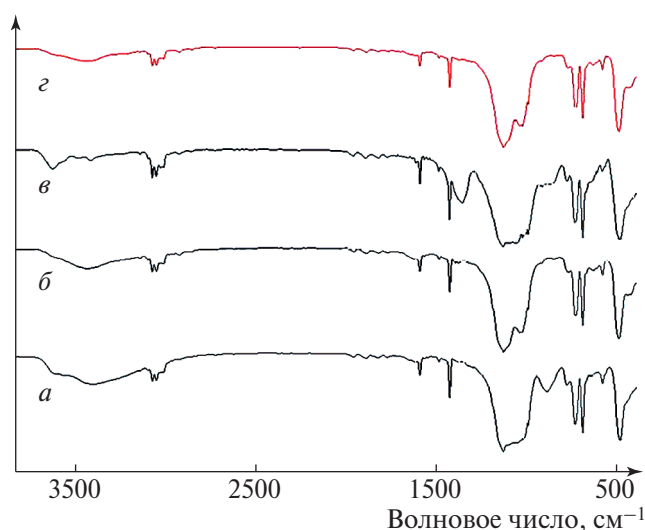


Рис. 2. ИК-спектры исходного ПФССО (а) и полиборфенилсилоксанов, полученных при 0.5 (б), 3 (в) и 7 (з) мин активации.

незначительной по интенсивности полосы поглощения при 1360 см^{-1} , характерной для колебаний связи В—О—Si (рис. 2, кривая б).

При увеличении дозы механической активации D от 0.94 до 4.68 кДж/г происходят не только процессы конденсации, но и, в большей степени, расщепление силоксановой связи борной кислотой. На это указывает резкое увеличение интенсивности колебаний борсилоксановой связи (1360 см^{-1}) при незначительном уменьшении интенсивности колебаний силанольных групп, а также небольшом содержании ассоциированной воды, которую можно идентифицировать в ИК-спектре по полосе поглощения в области 3400 см^{-1} , обусловленной частотами антисимметричных и симметричных колебаний связей Н—О—Н и Н—ОН (рис. 2, кривая в). Несмотря на уменьшение средневязкостной молекулярной массы, полидисперсность полученных полимеров составляет 1.2–1.4 при максимальных значениях степени вхождения бора в полимерную цепь (0.82–0.88). В данном интервале доз активации наблюдается рост удельной поверхности.

В интервале $D = 4.68\text{--}6.55\text{ кДж/г}$ происходит несущественное уменьшение удельной поверхности реакционной смеси, которое может быть объяснено протеканием двух основных процессов.

1. Образование новой поверхности за счет слипания агрегатов. Передаваемая активационной смеси энергия сильно разделяет частицы, которые, в силу высокой реакционной способности их поверхностей, имеют тенденцию к агломерации для минимизации избыточной поверхностной энергии.

Таблица 2. Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, объем $V_{\text{пор}}$ и размер пор $r_{\text{пор}}$ активированной смеси

Синтез	D , кДж/г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$r_{\text{пор}}$, нм
*	0	0.316	0.069	436.6
1	0.47	0.327	0.115	702.6
2	0.94	0.884	0.090	203.7
3	2.81	0.945	0.137	290.3
4	4.68	4.595	0.045	19.5
5	6.55	3.083	0.054	34.9
6	9.36	6.580	0.106	32.2
7	18.72	6.427	0.217	67.7

* Исходная смесь.

2. Заполнение пор водой, плотность которой значительно меньше плотности реакционной смеси.

Образование воды, как было указано ранее, наблюдается при конденсации исходных соединений. Однако, согласно данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, при 7 мин активации ($D = 6.55\text{ кДж/г}$) происходит резкое уменьшение степени превращения бора (рис. 2, кривая з), увеличение степени полидисперсности выделяемых продуктов реакции и резкое уменьшение средневязкостной молекулярной массы с 6903 до 5201. Данные процессы однозначно указывают на деструкцию ПБФС и выведение бора из полимерной цепи. Наблюдаемое при этом уменьшение удельной поверхности объясняется нами не конденсационными процессами, а агломерацией частиц в силу избыточной поверхностной энергии и повышения скорости деформации в напряженном слое порошка.

При более высоких значениях дозы активации ($6.55\text{--}18.72\text{ кДж/г}$) происходит практически равномерное уменьшение степени превращения и полидисперсности, а средневязкостная молекулярная масса практически не меняется. В ИК-спектрах выделенных продуктов отсутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний связей В—О—Si. Избыточная энергия, передаваемая от мелющих шаров к реакционной смеси, разрушает борсилоксановую связь и сначала увеличивает удельную поверхность (при дозах активации $6.55\text{--}9.36\text{ кДж/г}$), а затем практически на нее не влияет (при D в интервале $9.36\text{--}18.72\text{ кДж/г}$).

Проведенные механохимические синтезы в очередной раз подтверждают заключение

П.Ю. Бутягина [32] о том, что образование продукта механохимического взаимодействия двух твердых веществ сопровождается его деструкцией. В нашем случае увеличение дозы механохимической активации приводило к снижению содержания ПБФС в реакционной смеси, уменьшению средневязкостной молекулярной массы и уширению молекулярно-массового распределения. Кроме того, показано, что при малых дозах активации в основном происходит измельчение реакционной смеси и частичная конденсация. С увеличением дозы происходят как конденсационные процессы, так и, в большей степени, процессы расщепления силоксановой связи борной кислотой по радикальному механизму. При прочих равных параметрах активации, трех минут оказывается достаточно для синтеза ПБФС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang R.-K., Yin Z.-C., Chen J.-S., Wang G.-W. // *Green Chem. Lett. Revs.* 2022. V. 15. № 3. P. 519.
2. Sen S., Barman D., Khan H., Das R., Maiti D. // *J. Org. Chem.* 2022. V. 87. № 18. P. 12164.
3. Han G.U., Shin S., Baek Y., Kim D., Lee K., Kim J.G., Lee P.H. // *Org. Lett.* 2021. V. 23. № 21. P. 8622.
4. Kubota K., Baba E., Seo T., Ishiyama T., Ito H. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2022. V. 18. P. 855.
5. Rightmire N.R., Hanusa T.P., Rheingold A.L. // *Organometallics*. 2014. V. 33. Issue 21. P. 5952–5955.
6. Hao X., Li X., Li H., Zhang X., Liu X., Guo F. // *CrystEngComm*. 2022. V. 24. № 32. P. 5697.
7. Miura Y., Kashiwagi T., Fukuda T., Shichiri A., Shiobara T., Saitow K. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 49. P. 16159.
8. Kryzhanovskii I.N., Temnikov M.N., Anisimov A.A., Ratnikov A.K., Frank I.V., Shishkanov M.V., Andropova U.S., Naumkin A.V., Chistovalov S.M., Muzafarov A.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024. V. 63. № 5. P. 2153.
9. Kryzhanovskii I.N., Temnikov M.N., Anisimov A.A., Ratnikov A.K., Frank I.V., Naumkin A.V., Chistovalova S.M., Muzafarov A.M. // *Green. Chem.* 2024. V. 26. № 11. P. 6656.
10. Glavinovic M., Krause M., Yang L., McLeod J.A., Liu L., Baines K.M., Friscic T., Lumb J.-P. // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. № 5. e1700149.
11. Chandrasekhar V., Baskar V., Boomishankar R., Gopal K., Zacchini S., Bickley J.F., Steiner A. // *Organometallics*. 2003. V. 22. № 18. P. 3710.
12. Sim Y., Tan D., Ganguly R., Li Y., Garcia F. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 50. P. 6800.
13. Wang J., Ganguly R., Yongxin L., Diaz J., Soo H.S., Garcia F. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 11. P. 7941.
14. Махаев В.Д., Петрова Л.А. // *Журн. общ. химии.* 2017. Т. 87. № 6. С. 881.
15. Калиновская И.В., Курявый В.Г., Карасев В.Е. // *Журн. общ. химии.* 2005. Т. 75. № 9. С. 1409.
16. Tao C.-A., Wang J.-F. // *Crystals*. 2021. V. 11. № 1. Art. 15.
17. Stein I., Ruschewitz U. // *Zeitschrift anorgan. allgemeine Chem.* 2010. V. 636. № 2. P. 400–404.
18. Yoshida J., Nishikiori S., Kuroda R. // *Chemistry – A European Journal*. 2009. V. 14. Issue 34. P. 10570.
19. Bennett T.D., Cheetham A.K. // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. № 5. P. 1555.
20. Zhang Z., Tao C.-A., Zhao J., Wang F., Huang J., Wang J. // *Catalysts*. 2020. V. 20. № 9. Art. 1086.
21. Александров А.И., Кармилов А.Ю., Александров И.А., Чвалун С.Н., Метленкова И.Ю., Тальянова Е.В., Оболонкова Е.С., Прокофьев А.И. // *Высокомолек. соед. Б.* 2004. Т. 46. № 6. С. 1105.
22. Александров И.А., Кармилов А.Ю., Шевченко В.Г., Оболонкова Е.С., Александров А.И., Солодовников С.П. // *Высокомолек. соед. Б.* 2009. Т. 51. № 8. С. 1573.
23. Бутягин П.Ю., Берлин А.А., Калмансон А.Э., Блюменфельд Л.А. // *Высокомолек. соед.* 1959. Т. 1. № 6. С. 865.
24. Дубинская А.М. // *Успехи химии.* 1999. Т. 68. № 8. С. 708.
25. Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В., Болдырева Е.В. // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 12. С. 1963.
26. Туманов И.А., Ачкасов А.Ф., Мызь С.А., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. // *Докл. РАН.* 2014. Т. 457. № 6. С. 670.
27. Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю. // *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. № 3. С. 373.
28. Бутягин П.Ю., Повстугар И.В. // *Докл. РАН.* 2004. Т. 398. №5. С. 635.
29. Либанов В.В., Капустина А.А., Шапкин Н.П. // *Высокомолек. соед. Б.* 2022. Т. 64. № 2. С. 116.
30. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. *Анализ конденсационных полимеров.* М.: Химия. 1984.
31. Павлова С.А., Пахомов В.И., Твердохлебова И.И. // *Высокомолек. соед.* 1964. Т. 6. № 7. С. 1281.
32. Бутягин П.Ю. // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.

КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ: ВЛИЯНИЕ pH, ИОННОЙ СИЛЫ И КАРБАМИДА

© 2024 г. М. Г. Чернышева^{а, *}, Г. Н. Тришкин^а, Д. Е. Савельев^а,
Н. А. Куликова^б, Г. А. Бадун^а

^а *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

^б *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет почвоведения*

119991 Москва, Ленинские горы, 1

**e-mail: chernyshevamg@my.msu.ru*

Поступила в редакцию 21.08.2024 г.

После доработки 22.11.2024 г.

Принята к публикации 20.12.2024 г.

Гуминовые кислоты являются природными полиэлектролитами, проявляющими поверхностно-активные свойства на межфазной границе раствор–органическая жидкость. С помощью меченных тритием веществ, жидкостной сцинтилляционной спектроскопии в варианте сцинтиллирующей фазы и метода висящей капли исследовано влияние pH, ионной силы водного раствора и концентрации в нем карбамида на способность гуминовых кислот диффундировать в органическую фазу, адсорбироваться на границе раздела фаз жидкость–жидкость и снижать на ней межфазное натяжение. Эксперимент проводили при концентрациях гуминовых кислот ниже 100 мг/л, когда они проявляют биологическую активность. Показано, что наиболее высокую поверхностную активность гуминовые кислоты проявляют либо в кислых растворах, либо в слабо солевых растворах в присутствии невысоких (около 0.5 моль/л) концентраций карбамида.

DOI: 10.31857/S2308112024040036, EDN: MCNNHP

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) — фракция гуминовых веществ, растворимая при pH выше 2 [1, 2]. Важной особенностью ГК является стохастичность их образования из продуктов разложения органических остатков. При характеристике ГК важно сохранить их целостность как макромолекулярного соединения. Поскольку свойства ГК определяются преобладающей по массе фракцией, для характеристики ГК используют методы, позволяющие определить среднемассовую молекулярную массу, такие как гель-проникающая хроматография и светорассеяние. ГК обладают высокой полидисперсностью, и, по данным ГПХ, средняя молекулярная масса гуминовых веществ составляет от единиц до десятков тысяч [3–6].

Согласно имеющимся представлениям о групповых свойствах гуминовых веществ в целом и гуминовых кислот в частности, они имеют в составе гидрофобное ядро и гидрофильную периферийную часть [1]. Такое строение позволяет предположить наличие у них поверхностно-активных свойств. Однако измерение поверхностного натяжения на границе с воздухом показало, что снижение поверхностного натяжения происходит

в области концентраций около нескольких г/л [7, 8], в то время как биологическая активность ГК проявляется при концентрациях на несколько порядков меньше. Слабая поверхностная активность не позволяет исследовать коллоидно-химические свойства ГК в области низких концентраций с помощью тензометрии.

Для определения гидрофобности гуминовых веществ применим метод спектрофотометрии [9]. Альтернативой ему является метод радиоактивных индикаторов с применением меченных тритием соединений и жидкостной сцинтилляционной спектроскопии в варианте сцинтиллирующей фазы [10]. Последний также позволяет определить количество ГК в поверхностном слое на границе раздела фаз жидкость–жидкость и тем самым охарактеризовать не только гидрофобность, но и поверхностно-активные свойства вещества. Благодаря низкой энергии бета-частиц трития (максимальная энергия 18.6 кэВ) регистрируемая радиоактивность двухфазной системы водный раствор–органический сцинтиллятор, который не смешивается с водой, определяется концентрацией меченого вещества в объеме органической фазы и его концентрацией в поверхностном слое на границе раздела фаз жидкость–жидкость.

Такой подход применим для определения адсорбции на границе раздела фаз поверхностно-активных веществ в области низкой концентрации, а также биополимеров, в том числе таких как гуминовые вещества [11, 12].

В предыдущей работе с помощью меченных тритием гуминовых веществ из различных источников и метода сцинтиллирующей фазы были изучены закономерности изменения их гидрофобности и способности концентрироваться на границе раздела фаз жидкость–жидкость [10]. Цель настоящей работы состояла в определении взаимосвязи между концентрированием ГК на границе раздела фаз жидкость–жидкость и их способностью снижать поверхностное натяжение на этой границе, а также в выявлении влияния на коллоидно-химические характеристики ГК ионной силы раствора, pH и карбамида как вещества, влияющего на водородные связи в биополимерах. В настоящей работе впервые выявлено влияние указанных параметров в области низких (до 100 мг/л) концентраций ГК и показано, что, в отличие от границы раздела раствор–воздух, на границе раздела водный раствор–толуол наблюдается изменение поверхностного натяжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе исследовали ГК, выделенные из угля (в скобках указано обозначение препарата): ГК, выделенные из коммерческого препарата “Powhumus” (СНА-Pow); ГК “Сахалинский гумат” (ГК Сахалин); ГК, выделенные из препарата “Иркутский гумат” (ГК Иркутск). Препарат ГК Сахалин, содержащий 98% гуминовых кислот, использовали без дополнительной обработки. Препараты СНА-Pow и ГК Иркутск были предоставлены И.В. Перминовой (Лаборатория природных гуминовых систем, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

Введение тритиевой метки в гуминовые кислоты

Тритиевую метку в препараты ГК вводили с помощью термической активации трития, согласно методике, описанной в работе [13]. На стенки цилиндрического реакционного сосуда равномерно наносили 0.8 мл раствора натриевой соли ГК с концентрацией 0.4 мг/мл и высушивали лиофилизацией. Реакционный сосуд с готовой мишенью присоединяли к вакуумной установке для работы с газообразным тритием и вакуумировали. Заполняли систему газообразным тритием до давления 0.5 Па, при этом реакционный сосуд полностью охлаждажали жидким азотом и в течение

10 с нагревали электрическим током вольфрамовую спираль, расположенную в центре сосуда, до температуры 1900 К. После окончания процесса остаточный газ откачивали, заполняли реакционный сосуд воздухом, вещество смывали со стенок раствором 0.01 М NaOH. Для удаления из ГК лабильного трития и низкомолекулярных побочных проводили диализную очистку в течение 30 сут с периодической заменой внешнего раствора (через каждые трое сут) против 0.028 М фосфатного буфера через диализные мембраны с размером пор 2000. С помощью ГПХ было показано, что средняя молекулярная масса гуминовых веществ составляет около 10^4 [10, 14], поэтому проведение диализа в таких условиях не приводит к значительным изменениям состава препарата. Полученные вещества использовали для изучения их коллоидно-химических свойств методом сцинтиллирующей фазы.

Изучение поведения веществ в системе раствор–толуол методом сцинтиллирующей фазы

Для изучения поведения ГК в системе раствор–толуол использовали разработанную ранее методику сцинтиллирующей фазы [10]. Водной фазой служили растворы ГК с добавкой HCl или NaOH для получения нужного значения pH, растворы ГК в фосфатном или боратном буфере и растворы ГК с добавками NaCl или карбамида. К 1 мл раствора меченного тритием вещества с удельной радиоактивностью 37–72 кБк/мл и известной концентрацией добавляли 3 мл раствора 2,5-дифенилоксазола в толуоле (8 г/л). Двухфазную систему выдерживали при 25 °С до тех пор, пока скорость счета бета-излучения трития в системе не переставала меняться (от 2 до 7 сут в зависимости от ионной силы раствора). После наступления равновесия с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра “RackBeta 1215” (ЛКВ, Финляндия) измеряли скорость счета бета-излучения трития в двухфазной системе (I , имп/с). Затем из системы отбирали 1 мл (V_1) органической фазы в другой флакон, содержащий 1 мл такой же сцинтилляционной жидкости, и измеряли скорость счета в отобранной фракции (I_1) и в остатке двухфазной системы (I_2). Концентрацию ГК в фазе толуола (c_0) и на границе раздела фаз жидкость–жидкость (Γ) определяли по уравнениям

$$c_0 = \frac{I_1}{\varepsilon V_1 a_{\text{уд}}} , \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{I - I_1 \frac{V}{V_1}}{\frac{1}{2} \varepsilon a_{\text{уд}} S} = \frac{I_2 - I_1 \frac{V - V_1}{V_1}}{\frac{1}{2} \varepsilon a_{\text{уд}} S} , \quad (2)$$

где V — объем фазы толуола в двухфазной системе (мл); ε — эффективность регистрации

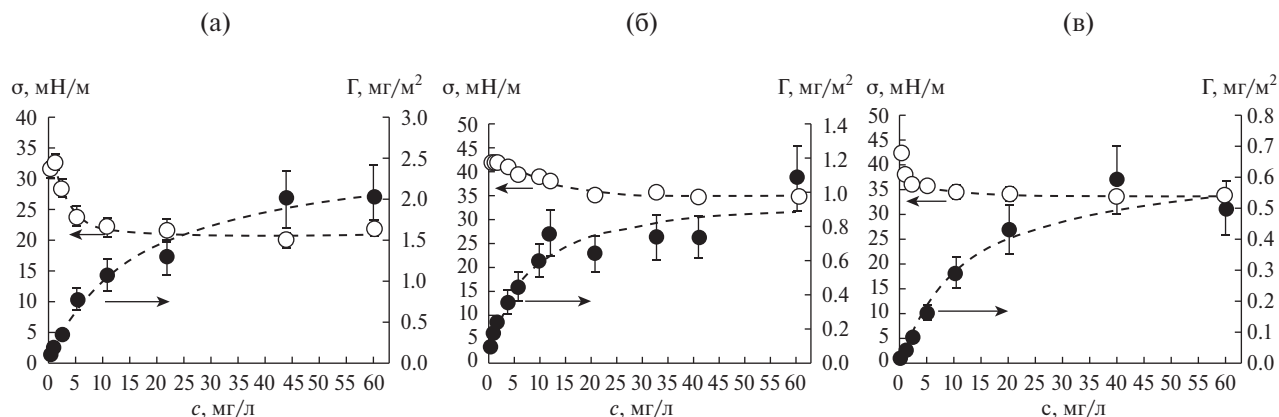


Рис. 1. Изотермы адсорбции (темные точки) и поверхностного натяжения (светлые) СНА-Ров при рН водной фазы 4 (а), 7 (б) и 10 (в). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

бета-излучения трития жидкостным сцинтилляционным спектрометром; $a_{\text{уд}}$ — удельная радиоактивность меченных тритием ГК (Бк/мг); S — площадь границы раздела фаз (м²).

Измерение межфазного натяжения на границе раздела фаз раствор ГК—толуол методом висящей капли

После проведения измерений органическую фазу переносили в кварцевую кювету. Из водной фазы с помощью шприца формировали висящую каплю объемом 6 мкл и измеряли поверхностное натяжение с помощью анализатора краевого угла смачивания “ОСА 15ЕС” (“DataPhysics”, Германия). Каплю фотографировали в режиме “as fast as possible” и определяли поверхностное натяжение согласно уравнению Юнга—Лапласа с помощью программного обеспечения прибора. Измерения проводили в течение 30 мин, за это время межфазное натяжение достигает постоянного значения.

Измерение размера агрегатов ГК в водной фазе методом динамического светорассеяния

Гидродинамический радиус ГК в водном растворе измеряли методом динамического светорассеяния. Кювету с анализируемым раствором помещали в анализатор размера частиц “ZetaSizer Nano ZS” (“Malvern Instruments, LTD”, США). Измерения размеров частиц проводили при 25 °С и угле детектирования 173°. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения Malvern Instruments. Перед измерением растворы ГК не фильтровали, чтобы избежать адсорбции ГК на фильтрах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние рН и ионной силы на коллоидные свойства гуминовых кислот

В работе определено влияние рН на коллоидно-химические характеристики ГК. В этих исследованиях в качестве водной фазы использовали растворы, рН которых доводили до нужного значения добавкой кислоты или щелочи.

На рис. 1 показаны зависимости адсорбции и поверхностного натяжения СНА-Ров от равновесной концентрации ГК в водной фазе для разных значений рН. Для этого препарата коэффициент распределения составил $(3.6 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ и не зависел от рН и ионной силы раствора при сравнении с ранее полученными для 0.028 М фосфатного буфера [10].

Важно отметить, что на границе раздела с воздухом гуминовые вещества не снижают поверхностное натяжение в области концентраций ниже 100 мг/л [7, 15]. Для границы раздела раствор—органическая жидкость показано, что межфазное натяжение снижается с ростом поверхностной концентрации ГК и перестает меняться, когда адсорбция на межфазной границе достигает постоянного значения. В связи с этим представляется логичным использовать для описания адсорбции ГК классические модели адсорбции. Так как мы рассматриваем молекулярный ансамбль, характеризующийся широким распределением молекул по массам, удобнее выражать адсорбцию в единицах мг/м².

Пунктирными линиями на изотерме адсорбции показана аппроксимация по уравнению, аналогичному уравнению Ленгмюра,

$$\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \frac{c}{1 + c} \frac{K_L}{K_L} \quad (3)$$

с параметрами, приведенными в табл. 1, подбор которых проводили методом наименьших квадратов. Здесь $\Gamma_{\text{макс}}$ — максимальная адсорбция ГК ($\text{мг}/\text{м}^2$), c — равновесная концентрация ГК в водной фазе ($\text{мг}/\text{л}$), K_L — константа, аналогичная константе Ленгмюра ($\text{л}/\text{мг}$).

При низких pH адсорбция была существенно выше, чем при нейтральных и щелочных. В данной работе не рассматривали значения pH, при которых ГК могут выпадать в осадок. Применение боратного буфера в качестве водной фазы привело к увеличению адсорбции ГК на границе раздела фаз жидкость–жидкость почти в 3 раза. Причиной наблюдаемого явления является образование агрегатов ГК [16–18] при компенсации заряда протоном или ионом металла, которые образуются на границе раздела фаз раствор–толуол. При этом межфазное натяжение также сильнее снижается при кислом pH (рис. 1а).

В работе размер агрегатов в водной фазе измеряли методом динамического светорассеяния. Для ГК такой подход применим только для солевых растворов с концентрацией NaCl около 0.15 М. При более высокой ионной силе происходит высаливание ГК, а в растворах с низкой ионной силой (например, 0.028 М фосфатный буфер без добавок NaCl) измерения невозможны из-за высокой флуоресценции ГК. Данные динамического светорассеяния для СНА-Row при концентрации 50 $\text{мг}/\text{л}$ в растворе 0.15 М NaCl с pH 7 представлены на рис. 2.

Влияние NaCl на адсорбцию ГК было исследовано на примере ГК Сахалин. Эксперимент проводили при трех концентрациях ГК (5, 14 и 24 $\text{мг}/\text{л}$) и концентрации соли 0, 0.45 и 0.9%. Результаты эксперимента приведены на трехмерной диаграмме (рис. 3). С результатами измерения адсорбции коррелирует межфазное натяжение: чем выше адсорбция, тем ниже межфазное натяжение.

Как следует из рис. 3, адсорбция ГК увеличивается как с повышением концентрации вещества

Таблица 1. Параметры в уравнении (3) и коэффициент корреляции R для адсорбции СНА-Row при разных значениях pH

pH	$\Gamma_{\text{макс}}$, $\text{мг}/\text{м}^2$	K_L , $\text{л}/\text{мг}$	R
4	2.60	0.061	0.991
7	0.97	0.157	0.948
10	0.65	0.082	0.968
10*	1.79	0.168	0.963

* 0.5 М боратный буфер.

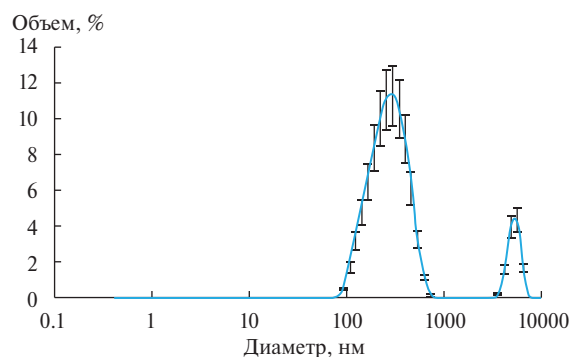


Рис. 2. Кривая динамического светорассеяния СНА-Row при концентрации 50 $\text{мг}/\text{л}$ в растворе 0.15 М NaCl, pH 7.

в растворе, так и с ростом ионной силы. Известно, что при повышенной ионной силе гуминовые вещества лучше поглощаются микроорганизмами [19]. Наши результаты показывают, что с ростом ионной силы поверхностная активность ГК увеличивается, поэтому, вероятно, они лучше адсорбируются на клеточной стенке, а образование “жестких” частиц со средним диаметром порядка 200 нм, по-видимому, позволяет им проще поглощаться.

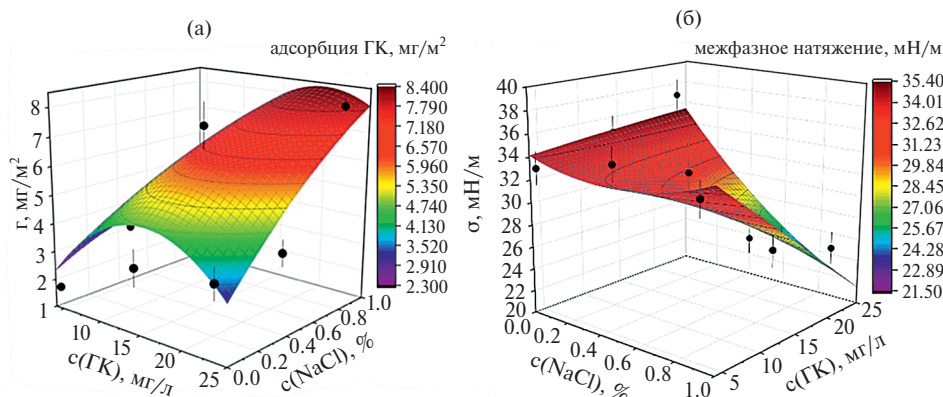


Рис. 3. Зависимости адсорбции (а) и межфазного натяжения (б) от концентрации ГК Сахалин и концентрации NaCl в водной фазе.

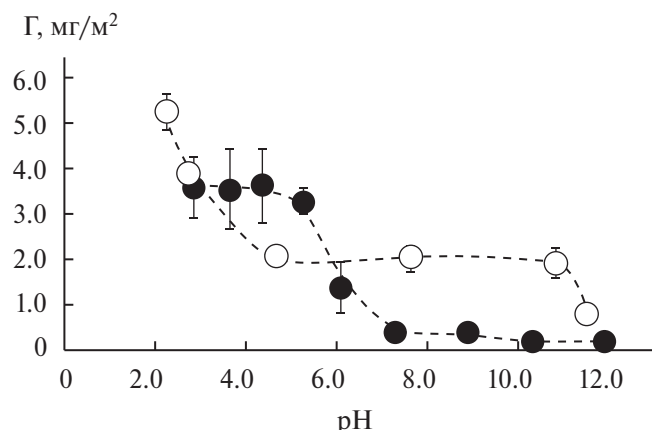


Рис. 4. Зависимость адсорбции от pH для ГК Сахалин (светлые точки) и ГК Иркутск (темные).

Для образцов ГК Иркутск и ГК Сахалин исследованы зависимости адсорбции и распределения от pH при постоянной концентрации в водной фазе, равной 30 мг/л, поскольку изотермы адсорбции гуминовых веществ на границе раздела фаз раствор–органическая жидкость достигают области плато. Отметим, что для препарата ГК Сахалин коэффициент распределения слабо зависел от pH и уменьшался от $(3.6 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ в области кислых и нейтральных pH до $(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ в области щелочных pH. Для препарата ГК Иркутск коэффициент распределения резко уменьшался от $(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ при pH 3 до $(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ при pH 12. Различие может быть связано с количеством карбоксильных групп в составе ГК. По данным ЯМР, образцы ГК Сахалин и СНА-Ров характеризуются высоким содержанием карбоксильных групп и высоким отношением О/С [10, 20]. Для гуминовых веществ предложен механизм последовательной диссоциации: когда либо гуминовые вещества сначала растворяются без диссоциации, а на следующей стадии, уже в растворенном виде, диссоциируют на анион и протон, либо растворение происходит сразу посредством диссоциации [21]. Можно предположить, что механизм последовательной диссоциации справедлив для ГК Иркутск. Для данного препарата при низких pH образуются гидрофобные ассоциаты, в которых ГК неполностью диссоциированы, а при переходе к щелочным pH взаимодействие между заряженными частицами ГК ослабевает [22]. ГК Сахалин и СНА-Ров сразу диссоциируют на анион и протон, поэтому в эксперименте мы следим только за поведением аниона, так как тритий в ГК находится в СН-положении.

На рис. 4 показана зависимость адсорбции от pH для обоих образцов (концентрация ГК 30 мг/л). Адсорбция препарата ГК Иркутск также

сильнее падала с ростом pH по сравнению с адсорбцией ГК Сахалин.

Для ГК Иркутск зависимость адсорбции от pH была схожа с зависимостью для СНА-Ров: высокая адсорбция при $\text{pH} < 5$, затем снижение, связанное с депротонированием карбоксильных групп. Для ГК Сахалин зависимость имела более сложный характер: адсорбция уменьшалась с увеличением pH до 5, не менялась в интервале pH 5–10, оставаясь выше по значению, чем для ГК Иркутск, и при $\text{pH} > 10$ опять понижалась. Для объяснения полученной зависимости было проведено потенциометрическое титрование ГК Сахалин в области от pH 2 до 11. Титрование показало наличие двух точек эквивалентности 4.5 и 8.9, которые соответствуют pK_a карбоксильных и фенольных групп [23, 24]. Таким образом, можно предположить, что в диапазоне pH от 5 до 9 у молекул ГК заряд мало менялся, что объясняет практически постоянное значение адсорбции.

Для обоих препаратов межфазное натяжение мало менялось с изменением pH и составляло 30 ± 3 мН/м для ГК Сахалин и 25 ± 2 мН/м для ГК Иркутск. Соизмеримые значения поверхностного натяжения и различные значения адсорбции ГК на границе раздела фаз могут свидетельствовать о разной структуре ассоциатов ГК: более плотной для ГК Сахалин и менее плотной для ГК Иркутск. Таким образом, поведение ГК на границе раздела фаз раствор–органическая жидкость схоже с адсорбцией белков, когда при образовании плотных слоев (высокой поверхностной концентрации) происходит небольшое изменение поверхностного натяжения [25]. При этом величина поверхностной концентрации ГК определяется значением pH и ионной силой раствора.

Влияние карбамида на коллоидные свойства гуминовых кислот

Поскольку мочеви́на является важнейшим компонентом удобрений, применяемых в сельском хозяйстве [26], следует проанализировать влияние карбамида на коллоидно-химические характеристики гуминовых кислот. Гуминовые кислоты можно рассматривать как макромолекулярные ассоциаты, структура которых поддерживается, в том числе, водородными связями. Влияние карбамида на белки может осуществляться посредством двух механизмов: разрушения внутримолекулярных водородных связей и изменения водного окружения, нарушающего белок-белковые взаимодействия [27–29]. Аналогичное действие следует ожидать у гуминовых веществ. Исследование выполняли на примере ГК Сахалин при концентрации 30 мг/л. При этом к водному раствору ГК добавляли раствор карбамида

с концентрацией от 0.001 до 5 моль/л и проводили эксперимент по методу сцинтиллирующей фазы. Показано, что коэффициент распределения ГК не меняется при добавке мочевины, что косвенно указывает на отсутствие высвобождения компонентов ГК, обладающих большим коэффициентом распределения.

На рис. 5 приведена зависимость адсорбции и поверхностного натяжения от концентрации карбамида в водной фазе.

Наблюдается максимум адсорбции при концентрации мочевины 0.5 моль/л, далее адсорбция ГК понижается, но остается выше, чем для ГК без добавок. Можно предположить, что в данном диапазоне концентраций происходит изменение “конформаций” ГК, аналогично тому, как это имеет место в белках. При концентрации мочевины 0.5 моль/л поверхностное натяжение составило около 26 мН/м. Поверхностное натяжение на границе с толуолом снижалось от 38 до 22 мН/м при увеличении концентрации карбамида до 2.4 моль/л. При высоких концентрациях мочевины поверхностное натяжение снова возрастает, что свидетельствует о связывании поверхностно-активных компонентов, которые, вероятно, выделяются при разрушении водородных связей под действием мочевины. Таким образом, можно предположить, что наибольшей поверхностной активностью будут обладать гуминовые вещества в слабо солевых растворах в присутствии невысоких концентраций карбамида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода радиоактивных индикаторов и тензометрии определены коллоидно-химические характеристики гуминовых кислот. Рассмотрено влияние pH, ионной силы и мочевины на способность гуминовых кислот адсорбироваться на границе раздела фаз раствор–органическая жидкость и снижать межфазное натяжение. Показано, что наиболее высокую поверхностную активность гуминовые кислоты проявляют в кислых растворах, а также в слабо солевых растворах в присутствии невысоких (около 0.5 моль/л) концентраций карбамида. Повышение поверхностной активности ГК в таких растворах будет способствовать их связыванию с поверхностью клеток растений и дальнейшему проникновению в них. Полученные в работе закономерности следует учитывать при использовании гуминовых кислот в качестве компонентов фолиарных удобрений в сельском хозяйстве.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 122012600116-4 “Получение и использование

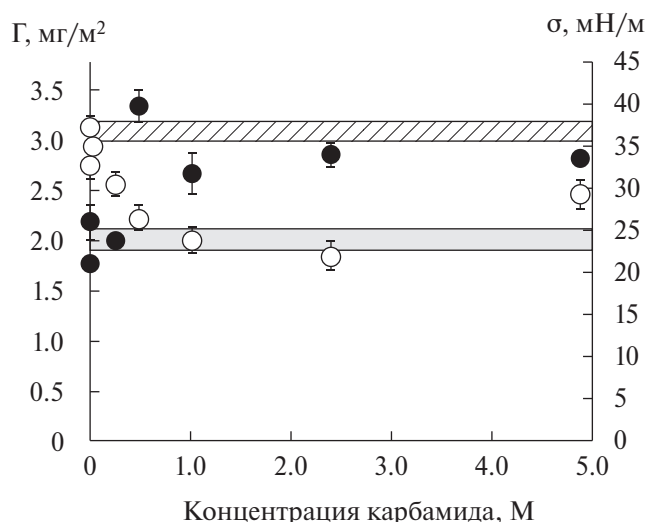


Рис. 5. Зависимость адсорбции (темные точки) и поверхностного натяжения (светлые) на границе раздела фаз раствор ГК–толуол от концентрации карбамида в водной фазе. Горизонтальными линиями показан доверительный интервал адсорбции и поверхностного натяжения ГК без добавок мочевины.

радионуклидов и меченых соединений для целей ядерной медицины, изучения биологически значимых процессов и взаимодействия живых организмов с ионизирующим излучением”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов В.М., Тулина А.С., Семенова Н.А., Иванникова Л.А. // Почвоведение. 2013. № 4. С. 393.
2. Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В., Артемьева З.С., Козут Б.М. // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1449.
3. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kovalevskii D.V., Abbt-Braun G., Kudryavtsev A.V., Hesse S. // Water Res. 1998. V. 32. P. 872.
4. Asakawa D., Iimura Y., Kiyota T., Yanagi Y., Fujitake N. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 6448.
5. MacKie A.L., Park Y., Gagnon G.A. // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. Art. 108913.
6. Rausa R., Mazzolari E., Calemme V. // J. Chromatogr. 1991. V. 541. P. 419.
7. Yates L.M., Von Wandruszka R. // Soil Sci. Soc. America J. 1999. V. 63. P. 1645.
8. Yonebayashi K., Hattori T. // Sci. Tot. Env. 1987. V. 62. P. 55.
9. Fu H., Liu K., Alvarez P.J.J., Yin D., Qu X., Zhu D. // Chemosphere. 2019. V. 218. P. 922.
10. Chernysheva M.G., Badun G.A., Kulikova N.A., Perminova I.V. // Chemosphere. 2020 V. 238. Art. 124646.

11. Chernysheva M.G., Ivanov R.A., Soboleva O.A., Badun G.A. // Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2013. V. 436. P. 1121.
12. Chernysheva M.G., Badun G.A. // J. Soils Sediments. 2014. V. 14. № 2. P. 280.
13. Badun G.A., Chernysheva M.G., Tyasto Z.A., Kulikova N.A., Kudryavtsev A.V., Perminova I.V. // Radiochim. Acta. 2010. V. 98. P. 161.
14. Kudryavtsev A.V., Perminova I.V., Petrosyan V.S. // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 407. P. 193.
15. Chilom G., Bruns A.S., Rice J.A. // Org. Geochem. 2009. V. 40. P. 455.
16. Tombacz E., Meleg E. // Org. Geochem. 1990. V. 15. P. 375.
17. Tombacz E., Rice J.A. // Understanding Humic Substances. Elsevier. 1999. P. 69.
18. Tombacz E. // Soil Sci. 1999. V. 164. P. 814.
19. Kulikova N.A., Perminova I.V., Badun G.A., Chernysheva M.G., Koroleva O.V., Tsvetkova E.A. // Appl. Environ. Microbiol. 2010. V. 76. P. 6223.
20. Zimbovskaya M.M., Polyakov A.Y., Volkov D.S., Kulikova N.A., Lebedev V.A., Pankratov D.A., Konstantinov A.I., Parfenova A.M., Zhilkibaev O.T., Perminova I.V. // Agronomy. 2020. V. 10. P. 1891.
21. Klučáková M., Kolajová R. // React. Funct. Polym. 2014. V. 78. P. 1.
22. Klučáková M., Kargerová A., Nováčková K. // Chem. Papers. 2012. V. 66. P. 875.
23. Klučáková M. // React. Funct. Polym. 2018. V. 128. P. 24.
24. Sumitra P., Sharma T., Saikia D., Saikia P.P., Borah D., Baruah M.K. // Int. J. Plant Soil Sci. 2015. V. 6. P. 218.
25. Tripp B.C., Magda J.J., Andrade J.D. // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 173. P. 16.
26. Swify S., Mažeika R., Baltrusaitis J., Drapanauskaitė D., Barčauskaitė K. // Sustainability. 2024. V. 16. P. 188.
27. Lim W.K., Rösgen J., Englander S.W. // Proc. Nat. Acad. Sci. 2009. V. 106. P. 2595.
28. Gahtori P., Gunwant V., Pandey R. // Chem. Phys. Impact. 2023. V. 7. Art. 100314.
29. Stumpe M.C., Grubmüller H. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 16126.

МОРФОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ХИТОЗАНА

© 2024 г. Т. Н. Попырина^{а, б, *}, М. А. Хавпачев^{а, б}, П. Л. Иванов^а, К. З. Монахова^а,
И. О. Кучкина^а, Ю. М. Евтушенко^а, Г. П. Гончарук^а, А. Н. Зеленецкий^а

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

^бИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
283050 Донецк, Розы Люксембург ул., 70

*e-mail: tanjaropyrina@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.04.2024 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 29.08.2024 г.

Введение гидрофильных наполнителей в матрицу гидрофобных термопластичных полимеров является сложной задачей, обусловленной термодинамической несовместимостью компонентов и низкими адгезионными характеристиками. Особенно ярко данные проблемы проявляются, если наполнитель представляет собой гидрофильный полимер, не способный к плавлению без разложения, как это свойственно полисахаридам. Для получения композитов на основе полиолефинов в работе использовали метод безрастворной экструзии как для модифицирования химической структуры хитозана с целью придания ему амфифильных свойств, так и для смешения полученных производных с полиэтиленом. Исследовано влияние параметров проведения процессов, наличия пластификатора и содержания наполнителя на термические и механические свойства композитных пленочных материалов, а также на их морфологию. Обнаружено, что введение гидрофобных фрагментов в структуру хитозана незначительно улучшает механические свойства материалов по сравнению с немодифицированным полисахаридом. Гораздо больший эффект оказывает одновременное введение пластификатора, приводящее к материалам с однородной морфологией и улучшенной пластичностью.

DOI: 10.31857/S2308112024040047, EDN: MCKSZV

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры стали основой большинства материалов в современном обществе, поскольку они обладают рядом нужных свойств, таких как универсальность, простота переработки, прочность и легкость. Они пригодны для многократного использования, например, в упаковочной, автомобильной, медицинской промышленности, строительстве, электронной промышленности и многих других. Материалы на основе синтетических полимеров дешевы в производстве и в полной мере обладают перечисленными выше свойствами. Однако последние требования к производству и утилизации пластмасс с помощью экологически чистых подходов вынуждают производителей использовать биоразлагаемые материалы, в состав которых, как правило, входят полисахариды [1, 2]. Известно, что наполнение термопластичных полимеров природными компонентами приводит

к появлению микропластика, что не решает проблему безопасной утилизации. Однако использование хитозана оправдано, поскольку способствует получению материалов с новыми полезными свойствами. Одним из преимуществ материалов на основе хитозана являются их хорошие антимикробные свойства [3, 4]. Хитозан состоит из звеньев D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных β -(1–4) гликозидными связями, и представляет собой продукт деацетилирования хитина, экстрагируемого из панцирей ракообразных, некоторых грибов и микроорганизмов. В последнее время большое внимание уделяется использованию наполнителей на основе хитозана в функциональных материалах. Высокая сорбционная и хелатирующая способность хитозана определяет его применение в качестве носителя различных активных компонентов, а также для изготовления нанокompозитных пленочных материалов. Такие наполнители способны не только

улучшать физико-химические и механические свойства материалов, но и играть роль антибактериальных, противогрибковых и антиоксидантных средств [5–7]. Введение хитозана в матрицу синтетических полимеров перспективно также для получения сорбционных материалов с широким спектром использования, например, для удаления красителей или ионов металлов [8–10]. Совмещение хитозана с синтетическими полимерами не только существенно расширяет сорбционную способность, но и обеспечивает устойчивость биополимера в кислых средах и механическую прочность материалов на его основе.

Введение природных компонентов в термопласты является сложной с технологической точки зрения задачей, которая требует или использования дополнительных агентов-компатибилизаторов [11–13], или предварительного модифицирования химической структуры природного полимера [14, 15]. Второй вариант обеспечивает больший диапазон возможностей для расширения доступных технологий формования, в том числе из неводных растворов, а также предполагает разработку полимерных материалов с требуемыми функциональными свойствами.

Литературные данные показывают, что наполнение хитозаном улучшает механические и термические свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, однако применяется ограниченно из-за низкой адгезии наполнителя и матрицы [16]. Для улучшения совместимости полимерной матрицы и хитозана предложено также модифицирование структуры полиолефинов, например, с помощью малеинового ангидрида, или использование компатибилизующих добавок в ходе реакционной экструзии [17–19]. Было показано, что введение добавок увеличивает межфазное взаимодействие между хитозаном и полиолефиновой матрицей, в результате чего увеличиваются прочность при разрыве и модуль Юнга, а также термическая стабильность композитов. При этом наблюдали уменьшение пластичности и водопоглощения материалов за счет увеличения кристалличности полиолефинов.

Одним из способов, позволяющих преодолеть термодинамическую несовместимость компонентов, является безрастворная реакционная экструзия, осуществляемая выше или ниже температуры плавления синтетического термопластичного полимера [20–23]. Было показано, что в условиях твердофазного синтеза протекают реакции ацилирования хитозана с помощью малеинового ангидрида, сопровождаемые реакцией имидизации образовавшейся амидокислоты, а также реакцией по двойным связям, приводя, таким образом, к производным янтарного ангидрида. Реализация процесса в присутствии полиэтилена низкой

плотности (ПЭНП) позволила получать композитные материалы, отличающиеся от немодифицированных смесей по физико-механическим свойствам, как описано в рассмотренных выше работах [24]. Ранее нами также осуществлен твердофазный (безрастворный низкотемпературный) синтез гидрофобных производных хитозана, содержащих алкильные фрагменты различной длины в боковых цепях [25].

Цель настоящей работы — получение пленочных материалов на основе полиолефинов, наполненных алкилпроизводными хитозана; оценка влияния состава и условий формования на их морфологию, реологические и термические свойства, а также на их деформационные и прочностные характеристики. Для включения алкилированного хитозана в полиолефиновые матрицы были использованы два метода — твердофазный механохимический, предполагающий проведение процесса смешения ниже температуры плавления полимера-основы, и расплавной способ введения наполнителя в смесителях экструдерного (ротационного и червячного) типа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Хитин краба (влажность 4,3%, зольность 1,8%) приобретен у компании “Xiamen Fine Chemical Import & Export CO., LTD” (Китай) и использован без дополнительной подготовки. Хитозан (Х, средневязкостная молекулярная масса 140×10^3 , степень ацетилирования 7%) готовили путем механохимического щелочного деацетилирования хитина (Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук) по опубликованной методике [26, 27]. Гидрофобные производные хитозана (образец Х-С22) получали взаимодействием полисахарида с моноглицидовым эфиром докозана (ГЭ-С22) в двухшнековом экструдере согласно опубликованной процедуре [25]. Суммарная степень замещения аминокрупп полимера, рассчитанная по данным элементного анализа, составила 0,07. Полиэтилен низкого давления (ПЭНД, Stamylen HD фирмы DSM, показатель текучести расплава $\text{ПТР}^{2,16}_{190} = 6,3 \text{ г/10 мин}$) и полипропилен (PPG 1250-20, $\text{ПТР}^{2,16}_{230} = 28,8 \text{ г/10 мин}$) использовали без дополнительной подготовки.

Методы

Смешение полиолефинов с хитозаном в расплаве. При проведении предварительных экспериментов для введения алкилированного хитозана

в количестве 10, 20, 40 и 70 мас. % в полиолефиновую матрицу использовали традиционный расплавной способ в смесителях экструдерного типа (смеситель типа Брабендер марки МРЧ-83 М1, завод “Редуктор”). При подготовке выбранных для дальнейших испытаний образцов смешение гранул полиолефинов (ПЭНД, ПП) с хитозаном и его производными проводили в двухшнековом микрокомпаундере “DSM Xplore 5 ml Microcompounder” (Нидерланды) при температуре 190 °С для ПП и 150 °С для ПЭНД при скорости вращения шнеков экструдера 100 мин⁻¹. Содержание полисахаридного наполнителя в полиолефиновых матрицах составляло 10 и 20% (образцы ПЭНД/хитозан и ПП/хитозан 90/10 и 80/20). Для улучшения распределения частиц алкилированного хитозана в вязкой среде использовали также вазелиновое масло (Акционерное общество “Татхимфармпрепараты”, Россия) в качестве пластификатора ПЭНД. На выходе из экструдера получали образцы в виде стренгов, из которых впоследствии готовили пленочные материалы методом горячего прессования. Для приготовления образца сравнения использовали твердофазный способ смешения в условиях сдвиговых деформаций в опытно-промышленном двухшнековом экструдере марки “Berstorff” (Германия) с диаметром шнеков 40 мм (образец ПЭНД/хитозан 90/10ср). Время прохождения реакционной массы по длине экструдера составляло 5 мин при температуре обработки 90 °С и скорости вращения шнеков 60 мин⁻¹. Полученный порошкообразный образец использовали для изготовления пленочных материалов без дополнительной обработки и в отсутствие пластификатора.

Получение пленок. Пленки толщиной 100–120 мкм получали горячим прессованием при температуре 150 °С для ПЭНД, 190 °С для ПП, и давлении 15–17 МПа с последующим охлаждением в пресс-форме на воздухе. Из полученных пленок вырубали образцы в виде лопаток с размерами рабочей части 20 × 3 мм для проведения механических испытаний.

Термические испытания. Для определения калориметрических эффектов использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 фирмы “NETSCH”. Измерения проводили в герметичных тиглях (Al₂O₃) при скорости нагревания 10 °С/мин в диапазоне температур 40–700 °С в атмосфере воздуха или аргона при скорости потока 30 мл/мин. Массу образцов в разных экспериментах варьировали от 6 до 9 мг. Для взвешивания использовали систему термонановесов прибора. ПТР определяли по стандартной процедуре на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5М при температуре 190 °С для ПЭНД и 230 °С для

ПП при нагрузке 2.16 кг. Вычисления проводили по формуле:

$$\text{ПТР} = (m_{\text{ср}} \cdot \tau_0) / \tau,$$

где τ_0 – стандартное время испытаний для полиолефина, τ – время истечения расплава в эксперименте, $m_{\text{ср}}$ – средняя масса из пяти измерений.

Механические испытания. Исследование деформационно-прочностных свойств полученных материалов проводили с помощью универсальной разрывной машины “Hounsfield H1K-S” (Великобритания). Пленки толщиной 100–120 мкм были одноосно деформированы на воздухе при комнатной температуре (20–22 °С, относительная влажность около 50%) при скорости растяжения 5 мм/мин. Были построены зависимости напряжения σ (МПа) от степени деформации ϵ (%), из которых определяли предел прочности при растяжении σ_p (МПа), разрывное удлинение ϵ_p (%) и модуль Юнга E (ГПа). Полученные значения механических параметров усредняли, относительная погрешность их величин не превышала 10–15%.

Сканирующая электронная и оптическая микроскопия. Диспергирование алкилированного хитозана в полиэтиленовых пленках исследовали при помощи оптического микроскопа “Leica” (“Leica Microsystems”, Германия).

Для исследования пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте; сколы прикрепляли к поверхности специального микроскопического столика при помощи двустороннего проводящего углеродного скотча и напыляли слоем золота толщиной 50–70 нм на установке “Giko IB-3”. Просмотр образцов осуществляли на микроскопе “JCM-6000PLUS” (Япония). Цифровую обработку микроскопических фотографий проводилась при помощи программы Altami Studio.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ

По данным ДСК пик плавления алкилирующего агента ГЭ-С22, использованного для получения гидрофобно модифицированного хитозана, обнаружен при температуре 58.4 °С (рис. 1а).

Тепловыделение для образца модификатора при повышении температуры носит пульсирующий характер (рис. 1а), а остаточная масса при 700 °С по данным термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 1б) составляет 3.3%. Эти

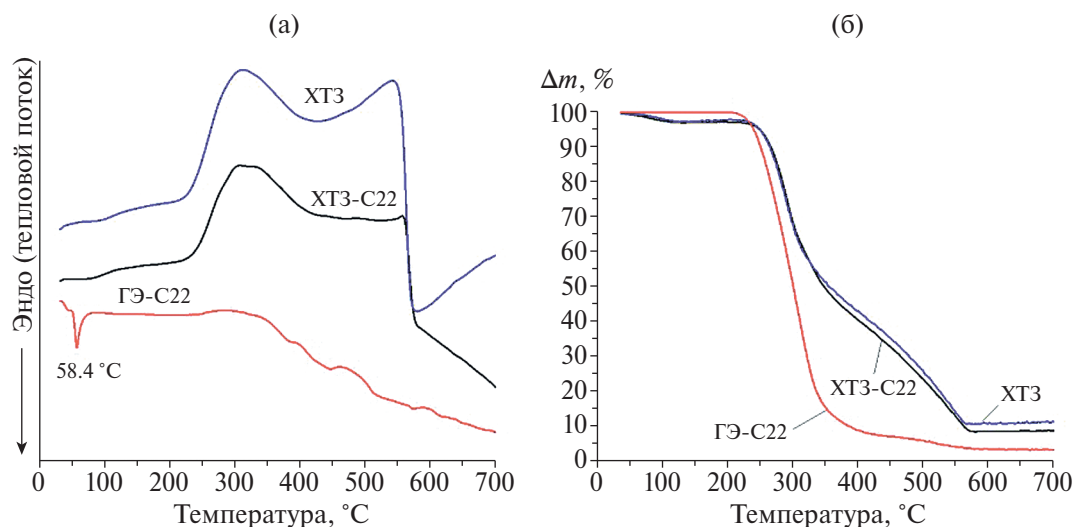


Рис. 1. Кривые ДСК (а) и ТГА (б) для ГА-С22, хитозана (ХТЗ) и ХТЗ-С22. Атмосфера — воздух. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

особенности характерны для образцов, на поверхности которых в ходе эксперимента образуются термостойкие пленки, обладающие низкой теплопроводностью. Осцилляция пиков на кривой ДСК отвечает частичной деструкции образующихся пленок и формированию более термостойких. Наиболее вероятным является появление карбонизированных слоев на поверхности образца.

Согласно литературным данным, термическое разложение частично *N*-ацетилированного хитозана (степень ацетилирования 15–25%) с молекулярной массой в интервале $(200–350) \times 10^3$ начинается при температуре около 300 °С (экзотермический процесс) [28]. Вес материала стабилен вплоть до температуры около 250 °С, за исключением потерь, обусловленных выделением физически сорбированной воды в районе 100–150 °С, содержание которой обычно не превышает 5–7%. Далее в работе наблюдали резкое снижение веса при 334 °С, а при 350 °С — изменение наклона кривой термограммы, свидетельствующее о протекании второго процесса, более медленного, чем предыдущий. Соответствующая производная кривая имела длинный хвост, достигавший нулевого значения около 750 °С без явных отчетливых флуктуаций. ИК-фурье-анализ выделившегося газа показал, что при разложении хитозана выделяется сложная газообразная смесь, состоящая в основном из H_2O (3566 см^{-1}), NH_3 (965 см^{-1}), CO (2185 см^{-1}), CO_2 (2359 см^{-1}), CH_3COOH (от ацетилированных звеньев, 1179 см^{-1}) и CH_4 (3016 см^{-1}). Отслеживая эволюцию образца в температурно-временной шкале, ИК-фурье-анализ выявил сложную картину деградации, характеризующуюся частично перекрывающимися

этапами. Основной процесс с выделением воды, аммиака, угарного газа, диоксида углерода и уксусной кислоты наблюдался в интервале температур 250–450 °С и вызывал потерю массы 54 мас. %. Данный процесс был отнесен к пиролитической деградации хитозана, также описанной в литературе [29]. Высвобождение аммиака начиналось при более низкой температуре, чем для других газов (наибольшей скорости оно достигало при 325 °С); это свидетельствует о том, что для образования NH_3 требуется низкая энергия активации. Затем в интервале 450–750 °С происходил второй процесс, характеризующийся выделением метана (наибольшая скорость около 590 °С) и вызывающий небольшую потерю массы (9 мас. %). Указанный процесс свидетельствует о том, что дальнейшая модификация материала происходит, когда структура почти полностью восстанавливается, приводя к образованию метана и последующему формированию графитоподобной структуры посредством механизма дегидрирования, как это предлагается в литературе.

На рис. 1 представлены результаты термического анализа в виде кривых ДСК и ТГА для исходного хитозана (атмосфера — воздух), полученного методом твердофазного механохимического синтеза из хитина (степень ацетилирования 7%, молекулярная масса 140×10^3). Из представленных данных видно, что картина термического разложения образца соответствует литературным данным.

Следует отметить, что на кривой ДСК для алкилированного хитозана Х-С22 (рис. 1а) отсутствует пик плавления модификатора ГА-С22, что может быть следствием присоединения глицидилового эфира к аминок группам хитозана.

Таблица 1. Данные ТГА и ДСК прекурсоров и композитов (атмосфера — воздух)

Образец	Тепловые эффекты					Температура потери массы, °C			Остаток при 700 °C, %
	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$\Delta m, \%$	5%	15%	30%	
ГЭ-С22	58.4	54.1	65.4	–153.0	92.6	261	304	327	3.3
Хитозан	306.8	239.4	397.6	3602.0	88.7				11.3
Х-С22	304.7	242.6	400.6	2847.0	91.1	246	278	464	8.9
ПЭНД	136.4	127.4	144.0	–202.3	100	421	443	457	0
ПЭНД/Х-С22 90/10	138.8	127.3	147.3	–206.1	95.1	304	371	437	4.9
	253.6	243.3	268.0	67.5					
	384.3	377.5	390.9	–36.5					
	506.1	487.3	520.4	1455.0					
ПЭНД/Х-С22 80/20	138.7	128.3	146.3	–170.8	94.4	280	332	402	5.6
	250.0	241.8	248.5	34.1					
	492.6	476.7	509.9	937.3					
ПЭНД/Х-С22 60/40	134.8	125.8	142.6	–120.5	95.4	266	305	401	4.6
	259.0	239.4	279.2	240.1					
	407.7	374.2	442.6	798.3					
	513.9	484.5	563.7	2604.0					
ПЭНД/Х-С22 30/70	135.8	126.1	145.2	–78.2	98.7	256	286	333	1.3
	245.9	233.0	261.5	139.5					
	440.4	411.4	476.2	406.3					
ПП	165.4	153.7	173.5	–56.8	100	286	312	338	0
	292.4	267.7	322.2	157.6					
	373.2	355.4	396.3	66.0					
	416.3	410.9	426.7	194.9					
ПП/Х-С22 90/10	147.1	142.8	146.6	–1.5	92.6	291	306	337	7.4
	164.9	157.0	171.8	–34.0					
	385.5	378.6	402.2	614.8					
	490.0	—	507.8	65.0					

На рис. 1б видно, что экзотермическая реакция термодеструкции Х-С22 достаточно полно протекает при температуре 300–400 °C. Потеря массы образца, как и в случае исходного хитозана, происходит в два этапа, различающихся по скорости, с сохранением остаточной массы при 700 °C.

Таким образом, данные термических испытаний свидетельствуют о наличии аддуктов, образующихся за счет механохимической обработки смеси хитозана и моноглицидилового эфира докозана, и о возможности использования выбранного модификатора в качестве компатибилизатора

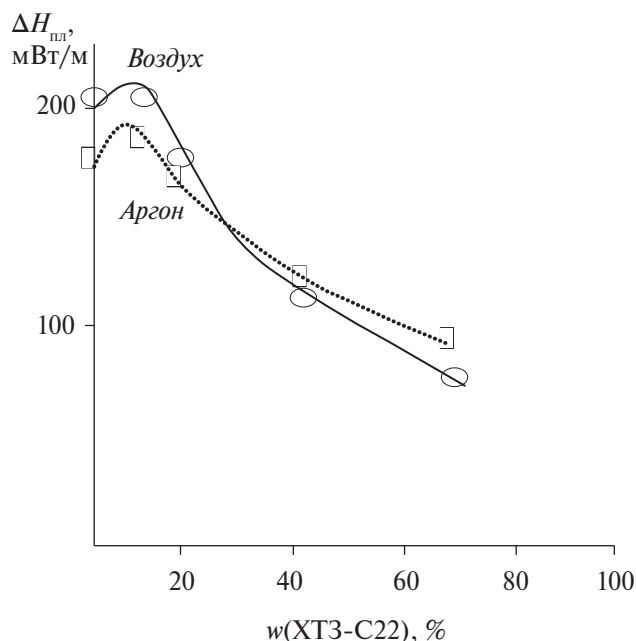


Рис. 2. Зависимость энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ композитов на основе алкилированного хитозана и ПЭНД от массовой доли w X-C22.

смешения хитозана с полиолефинами в ходе реакционной экстракции.

Данные ТГА образцов полиолефинов с разным содержанием наполнителя (10–70%), полученных смешением в расплаве с использованием смесителя Брабендера, представлены в табл. 1. Из приведенных данных следует, что введение до 20% алкилированного хитозана в ПЭНД незначительно влияет на температуру плавления

композитов. В отличие от алкилирующего агента ГЭ-C22 и продукта его взаимодействия с хитозаном (X-C22), 5 и 15%-ная потеря массы ПЭНД наблюдается выше 400 °C (табл. 1).

Наиболее чувствительными к концентрации наполнителя являются эндоэффекты плавления композитов, величина которых снижается по мере увеличения доли наполнителя (рис. 2).

Хорошо видно, что введение в ПЭНД 10% алкилированного хитозана несколько повышает $\Delta H_{пл}$, однако при содержании наполнителя 20% эта величина существенно снижается как в воздушной, так и в инертной атмосфере (рис. 2). Сопоставляя данные ДСК композитов при нагревании на воздухе и в атмосфере аргона, следует отметить, что термоокислительная деструкция для композита с максимальным содержанием наполнителя (ПЭНД/хитозан 30/70) протекает с выделением тепла в осциллирующем режиме, при этом остаточная масса при 700 °C близка к нулю (рис. 3). Термодеструкция в инертной атмосфере (аргон) протекает в мономодальном режиме с поглощением тепла и при этом остаточная масса при 700 °C составила 25% (рис. 3).

Структурно неоднородные твердофазные системы, способные к химическим превращениям, относятся к сложным отличным от равновесного термодинамическим системам. Твердофазные реакции сопровождаются перекрестными эффектами, существенно изменяющими картину термоокислительной деструкции относительно индивидуальных компонентов. Внедрение хитозана в полимерную матрицу при 190 °C не позволяет оценить вклад химических превращений методами ТГА и ДСК ниже этой температуры. Однако, исходя из наличия осциллирующих

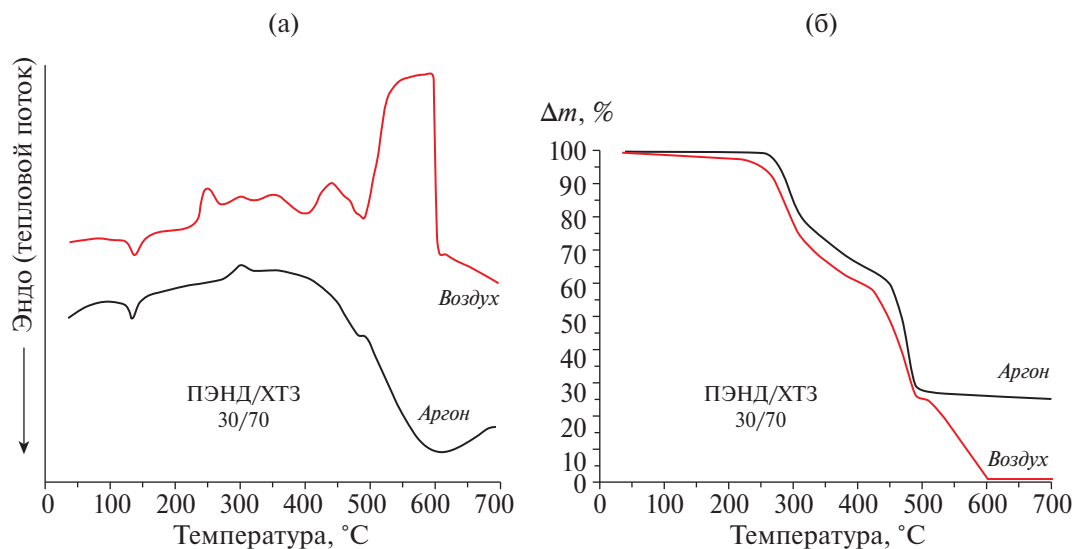


Рис. 3. Кривые ДСК (а) и ТГА (б) для образца ПЭНД/ хитозан 30/70, полученные на воздухе и в аргоне.

Таблица 2. Механические характеристики и ПТР композитов, полученных смешением компонентов в расплаве в смесителе Брабендера или твердофазным смешением в двухшнековом экструдере (образец сравнения ПЭНД/хитозан 90/10ср)

Образец	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, ГПа	ПТР ^{2.16} ₁₉₀
ПЭНД	11.0	649.0	0.86	6.3
ПЭНД/Х-С22 90/10	19.0	3.2	1.50	8.2
ПЭНД/Х-С22 90/10ср	23.5	5.6	1.50	6.5
ПЭНД/Х-С22 80/20	17.9	2.2	2.00	6.4
ПЭНД/Х-С22 60/40	13.1	1.4	1.70	4.5

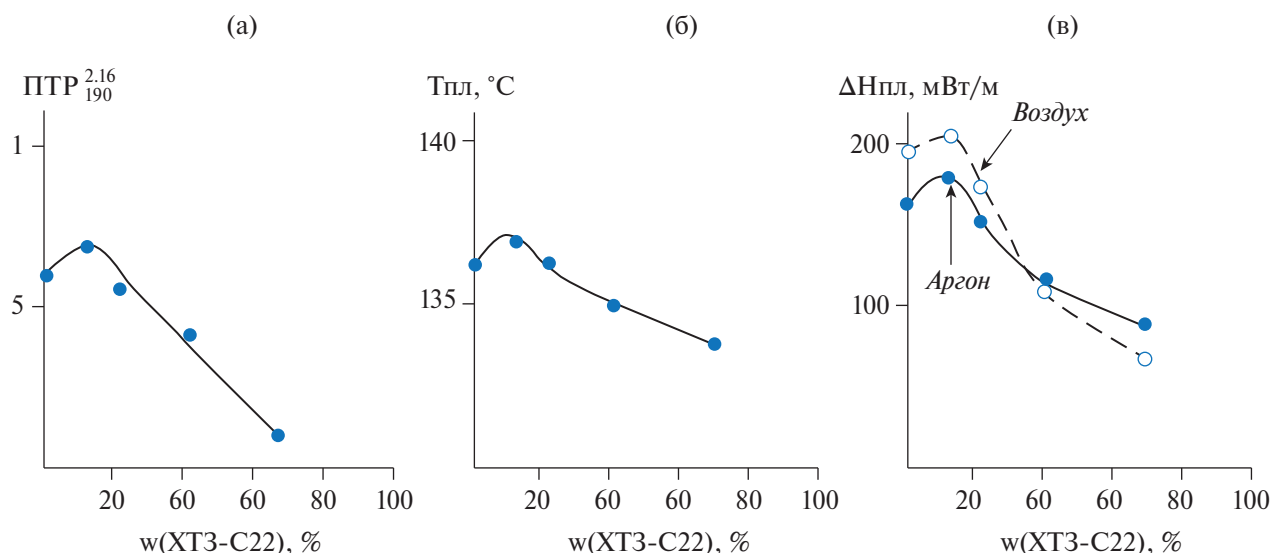


Рис. 4. Зависимость ПТР¹⁹⁰ (а), пика температуры плавления (б) и энтальпии плавления (в) композитов от массовой доли w X-C22 в матрице ПЭНД.

тепловых эффектов при температуре выше 190°C , не исключена возможность образования аддуктов хитозана с ПЭНД на стадии экструзии в результате механохимического воздействия. При повышении температуры возможны дальнейшие химические превращения в ПЭНД, хитозане и перекрестные химические реакции, в том числе в аддуктах-заготовках. Появление осциллирующих тепловых эффектов на кривых ДСК композитов свидетельствует об образовании более термостойких по отношению к прекурсорам промежуточных соединений, которые деградируют при дальнейшем повышении температуры. Наличие осцилляций на кривой ДСК объясняется синергетическими эффектами в открытой далекой от равновесия системе хитозан–ПЭНД.

На рис. 4 представлены зависимости показателя текучести расплава ПТР^{2.16}₁₉₀, температуры

пика плавления и энтальпии плавления композитов от массовой доли X-C22 в образцах ПЭНД. Повышение температуры плавления и снижение вязкости расплава наблюдаются при массовой доле наполнителя 10–20%.

Пересчет $\Delta H_{пл}$ с учетом содержания ПЭНД показал, что степень кристалличности образца ПЭНД/хитозан 90/10 возрастает на 13%, а затем с увеличением массовой доли наполнителя постепенно уменьшается. Согласно литературным данным, введение хитозана в матрицы термопластичных полимеров до 10% может оказывать нуклеирующий эффект, о чем свидетельствуют и полученные нами данные [27, 30]. Повышение содержания наполнителя оказывает обратный эффект и снижает способность матрицы к кристаллизации.

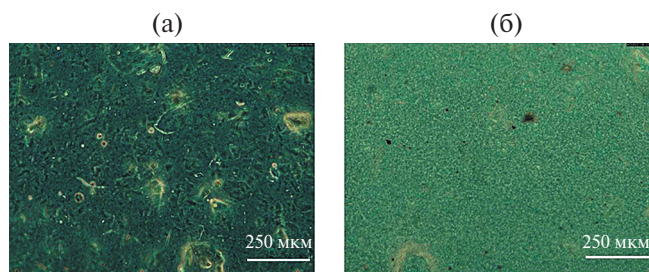


Рис. 5. Оптические микрофотографии композитных пленок на основе ПЭНД и Х-С22 (10% (а), 10% после твердофазной экструзии (б)).

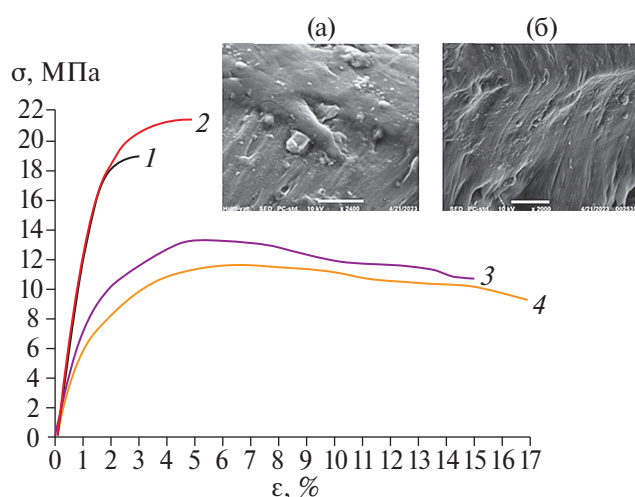


Рис. 6. Динамометрические кривые, полученные в процессе одноосной деформации композитных пленок ПЭНД/хитозан 80/20 (1), ПЭНД/Х-С22 80/20 (2), ПЭНД/Х-С22 80/20 + 5% вазелинового масла (3) и ПЭНД/Х-С22 80/20 + 10% вазелинового масла (4). На вставках приведены СЭМ микрофотографии сколов, полученных из пленок ПЭНД/Х-С22 без вазелинового масла (а) и с 10 мас. % вазелинового масла (б).

Механические испытания

Влияние присутствия алкильного фрагмента в химической структуре хитозана на однородность его распределения в полиолефиновой матрице и механические свойства композитных пленок оценивали методами динамометрии и СЭМ. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что увеличение доли Х-С22 в композитных пленках приводит к уменьшению разрывных удлинений. Включение 10% Х-С22 в ПЭНД снижает ϵ_p с 649 до 3.2–5.6%. Предел прочности при растяжении σ_p при введении 10% алкилированного хитозана растет относительно исходного ПЭНД независимо от способа введения наполнителя (от 11.0 до 19.0–23.5 МПа), а модуль Юнга увеличивается с 0.86 до 1.50 ГПа. Предполагается, что подобные резкие изменения

значений механических параметров могут быть вызваны не только присутствием наполнителя, но и возрастанием степени кристалличности ПЭНД, что было установлено по данным ДСК. При дальнейшем увеличении доли наполнителя (20 и 40%) в образцах степень кристалличности снижается, что в свою очередь приводит к уменьшению значений разрывного напряжения. При содержании наполнителя 20% ПТР не меняется относительно чистого ПЭНД, а в случае 10%-ного наполнения возрастает. Наблюдаемый эффект снижения вязкости композиции при введении в ПЭНД 10% алкилированного хитозана может быть вызван пластификацией полиолефиновой матрицы под влиянием гидрофобных цепей докозана, присоединенных ковалентно к аминогруппам полисахарида. По мере увеличения массовой доли алкилированного хитозана в смеси данный эффект пластификации, вероятно, подавляется (увеличивается массовая доля немодифицированной части хитозана по отношению к ПЭНД), что, как следствие, вызывает повышение вязкости композиции. Изменение модуля упругости носит неоднозначный характер, однако для состава ПЭНД/Х-С22 80/20 обнаружен значительный рост относительно чистого ПЭНД (2.0 и 0.86 ГПа соответственно).

Как видно из приведенных на рис. 5 микрофотографий, смешение в расплаве с использованием смесителя роторного типа не обеспечивает полностью гомогенное распределение наполнителя в полимерной матрице при невысоких степенях наполнения. Предварительное твердофазное реакционное смешение компонентов в двухшнековом экструдере при температуре ниже температуры плавления термопластичного полимера-матрицы (90 °С в нашем случае) позволило получить пленочные материалы с более гомогенной структурой при наполнении ПЭНД предварительно алкилированным на том же оборудовании хитозаном (рис. 5).

Наблюдаемое повышение однородности морфологии полученной таким образом пленки отражается на ее реологических и механических характеристиках (табл. 2, образец ПЭНД/хитозан 90/10ср). Так, ПТР композита практически не меняется по сравнению с чистым ПЭНД, однако прочность на разрыв возрастает в 2 раза. Снижение относительного удлинения по сравнению с ненаполненным образцом носит общий характер, однако это существенно менее выражено (почти в 2 раза) по сравнению с пленкой для композита с одинаковым содержанием наполнителя, но полученного смешением в расплаве ПЭНД. Можно сделать вывод, что, несмотря на предварительное модифицирование наполнителя с целью придания гидрофобных свойств, способ его введения в полимерную матрицу носит

Таблица 3. Механические характеристики и ПТР композитов, полученных смешением компонентов в расплаве в двухшнековом микрокомпаундере

Образцы	σ_p , МПа	ε_p , %	Е, ГПа	ПТР
ПЭНД	11.0	649.0	0.86	6.3
ПЭНД/ хитозан 80/20	19	3.0	2.00	6.0
ПЭНД/Х-С22 80/20	21	5.0	1.91	6.4
ПЭНД/Х-С22 80/20 + 5% ВМ	11	15.0	0.81	8.4
ПЭНД/Х-С22 80/20 + 10% вазелинового масла	9	17.0	0.59	—
ПП	38.3	707.0	1.35	28.8
ПП/хитозан 80/20	24	3.0	1.47	16.7
ПП/Х-С22 80/20	24	6.0	1.28	23.7

определяющий характер для достижения оптимальных реологических и механических свойств композитных материалов. В связи с этим, учитывая все выявленные закономерности, для дальнейших испытаний были получены образцы наполненных композитов ПЭНД и ПП смешением в расплаве в двухшнековом микрокомпаундере с содержанием наполнителя 20% (исходный или алкилированный хитозан; образцы ПЭНД/хитозан 80/20 и ПП/хитозан 80/20). Для улучшения распределения частиц алкилированного хитозана в вязкой среде использовали также вазелиновое масло в качестве пластификатора ПЭНД.

Механические свойства пластифицированных образцов ПЭНД/Х-С22. Вазелиновое масло добавляли к смеси ПЭНД/Х-С22 80/20 (5 и 10 мас. %) до перемешивания компонентов в экструдере. Результаты механических испытаний представлены на рис. 6 и в табл. 3.

Из полученных данных следует, что включение частиц немодифицированного хитозана или его гидрофобизированного производного Х-С22 в матрицы полиолефинов (ПЭНД, ПП) вызывает значительное сокращение разрывных удлинений, что, вероятно, связано с неравномерным распределением наполнителя в этих матрицах. Действительно, анализ СЭМ микрофотографий (рис. 6, вставка а) подтверждает образование грубой смеси компонентов, состоящей из довольно крупных агрегатов полисахарида (от 0.6 до 5.2 мкм, средний размер 2.5 мкм), вкрапленных в непрерывную матрицу ПЭНД. Тем не менее следует отметить, что даже в условиях неоднородного распределения частиц наполнителя в матрицах полиолефинов композитные пленки с алкилированным хитозаном демонстрируют большее относительное удлинение по сравнению с образцами, наполненными немодифицированным хитозаном (табл. 3).

Введение вазелинового масла оказывает пластифицирующее воздействие на ПЭНД, что выражается в снижении прочности на разрыв, уменьшении модуля Юнга и увеличении разрывного удлинения композитных пленок относительно непластифицированных образцов (рис. 6, кривые 1–4; табл. 3). Установлено, что в таких пленках наполнитель распределяется более однородно (рис. 6, вставка б), а размеры обнаруженных в объеме материала частиц находятся в диапазоне от 0.4 до 2.4 мкм (средний размер 1.0 мкм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние химической структуры наполнителя и матрицы, способа смешения и соотношения компонентов на структуру и физико-механические характеристики наполненных материалов на основе полиолефинов и хитозана. Все полученные композиты могут быть переработаны методом экструзии. Выявлено повышение температуры плавления и снижение вязкости расплава полиэтилена при массовой доле алкилированного хитозана 10–20%. Повышение температуры плавления связано с изменением степени кристалличности полимера (увеличение на 10–28%) под влиянием наполнителя. Выдвинуто предположение, что снижение вязкости композиции при введении в ПЭНД 10% алкилированного хитозана может быть вызвано пластификацией полиолефиновой матрицы под влиянием гидрофобных цепей докозана, присоединенных ковалентно к аминогруппам полисахарида. Композитные пленки на основе полиэтилена и полипропилена имеют удовлетворительные механические характеристики при содержании модифицированного природного наполнителя 20 мас. %.

Исследование композитов, полученных в настоящей работе, методом дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FRES-2024-0001 Новые функциональные материалы на основе модифицированных форм полисахаридов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dey A., Dhumal C.V., Sengupta P., Kumar A., Pramanik N.K., Alam T. // J. Food Sci. Technol. 2021. V. 58. P. 3251.
2. Rajalekshmy G.P., Lekshmi Devi L., Joseph J., Rekha M.R. Functional Polysaccharides for Biomedical Applications. United Kingdom: Woodhead Publ. Inc., 2019. P. 33.
3. Dutta P.K., Tripathi S., Mehrotra G.K., Dutta J. // Food Chem. 2009. V. 114. P. 1173.
4. Bakshi P.S., Selvakumar D., Kadirvelu K., Kumar N.S. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 150. P. 1072.
5. Alavi M. In Nanotechnology in Skin, Soft Tissue, and Bone Infections. United Kingdom: Springer Cham. Inc., 2020.
6. Budiarso I.J., Rini N.D.W., Tsalsabila A., Birowosuto M.D., Wibowo A. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2023. V. P. 3084.
7. Notario-Pérez F., Martín-Illana A., Cazorla-Luna R., Ruiz-Caro R., Veiga M.D. // Marine Drugs. 2022. V. 20. P. 396.
8. Sirajudheen P., Poovathumkuzhi N.C., Vigneshwaran S., Chelaveettil B.M., Meenakshi S. // Carbohydr. Polymers. 2021. V. 273. P. 118604.
9. Sarode S., Upadhyay P., Khosa M.A. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 121. P. 1086.
10. Saheed I.O., Da O.W., Suah F.B.M. // J. Hazardous Mater. 2021. V. 408. P. 124889.
11. La Mantia F.P., Morreale M. // Polym. Eng. Sci. 2006. V. 46. P. 1131.
12. Ashori A., Nourbakhsh A. // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 2515.
13. Jose E.T., Joseph A., Skrifvars M., Thomas S., Joseph K. // Polym. Compos. 2010. V. 31. P. 1487.
14. Yu J., Ai F., Dufresne A., Gao S., Huang J., Chang P.R. // Macromol. Mater. Eng. 2008. V. 293. P. 763.
15. Rahman M.R., Huque M.M., Islam M.N., Hasan M. // Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf. 2009. V. 40. № 4. P. 511.
16. Mir S., Yasin T., Halley P.J., Siddiqi H.M., Nicholson T. // Carbohydr. Polym. 2011. V. 83. № 2. P. 414.
17. Salmah H., Azieyanti A.N. // J. Reinf. Plast. Compos. 2011. V. 30. № 3. P. 195.
18. Faisal A., Salmah H., Kamarudin H. // J. Thermoplastic Composite Materials. 2013. V. 26. № 7. P. 878.
19. Salmah H., Faisal A., Kamarudin H. // Int. J. Polymeric Mater. Polymer Biomater. 2011. V. 60. № 7.
20. Akopova T.A., Popyrina T.N., Demina T.S. // Int. J. Molec. Sci. 2022. V. 23. № 18. P. 10458.
21. Akopova T. // Materials Today: Proc. 2019. V. 12. P. 86.
22. Акопова Т.А. Хитозан. М.: Центр “Биоинженерия” РАН. 2013. С. 185.
23. Озерин А.Н., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А., Зеленецкий С.Н., Владимиров Л.В., Жорин В.А., Могилевская Е.Л., Чернышенко А.О., Вихорева Г.А. Пат. RU 2292354 C1. М.: Стандартинформ. 2007.
24. Akopova T.A., Vladimirov L.V., Zhorin V.A., Zelenetskii A.N. // Polymer Science B. 2009. V. 51. №. 3–4. P. 124.
25. Akopova T.A., Demina T.S., Khavpachev M.A., Popyrina T.N., Grachev A.V., Ivanov P.L., Zelenetskii A.N. // Polymers. 2021. V. 13. № 16. P. 2807.
26. Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайт Л.С., Ениколопов Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 10. С. 735.
27. Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Ozerin A.N. Focus on Chitosan Research. New York: Nova Science Publ. Inc., 2011. Ch. 8. P. 223.
28. Corazzari I., Nisticò R., Turci F., Faga M.G., Franzoso F., Tabasso S., Magnacca G. // Polym. Degrad. Stab. 2015. V. 112. P. 1.
29. de Britto D., Campana-Filho S.P. // Thermochim. Acta. 2007. V. 465. № 1–2. P. 73.
30. Amri F., Husseinsyah S., Hussin K. // Composites A. 2013. V. 46. P. 89.

ПОДВИЖНОСТЬ МНОГОКРАТНО ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ В ГЕЛИИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ НАПРЯЖЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДРЕЙФА ИОНОВ

© 2024 г. С. А. Дубровский^а, *, Н. К. Балабаев^б

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

^бИнститут математических проблем биологии –
филиал Института прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук
142290 Пущино, Московская область

*e-mail: sd@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.

После доработки 05.11.2024 г.

Принята к публикации 29.11.2024 г.

Дрейф многократно протонированных цепей полиэтиленоксида в гелии в электростатических полях различной напряженности моделируется методом молекулярной динамики. Результаты моделирования сравниваются с предсказаниями кинетической теории подвижности ионов, которая связывает эффект увеличения напряженности поля с ростом температуры иона. Как и следовало ожидать, внутренняя температура иона T_{ion} повышается с увеличением кинетической энергии случайного движения, получаемой ионом от поля. Однако она растет медленнее, чем ожидается в двухтемпературной теории. Подвижность ионов рассчитывается как функция напряженности поля E при постоянной температуре газа T (300 К) и как функция T при низких E . Результаты этих двух серий расчетов сравниваются при одинаковых внутренних температурах ионов. Результаты совпадают при T_{ion} , близкой к температуре газа. При высоких температурах иона они несколько расходятся (примерно на 8% при $T_{ion} = 600$ К), что не согласуется с теорией. Конформации и размеры дрейфующих ионов, а также их сечения столкновения, рассчитанные по подвижности, свидетельствуют о том, что увеличение числа присоединенных протонов приводит к разворачиванию полимерной цепи. Этот эффект удовлетворительно согласуется с критерием Рэлея устойчивости заряженной капли. Увеличение напряженности поля влияет на сечение столкновения по нескольким причинам. Они включают в себя повышение температуры иона, приводящее к увеличению размера иона, уменьшение влияния дальнедействующих притягивающих взаимодействий и дипольную ориентацию, которая более выражена при меньшем количестве присоединенных протонов.

DOI: 10.31857/S2308112024040055, EDN: MCJEVG

ВВЕДЕНИЕ

Измерение подвижности ионизированных молекул (ионов) в газе представляет практический интерес, поскольку оно дает информацию о размере и структуре молекул. Подвижность ионов можно измерить с помощью ряда методов, которые вместе составляют технологию, известную как спектрометрия ионной подвижности (СИП) [1]. Она используется для изучения как малых, так и больших молекул, включая синтетические полимеры и биомолекулы, такие как белки и нуклеиновые кислоты [1–4]. Образование газообразных

ионов из больших молекул может привести к разрушению молекул. Чтобы этого не произошло, необходимо использовать специальные методы мягкой ионизации. К таким методам относятся матричная лазерная десорбция/ионизация [5, 6] и ионизация электрораспылением [7].

В традиционных экспериментах СИП подвижность ионов измеряется в слабых электрических полях, в которых скорость дрейфа ионов намного меньше тепловой скорости молекул газа, а температура ионов близка к температуре газа. Подвижность, полученная в этих условиях, может быть

точно преобразована в сечение столкновения иона с газом с использованием уравнения подвижности ионов для предельного случая нулевой напряженности поля (уравнение Мейсона–Шампа) [8]. В современных приборах СИП, например дифференциальные спектрометры подвижности или спектрометры с асимметричной формой волны поля, напряженность поля высока и скорость дрейфа ионов может достигать 50% и более от тепловой скорости. Чтобы учесть этот факт, были разработаны поправочные коэффициенты для уравнения нулевого поля [9]. Однако понимание того, как подвижность изменяется в зависимости от напряженности электрического поля, в настоящее время неполно, особенно в случае многоатомных ионов, что ограничивает использование СИП с сильным полем в аналитических исследованиях [10].

Для извлечения информации о молекулярной структуре иона из его сечения столкновения последнее сравнивается с сечениями, рассчитанными для атомистических моделей иона [10–12]. Сечение столкновения модели иона вычисляется для набора возможных геометрий иона, сгенерированных либо квантовыми, либо классическими методами. Недостаток этого подхода состоит в том, что сгенерированный набор геометрий иона может быть недостаточно репрезентативным, что может существенно повлиять на сечение столкновения. Альтернативой является прямое молекулярно-динамическое моделирование дрейфа ионов в газе и расчет сечения столкновения на основе моделируемой подвижности ионов [13, 14]. Поскольку молекулярно-динамическое моделирование дрейфа ионов, по сути, воспроизводит эксперимент по подвижности ионов на компьютере, данный подход представляется более реалистичным.

Здесь мы моделируем дрейф многократно протонированных цепей полиэтиленоксида (ПЭО) в гелии в широком диапазоне напряженностей электрического поля и оцениваем подвижность ионов на этой основе. Многократно протонированные цепи ПЭО были выбраны в качестве объекта исследования, так как они служат простым примером многократно заряженных макромолекулярных ионов, которые обычно возникают при ионизации электрораспылением [15].

Ионы ПЭО, образованные из нейтральных цепей ПЭО и катионов (таких как H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ и NH_4^+) посредством заряд-дипольных взаимодействий, изучались во многих работах. Измерения подвижности ионов в слабых полях проводились для катионизированного ПЭО с разной длиной полимерной цепи и различным зарядовым состоянием (количеством присоединенных катионов) [16–20]. Эти исследования показали, что ионы ПЭО в газовой фазе могут существовать

в различных конформациях: от компактной, близкой к сферической, до сильно удлинённой. Переход к развернутым конформациям происходит с увеличением зарядового состояния и вызван кулоновским отталкиванием катионов, прикрепленных к полимерной цепи. В то же время даже при большом количестве прикрепленных катионов полимерная цепь не полностью растянута, поскольку она обвивается вокруг катионов, формируя конфигурацию бусин на нити. Эти результаты были подтверждены путем моделирования молекулярной структуры катионизированного ПЭО [20, 21].

В отличие от предыдущих исследований, где молекулярное моделирование проводилось для ионов в отсутствие электрического поля, здесь молекулярные структуры моделируются для дрейфующих ионов одновременно с подвижностью ионов. В связи с этим смоделированная структура ионов и подвижность ионов могут быть соотнесены при одних и тех же условиях дрейфа. Мы проводим моделирование в широком диапазоне напряженностей поля, чтобы изучить влияние зарядового состояния протонированных цепей ПЭО на их подвижность и сечение столкновения и в слабых, и в сильных полях. Наша цель также состоит в том, чтобы изучить, как эффекты сильного поля, такие как нагревание, разворачивание и дипольная ориентация, влияют на подвижность этих ионов.

При высоких напряженностях поля дрейфующие ионы нагреваются, получая энергию от столкновений с молекулами газа. При дрейфе ионов в атомарном газе нагревание происходит до тех пор, пока внутренняя температура иона T_{ion} не станет равной эффективной поступательной температуре T_{eff} , которая характеризует среднюю энергию случайного движения иона. Когда ионы или газ являются многоатомными, эффективная поступательная температура определяется как [22, 23]

$$T_{eff} \left(1 + \frac{M}{m} \xi \right) = T + \frac{M v_d^2}{3k_B} (1 + \beta'). \quad (1)$$

Здесь T — температура газа, M — масса молекулы газа, m — масса иона, ξ — безразмерная величина, характеризующая долю энергии, теряемой за счет неупругих столкновений, k_B — постоянная Больцмана, v_d — скорость дрейфа, β' — поправочный член. Для ионов с массой, существенно большей массы молекул газа ($m/M \gg 1$), влияние ξ исчезает из-за соотношения масс. В этом случае выражение для T_{eff} такое же, как и для только упругих столкновений:

$$T_{eff} = T + \frac{M v_d^2}{3k_B} (1 + \beta'). \quad (2)$$

Учет эффекта нагрева ионов приводит к двух-температурному выражению для подвижности [22, 23]

$$K \equiv \frac{v_d}{E} = \frac{3}{16} \left(\frac{2\pi}{\mu k_B T_{eff}} \right)^{1/2} \frac{ze(1+\alpha)}{N\Omega(T_{eff})}, \quad (3)$$

где E — напряженность поля, $\mu = mM/(m + M)$ — приведенная масса, ze — заряд иона, e — элементарный заряд, N — числовая плотность газа, Ω — сечение столкновения, α — малый поправочный член. Уравнение (3) выведено для атомарных ионов в атомарном газе. Однако его можно применить к многоатомным ионам или газу при условии, что эффективная температура T_{eff} определяется с учетом неупругих потерь энергии. Здесь следует отметить, что малый поправочный член α для многоатомных ионов или газа может отличаться от такового для атомарных ионов в атомарном газе; то же самое относится к поправочному члену β' [22].

В этой работе внутренняя температура иона T_{ion} рассчитывается из моделируемых скоростей атомов иона и скорости его центра масс (см. следующий раздел). Учитывая, что исследуемые ионы дрейфуют в атомарном газе (гелии), мы считаем, что T_{ion} количественно определяет эффективную поступательную температуру T_{eff} . Эффективная температура, определенная таким образом, сравнивается с предсказанием уравнения (2), принимая во внимание, что исследуемые ионы массивны ($m/M \gg 1$). Подвижности ионов, рассчитанные как функция E/N при постоянном значении T , сравниваются с подвижностями, определенными как функция T при низких значениях E/N , и разница между этими подвижностями сравнивается с предсказанием уравнения (3). Сечение столкновения вычисляется с использованием уравнения (3) и сравнивается с геометрическими характеристиками иона, полученными в результате моделирования. Кроме того, рассматривается влияние дипольной ориентации на сечение столкновения и подвижность иона.

Ниже будут представлены подробности метода моделирования, результаты расчетов температуры и подвижности ионов, обсуждение наблюдаемых различий в подвижности, а также данные о конформации и размере дрейфующих ионов, их сечении столкновения и дипольной ориентации.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проводится для многозарядных ионов ПЭО, которые представляют собой аддукты (комплексы), образованные из цепи ПЭО, $H(CH_2CH_2O)_nH$, и нескольких протонов. Ниже они обозначены как ионы $ПЭОn-(H^+)_z$, где

n — число мономерных звеньев в цепи (60 или 100), z — зарядовое состояние (число присоединенных протонов) (от 1 до 6). Дрейф ионов моделируется методом молекулярной динамики, реализованным в программе PUMA, разработанной в Институте математических проблем биологии РАН. Эта программа широко используется для моделирования полимерных и биомолекулярных систем [24, 25]. Для моделирования дрейфа макроионов в газовой среде программа была модифицирована, как описано в наших предыдущих работах [26, 27]. При моделировании дрейфа каждый атом системы ион-газ представляется явно. Температура газа поддерживается постоянной с помощью столкновительного термостата, описанного в работах [28, 29]. Вкратце моделирование происходит следующим образом.

Моделируемый ион помещается в центр расчетной ячейки в форме прямоугольного параллелепипеда с типичными размерами $400 \times 200 \times 200$ Å. Молекулы газа (гелия) случайным образом размещаются в свободном объеме ячейки. Используются периодические граничные условия. Чтобы вызвать дрейф иона, прикладывается однородное электростатическое поле, направленное вдоль длинной стороны ячейки. Ячейка смещается на каждом шаге моделирования в соответствии со смещением иона так, чтобы центр ячейки совпадал с центром масс иона. Каждый следующий шаг траектории рассчитывается в системе отсчета, связанной со смещенной ячейкой.

Область вблизи дрейфующего иона освобождена от регулирования температуры. В этой области молекулы газа могут свободно сталкиваться с атомами иона. За пределами данной области столкновения молекул газа с частицами термостата (с частотой 10 ps^{-1}) поддерживают постоянную температуру газа. Область, свободная от регулирования температуры, включает молекулы газа в пределах 15 Å от любого атома иона. Данное расстояние немного больше расстояния, на котором взаимодействие Ван-дер-Ваальса между молекулой гелия и ионом становится пренебрежимо малым (10.5 Å).

Для валентных связей цепи ПЭО используется потенциал Морзе. Это позволяет контролировать разрыв связей и фрагментацию полимерной цепи, которые могут возникать при моделировании дрейфа иона в сильных полях. Другие взаимодействия в системе описываются полноатомным силовым полем PCFF [30]. Парциальные заряды атомов цепи берутся из инкрементов связей, заданных в силовом поле PCFF. При расчете электростатических сил используется радиус обрезания 50 Å. Параметры потенциала Морзе и некоторых невалентных взаимодействий, а также парциальные заряды атомов приведены в нашей работе [31]. Протоны образуют

связи с атомами кислорода цепи ПЭО посредством электростатических взаимодействий. Энергия связи протон–кислород составляет 47.1 и 120 ккал/моль соответственно для атомов кислорода внутри цепи и атома кислорода концевой гидроксильной группы. Разница в энергиях связи обусловлена разницей в парциальных зарядах (−0.2266е и −0.5233е).

Число молекул гелия в расчетной ячейке с размерами $400 \times 200 \times 200 \text{ \AA}$ составляет 2376 и 1584 для ионов ПЭО, состоящих из 60 и 100 мономерных звеньев соответственно. Эти числа молекул гелия отвечают давлениям газа 6.07 и 4.05 атм при температуре газа 300 К, которая поддерживалась в большинстве расчетов. При использовании ячейки с другими размерами число молекул гелия изменяется пропорционально изменению объема ячейки, так что плотность газа N остается постоянной. Перед моделированием дрейфа ионы приводятся в равновесное состояние, соответствующее температуре газа, с помощью моделирования без электрического поля.

Моделирование дрейфа осуществляется в широком диапазоне напряженностей поля. Нижний предел нормированной напряженности поля E/N (от 25 до 90 Тд; 1 Тд = 10^{-21} В м^2) выбирается для обеспечения достаточно высокой скорости дрейфа (150–250 м/с) и, следовательно, низкой ошибки из-за случайной диффузии ионов [14]. Сверху напряженность поля ограничена необходимостью поддержания целостности иона, т.е. избежания фрагментации его полимерной цепи и отрыва протонов. Это требование выполняется до тех пор, пока внутренняя температура иона, которая увеличивается с повышением напряженности поля, не превышает 1200 К. При каждом значении напряженности поля моделирование проводится для 16 независимых реализаций начальных данных системы и взаимодействия с столкновительным термостатом. Полученные результаты усредняются. Во всех моделированиях шаг по времени интегрирования составляет 0.5 фс. Моделирование выполняется в течение 40–55 нс. В течение первых 10–30 нс скорость дрейфа и температура иона становятся сопоставимыми со своими стационарными значениями. Время, необходимое для достижения стационарных параметров дрейфа, больше для низких напряженностей поля и длинных цепей ПЭО. В течение следующих 16–45 нс собираются и усредняются статистические данные о характеристиках иона.

Регистрируются следующие характеристики иона: положение и скорость центра масс, температура, дипольный момент, радиус инерции и расстояние между концами цепи ПЭО. Внутренняя температура иона T_{ion} рассчитывается как

$$T_{ion} = \left\langle \sum_{i=1}^{N_{ion}} m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_{cm})^2 \right\rangle / (3N_{ion}k_B), \quad (4)$$

где m_i — масса атома i , $\mathbf{v}_i$ — его скорость, $\mathbf{V}_{cm}$ — скорость центра масс иона, N_{ion} — общее число атомов в ионе, k_B — постоянная Больцмана, а усреднение, указанное угловыми скобками, выполняется по интервалу траектории 10 пс. Скорость дрейфа иона v_d определяется как составляющая вектора $\mathbf{V}_{cm}$ в направлении электрического поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температура и подвижность иона

Сначала сравним температуру иона T_{ion} , рассчитанную по уравнению (4), с эффективной температурой, рассчитанной по уравнению (2) при $\beta' = 0$. Последняя обозначена ниже как $T_{eff,1}$. Сравнение показано на рис. 1, где отношение $T_{ion}/T_{eff,1}$ построено как функция $T_{eff,1}$. Отношение $T_{ion}/T_{eff,1}$ ведет себя одинаково для всех исследованных ионов ПЭО n —(H $^+$) $_z$. Точки данных для ионов с разной длиной цепи ПЭО и различным зарядовым состоянием перекрываются, что указывает на то, что внутренняя температура ионов полностью определяется скоростью дрейфа. При $T_{eff,1}$, близкой к температуре газа (т.е. в слабых полях), $T_{ion}/T_{eff,1}$ практически совпадает с единицей. Увеличение $T_{eff,1}$, вызванное ростом напряженности поля E и скорости дрейфа v_d , приводит к уменьшению $T_{ion}/T_{eff,1}$. Это свидетельствует о том, что T_{ion} растет медленнее, чем $T_{eff,1}$, и разница между этими температурами увеличивается с ростом E .

Поведение $T_{ion}/T_{eff,1}$ можно понять, если учесть, что ионы ПЭО n —(H $^+$) $_z$ дрейфуют в атомарном газе и, следовательно, их внутренняя температура T_{ion} совпадает с эффективной поступательной температурой. Поскольку $T_{ion} = T_{eff}$, изменение $T_{ion}/T_{eff,1}$ характеризует изменение отношения T_{eff} к $T_{eff,1}$ и, таким образом, обусловлено поправочным членом β' . Из данных рис. 1 следует, что поправочный член близок к нулю в слабых полях и уменьшается примерно до −0.22 в самых сильных исследованных полях. Это значение не согласуется с двухтемпературной теорией, согласно которой для массивных ионов ($m \gg M$) поправочный член близок к нулю при всех напряженностях поля. Однако двухтемпературная теория не предназначена для описания дрейфа многоатомных ионов, и вычисляемый в этой теории поправочный член может отличаться от поправочного члена β' , соответствующего многоатомным ионам. К сожалению, насколько нам известно, поправочный член β' для многоатомных ионов не был рассчитан, и мы не можем сравнить его с результатами моделирования.

Подвижность иона K определяли как отношение моделируемой скорости дрейфа v_d к напряженности поля E . Затем рассчитывали приведенную подвижность по уравнению $K_0 = (N/N_0)K$, где N – числовая плотность газа, N_0 – стандартная числовая плотность газа ($2.687 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$). Результаты расчетов K_0 для ионов ПЭО n –(H $^+$) $_z$ представлены на рис. 2. Эти результаты относятся к моделированию, выполненному для разных значений E/N при постоянной температуре газа (300 К). Поведение K_0 при изменении E/N одинаково для всех исследованных ионов. При малых E/N приведенная подвижность имеет максимальное значение и слабо зависит от напряженности поля. С ростом напряженности поля K_0 сначала медленно, а затем быстро уменьшается. Уменьшение начинается примерно при одной и той же нормированной напряженности поля $z(E/N)$ независимо от зарядового состояния иона z . Увеличение z от 1 до 2 не приводит к существенному изменению отношения приведенной подвижности к z . Это свидетельствует о том, что ионы ПЭО n –(H $^+$) $_z$ с одним и двумя присоединенными протонами имеют практически одинаковые сечения столкновения. При дальнейшем увеличении зарядового состояния K_0/z уменьшается, что свидетельствует об увеличении сечения столкновения. Сравнение данных рис. 2а и 2б показывает, что ионы с более длинными цепями

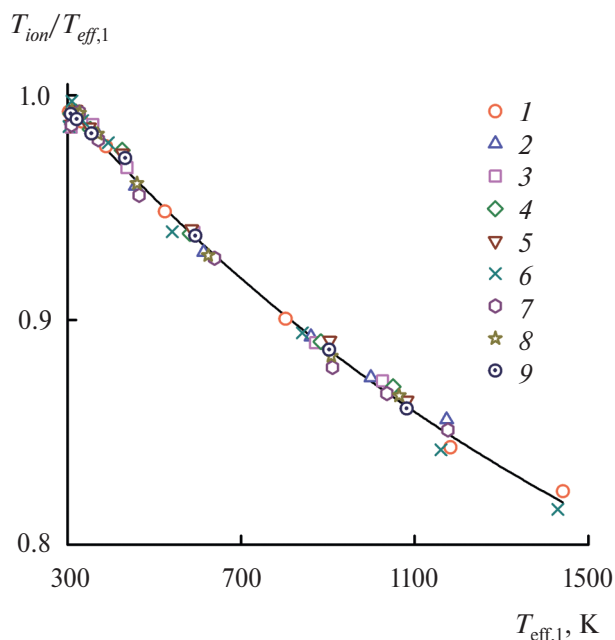


Рис. 1. Отношение внутренней температуры иона T_{ion} к эффективной поступательной температуре $T_{eff,1}$ как функция $T_{eff,1}$ для ПЭО60–(H $^+$) $_z$ (1–5) и для ПЭО100–(H $^+$) $_z$ (6–9). Число протонов в ионе $z = (1, 6) 1, (2, 7) 2, (3) 3, (4, 8) 4, (5) 5$ и (9) 6. Давление газа 6.07 (1–5) и 4.05 атм (6–9). Температура газа 300 К. Сплошная линия – описание данных экспоненциальной спадающей функцией. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

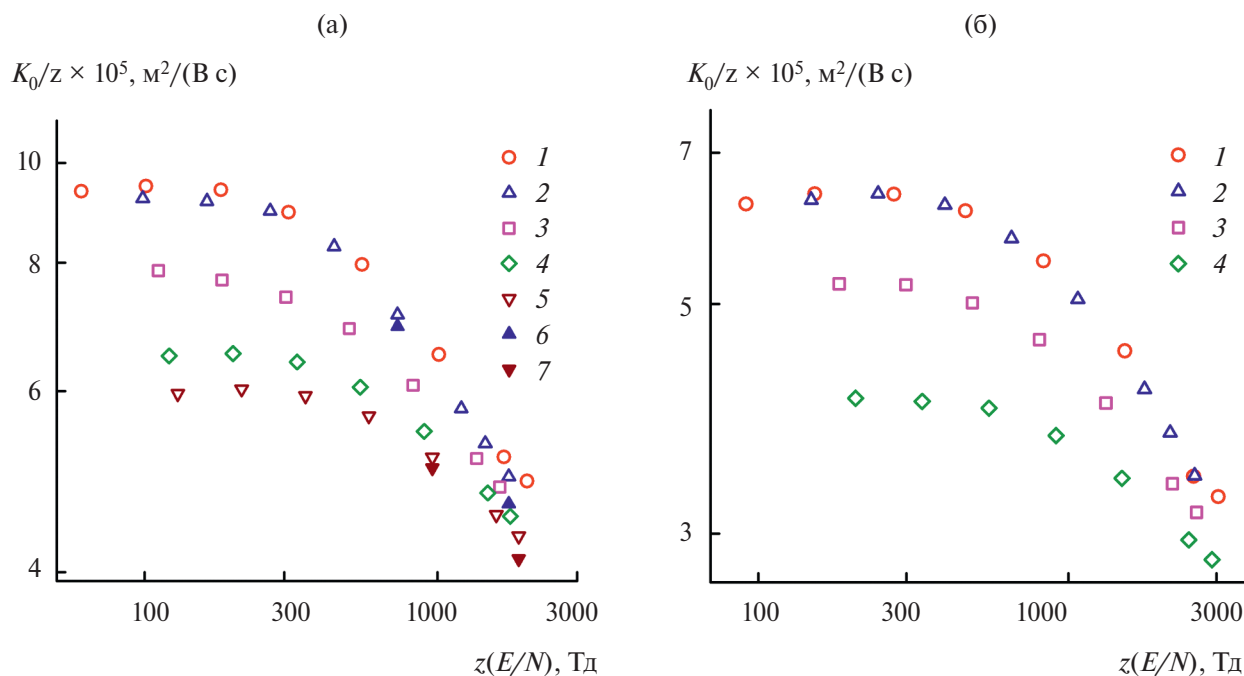


Рис. 2. Отношение приведенной подвижности K_0 к числу протонов в ионе z как функция $z(E/N)$ для ПЭО60–(H $^+$) $_z$ при $z = 1$ (1), 2 (2, 6), 3 (3), 4 (4), 5 (5, 7) (а) и для ПЭО100–(H $^+$) $_z$ при $z = 1$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4) (б). Давление газа 6.07 (а) и 4.05 атм (б). Температура газа 300 К. 1–5 – результаты, полученные с использованием ячейки моделирования с длиной стороны 400 Å; 6, 7 – экстраполяция данных для ячеек моделирования разных размеров на бесконечно длинную ячейку.

$$K_0/(z(1+\alpha)) \times 10^5, \text{ м}^2/(\text{В с})$$

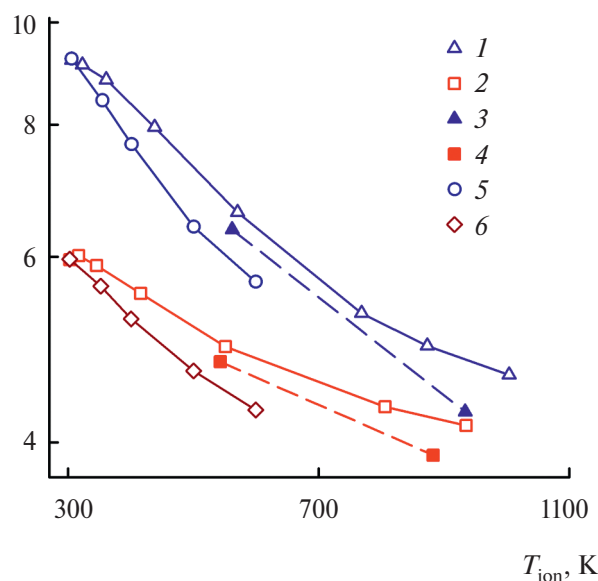


Рис. 3. Отношение приведенной подвижности K_0 к числу протонов в ионе z и к поправочному коэффициенту $1 + \alpha$ как функция T_{ion} для ПЭО60– $(\text{H}^+)_z$ при $z = 2$ (1, 3, 5) и 5 (2, 4, 6). Сравнение подвижностей при различных значениях E/N и температуре газа 300 К (1–4) и подвижностей при низких E/N и различных температурах газа (5, 6). 1, 2, 5, 6 – расчет с использованием ячейки моделирования с длинной стороной 400 Å; 3, 4 – экстраполяция данных для ячеек разных размеров на бесконечно длинную ячейку.

ПЭО обладают меньшей подвижностью, что коррелирует с большим размером этих ионов.

Большинство результатов, представленных на рис. 2, были получены с использованием ячейки моделирования с длинной стороной 400 Å. Для анализа влияния размера ячейки на моделируемую подвижность были также выполнены расчеты с другими значениями длины длинной стороны ячейки, а именно 180, 600 и 800 Å. Полученные в результате этих моделирований приведенные подвижности были экстраполированы на бесконечно длинную ячейку. Результаты экстраполяции для ПЭО60– $(\text{H}^+)_2$ и ПЭО60– $(\text{H}^+)_5$ также показаны на рис. 2. Видно, что при использовании ячейки с длинной стороной 400 Å ошибка в подвижности мала. Она составляет около 2.5% при умеренных значениях $z(E/N)$ (730 и 960 Тд) и 5–6% при самых высоких исследованных значениях $z(E/N)$ (1750 и 1900 Тд).

Сравним теперь подвижности ионов, рассчитанные как функции E/N при постоянной температуре газа (приведенные на рис. 2), с под-

вижностями, рассчитанными как функции температуры газа при низких E/N . Из уравнения (3) следует, что подвижности, полученные в этих двух сериях расчетов, должны быть близки при одинаковых эффективных температурах. Небольшая разница в них может существовать из-за разницы в поправочном члене α . Как обсуждалось выше, в нашем случае (дрейф ионов в атомарном газе) эффективная поступательная температура T_{eff} совпадает с внутренней температурой иона T_{ion} . Исходя из этого, мы сравниваем зависимости подвижности от температуры иона, а не от эффективной температуры (рис. 3). Для устранения влияния поправочного члена α сравниваемые подвижности нормируются на $1 + \alpha$, где α вычисляется из выражения двухтемпературной теории для массивных ионов $\alpha = -(1/5)d \ln K_0/d \ln(E/N)$ [10, 23].

Как показано на рис. 3, при температуре иона, близкой к температуре газа, подвижности, полученные в разных расчетах (при изменении E/N и изменении температуры газа), практически одинаковы. При более высоких температурах иона эти подвижности отличаются друг от друга. Разница в них увеличивается с ростом T_{ion} и достигает примерно 12% при $T_{\text{ion}} = 600$ К. Данная величина несколько завышена, поскольку подвижности, полученные при постоянной температуре газа и разных E/N , завышены из-за недостаточно больших размеров ячейки моделирования (рис. 3). С учетом этого эффекта разница в подвижностях при температуре иона 600 К оценивается примерно в 8%. Таким образом, наблюдаемая разница в подвижностях согласуется с предсказанием уравнения (3) с точностью около 8% пока температура иона не превышает 600 К. Отметим, что аналогичные различия в подвижностях наблюдались в экспериментах с дрейфом ионов в многоатомном газе [22]. Они были приписаны неупругим потерям энергии. Однако в нашем случае дрейфа ионов в атомарном газе столкновения не имеют неупругих каналов, и это объяснение неприменимо. Возможно, наблюдаемая разница в подвижностях завышена из-за того, что поправочный член α , полученный в двухтемпературной теории, неправильно описывает подвижность многоатомных ионов. Нам неизвестно какое-либо выражение для поправочного члена, применимое к многоатомным ионам, и поэтому мы не рассматриваем этот вопрос далее.

Конформация и размер ионов

При низкой напряженности поля и температуре газа 300 К дрейфующие ионы ПЭО n – $(\text{H}^+)_z$ с низкими зарядовыми состояниями ($z = 1, 2$) имеют глобулярную конформацию (рис. 4а, 4б).

Увеличение z выше 2 приводит к разворачиванию полимерной цепи. В этом случае цепь принимает форму ожерелья с числом бусин, равным z . Конформации, подобные показанным на рис. 4, были обнаружены для ПЭО, ионизированного Cs^+ и Na^+ , в молекулярно-динамических расчетах, проведенных в вакууме в отсутствие электрического поля [20, 21]. Подобные структуры в форме ожерелья образуются также полиэлектролитами в плохих растворителях [32].

Переход катионизированного ПЭО из глобулярной в развернутую конформацию можно объяснить [18, 21] на основе критерия Рэлея устойчивости заряженной проводящей сферической капли [33]. Согласно этому критерию, капля теряет устойчивость и распадается на две части, когда ее заряд превышает критическое значение Q_c , определяемое выражением

$$Q_c^2 = 64\pi^2\sigma\epsilon_0 R^3, \quad (5)$$

где σ — поверхностное натяжение, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, R — радиус капли. Используя соотношение $R_g^2 = 3R^2/5$ для радиуса инерции сферы [34] и вводя объем мономерного звена как $v_m = (4\pi R^3/3)/n$, получаем выражение для критического зарядового состояния иона ПЭО

$$z_c = (48\pi\sigma\epsilon_0 v_m)^{1/2} n^{1/2} / e, \quad (6)$$

в котором n — число звеньев в цепи ПЭО, e — элементарный заряд. Подставляя сюда литературное значение поверхностного натяжения ПЭО $\sigma = 4.25 \times 10^{-2}$ Н/м [35] и используя найденные при моделировании радиусы инерции, получаем $z_c = 3.0$ и 3.9 для ПЭО60— $(\text{H}^+)_z$ и ПЭО100— $(\text{H}^+)_z$ соответственно. Эти оценки критического зарядового состояния согласуются с наблюдаемым изменением конформации ионов (см. рис. 4 для ПЭО60— $(\text{H}^+)_z$).

Из соотношения (6) следует, что произведение $zn^{-1/2}$ не зависит от длины цепи ПЭО n , поэтому его можно рассматривать как приведенное зарядовое состояние, масштаб, позволяющий сравнивать данные моделирования для ионов с различной длиной цепи ПЭО. На рис. 5 представлена зависимость радиуса инерции от приведенного зарядового состояния для ПЭО60— $(\text{H}^+)_z$ и ПЭО100— $(\text{H}^+)_z$, а также критическое значение $zn^{-1/2}$ (0.39). Как показано на рис. 5, для обоих ионов резкое увеличение радиуса инерции начинается при приведенном зарядовом состоянии, приблизительно равном его критическому значению. Это свидетельствует о том, что модель Рэлея удовлетворительно описывает разворачивание

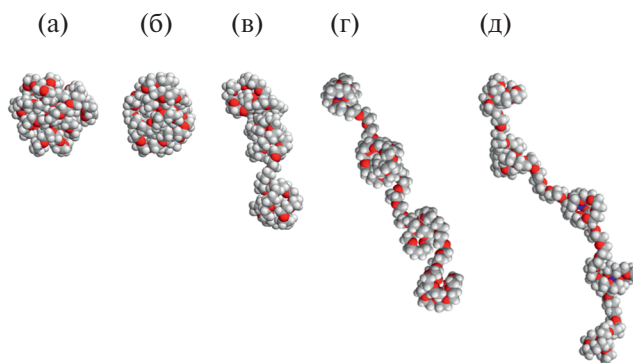


Рис. 4. Конформации ионов ПЭО60— $(\text{H}^+)_z$, дрейфующих в гелии при низких напряженностях поля. Зарядовое состояние $z = 1$ (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) и 5 (д). Температура газа 300 К. Температура ионов около 305 К. Атомы углерода и водорода показаны серым цветом, атомы кислорода — красным.

протонированных цепей ПЭО, вызванное увеличением их заряда.

Повышение напряженности поля приводит к дополнительному разворачиванию ионов ПЭО n — $(\text{H}^+)_z$ вследствие роста их температуры. Данный процесс проявляется в увеличении радиуса инерции иона и изменении отношения среднеквадратичного расстояния между концами цепи R_e^2 к среднеквадратичному радиусу инерции R_g^2 (рис. 6). На рис. 6 показано поведение R_g^2 и отношения R_e^2/R_g^2 для ПЭО60— $(\text{H}^+)_z$. Аналогичное поведение наблюдается и для ионов ПЭО100— $(\text{H}^+)_z$. Рост R_g происходит по-разному для ионов с различным зарядовым состоянием. При зарядовом состоянии больше двух скорость роста R_g уменьшается с повышением температуры ионов. Напротив, для ионов с $z = 1$ и $z = 2$ скорость роста R_g увеличивается с ростом T_{ion} . Это различие обусловлено различием в конформациях ионов в слабых полях. Если для сильно заряженных ионов рост R_g связан с дополнительным разворачиванием частично развернутых цепей ПЭО, то для слабо заряженных ионов он отражает переход из глобулярного состояния в развернутое.

Для ионов с наименьшим зарядовым состоянием ($z = 1$) увеличение радиуса инерции становится очень резким при температуре иона около 700 К, как показано пунктирной линией. Аналогичные переходы от постепенного к резкому увеличению размера иона наблюдались для однократно протонированных цепей ПЭО в нашей предыдущей работе [27]. Они объяснялись растяжением цепи из-за натяжения в ней, создаваемого электрическим полем и силой сопротивления газа. Предполагается, что дрейфующая цепь ПЭО, несущая один протон, ведет себя как макромолекула, закрепленная на одном конце и помещенная в гидродинамический поток. Она

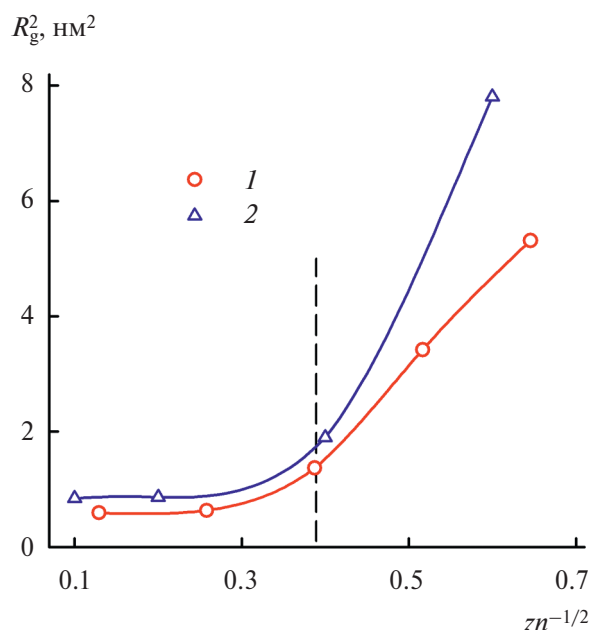


Рис. 5. Среднеквадратичный радиус инерции как функция приведенного зарядового состояния $zn^{-1/2}$ для ПЭО60–(H⁺)_z (1) и для ПЭО100–(H⁺)_z (2). Температура ионов 305 К. Штриховая линия отмечает критическое зарядовое состояние, рассчитанное по критерию Рэлея с использованием литературного значения поверхностного натяжения ПЭО [35].

растягивается, когда натяжение, определяемое давлением газа и скоростью дрейфа, становится достаточно большим. В результате при высоких ионных температурах ионы ПЭО n –(H⁺)_z с наименьшим зарядовым состоянием принимают развернутую конформацию с радиусом инерции,

близким или даже большим, чем у ионов с максимальным исследованным зарядовым состоянием. Для ионов с $z = 2$ радиус инерции при высоких T_{ion} меньше, чем для ионов с $z = 1$. Это может указывать на то, что растяжение полимерной цепи, вызванное потоком газа, уменьшается с увеличением числа присоединенных протонов.

Конформацию иона ПЭО n –(H⁺)_z можно сопоставить с отношением среднеквадратичного расстояния между концами цепи ПЭО R_e^2 к среднеквадратичному радиусу инерции R_g^2 . Чем более развернута конформация, тем больше это отношение. Для глобулярной конформации оно должно быть порядка единицы. Для конформаций идеальной линейной цепи и стержнеобразного полимера отношение R_e^2/R_g^2 составляет 6 и 12 соответственно [34]. Как показано на рис. 6б, при низких ионных температурах однократно протонированные цепи ПЭО характеризуются минимальным значением R_e^2/R_g^2 (около 2). Увеличение зарядового состояния приводит к росту R_e^2/R_g^2 . Для ПЭО60–(H⁺)₃ R_e^2/R_g^2 достигает значения около 6, что указывает на то, что этот ион имеет конформацию, похожую на конформацию идеальной линейной цепи. То же самое наблюдается для ПЭО100–(H⁺)₄. Для ионов с самыми высокими зарядовыми состояниями отношение R_e^2/R_g^2 достигает значения около 8, что свидетельствует о том, что конформации этих ионов более развернутые, чем у идеальной линейной цепи, но менее вытянутые, чем у стержнеобразного полимера.

Увеличение T_{ion} приводит к изменению R_e^2/R_g^2 для всех исследованных ионов (рис. 6б). Для ионов с наименьшим зарядовым состоянием R_e^2/R_g^2 увеличивается аналогично R_g^2 . Для ионов с $z > 1$

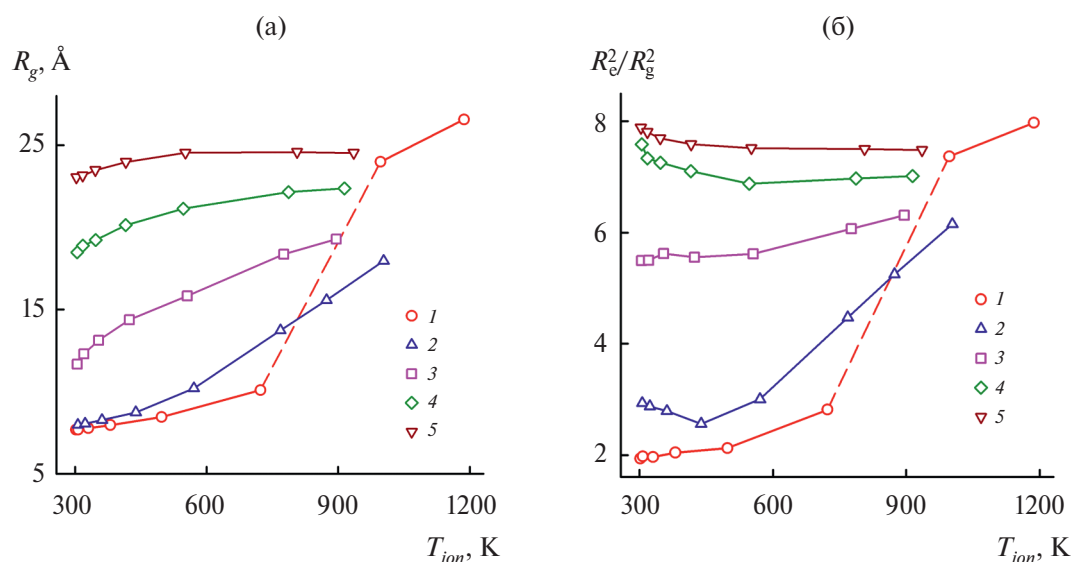


Рис. 6. Радиус инерции (а) и отношение R_e^2/R_g^2 (б) как функция ионной температуры для ПЭО60–(H⁺)_z. Зарядовое состояние $z = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и 5 (5).

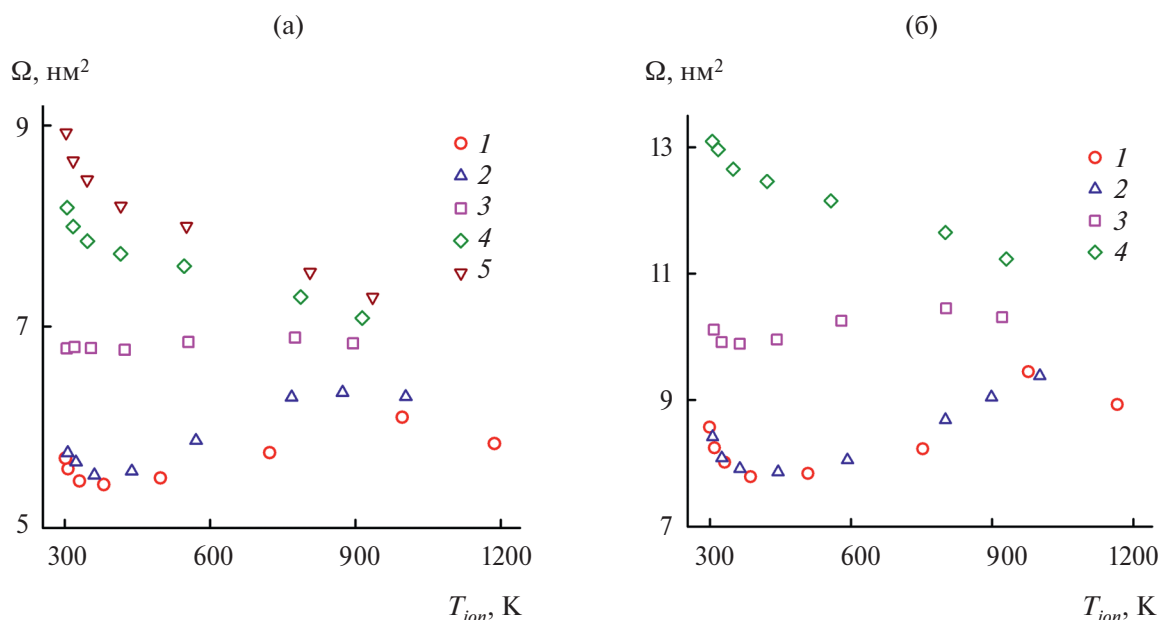


Рис. 7. Сечение столкновения как функция температуры иона для ПЭО60–(H⁺)_z при $z = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5) (а) и для ПЭО100–(H⁺)_z при $z = 1$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4) (б).

R_g^2 и R_e^2/R_g^2 ведут себя по-разному при низких температурах ионов. В то время как R_g^2 увеличивается, R_e^2/R_g^2 уменьшается. Это указывает на то, что увеличение размера данных ионов сопровождается изменением их формы. По-видимому, ионы ПЭО n –(H⁺)_z с высокими зарядовыми состояниями становятся более гибкими с ростом T_{ion} и принимают более изогнутые конформации, чем те, что приведены на рис. 4. Это подтверждается их снимками при более высоких температурах ионов (не показаны).

Сечение столкновения

Сечение столкновения рассчитывали с использованием уравнения (3) с $T_{eff} = T_{ion}$ и поправочным членом α , оцененным в соответствии с двухтемпературной теорией [10, 23] как $\alpha = -(1/5)d \ln K_0/d \ln(E/N)$. Результаты этих расчетов представлены на рис. 7.

Сечение столкновения изменяется в зависимости от зарядового состояния и температуры иона. Увеличение зарядового состояния от $z = 1$ до $z = 2$ приводит к росту Ω для ПЭО60–(H⁺)_z и практически не влияет на сечение столкновения для ПЭО100–(H⁺)_z. При дальнейшем увеличении зарядового состояния сечение столкновения возрастает и для ПЭО100–(H⁺)_z. Повышение Ω с ростом z , очевидно, связано с разворачиванием иона ПЭО n –(H⁺)_z. Оно отражает увеличение размера иона и изменение его формы.

Изменение сечения столкновения с повышением температуры иона обусловлено несколькими причинами. Одна из них — изменение размера и конформации иона. Другие причины связаны с дальнедействующими притягивающими взаимодействиями и дипольной ориентацией ионов. Дальнедействующие притягивающие взаимодействия вносят существенный вклад в сечение столкновения при низких температурах, когда энергия столкновения иона с молекулой газа мала по сравнению с глубиной потенциала взаимодействия иона с газом. С ростом температуры иона энергия столкновения увеличивается, а вклад дальнедействующих притягивающих взаимодействий уменьшается [10, 36, 37]. По-видимому, именно этот эффект приводит к уменьшению Ω с повышением температуры иона при низких значениях T_{ion} (рис. 7). Дипольная ориентация уменьшает статистические веса ориентаций ионов с большими сечениями, ортогональными направлению поля, и, таким образом, уменьшает сечение столкновения, особенно для вытянутых ионов. Такой эффект может быть существенным в сильных полях. Мы полагаем, что именно он приводит к уменьшению сечения столкновения с ростом температуры иона, наблюдаемому при высоких значениях T_{ion} . Дипольная ориентация ионов ПЭО n –(H⁺)_z обсуждается в следующем разделе.

Рассмотрим теперь корреляцию между сечением столкновения и радиусом инерции ионов ПЭО n –(H⁺)_z при температуре иона, близкой к газовой, т.е. в условиях малой напряженности поля (рис. 8). В этом случае увеличение сечения

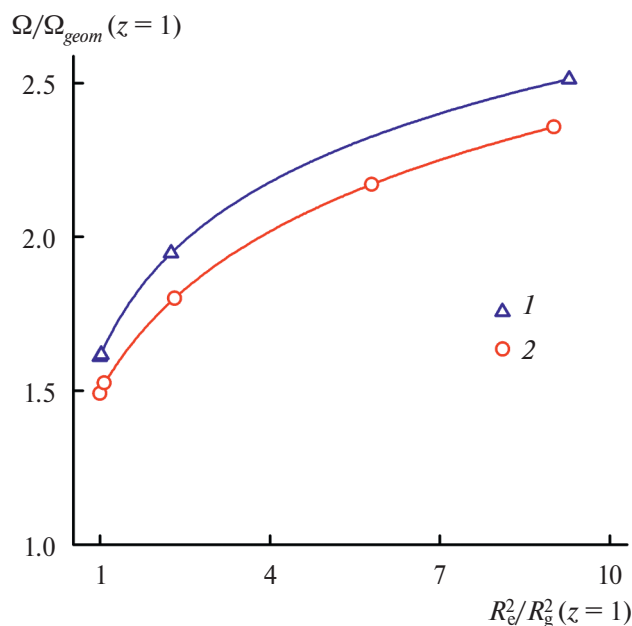


Рис. 8. Нормированное сечение столкновения как функция нормированного среднеквадратичного радиуса инерции для ПЭО100–(H⁺)_z (1) и для ПЭО60–(H⁺)_z (2). Температура ионов 305 К. Сплошные линии — описание данных логарифмической функцией.

столкновения и радиуса инерции обусловлено разворачиванием цепей ПЭО из-за отталкивания присоединенных протонов. Сечение столкновения и радиус инерции повышаются с ростом зарядового состояния иона. Сечение столкновения монотонно увеличивается с R_g^2 . Связь между этими величинами нелинейна. Она хорошо описывается логарифмической функцией $\Omega = a_0 + a_1 \ln(R_g^2 - a_2)$ как для ПЭО60–(H⁺)_z, так и для ПЭО100–(H⁺)_z (сплошные линии на рис. 8). Эта функция не основана на какой-либо физической модели. Однако она оказалась эффективной для представления корреляции Ω с R_g для нескольких других макромолекулярных ионов, включая небольшие белки [38].

На рис. 8 полученное при моделировании сечение столкновения Ω нормировано на геометрическое сечение соответствующего однозарядного иона Ω_{geom} . Последнее вычисляется из радиуса инерции как $\Omega_{geom} = \pi((5/3)^{1/2}R_g + R_{He})^2$, где радиус молекулы гелия $R_{He} = 1.04$ Å. В этом расчете предполагается, что однозарядный ион имеет глобулярную конформацию, а его радиус R связан с радиусом инерции соотношением $R = (5/3)^{1/2}R_g$ [34]. Как показано на рис. 8, полученное при моделировании сечение столкновения Ω примерно в 1.5 раза больше, чем Ω_{geom} для ПЭО60–(H⁺)₁ и примерно в 1.6 раза больше для ПЭО100–(H⁺)₁. Это различие, по-видимому, обусловлено влиянием действующих притягивающих взаимодействий на сечение столкновения иона.

Дипольная ориентация

Дипольная ориентация иона контролируется дипольным моментом иона $\mathbf{p}$, рассчитанным относительно центра масс иона. Здесь мы сначала рассмотрим корреляцию между степенью ориентации и отношением E_d/E_R энергии дипольной ориентации E_d к вращательной энергии E_R . Степень ориентации количественно определяется как $\cos \gamma$ (γ — угол между вектором $\mathbf{p}$ и вектором напряженности поля $\mathbf{E}$). Энергия дипольной ориентации рассчитывается как $E_d = 2|\mathbf{p}|E$, где дипольный момент иона $\mathbf{p}$ — сумма дипольного момента цепи ПЭО и дипольного момента присоединенных протонов. Вращательная энергия вычисляется как $E_R = k_B T_R$, при этом вращательная температура T_R принимается равной T_{ion} , рассчитанной из уравнения (4).

Теория подвижности дипольно-ориентированных ионов [10, 39] утверждает, что при низком отношении E_d/E_R ориентация отсутствует и вращение иона свободно. Ориентация происходит, когда энергия дипольной ориентации превышает энергию вращения иона. Эти предсказания согласуются с корреляцией между $\cos \gamma$ и E_d/E_R , приведенной на рис. 9. Степень ориентации мала при низком E_d/E_R и становится заметно больше нуля при E_d , близкой к E_R . При большом E_d/E_R степень ориентации близка к единице, что указывает на то, что дипольный момент “заперт” вдоль $\mathbf{E}$. Точки данных для разных ионов ПЭО n –(H⁺)_z перекрываются. Это свидетельствует о том, что степень ориентации полностью определяется отношением E_d/E_R , независимо от свойств иона (зарядовое состояние, длина полимерной цепи) и давления газа. Аналогичное поведение степени ориентации наблюдалось ранее [27] для однократно протонированных цепей ПЭО разной длины, дрейфующих при разных давлениях газа.

На рис. 10 показана степень ориентации в зависимости от температуры иона для ионов ПЭО60–(H⁺)_z с различными зарядовыми состояниями. Степень ориентации увеличивается с ростом температуры иона и меняется в зависимости от зарядового состояния. Это является следствием повышения напряженности поля и дипольного момента иона. Влияние зарядового состояния зависит от температуры иона. При низких температурах иона оно слабое, особенно для ионов с $z > 1$. При высоких значениях T_{ion} увеличение зарядового состояния приводит к заметному снижению степени ориентации. В результате при высоких ионных температурах более сильно заряженные ионы ПЭО60–(H⁺)_z менее ориентированы, чем их более слабо заряженные аналоги. Это связано с тем, что дипольная ориентация в таких условиях в основном контролируется напряженностью

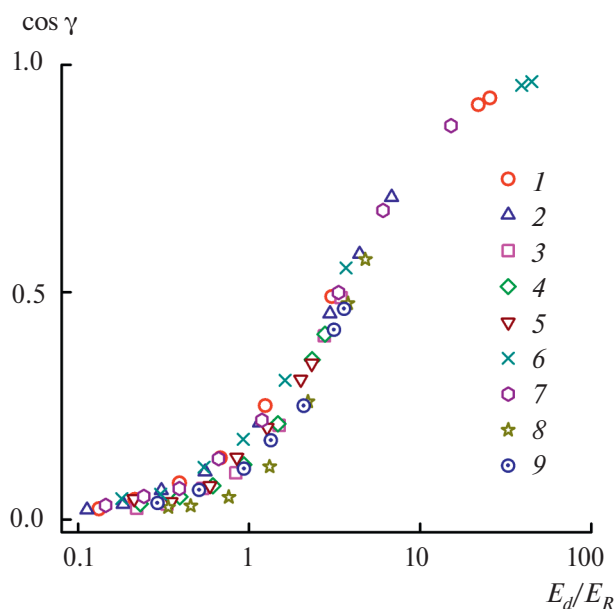


Рис. 9. Степень ориентации в зависимости от отношения энергии дипольной ориентации E_d к вращательной энергии E_R для ПЭО60– $(\text{H}^+)_z$ (1–5) и для ПЭО100– $(\text{H}^+)_z$ (6–9). Зарядовое состояние иона $z = 1$ (1, 6), 2 (2, 7), 3 (3), 4 (4, 8), 5 (5) и 6 (9). Давление газа 6.07 (1–5) и 4.05 атм (6–9). Температура газа 300 К.

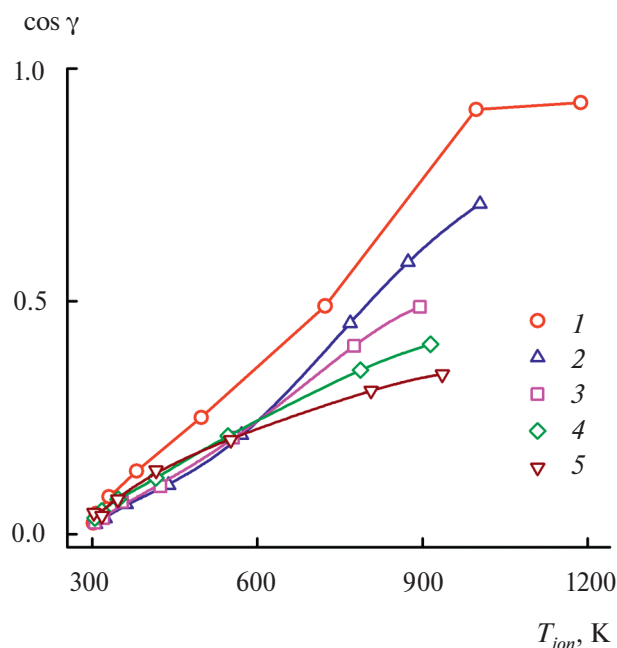


Рис. 10. Степень ориентации в зависимости от температуры иона для ПЭО60– $(\text{H}^+)_z$ при $z = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5).

поля, которая при одинаковых T_{ion} ниже для более сильно заряженных ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом молекулярной динамики проведено моделирование дрейфа многократно протонированных цепей ПЭО в гелии в электростатическом поле различной напряженности. Результаты моделирования интерпретированы с использованием кинетической теории подвижности ионов, которая предполагает, что эффект увеличения напряженности поля может быть описан повышением температуры ионов.

Внутренняя температура иона T_{ion} , рассчитанная в ходе моделирования, сравнивалась с эффективной поступательной температурой $T_{eff,1}$, вычисленной в первом приближении двухтемпературной теории. Сравнение показывает, что T_{ion} хорошо коррелирует с $T_{eff,1}$, но растет медленнее с увеличением напряженности поля. Эту разницу можно объяснить, если предположить, что поправочный член к T_{eff} , рассчитанный в двухтемпературной теории, некорректно описывает эффективную температуру многоатомных ионов.

Подвижность ионов, определенная как функция напряженности поля E при постоянной температуре газа T (300 К), сравнивалась

с подвижностью, рассчитанной как функция T при низкой E . Сравнение проводилось при одинаковых внутренних температурах ионов. Результаты двух серий расчетов практически совпадают при T_{ion} , близких к температуре газа. При высоких температурах ионов они несколько расходятся (примерно на 8% при $T_{ion} = 600$ К), что не согласуется с теорией. Это различие можно объяснить, предположив, что поправочный член α , полученный в двухтемпературной теории, некорректно описывает подвижность многоатомных ионов. Отметим, что данное различие, по-видимому, не связано с неупругими потерями энергии, поскольку дрейф ионов происходит в атомарном газе, где столкновения не имеют неупругих каналов.

Изучено влияние зарядового состояния на конформацию и размер дрейфующих ионов. Установлено, что ионы с низким зарядовым состоянием в слабых полях (при температуре газа 300 К) находятся в глобулярном состоянии. Увеличение зарядового состояния приводит к разворачиванию полимерной цепи иона. В результате ионы принимают конформацию ожерелья. Изменение конформации удовлетворительно согласуется с критерием Рэля устойчивости заряженной капли. Сечения столкновения, рассчитанные из подвижности ионов с использованием двухтемпературной теории, хорошо коррелируют с этими результатами.

Увеличение напряженности поля влияет на конформацию, размер и сечение столкновения иона. Изменение конформации и размера происходит в основном вследствие повышения температуры иона. Конформационные изменения включают переход слабозаряженных цепей из глобулярного в вытянутое состояние и, по-видимому, изгиб ионов с высокими зарядовыми состояниями. Сечение столкновения изменяется по нескольким причинам. К ним относятся увеличение размера иона, уменьшение влияния дальнедействующих притягивающих взаимодействий и дипольная ориентация.

Показано, что дипольная ориентация контролируется отношением E_d/E_R энергии дипольной ориентации к вращательной энергии. Степень ориентации повышается с ростом этого отношения и не зависит от свойств иона (зарядовое состояние, длина полимерной цепи) и давления газа при фиксированном E_d/E_R . При высоких температурах ионов степень ориентации уменьшается с увеличением зарядового состояния иона, указывая на то, что ориентация более выражена при меньшем количестве протонов, присоединенных к полимерной цепи.

В данной работе характеризуются возможности двухтемпературной теории при описании подвижности многозарядных гибких макромолекулярных ионов в атомарном газе, таком как гелий. Результаты работы могут помочь лучше понять влияние высокой напряженности поля на подвижность в таких системах. Они также могут быть полезны для интерпретации экспериментальных данных, полученных в сильных полях.

Расчеты проведены на суперкомпьютерах Института прикладной математики им. Келдыша РАН.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской Федерации при поддержке государственного бюджета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H. Ion Mobility Spectrometry. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2014.
2. Laphorn C., Pullen F., Chowdhry B. Z. // Mass Spectrom. Rev. 2013. V. 32. P. 43.
3. Duez Q., Hoyas S., Josse T., Cornil J., Gerbaux P., De Winter J. // Mass Spectrom. Rev. 2023. V. 42. P. 1129.
4. Lanucara F., Holman S.W., Gray C.J., Evers C.E. // Nature Chem. 2014. V. 6. P. 281.
5. Karas M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1987. V. 78. P. 53.
6. Hillenkamp F., Peter-Katalinic J. MALDI MS: A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
7. Fenn B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M. // Science. 1989. V. 246. P. 64.
8. Mason E.A., Schamp H.W. // Ann. Phys. 1958. V. 4. P. 233.
9. Siems W.F., Viehland L.A., Hill H.H. // Analyst. 2016. V. 141. P. 6396.
10. Shvartsburg A.A. Differential Ion Mobility Spectrometry. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009.
11. D'Atri V., Porrini M., Rosu F., Gabelica V. // J. Mass Spectrom. 2015. V. 50. P. 711.
12. Prell J.S. // Compr. Anal. Chem. 2019. V. 83. P. 1.
13. Lai R., Dodds E. D., Li H. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 064109.
14. Dubrovskii S.A., Balabaev N.K. // Polym. Sci., Ser. A. 2022. V. 64. P. 549.
15. Kaltashov I.A., Abzalimov R.R. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2008. V. 19. P. 1239.
16. von Helden G., Wyttenbach T., Bowers M.T. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1995. V. 46/47. P. 349.
17. Saucy D.A., Ude S., Lenggorg I.W., de la Mora J.F. // Anal. Chem. 2004. V. 76. P. 1045.
18. Ude S., de la Mora J.F., Thomson B.A. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 12184.
19. Trimpin S., Plasencia M., Isailovic D., Clemmer D.E. // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 7965.
20. Larriba C., de la Mora J.F. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 593.
21. Consta S., Chung J.K. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 10447.
22. Viehland L.A., Fahey D.W. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 435.
23. Mason E.A., McDaniel E.W. Transport Properties of Ions in Gases. Wiley, New York, 1988.
24. Kanev I.V., Balabaev N.K., Glyakina A.V., Morozov V.N. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 5872.
25. Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Yu. // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 432.
26. Dubrovskii S.A., Balabaev N.K. // Polym. Sci., Ser. A. 2021. V. 63. P. 891.
27. Dubrovskii S.A., Balabaev N.K. // Polym. Sci., Ser. A. 2023. V. 65. P. 213.

28. Lemak A.S., Balabaev N.K. // Mol. Simul. 1995. V. 15. P. 223.
29. Lemak A.S., Balabaev N.K. // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 1685.
30. Hill J.R., Sauer J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 9536.
31. Dubrovskii S.A., Balabaev N.K. // Polym. Sci., Ser. A. 2018. V. 60. P. 404.
32. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 1049.
33. Lord Rayleigh // Philos. Mag. 1882. V. 14. P. 184.
34. Rubinstein M., Colby R.H. Polymer Physics. Oxford University Press, Oxford, 2003.
35. Polymer Handbook. / Eds. Brandrup J., Immergut E.H., Grulles E.A. V. 6. Wiley, New York, 1999. P. 526
36. Bleiholder C., Johnson N.R., Contreras S., Wyttenbach T., Bowers M.T. // Anal. Chem. 2015. V. 87. P. 7196.
37. Gandhi V.D., Larriba-Andaluz C. // Anal. Chim. Acta. 2021. V. 1184. P. 339019.
38. Kulesza A., Marklund E.G., MacAleese L., Chirot F., Dugourd P. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 8317.
39. Shvartsburg A.A., Noskov S.Y., Purves R.W., Smith R.D. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2009. V. 106. P. 6495.

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТЯНУТОЙ НИТИ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ

© 2024 г. А.В. Субботин^{а, b, *}, А.Н. Семенов^с

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

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

^сInstitut Charles Sadron, CNRS-UPR 22, Université de Strasbourg,
23 rue du Loess, BP 8404767034 Strasbourg Cedex 2, France

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

Поступила в редакцию 29.11.2024 г.

После доработки 06.12.2024 г.

Принята к публикации 13.12.2024 г.

Проанализирована устойчивость предварительно растянутой и фиксированной за концы цилиндрической нити слабо сшитого полимерного геля относительно варикозных возмущений. Исследовано влияние на динамику возмущений капиллярных сил, упругости геля и взаимодействий и сформулирован критерий возникновения неустойчивости нити. Выведено дисперсионное уравнение и на его основе найдена наиболее быстро растущая мода возмущений, а также определена ее скорость роста в зависимости от макроскопических характеристик геля и радиуса нити.

DOI: 10.31857/S2308112024040067, EDN: MBXUFC

ВВЕДЕНИЕ

Капиллярные силы играют важную роль в поведении струй и нитей, образованных жидкостями и мягкими упругими телами, причем их роль возрастает с уменьшением радиуса струи или нити [1]. Известным примером является цилиндрическая нить раствора полимера, образующаяся в зазоре между двумя каплями из соединяющего их мостика в результате перехода от инерционно-капиллярного режима утонения в упруго-капиллярный режим, в котором упругие силы доминируют над инерционными. Утонение нити в упруго-капиллярном режиме происходит экспоненциально во времени [2–6]. К числу интересных явлений, возникающих в конце упруго-капиллярного режима, относится появление на нити бусин или капелек растворителя. Такие структуры наблюдались в растворах ПЭО [7–11], ПАН [12] и других [10, 11, 13] и известны как “бусины на нитке”.

Утонение нитей в упруго-капиллярном режиме широко изучалось экспериментально с использованием различных реометров [2–6, 14–17], а также теоретически [18–25]. Детально исследовано влияние на динамику утонения таких параметров, как концентрация и молекулярная масса полимера, температура и ряд других [26–30]. Теоретический анализ, основанный на использовании

молекулярного подхода, показал, что отталкивающие взаимодействия в растворе полимера стабилизируют цилиндрическую форму нити [24, 25, 31, 32]. Однако по мере утонения нити роль капиллярных сил возрастает, что приводит к неустойчивости и образованию мелких бусинок или капелек.

Наряду с жидкими нитями неустойчивость свойственна и цилиндрическим нитям, образованным мягкими упругими телами [33–37]. В отличие от жидкостей нити из мягких упругих тел не распадаются на отдельные капли, а образуют структуры типа “цилиндры на нитке” или “бусины на нитке” [35–37].

Морфология “бусины на нитке” часто наблюдается в струях, утоняющихся под действием внешних растягивающих сил. Типичным примером является электроформование из растворов полимеров [38–42], когда утонение струи происходит под действием электростатических сил. Другой пример — стационарное вытягивание струи полимерного раствора натяжным роликом [43, 44]. Анализ капиллярной устойчивости струй растворов полимеров с учетом упругости проводился в ранних работах [45, 46], где раствор моделировался сплошной средой. Было показано, что неустойчивость струи возникает, когда давление Лапласа в ней превосходит удвоенное значение упругих напряжений.

Настоящая работа посвящена изучению варикозной неустойчивости растянутой и закрепленной за концы цилиндрической нити слабо сшитого геля с низкой концентрацией полимера (рис. 1). Отличие данного исследования от предыдущих работ в этой области [33–37, 45, 46] состоит в изучении нитей, в которых, с одной стороны, полимерные субцепи предполагаются сильно растянутыми, что приводит к анизотропии структуры и упругости геля, а с другой — в нити возможно перераспределение полимера. С учетом этих факторов в работе сформулированы критические условия варикозной неустойчивости нити, учитывающие взаимодействия и анизотропную упругость.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим длинную нить полимерного геля, которая предварительно растянута и закреплена за концы как показано на рис. 1. Будем полагать, что исходно гель находится в не набухом состоянии (растворитель является маргинальным), причем концентрация полимера (мономерных звеньев) в растворе равна $c = c_0$, а радиус нити $a = a_0$. Предполагается, что объемная доля полимера в геле мала: $\phi = v_1 c \ll 1$, где v_1 — объем мономерного звена. Взаимодействия в системе будем описывать в рамках второго вириального приближения с плотностью энергии [47, 48]

$$f_{int} = \frac{T}{2} v c^2. \quad (1)$$

Здесь v — второй вириальный коэффициент взаимодействий и $T = k_B T_{abs}$ — температура в энергетических единицах (k_B — постоянная Больцмана). Используя формулу (1), можно определить осмотическое давление $\Pi = \frac{T}{2} v c^2$ в геле и осмотический модуль $K_\Pi = c \frac{\partial \Pi}{\partial c} = T v c^2$. Заметим, что модуль K_Π всегда положителен, $K_\Pi > 0$.

Для описания упругости геля воспользуемся классической теорией высокоэластичности [48] и будем считать, что субцепи, соединяющие соседние сшивки, являются гауссовыми и состоят из $N \gg 1$ статистических сегментов длины b_s , так что равновесный размер субцепи равен $R_0 = b_s N^{1/2}$. Плотность упругой энергии деформированного геля, в котором локальная концентрация полимера равна c , а компоненты вектора расстояния между концами субцепи равны $R_j = \lambda_j R_0$, где $j = x, y, z$, а λ_j — коэффициенты растяжения вдоль соответствующих осей, определяется стандартной формулой [48]

$$f_{el} = \frac{1}{2} \frac{cT}{N} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3). \quad (2)$$

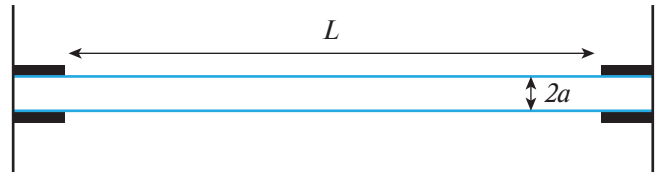


Рис. 1. Нить полимерного геля длины L и радиуса a ($L \gg a$) которая предварительно растянута и фиксирована за концы. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Условие сохранения массы полимера накладывает дополнительные ограничения

$$c \lambda_x \lambda_y \lambda_z = c_0. \quad (3)$$

Если гель сильно растянут вдоль оси z , так что $\lambda_z \equiv \lambda \gg 1$, а концентрация полимера и объем геля не изменяются, т.е. $c = c_0$, и $\lambda_x = \lambda_y = 1/\sqrt{\lambda} \ll 1$, то плотность упругой энергии можно записать так:

$$f_{el} \simeq \frac{1}{2} G_i \lambda^2 = \frac{G}{2}, \quad (4)$$

где $G_i = \frac{c_0 T}{N}$ — начальный модуль упругости геля, G — эффективный модуль упругости (упругие напряжения). В дальнейшем будем полагать, что нить геля предварительно растянута в $\lambda = \lambda_0 \gg 1$ раз.

Наряду с осмотическими и упругими силами на растянутую нить будут действовать капиллярные силы, которые характеризуются поверхностным натяжением γ и являются движущей силой возникновения неустойчивости цилиндрической нити.

При дальнейшем рассмотрении удобно использовать два безразмерных параметра:

$$\theta = \frac{\gamma}{a_0 G}, \quad \alpha = \frac{K_\Pi}{G}. \quad (6)$$

Эти параметры определяются при начальных значениях концентрации, $c = c_0$, и степени растяжения, $\lambda = \lambda_0$, т.е.

$$K_\Pi = T v c_0^2, \quad G = \frac{c_0 T}{N} \lambda_0^2. \quad (7)$$

СТАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ

Обратимся к исследованию устойчивости нити относительно возмущений ее радиуса и концентрации полимера. Далее будем полагать, что $L/a_0 \gg 1$. Начнем со случая длинноволновых гармонических возмущений, когда можно прене-

бредь градиентными членами свободной энергии, такими как $(\frac{\partial a}{\partial z})^2$ и $(\frac{\partial c}{\partial z})^2$. Свободная энергия нити включает в себя энергию взаимодействий, упругую и поверхностную энергию и в расчете на единицу объема равна

$$f = f_{int} + f_{el} + f_{cap} = \frac{T}{2} \nu c^2 + \frac{1}{2} \frac{cT}{N} \lambda^2 + \frac{2\gamma}{a}. \quad (8)$$

Здесь c , λ , a зависят от z , причем $ca^2 = const$, поэтому

$$\lambda = \lambda_0 \frac{c_0 a_0^2}{ca^2}. \quad (9)$$

Общая свободная энергия равна $F = \int f dV$ где $dV = \pi a^2 dz$. Эта энергия должна быть минимизирована с учетом трех дополнительных условий, означающих сохранение объема и длины нити, а также массы полимера:

$$\int dV = V_0 = \pi a_0^2 L; \int \frac{dV}{a^2} = \frac{V_0}{a_0^2}; \int c dV = c_0 V_0. \quad (10)$$

Введем новые переменные $\psi_1 = c / c_0$ и $\psi_2 = a_0^2 / a^2$ и запишем плотность свободной энергии в виде

$$f = 2G\theta\sqrt{\psi_2} + \frac{1}{2} K_{\Pi} \psi_1^2 + \frac{1}{2} G \psi_2^2 / \psi_1, \quad (11)$$

где использовано уравнение (6). Теперь $f = f(\psi_1, \psi_2)$ можно формально считать плотностью свободной энергии бинарной жидкости, в которой переменные ψ_1 и ψ_2 выступают в качестве концентраций, что обеспечивается условиями сохранения числа частиц $\int \psi_1 dV = const$, $\int \psi_2 dV = const$, см. уравнения (10). В связи с этим мы можем применить стандартный термодинамический критерий устойчивости, означающий, что детерминант матрицы вторых производных

$M = \frac{\partial^2 f}{\partial \psi_i \partial \psi_j}$ должен быть положительным,

det $M > 0$. Отсюда приходим к условию

$$\left(G - \frac{G\theta}{2} \right) (K_{\Pi} + G) - G^2 > 0. \quad (12)$$

Таким образом, нить является устойчивой по отношению к малым возмущениям когда

$$\alpha = \frac{K_{\Pi}}{G} > \alpha_c = \frac{\theta}{2 - \theta}. \quad (13)$$

Следовательно, цилиндрическая форма нити неустойчива, если $\alpha < \alpha_c$ или $\theta > 2$. Для $\theta = 1/2$ мы приходим к известному результату для нитей полимерных растворов $\alpha_c = 1/3$ [31].

ДИНАМИКА РОСТА ФЛУКТУАЦИЙ

Для нахождения наиболее быстрорастущей моды при $\alpha < \alpha_c$ обобщим подход, сформулированный нами ранее в работе [31]. Обозначим зависящий от времени вектор перемещения полимерной компоненты через $\underline{u} = \underline{u}(r, t)$ (скорость полимера в этом случае равна $\dot{\underline{u}} = \frac{\partial \underline{u}(r, t)}{\partial t}$), а скорость растворителя через $\underline{v} = \underline{v}(r, t)$. Условие несжимаемости системы гласит

$$\text{div}(\phi \dot{\underline{u}} + \phi_s \underline{v}) = 0, \quad (14)$$

где $\phi_s = 1 - \phi$ — объемная доля растворителя. Уравнение границы деформированной нити определяется уравнением $a(z, t) = a_0 + u_r(a_0, z, t)$, а ее радиальная скорость в линейном приближении равна

$$\dot{a} = \dot{u}_r(a_0, z, t) = v_r(a_0, z, t). \quad (15)$$

Заметим, что радиальные компоненты скоростей полимера и растворителя должны быть равны на поверхности, если u мало.

Другое граничное условие предполагает баланс между капиллярным давлением γC на по-

верхности, где $C = \frac{1}{\sqrt{1 + a_z'^2}} \left[\frac{1}{a} - \frac{a_{zz}''}{1 + a_z'^2} \right]$ — общая

кривизна поверхности, и полным давлением внутри нити $P_{tot} = P + \Pi$, которое является суммой давления растворителя P и осмотического давления полимера Π :

$$P + \Pi = \gamma C. \quad (16)$$

Динамика растворителя внутри нити определяется градиентом давления и силой трения между растворителем и полимером (вкладом вязкости растворителя мы пренебрегаем):

$$-c_0 \xi (\underline{v} - \dot{\underline{u}}) - (1 - \phi) \nabla P = 0 \quad (17)$$

(ξ — коэффициент трения мономера). Динамика полимерной компоненты определяется градиентом давления $\phi \nabla P$, градиентом осмотического давления $\nabla \Pi$, силой упругости $\underline{F}^{el} = G \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial z^2}$ и силой трения (напомним, что мы всегда предполагаем, что до деформации гель был сильно растянут, $G = G_i \lambda_0^2$ где $\lambda_0 \gg 1$) [25, 31]:

$$G \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial z^2} - c_0 \xi (\dot{\underline{u}} - \underline{v}) - \phi \nabla P - \nabla \Pi = 0. \quad (18)$$

Для анализа устойчивости рассмотрим зависящие от времени гармонические возмущения нити в направлении оси z с волновым вектором q :

$$\begin{aligned} u(r, z, t) &= \tilde{u}(r) e^{iqz + \Gamma t}; \\ v(r, z, t) &= \tilde{v}(r) e^{iqz + \Gamma t}; \\ \Delta P(r, z, t) &= \tilde{P}(r) e^{iqz + \Gamma t}. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь Γ — скорость роста возмущения, $\Delta P = P - P_0$ — разница между давлением растворителя в возмущенной и невозмущенной нити, а r — расстояние до оси. Подстановка формулы (19) в уравнения (14), (17), (18), а также использование формул $K_{II} = G\alpha$ и $\frac{\gamma}{a_0} = G\theta$ приводит к следующей системе уравнений (мы полагаем концентрацию полимера малой, $\phi \ll 1$, а также ниже используем оператор $\hat{L} = \frac{d}{dr} + \frac{1}{r}$):

$$\tilde{P}(r) = \frac{ic_0\zeta}{q} (\tilde{v}_z - \Gamma \tilde{u}_z), \quad (20)$$

$$\frac{d\tilde{P}}{dr} = c_0\zeta (\Gamma \tilde{u}_r - \tilde{v}_r), \quad (21)$$

$$c_0\zeta \tilde{v}_z = c_0\zeta \Gamma \tilde{u}_z + G \left[q^2 \tilde{u}_z - iq\alpha (\hat{L}\tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) \right], \quad (22)$$

$$c_0\zeta \tilde{v}_r = c_0\zeta \Gamma \tilde{u}_r + G \left[q^2 \tilde{u}_r - \alpha \frac{d}{dr} (\hat{L}\tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) \right], \quad (23)$$

$$\hat{L}\tilde{v}_r + iq\tilde{v}_z = 0. \quad (24)$$

Последнее уравнение (24) следует из уравнения (14) когда $\phi \ll 1$ и означает, что $\text{div}(\underline{v}) = 0$. Из граничных условий (15), (16) при $r = a_0$ находим

$$\Gamma \tilde{u}_r(a_0) = \tilde{v}_r(a_0), \quad (25)$$

$$\begin{aligned} -\tilde{P}(a_0) + G\alpha (\hat{L}\tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) - \\ - \frac{G\theta}{a_0} \tilde{u}_r(a_0) (1 - q^2 a_0^2) = 0. \end{aligned} \quad (26)$$

Исключая $\tilde{P}$, $\tilde{v}_r$, $\tilde{v}_z$ из уравнений (20)–(24), получим

$$\frac{d\tilde{u}_z}{dr} = iq\tilde{u}_r, \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{c_0\zeta}{G} \Gamma + (\alpha + 1) q^2 \right) (\hat{L}\tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) - \\ - \alpha \hat{L} \frac{d}{dr} (\hat{L}\tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Решения этой линейной однородной системы уравнений можно найти, используя подстановку $\tilde{u}_z(r) = U_z I_0(\Lambda)$ и $\tilde{u}_r(r) = U_r I_1(\Lambda)$, где $I_0(x)$ и $I_1(x)$ — модифицированные функции Бесселя. Система уравнений (27), (28) имеет решения, если Λ удовлетворяет условию

$$(\Lambda^2 - q^2) \left(\frac{c_0\zeta}{G} \Gamma - \alpha \Lambda^2 + (\alpha + 1) q^2 \right) = 0. \quad (29)$$

Данное уравнение на собственные значения, у которого два положительных корня:

$$\Lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\frac{c_0\zeta}{G} \Gamma + (\alpha + 1) q^2}, \quad \Lambda_2 = q. \quad (30)$$

В дальнейшем удобно использовать безразмерные переменные $x = \Lambda_1 a_0$ и $y = q a_0$. Тогда уравнение (30) переписывается в виде

$$\frac{c_0 a_0^2 \zeta}{G} \Gamma = \alpha x^2 - (\alpha + 1) y^2. \quad (31)$$

Общее решение уравнений (27), (28) записывается так

$$\begin{aligned} \tilde{u}_r(r) &= U (I_1(\Lambda_1 r) + B I_1(\Lambda_2 r)); \\ \tilde{u}_z(r) &= iqU \left(\frac{1}{\Lambda_1} I_0(\Lambda_1 r) + \frac{B}{\Lambda_2} I_0(\Lambda_2 r) \right), \end{aligned} \quad (32)$$

где U — масштабный фактор, а параметр B находится из уравнений (25), (26), (20), (23) после подстановки в них формулы (32). Последующее вычисление и исключение B приводят к следующей формуле, связывающей переменные x и y :

$$\begin{aligned} \frac{y^2 I_0(x)}{x I_1(x)} + \frac{y I_0(y)}{I_1(y)} \left(\alpha \frac{x^2}{y^2} - \alpha - 1 \right) = \\ = \alpha \theta \left(1 - y^2 \right) \left(\frac{x^2}{y^2} - 1 \right). \end{aligned} \quad (33)$$

Уравнения (31) и (33) после исключения из них переменной x позволяют получить дисперсионное соотношение $\Gamma = \Gamma(y)$, связывающее скорость роста гармонических возмущений Γ с волновым вектором $q = y / a_0$ вдоль оси z .

Для удобства введем безразмерную скорость роста $\tilde{\Gamma} = \tau^* \Gamma$, где $\tau^* = \frac{c_0 a_0^2 \zeta}{G}$ — характерное время роста возмущений, и запишем уравнение (31) в виде

$$\tilde{\Gamma} = \alpha x^2 - (\alpha + 1) y^2. \quad (34)$$

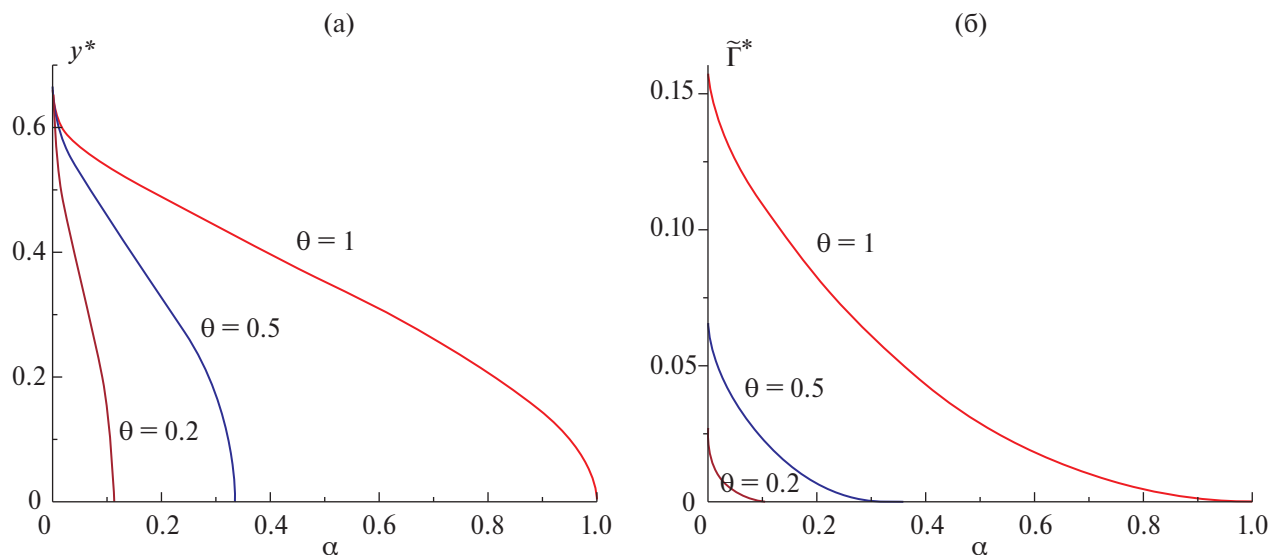


Рис. 2. Зависимость приведенного волнового вектора $y^* = q^* a_0$, соответствующего максимально растущей моде, от параметра α (а) и приведенная максимальная скорость роста $\tilde{\Gamma}^*$ в зависимости от α (б).

При $\theta = \frac{1}{2}$ уравнения (33) и (34) совпадают с соответствующими уравнениями из ссылки [31].

Граница устойчивости нити находится из условия появления возмущения с нулевой скоростью роста, т.е. когда $\tilde{\Gamma}^* = \max \{\tilde{\Gamma}\} = 0$. Полагая $y \ll 1$ и $\tilde{\Gamma}(y) \ll 1$ и исключая x из уравнения (34), используя (33), получим дисперсионное уравнение в пределе больших длин волн:

$$\tilde{\Gamma}(y) = \left(\alpha_c - \alpha - \frac{4\theta + 1}{2(2 - \theta)^2} y^2 \right) y^2 \quad (35)$$

Здесь $\alpha_c = \frac{\theta}{2 - \theta}$ – критическое значение, которое соответствует полученному ранее критерию потери устойчивости, см. уравнение (13). Длина волны наиболее быстро растущего возмущения вблизи критической точки равна $\Lambda^* = 2\pi a_0 / y^*$ где $y^* = \frac{2 - \theta}{\sqrt{4\theta + 1}} \sqrt{\alpha_c - \alpha}$: при этом $\Lambda^* \rightarrow \infty$, если $y^* \rightarrow 0$. В случае $\theta = \frac{1}{2}$ полученный результат совпадает уравнением (60) из работы [31]. На рис. 2 показана зависимость от α приведенного волнового вектора $y^* = q^* a_0$ и приведенной скорости роста $\tilde{\Gamma}^*$, которые соответствуют наиболее быстрорастущей моде, при $\theta = 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{5}$. Обе функции возрастают с уменьшением α . Заметим, что уменьшение параметра α может быть связано как с ухудшением качества растворителя, что означает уменьшение осмотического модуля K_{II} , так

и с увеличением степени удлинения нити λ_0 , что соответствует росту эффективного модуля упругости G .

В предельном случае $\alpha \ll 1$ или $K_{II} \ll G$ из уравнений (33), (34) получаем

$$\tilde{\Gamma}(y) \simeq \frac{\theta y^2 (1 - y^2) I_1(y)}{y I_0(y) - \theta (1 - y^2) I_1(y)} \quad (36)$$

Графики зависимости критического приведенного волнового вектора y^* и приведенной скорости роста $\tilde{\Gamma}^*$ от $\theta = \frac{\gamma}{a_0 G}$ при $\alpha \ll 1$ показаны на рис. 3. Период Λ наиболее быстрорастущей моды θ стремится к бесконечности при $\theta \rightarrow 2$:

$$\Lambda^* \simeq \pi a_0 \left(\frac{215}{6} \frac{1}{2 - \theta} \right)^{\frac{1}{4}} \text{ если } 2 - \theta \ll 1, \text{ что соответствует } y^* \simeq \left(\frac{96}{215} (2 - \theta) \right)^{\frac{1}{4}}.$$

Приведенная скорость роста всегда увеличивается с ростом θ и стремится к значению $\tilde{\Gamma}^* \simeq \frac{8}{9}$ при $\theta \rightarrow 2$. В другом предельном случае $\theta \ll 1$ и $\alpha \rightarrow 0$ период возмущений Λ остается сравним с радиусом нити a_0 : $\Lambda^* \approx 9.015 a_0$ ($y^* \approx 0.697$), в то время как $\tilde{\Gamma}^*$ пропорционален θ , $\tilde{\Gamma}^* \approx 0.118\theta$, что неудивительно, учитывая, что θ пропорционально поверхностному натяжению, которое является основной движущей силой неустойчивости. Интересно отметить, что абсолютная скорость роста здесь равна

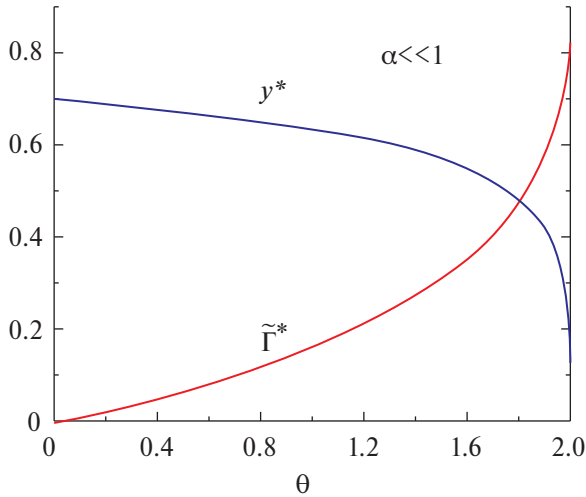


Рис. 3. Зависимости приведенного волнового вектора y^* и соответствующей максимальной скорости роста $\tilde{\Gamma}^*$ от θ для $\alpha \ll 1$.

$$\Gamma^* \approx 0.118 \frac{\gamma}{c_0 a_0^3}, \quad (37)$$

т.е. будучи пропорциональной поверхностному натяжению γ , она не зависит от модуля упругости G , несмотря на то, что в этом режиме именно упругая энергия преобладает над поверхностной энергией ($\theta \ll 1$): $G \gg \gamma / a_0$. Причина такого поведения коренится в отсутствии осмотической энергии (при $\alpha \rightarrow 0$), так что рост возмущения может происходить за счет движения растворителя без какого-либо реального изменения длины субцепей и упругой энергии.

Выше мы показали, что при $\alpha_c > \alpha$ скорость роста $\Gamma(y)$ положительна в диапазоне значений q , $0 < q < q_{st}$, где граничные значения определяются из условия $\Gamma = 0$. Используя уравнения (33) и (34) с $\tilde{\Gamma} = 0$, мы приходим к уравнению

$$\theta x^2 + \frac{x I_0(x)}{I_1(x)} = \frac{1 + \alpha}{\alpha} \theta. \quad (38)$$

Оно определяет значения x и $y = y_{st} = q_{st} a_0 = x \sqrt{\frac{\alpha}{1 + \alpha}}$ в точке стагнации ($\Gamma = 0$). Интересно от-

метить, что при $\alpha \rightarrow 0$ из уравнения (38) получаем $y_{st} \rightarrow 1$ для любого θ . Напротив, при $\alpha \rightarrow \infty$ в точке стагнации $x = y$, и обе величины зависят от θ при $\theta > 2$: $y = y_{st}(\theta)$ увеличивается с ростом θ от $y = 0$ при $\theta = 2$ до $y \rightarrow 1$ при $\theta \rightarrow \infty$ (рис. 4).

Как уже отмечено выше, скорость роста $\Gamma = 0$ если $q = 0$, и $\Gamma \propto q^2$ при $y \ll 1$. Однако это правило нарушается когда $\theta = 2$. Анализ уравнения (33) показывает что если $\theta = 2$ и $y \rightarrow 0$, то приведенная скорость роста $\tilde{\Gamma} = \frac{8}{9}$, что справедливо для любого конечного α . Более того, при $\theta > 2$ функция $\Gamma(y)$

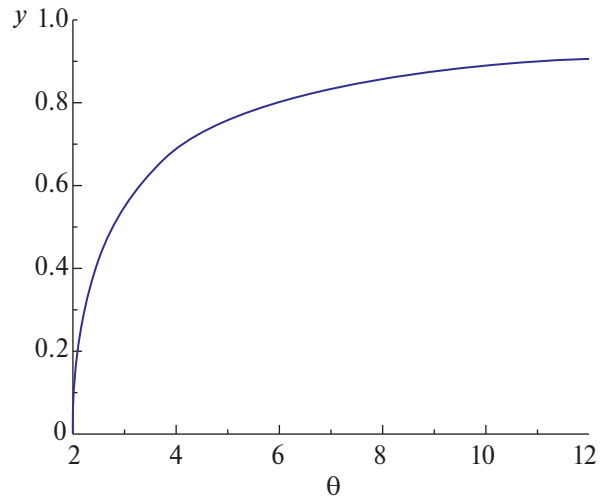


Рис. 4. График безразмерного волнового вектора $y = y_{st}(\theta)$ при $\Gamma = 0, \alpha \rightarrow \infty$ и $\theta > 2$.

становится сингулярной ($\Gamma \rightarrow \infty, x \rightarrow \infty$) при $y = y_{si}$, где y_{si} определяется не зависым от α уравнением

$$\frac{y I_0(y)}{I_1(y)} = \theta (1 - y^2). \quad (39)$$

Бесконечная скорость роста возмущения при конечном q означает нулевую силу трения, что возможно только при равенстве скоростей полимера и растворителя: $\underline{u} - \underline{v} / \Gamma = 0$ всюду при $y = y_{si}$. Это также означает, что $\text{div}(\underline{u}) = \text{div}(\underline{v}) = 0$ и, следовательно, концентрация полимера не меняется: $c = c_0$ при $y = y_{si}$. Поскольку осмотическое давление постоянно при $y = y_{si}$, положение особенности не зависит от α . Наличие сингулярности при $\theta > 2$ указывает на необходимость учета инерции и вязкости растворителя. Эта задача выходит за рамки данной работы. Заметим, что в случае слабо растянутого геля влияние инерции и вязкости на динамику возмущений рассматривалось в работе [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье проанализирована устойчивость однородной и предварительно растянутой цилиндрической нити слабо сшитого геля относительно малых гармонических возмущений ее формы, когда движущей силой неустойчивости являются капиллярные силы. Основное внимание уделено изучению влияния на устойчивость взаимодействий, которые характеризуются осмотическим модулем K_{Π} , и упругости геля, характеризующейся осевым модулем (упругим напряжением) $G = G_0 \lambda_0^2$. Предполагается, что гель устойчив термодинамически, что обеспечивается положи-

тельным значением осмотического модуля, $K_{\Pi} > 0$. Нами показано, что устойчивость нити существенно зависит от двух безразмерных параметров, а именно отношения капиллярного давления к модулю упругости, $\theta = \gamma / (a_0 G)$, и отношения осмотического модуля к модулю упругости, $\alpha = K_{\Pi} / G$. Нить становится неустойчивой, когда

$$\alpha < \alpha_c = \frac{\theta}{2 - \theta} \text{ и } \theta < 2, \text{ т.е. если радиус нити}$$

$$a_0 < \frac{\gamma}{2G} \left(1 + \frac{G}{K_{\Pi}} \right), \text{ а также когда } \theta > 2 \text{ или}$$

$$a_0 < a_c = \frac{\gamma}{2G}. \text{ Таким образом, нить неустойчива}$$

при любой концентрации полимера, когда ее радиус меньше a_c . Заметим, что условие $\theta = \frac{\gamma}{a_0 G} > 2$

совпадает с полученным ранее условием [45, 46], где предполагалась однородность раствора.

Учет перераспределения полимера в нити приводит к увеличению области проявления неустойчивости. Например, если упругие напряжения велики, так что $G \gg K_{\Pi}$, то неустойчивость определяется отношением капиллярного давления к осмотическому модулю и возникает при радиусе нити $a_0 < \frac{\gamma}{2K_{\Pi}}$. Уменьшение осмотического мо-

дуля K_{Π} за счет уменьшения концентрации полимера или ухудшения качества растворителя приводит к увеличению критического радиуса возникновения неустойчивости. Следствием развития неустойчивости является появление на нити капель растворителя [10, 32], или бусин, заполненных полимером [10, 39–42].

Ранее было установлено, что неустойчивость нитей изотропного геля возникает при $\theta > 6$ [35–37]. Причина более высокого критического значения θ в изотропном случае состоит в том, что модули упругости при деформации, перпендикулярной главной оси, имеют тот же порядок величины, что и осевой модуль G в изотропном геле ($G = G_i$), тогда как для сильно растянутой нити геля “перпендикулярные” модули значительно ниже, чем $G = G_i \lambda_0^2$.

Полученные результаты могут быть использованы для анализа устойчивости струй растворов полимеров в режиме упругого поведения, когда число Вейссенберга больше критического, $Wi = \dot{\epsilon} \tau \geq Wi_c \sim 1$, где τ – характерное время релаксации напряжений, а скорость растяжения струи $\dot{\epsilon}$ меньше скорости роста возмущений $1/\tau$, т.е. $\dot{\epsilon} \tau \ll 1$.

В последнее время повышенное внимание уделяется сверхвысокомолекулярным полимерным системам, в том числе гелям супрамолекулярных или биологически значимых полимеров.

Эти системы демонстрируют интересные и многообещающие свойства [49, 50]. Длина субцепей в таких гелях может достигать $N \sim 10^4$ или более повторяющихся единиц, что позволяет достигать степени растяжения до $\lambda \sim 100$ и выше. Предлагаемая теория является актуальной и применимой к таким системам. Хотя растворы и гели сверхвысокомолекулярных полимеров еще не так широко изучены реологически, как их классические аналоги, полученные нами теоретические результаты по нелинейным упругим свойствам мягких гелей могут служить основой и стимулировать новые эксперименты в этой области.

Работа А.В. Субботина была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-19-00194), <https://rscf.ru/project/20-19-00194/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eggers J., Villermaux E. // Rep. Prog. Phys. 2008. V. 71. P. 036601.
2. Bazilevskii A.V., Voronkov S.I., Entov V.M., Rozhkov A.N. // Sov. Phys. Dokl. 1981. V.26. P. 333.
3. McKinley G.H. Rheological Review. Aberystwyth: The British Society of Rheology, 2005. P. 1.
4. Stelter M., Brenn G., Yarin A. L., Singh R.P., Durst F. // J. Rheol. 2000. V. 44. P. 595.
5. Stelter M., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P., Durst F. // J. Rheol. 2002. V. 46. P. 507.
6. Bazilevskii A.B., Rozhkov A.N. // Fluid Dynamics.. 2014. V. 49. P. 827.
7. Oliveira M.S.N., McKinley G.H. // Phys. Fluids. 2005. V. 17. P. 071704.
8. Sattler R., Wagner C., Eggers J. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 164502.
9. Bazilevskii A.V., Rozhkov A.N. // Fluid Dynamics. 2015. V. 50. P. 800.
10. Sattler R., Gier S., Eggers J., Wagner C. // Phys. Fluids. 2012. V. 24. P. 023101.
11. Deblais A., Velikov K.P., Bonn D. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 194501.
12. Kuzin M.S., Skvortsov I.Yu., Gerasimenko P.S., Subbotin A.V., Malkin A.Ya. // J. Mol. Liq. 2023. V. 392. P. 123516.
13. 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).
14. Dinic J., Zhang Y., Jimenez L.N., Sharma V. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 804.
15. Malkin A.Ya., Semakov A.V., Skvortsov I.Yu., Zatonskiy P., Kulichikhin V.G., Subbotin A.V., Semenov A.N. // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 8231.

16. *Dinic J., Sharma V.* // PNAS. 2019. V. 116. P. 8766.
17. *Arnolds O., Buggisch H., Sachsenheimer D., Willenbacher N.* // Rheol. Acta. 2010. V. 49. P. 1207.
18. *Yarin A.L.* Free Liquid Jets and Films: Hydrodynamics and Rheology. New York: Wiley, 1993.
19. *Entov V.M., Hinch E.J.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1997. V. 72. P. 31.
20. *Clasen C., Eggers J., Fontelos M.A., Li J., McKinley G.H.* // J. Fluid Mech. 2006. V. 556. P. 283.
21. *Deblais A., Herrada M.A., Eggers J., Bonn D.* // J. Fluid Mech. 2020. V. 904, P. R2.
22. *Eggers J., Herrada M.A., Snoeijer J.H.* // J. Fluid Mech. 2020, V. 887. P. A19.
23. *Semenov A., Nyrkova I.* // Polymers. 2022. V. 14. P. 4420.
24. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Macromolecules. 2022. V. 55. P. 2096.
25. *Subbotin A.V., Nyrkova I.A., Semenov A.N.* // Polymer Science C., 2023. V. 65. № 1. P. 11.
26. *Bazilevskii A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N.* // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 7. P. 716.
27. *Dinic J., Jimenez L.N., Sharma V.* // Lab. Chip. 2017. V. 17. P. 460.
28. *Keshavarz B., Sharma V., Houze E.C., Koerner M.R., Moore J.R., Cotts P.M., Threlfall-Holmes P., McKinley G.H.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2015. V. 222. P. 171.
29. *Tirtaatmadja V., McKinley G.H., Cooper-White J.J.* // Phys. Fluids. 2006. V. 18. P. 043101.
30. *Sur S., Rothstein J.* // J. Rheol. 2018. V. 62. P. 1245.
31. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // J. Rheol. 2023. V. 67. P. 1091.
32. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // J. Rheol. 2023. V. 67. P. 53.
33. *Barrière B., Sekimoto K., Leibler L.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 1735.
34. *Snoeijer J.H., Pandey A., Herrada M.A., Eggers J.* // Proc. Roy. Soc. A. 2020. V. 476. P. 20200419.
35. *Mora S., Phou T., Fromental J.M., Pismen L.M., Pomeau Y.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 214301.
36. *Xuan C., Biggins J.* // Phys. Rev. E. 2017. V. 95. P. 053106.
37. *Pandey A., Kansal M., Herrada M.A., Eggers J., Snoeijer J. H.* // Soft Matter. 2021. V. 17. P. 5148.
38. *Fong H., Chun I., Reneker D.H.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 4585.
39. *Yu J.H., Fridrikh S.V., Rutledge G.C.* // Polymer. 2006. V. 47. P. 4789.
40. *Helgeson M.E., Grammatikos K.N., Deitzel J.M., Wagner N.J.* // Polymer. 2008. V. 49. P. 2924.
41. *Carroll C.P., Joo Y.L.* // J. Non-Newt. Fluid Mech. 2008. V. 153. P. 130.
42. *Wang C., Hashimoto T., Wang Y., Lai H.-Y., Kuo C.-H.* // Macromolecules. 2018. V. 51. P. 4502.
43. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Subbotin A.V., Kotomin S.V., Malkin A.Ya.* // Polymers. 2018. V. 10. № 8. P. 856.
44. *Skvortsov I. Yu., Kuzin M.S., Gerasimenko P.S., Pat-saev T.D., Subbotin A.V., Kulichikhin V.G.* // Phys. Fluids. 2024. V. 36. P. 083117.
45. *Entov V.M.* // Arch. Mechanics. 1978. V. 30. № 4–5. P. 453.
46. *Bazilevskii A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N.* // Fluid Dynamics. 1985. V. 20. P. 169.
47. *Lifshits I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 683.
48. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
49. *Kamiyama Y., Tamate R., Hiroi T., Samitsu S., Fujii K., Ueki T.* // Sci. Adv. 2022. V. 8. P.eadd0226.
50. *Peng Y.-H., Hsiao S.-K., Gupta K., Ruland S., Auernhammer G.K., Manfred F., Maitz M.F., Boye S., Lattner J., Gerri C., Honigmann A., Werner C., Krieg E.* // Nature Nanotechnol. 2023. V. 18. P. 1463.

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОСТАТОЧНЫЕ НЕЙРОННЫЕ СЕТИ КАК ИНСТРУМЕНТ ЕЕ УЛУЧШЕНИЯ

©2024 г. Д. А. Царев^а, В. Е Рыжих^а, Н. А. Белов^а, А. Ю Алентьев^{а, *}

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

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

Поступила в редакцию 27.11.2024 г.

После доработки 16.12.2024 г.

Принята к публикации 27.12.2024 г.

В работе продемонстрированы новые возможности для улучшения прогнозирования газотранспортных характеристик стеклообразных полимеров по их химической структуре на основе Базы данных ИНХС РАН. Разработана обобщенная линейная модель для прогнозирования коэффициентов проницаемости любой системы газ–полимер на основе структурных дескрипторов полимера и свойств газа, например, табулированных эффективного кинетического диаметра для молекул газа и эффективного параметра потенциала Леннард-Джонса. Такая модель позволяет существенно расширить массив экспериментальных данных для прогнозирования и применения современных методов машинного обучения. Показана возможность использования малых остаточных нейронных сетей для улучшения качества прогнозов линейных моделей, причем обучение таких нейронных сетей не требует использования серьезных вычислительных мощностей.

DOI: 10.31857/S2308112024040079, EDN: MBVDBC

ВВЕДЕНИЕ

Для прогнозирования физико-химических свойств различных веществ по их химической структуре традиционно используют аддитивные методы [1–6]. В рамках аддитивных методов (методов групповых вкладов) выдвигается предположение о том, что каждый фрагмент химической структуры вещества вносит свой вклад в значение того или иного физико-химического свойства [2, 3]. Первые попытки применения аддитивных методов к полимерным объектам были сделаны в работах [7–10], а значительный прогресс был достигнут в работе Ван-Кревелена [11]: в ней рассматривались возможности расчета и прогнозирования таких свойств полимеров, как плотность, коэффициент термического расширения, теплоемкость, механические свойства и другие. Данное направление впоследствии было расширено в работах J. Vicerano [12], А.А. Аскадского [13, 14], М. Salame [15–17]. Еще в начале 1990-х годов точность прогнозирования транспортных свойств полимеров аддитивными методами была неудовлетворительной [18], однако в конце того же десятилетия появились методы групповых вкладов с достаточно высокой

прогностической способностью [19–21]. Позднее вышел цикл работ, посвященных различным аддитивным подходам к прогнозированию параметров транспорта газов в полимерах [22, 23]. Точность прогнозирования газотранспортных свойств методами, представленными в публикациях [22, 23], развивали в дальнейшем как в работах отечественной группы Ю.П. Ямпольского [24–27], так и в работах зарубежной группы под руководством S.B. Tantekin-Ersolmaz [28].

Тем не менее дальнейшее развитие прогнозирования свойств полимеров аддитивными методами представляется маловероятным, поскольку в настоящее время большинство способов разбиения химической структуры уже было исследовано, а вариабельность состояний стеклообразных полимеров, как и полимеров в целом, приводит к тому, что ошибка прогнозирования таких свойств, как газотранспортные, в целом слабо изменяется.

В настоящее время все большую популярность обретают нейросетевые модели прогнозирования [29–33]. Они используются для решения как научных, так и прикладных задач. Ранее для прогнозирования ряда физико-химических свойств

полимеров использовали методы машинного обучения, а именно, метод, использующий на входе *уникальный набор структурных дескрипторов*¹ для описания каждого полимера (вместо структурной формулы) с обучением посредством методов гребневой регрессии (KRR²) или гауссовой регрессии (GPR³) на основе радиальных базисных функций (RBF⁴) и результаты работы были реализованы в формате онлайн-платформы прогнозирования Polymer Genome [30, 31]. J.W. Barnett и соавт. [32] схожим образом решали задачу поиска структур полимеров, имеющих заданные характеристики газопроницаемости, а в работе [34] метод, использующий уникальный набор дескрипторов, был объединен с формированием синтетической базы полимерных структур (для увеличения количества данных) методом молекулярно-динамического моделирования для прогнозирования доли свободного объема в полимерах. В работе группы С.В. Люлина [29] применяли сверточную нейронную сеть для прогнозирования температуры стеклования полимеров на основе сгенерированной базы данных для полиимидов, сформированной для получения массива данных, достаточного для проведения машинного обучения. Детальный обзор современных нейросетевых архитектур, связанных с химическими приложениями, приведен в работе P. Reiser и соавт. [35].

Лимитирующим фактором для применения нейронных сетей для прогнозирования газотранспортных свойств полимеров является ограниченность массива доступных экспериментальных данных. Как было сказано выше, в ряде работ [29, 34] используют созданные тем или иным расчетным методом массивы данных, чтобы проведение машинного обучения с применением современных нейронных моделей было реализуемо и обосновано. Поскольку в линейных инкрементальных моделях связи структура—свойство обычно рассматривают систему один газ—различные полимеры, количество экспериментальных данных (уравнений) для разных газов может отличаться весьма существенно и, как правило, не превышает 1500, что крайне мало для построения любых нейросетевых моделей. Так как для системы один полимер—разные газы известны хорошо работающие линейные зависимости логарифма коэффициента диффузии от квадрата кинетического диаметра газа d_{eff}^2 и логарифма коэффициента растворимости от параметра потенциала Леннарда-Джонса (ϵ/k)_{eff} [36–38], существует принципиальная возможность построения обобщенной модели для всех полимеров и газов, т.е. объединения инкрементов, получаемых аддитивными

методами, со свойствами газов. Такая обобщенная модель позволит существенно расширить массив экспериментальных данных для прогнозирования.

Однако этого все еще недостаточно для реализации машинного обучения на современных нейросетевых моделях. Тем не менее классические нейросетевые модели на таких массивах данных уже работоспособны. В случае, если на выходе нейронной сети присутствует только одно числовое значение, классические нейросетевые модели по своей сути ничем не отличаются от обычных нелинейных функций многих переменных, со всеми присущими им достоинствами (гибкость и возможность описать почти любые непротиворечивые данные) и недостатками (такими как сложность подбора параметров модели, а при отсутствии теоретического базиса, как правило, такие модели имеют очень низкую предсказательную способность или — в терминах нейронных сетей — являются переобученными). Хорошая предсказательная способность может быть достигнута только на огромных массивах экспериментальных данных (50000 экспериментальных точек и более [39]), что существенно ограничивает применимость нейронных сетей в современных научных изысканиях. В связи с этим в настоящей работе применяются классические нейронные сети как вспомогательный инструмент для уменьшения ошибки прогнозирования с применением обобщенной модели, о которой было сказано выше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Краткое рассмотрение применяемых нейросетевых моделей

Рассмотрим *классические полносвязные нейронные сети* (рис. 1). Любая нейронная сеть разделяется структурно на несколько слоев: входной слой, один или несколько внутренних слоев и выходной слой. Каждый слой содержит в себе один или несколько нейронов. Нейрон — это некая функция, которая суммирует все, что приходит на вход по межнейронным связям, полученное значение преобразует функцией активации f и передает на выход нейрона. Количество нейронов во *входном слое* обычно соответствует размерности подаваемого на вход вектора, хотя в некоторых случаях, добавляют еще один нейрон смещения (*bias neuron*). Нейроны смещения не имеют входа. Нейроны входного слоя обычно имеют рефлексивную функцию активации

¹ В оригинальной работе понятие “уникальный набор структурных дескрипторов” описывается одним словом: fingerprints.

² KRR — Kernel Ridge Regression (в русскоязычной литературе: метод гребневой регрессии на ядрах Мерсера).

³ GPR — Gauss Process Regression (в русскоязычной литературе: метод гауссовой регрессии).

⁴ RBF — Radial Basis Function (в русскоязычной литературе: радиальная базисная функция)

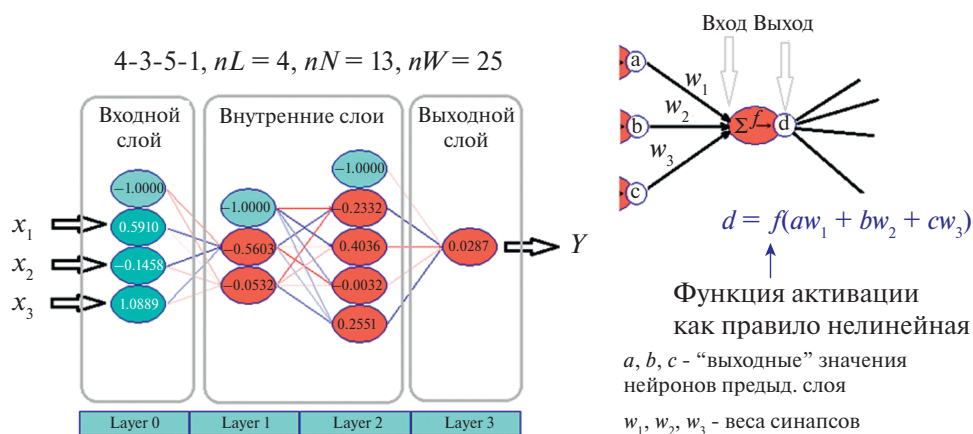


Рис. 1. Схематическое изображение полносвязной классической нейронной сети (MLP) и расчетной схемы нейрона (для простоты изображена нейронная сеть, получающая на вход всего три значения, в реальности их бывает значительно больше, иногда на несколько порядков). MLP – Multilayer Perceptron (в русскоязычной литературе: многослойный перцептрон Розенблатта). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

(т.е. никоим образом не преобразуют входное значение, а сразу передают его на выход нейрона). Каждый нейрон *внутреннего слоя* на вход принимает несколько значений от нейронов предыдущего слоя, которые вначале суммируются, а затем полученное значение подвергается преобразованию с помощью функции активации f (как правило нелинейной) и подается на выход нейрона. В полносвязных сетях каждый выход нейрона связан со входами всех нейронов следующего слоя. Каждая межнейронная связь (синапс) имеет вес w , на который умножается значение с выхода нейрона, перед поступлением на вход нейрона следующего слоя. Проще говоря, нейронная сеть попеременно чередует линейное и нелинейное преобразование. К настоящему времени описано использование более 20 различных нелинейных функций активации нейронов [39], однако наиболее часто применяют либо логистическую функцию активации (она удобна в теоретических исследованиях, но слишком медленно рассчитывается для использования в реальных задачах), либо различные модификации функции ReLU [40].

Все описанное выше относится только к внутренней структуре нейронной сети. Классическая нейронная сеть – в нашем случае это нелинейная функция, так как на выходе у нее будет только одно числовое значение. Перед описанием остаточных нейронных сетей стоит рассмотреть, что собой представляет в математическом плане нейронная сеть, если все функции активации заменить на рефлексивные (см. описание к рис. 4). В этом нам поможет рис. 2. Вывод о линейности полученной модели не удивителен, потому что из математики давно известно, что суперпозиция линейных преобразований – это линейное преобразование.

Рассмотрев внутреннюю структуру классической нейронной сети (многослойного перцептрона) и возможность сведения перцептрона к линейной функции многих переменных путем замены функции активации на рефлексивную, мы вплотную подошли к понятию остаточных нейронных сетей.

Понятие остаточных нейронных сетей обязано своим появлением современной сверточной архитектуре ResNet, появившейся в 2015 году благодаря работе К. Не с сотрудниками [41]. Основная идея этой архитектуры заключалась в добавлении к каждому слою нейронов обходного пути, иными словами, при необходимости слой нейронов просто передает значения своих входов на выходы (по сути, используя рефлексивную функцию активации $y(x) = x$). Эта модификация позволила успешно обучать очень глубокие сети размером до 1000 слоев. До появления ResNet многие исследователи считали обучение нейронных сетей размером более 100 слоев практически невозможным из-за так называемой «проблемы исчезающих градиентов» [39]. В настоящее время почти все современные архитектуры нейронных сетей в том или ином виде реализуют идею обходного пути, однако обычно это довольно глубокие сверточные сети. Мы же попытались реализовать эту идею на небольшой классической полносвязной нейронной сети прямого распространения (многослойном перцептроне Розенблатта [42], модифицированном в соответствии с современными представлениями).

По структуре предлагаемая нами остаточная сеть тождественна классической полносвязной нейронной сети, однако каждый внутренний слой должен содержать дополнительно по одному

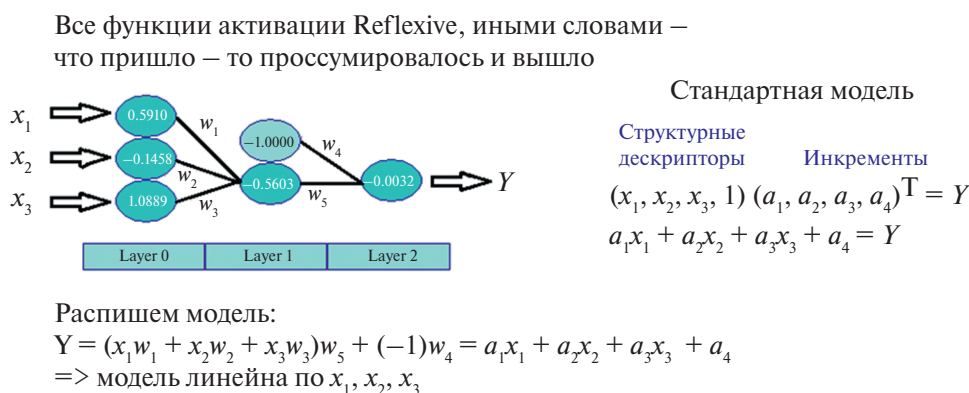


Рис. 2. Математическая тождественность линейной модели и нейронной сети с рефлексивными функциями активации (для простоты рассматривается нейронная сеть только с тремя входными значениями).

нейрону с рефлексивной функцией активации (см. описание к рис. 4), и функции активации входного и выходного слоев должны быть рефлексивны. В математическом виде такую модель можно представить, как

$$Y = \alpha F_{lin}(x_1, \dots, x_n) + (1 - \alpha) F_{nonlin}(x_1, \dots, x_n), \quad (1)$$

где $F_{lin}(x_1, \dots, x_n)$ – линейная функция, $F_{nonlin}(x_1, \dots, x_n)$ – нелинейная функция, $\alpha \in [0, 1]$, причем, если линейная модель функционирует удовлетворительно, то следует ожидать того, что значение α будет близко к единице, иными словами, вклад нелинейной составляющей будет мал.

Описание обобщенной линейной модели

Построение *обобщенной линейной модели* проводили с использованием базы данных ИНХС “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров” [43]. Данные по экспериментальным логарифмам коэффициентов проницаемости газов при 35 °С для каждой из 3052 систем полимер–газ были дополнены 49 структурными дескрипторами полимера, полученными по алгоритмам ранее использовавшимся в модели атомных вкладов [25] с помощью программы RIADA и двумя наиболее подходящими, по нашему мнению, свойствами газа. В качестве свойств газа использовали эффективный параметр потенциала Леннард-Джонса $(\epsilon/k)_{eff}$ и квадрат кинетического диаметра газа d_{eff}^2 , приведенные в работе [44]. Итак, для построения модели составляли переопределенную линейную систему уравнений, в каждом уравнении которой левая часть

представляла собой сумму произведений **числовых** значений структурных дескрипторов A_1 – A_{49} на соответствующие переменные x_1 – x_{49} для полимера и сумму двух произведений $A_{50}x_{50}$ и $A_{51}x_{51}$, относящихся к системе полимер–газ (см. уравнения (2), (3)). Правая часть каждого уравнения системы представляла собой десятичный логарифм коэффициента проницаемости газа, деленный на квадрат кинетического диаметра газа, $(\log_{10} P_{35})/d_{eff}^2$. Решив эту систему уравнений, получим одновременно и параметры модели x_1 – x_{49} для структурных дескрипторов, и оценку констант Тейлора–Мирса – $(K_1 + K_3)$ и K_4 (которые также являются параметрами модели).

$$\frac{\log_{10} P_{35}}{d_{eff}^2} = \sum_{i=1}^{51} x_i A_i, \quad (2)$$

$$\frac{\log_{10} P_{35}}{d_{eff}^2} = \left(\sum_{i=1}^{49} x_i A_i \right) + K_4 \frac{(\epsilon/k)_{eff}}{d_{eff}^2} + \frac{(K_1 + K_3)}{d_{eff}^2}, \quad (3)$$

где $[A_1, \dots, A_{49}]$ – структурные дескрипторы; $A_{50} = \frac{(\epsilon/k)_{eff}}{d_{eff}^2}$; $A_{51} = \frac{1}{d_{eff}^2}$; $[x_1, \dots, x_{51}]$ – переменные ($x_{50} \equiv K_4$, $x_{51} \equiv K_1 + K_3$).

На этапе построения модели x_i – это переменные. После построения модели полученные фиксированные числовые значения будем называть параметрами модели

Расчеты параметров линейной модели (x_1 – x_{51}) проводили с помощью программы RIADA методом многомерной линейной регрессии на основе сингулярного разложения (SVD¹) [45].

¹ SVD – Singular Value Decomposition (в русскоязычной литературе: разложение по сингулярным числам).

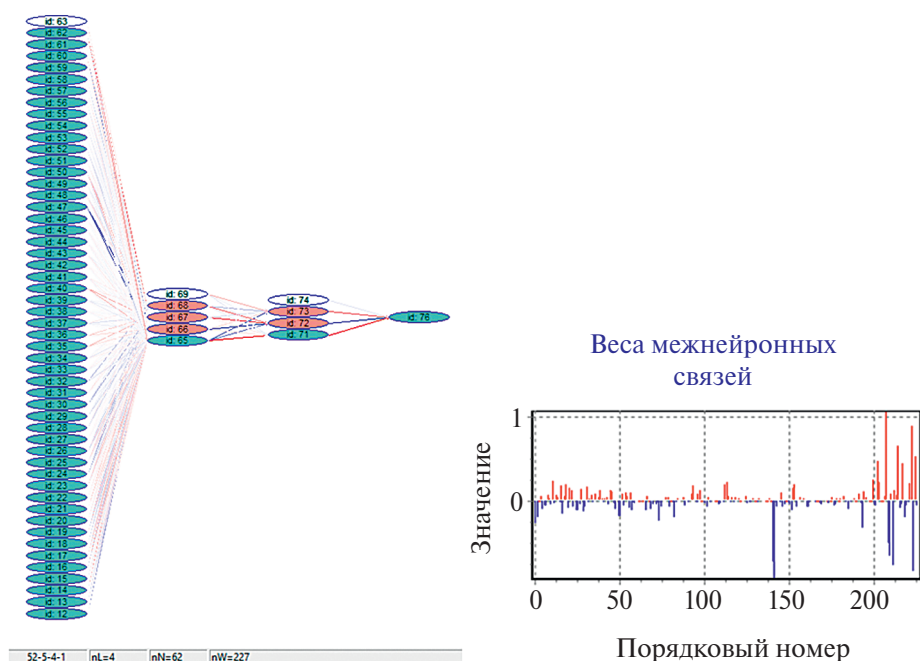


Рис. 3. Структура нейросети (а) и графическое представление весов межнейронных связей (б) после обучения нейросетевой модели, в которой $K_2 = \sum x_i A_i$.

Описание нейросетевой модели

Построение нейросетевой модели проводили с использованием базы данных ИНХС "Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров" [43]. Обучающий, валидационный и тестовый наборы данных получены разбиением полного набора данных (3052 системы полимер–газ) с использованием дивергенции Дженсена–Шенона (Jensen–Shannon divergence) [46] так, чтобы функции плотности распределения значений логарифмов коэффициентов проницаемости газов для трех полученных подмножеств были как можно более близкими, а информационная энтропия при этом была как можно выше. Обучающий набор содержал данные для 1534 систем полимер–газ, валидационный — для 901 системы, тестовый — для 617 систем. Нейросетевая модель структурно представляла собой *остаточную трехслойную полносвязную нейронную сеть прямого распространения* (52-5-4-1), содержащую 62 нейрона и 227 весов (рис. 3).

Параметры этой нейросетевой модели приведены на рис. 3б. Видно, что параметры находятся в приемлемом диапазоне (от -1.0 до $+1.0$), т.е. модель способна к активному дальнейшему обучению, и при необходимости может быть дообучена. С другой стороны рис. 3б показывает, что модель близка к сбалансированной, так как количество положительных параметров примерно равно количеству отрицательных, и отсутствуют отдельные резко

выделяющиеся (на несколько единиц) параметры, т.е. не существует явно доминирующих нейронов. Следовательно, количество незначимых для модели параметров является малым.

Внутренние слои сети, помимо нейронов с функцией активации Leaky Rectified Linear Unit (LReLU) [40] (изображены на рис. 3а в виде эллипсов красного цвета), содержали по одному нейрону с *рефлексивной* функцией активации (эллипсы с бирюзовым фоном). Графики функции активации LReLU и рефлексивной функции активации приведены на рис. 4а и 4б соответственно. Входной и первый внутренний слой содержали по одному нейрону смещения (*bias neurons*), изображенных в виде эллипсов с белым фоном. Обучение (около 10000 эпох) проводили методом оптимизации Adam [47]. Для ускорения обучения начальное приближение весов, связанных с линейной частью модели (нейроны 65, 71), взяли из предварительно построенной линейной модели, остальные веса были получены по методу Xavier Glorot [48, 49] в диапазоне от -0.003 до $+0.003$ (т.е. взяты близкими к нулю, но получены современным способом инициализации начального приближения).

Подготовка данных

Входной вектор для каждой системы полимер–газ содержал в себе структурные дескрипторы полимера, полученные с использованием

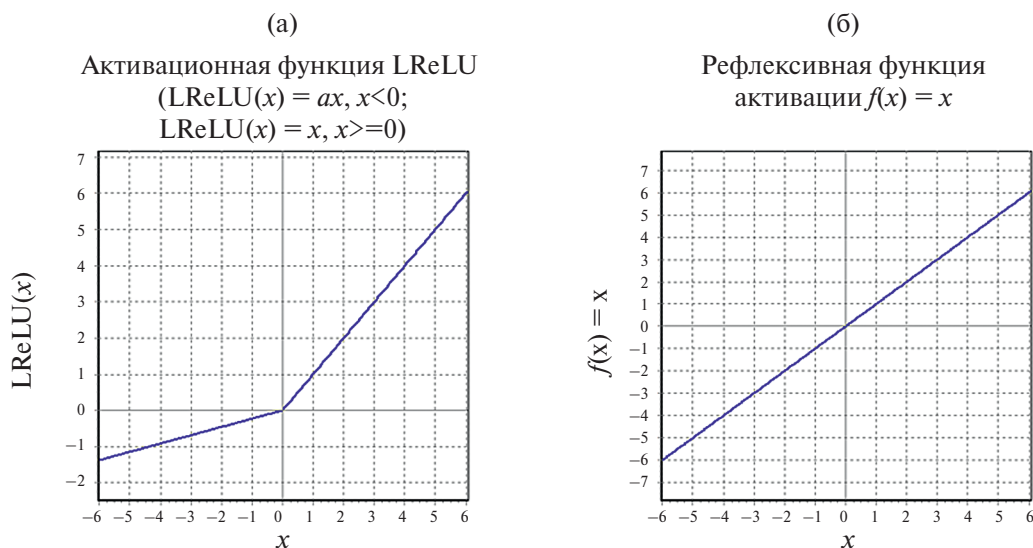


Рис. 4. Графическое представление использованных функций активации нейронов LReLU, при $a = 3/8$ (в русскоязычной литературе часто называется, как ReLU с утечкой) (а) и рефлексивная функция активации $f(x) = x$ (б).

программы RIADA (49 шт.) для полимера и значения, $(\varepsilon/k)_{eff}/d_{eff}^2$ и $1/d_{eff}^2$ для газа (уравнения (2), (3)). Каждую координату входного вектора стандартизовали по всему набору данных. Экспериментальные свойства ($\lg P_{35}$, десятичный логарифм коэффициента проницаемости газа при 35°C) центрировали и шкалировали на диапазон $[-0.85...+0.85]$. При прогнозировании свойства переход к исходному диапазону осуществляли обратным преобразованием.

Обучение нейронной сети

Обучение нейросетевой модели (около 10000 эпох) проводили методом оптимизации Adam [47]. В связи с небольшим объемом исходных данных по сравнению с современными нейросетями обучение осуществляли в многопоточном режиме (48 потоков) на процессоре AMD Ryzen 9 5900X без использования разбиения обучающей выборки на *минибатчи*¹, и оно заняло не более 40 мин. Для предотвращения сильного отклонения отдельных значений от требуемых, **на начальном этапе обучения** использовали метод штрафных функций (penalty function method) в виде использующем функцию с *ограниченным сверху ε -нечувствительным штрафом*: $\text{penalty}(x) = p_1 \exp(-4(p_2/x)^2)$, где x – отклонение от желаемого значения, $p_1 = 100$, $p_2 = 0.2$.

¹ Минибатч – особое понятие, предполагающее не только наличие мининабора, как части обучающей выборки, но и динамического метода его генерации и времени жизни, как правило, ограниченном одной эпохой обучения.

Исключение предпосылок к переобучению

Для предотвращения переобучения использовали *метод ранней остановки* [39]. *Дроп-аут* [50] не использовали в связи с малым количеством весов (227).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках используемого подхода возникает необходимость в теоретическом обосновании выбора свойств газа, использованных для построения *обобщенной линейной модели*.

По модели диффузия–растворение проницаемость пенетранта является результатом двух процессов – диффузии через сплошную среду и его растворения в ней [51]. Первый процесс характеризуется коэффициентом диффузии D , второй – коэффициентом растворимости S . Коэффициент растворимости соответствует угловому коэффициенту изотермы сорбции пенетранта в этой среде [52]. Для итогового процесса при невысоких давлениях (активностях), где оба параметра не зависят от давления, можно записать

$$P = D S, \quad (4)$$

где P – коэффициент проницаемости пенетранта, причем каждый из сомножителей (D и S) для фиксированного полимерного образца зависит от свойств газа.

Температурная зависимость коэффициента диффузии пенетранта зачастую линеаризуется в аррениусовских координатах и описывается как

$$\ln D = \ln D_0 - E_D/RT. \quad (5)$$

Здесь E_D — энергия активации диффузии, D_0 — предэкспоненциальный множитель, характеризующий энтропию активации [53]. Р. Меарес предположил, что E_D определяется энергией, затраченной на образование цилиндрической полости (работа против сил когезии):

$$E_D = 1/4 \times \pi d^2 \lambda CED, \quad (6)$$

где d — диаметр цилиндра, соответствующий диаметру частицы пенетранта, λ — длина цилиндра, соответствующего длине диффузионного скачка пенетранта, CED — плотность энергии когезии [53]. Комбинация уравнений (5) и (6) в итоге приводит к общей зависимости, связывающей коэффициент диффузии и диаметр частицы пенетранта:

$$\lg D = K_1 - K_2 d^2, \quad (7)$$

(K_1 и K_2 — константы для фиксированного образца полимера). Для диаметра молекул пенетранта мы использовали шкалу Теплякова—Мирса, построенную на основе тщательного анализа коэффициентов диффузии молекул газов и паров в полимерах, находящихся в различных релаксационных состояниях [44].

Температурная зависимость коэффициента растворимости также линеаризуется в аррениусовских координатах

$$\ln S = \ln S_0 + \Delta H_S/RT, \quad (8)$$

где угловой коэффициент ΔH_S соответствует энтальпии сорбции пенетранта. Энтальпию сорбции можно представить как тепловой эффект суммы двух процессов — конденсации (ΔH_c) и смешения (ΔH_m) [52]:

$$\Delta H_S = \Delta H_c + \Delta H_m. \quad (9)$$

Как правило, $|\Delta H_c| \gg |\Delta H_m|$, и поэтому энтальпия сорбции в основном определяется энтальпией конденсации. Известно, что энтальпия конденсации (теплота испарения) хорошо коррелирует с такими свойствами неполярных пенетрантов, как температура кипения [11] и поверхностное натяжение [54, 55]. В литературных источниках представлено более 20 различных формул, характеризующих связь энтальпии

испарения с критическими параметрами и температурой кипения [56, 57]. Однако следует подчеркнуть, что использование подобного рода сложных зависимостей направлено на обеспечение высокой точности расчета для широкого круга различных по химической природе соединений. В случае ограниченного набора газов и легких паров — при небольших требованиях к точности — можно показать, что теплота испарения коррелирует также с критической температурой, параметром потенциала Леннарда-Джонса (ϵ/k) и инвариантом потенциала Леннарда-Джонса ($(\epsilon/k)\sigma^3/V_m$) (рис. 5). С учетом этого из уравнений (8) и (9) можно получить приближенные выражения для оценки десятичного логарифма коэффициента растворимости:

$$\lg S = K_3 + K_4(\epsilon/k), \quad (10)$$

$$\lg S = h_3 + h_4(\Delta H_{vap}), \quad (11)$$

$$\lg S = t_3 + t_4(T_c), \quad (12)$$

$$\lg S = g_3 + g_4(\gamma_{BP}), \quad (13)$$

$$\lg S = K_3^\# + K_4^\#(\epsilon/k) \sigma^3/V_m. \quad (14)$$

Здесь K_3 , h_3 , t_3 , g_3 , $K_3^\#$ и K_4 , h_4 , t_4 , g_4 , $K_4^\#$ — константы для фиксированного полимера, ΔH_{vap} — энтальпия испарения пенетранта при температуре кипения, γ_{BP} — поверхностное натяжение жидкой фазы пенетранта при температуре кипения, $[(\epsilon/k)\sigma^3/V_m]$ — инвариант потенциала Леннарда-Джонса.

Комбинирование уравнений (4), (7) и (10) приводит к обобщенной линейной зависимости, которая должна выполняться при постановке эксперимента в варианте один полимерный образец—разные газы:

$$\lg P = (K_1 + K_3) - K_2 d^2 + K_4 (\epsilon/k). \quad (15)$$

Анализ значений K_1 , K_2 , K_3 , K_4 для 30 полимеров трех различных типов, проведенный на основе данных из работы [44], позволяет заключить, что K_1 изменяется примерно на 23%, K_3 на 46%, K_4 на 90% (в 1.9 раза), K_2 на 850% (в 9.5 раз) [59]. Несмотря на то, что оценка диапазонов изменения данных параметров весьма приближенная, наилучшим кандидатом для моделирования методом атомных вкладов [25], по-видимому, является параметр K_2 , так как он в относительном плане обладает наиболее широким диапазоном изменения значений. Математическое описание этой модели

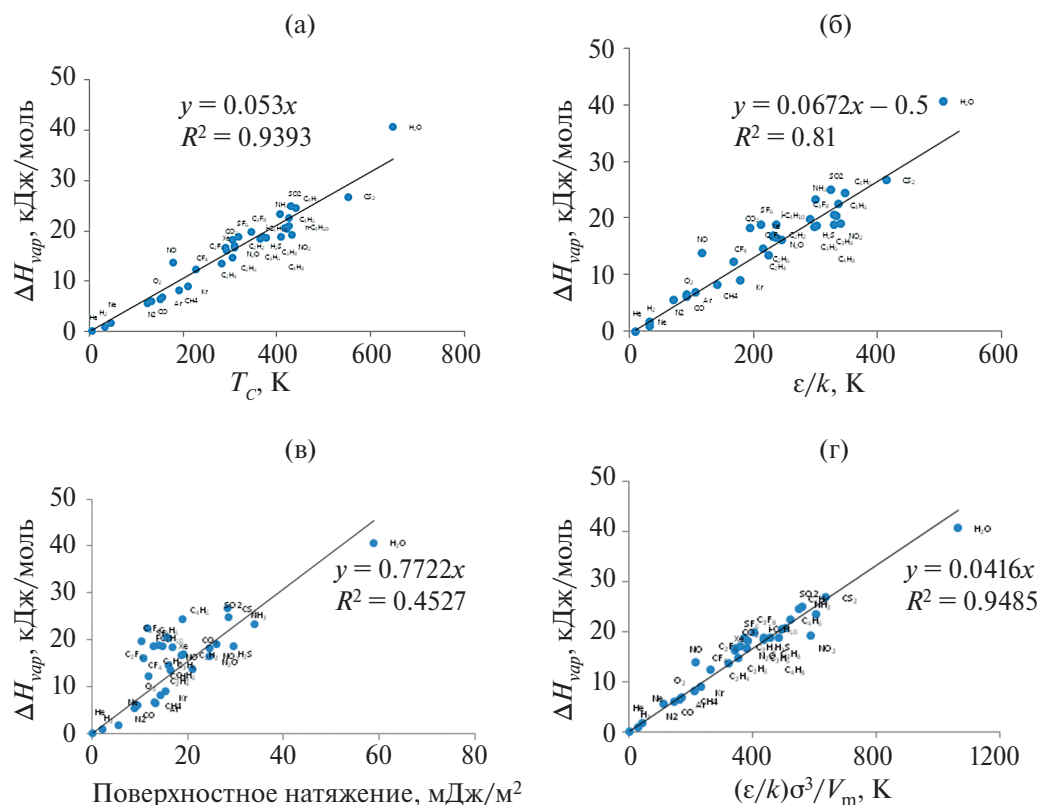


Рис. 5. Корреляция энтальпии испарения ΔH_{vap} с критической температурой T_{cr} (а), параметром потенциала Леннарда-Джонса (ϵ/k), поверхностным натяжением и инвариантом потенциала Леннарда-Джонса (ϵ/k) σ^3/V_m для константных газов и легких паров. Для построения рисунков использованы (ϵ/k) рассчитанные по методике, приведенной в работе [58].

представлено уравнениями (2) и (3), а результаты отражены на рис. 6а.

Помимо данной модели, аналогичным образом была построена модель, в которой параметр K_4 был представлен в виде $\Sigma(x_i A_i)$, причем модель показала крайне низкую сходимость для He, и все 89 точек пришлось отбросить. При этом коэффициент детерминации R^2 составил 0.7445. Для определения причин такого поведения были отдельно построены обобщенные модели для десятичных логарифмов коэффициентов диффузии ($\lg D_{35}$) и десятичных логарифмов коэффициентов растворимости ($\lg S_{35}$). Модели для логарифмов коэффициентов диффузии показали удовлетворительные результаты для всех газов:

$$(8 + \lg D_{35})/(d_{eff}^2) = \Sigma(x_i A_i/d_{eff}^2) - K_2, R^2 = 0.7856, \text{получено } K_2 = 0.501; \quad (16)$$

$$(8 + \lg D_{35})/(d_{eff}^2) = K_1/(d_{eff}^2) + (\Sigma x_i A_i), R^2 = 0.9198, \text{получено } K_1 = 4.454. \quad (17)$$

Одна из моделей для десятичных логарифмов коэффициентов растворимости оказалась приемлемой для всех газов:

$$(2 + \lg S_{35})/(\epsilon/k) = \Sigma(x_i A_i/(\epsilon/k)) + K_4, R^2 = 0.8260, K_4 = 0.0108. \quad (18)$$

Вторая модель, несмотря на хороший коэффициент детерминации, плохо предсказывала коэффициент растворимости гелия:

$$(2 + \lg S_{35})/(\epsilon/k) = K_3/(\epsilon/k) + (\Sigma x_i A_i), R^2 = 0.8853, K_3 = -1.492 \text{ (с He)}. \quad (19)$$

Причины таких отклонений для гелия, с одной стороны, могут быть вызваны большими ошибками определения коэффициента диффузии и, следовательно, коэффициента растворимости гелия, особенно, для средне- и высокопроницаемых полимеров. С другой стороны, причина отклонений может заключаться в некорректном разделении параметров потенциала Леннарда-Джонса,

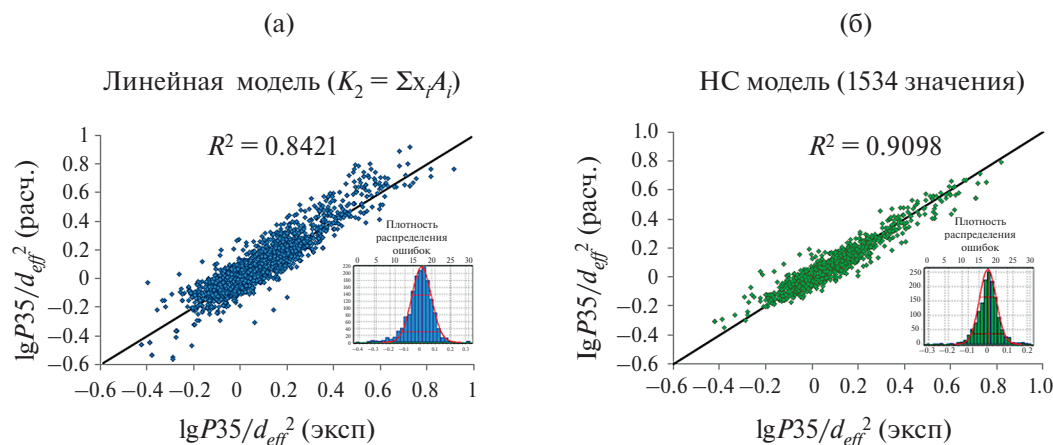


Рис. 6. Сравнение экспериментальных и расчетных значений $\lg P35/d_{eff}^2$ для линейной ($K_2 = \sum x_i A_i$) (а) и нейросетевой (б) моделей. Единицы измерения: $P35$ – Баррер, d_{eff} – ангстремы.

связанном, по мнению авторов книги [60], с самой математической формой потенциала Леннард-Джонса [61], не позволяющей отдельно получить параметры (ϵ/k) и σ :

$$U(r)/k = 4(\epsilon/k) \cdot \left[\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right].$$

Там же рекомендовано использовать оценки (ϵ/k) и σ из критических параметров газов по методике, предложенной в работе [58]:

$$\sigma \left(\frac{P_c}{T_c} \right)^{1/3} = 2.3551 - 0.0874\omega, \quad (21)$$

$$\frac{\epsilon}{kT_c} = 0.7915 + 0.1693\omega, \quad (22)$$

где ω – фактор ацентричности; σ – параметр потенциала Леннард-Джонса, Å; P_c – критическое давление, атм; T_c – критическая температура, К; ϵ – параметр потенциала Леннард-Джонса, эрг; $k = 1.3805 \times 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана.

Использование оценочных значения (ϵ/k) для гелия 3.775 и 30.62 К не привело к существенно улучшению ситуации. Первая оценка была выполнена на основе критической температуры и фактора ацентричности по методике [58], вторая оценка сделана на основе паракора и ψ -фактора в соответствии с формулами приведенными в работе [62]. Таким образом, предположение о некорректном разделении параметров потенциала не нашло своего подтверждения.

В связи с неудачными попытками решить проблему с прогнозом коэффициента растворимости гелия была построена обобщенная модель, в которой K_4 для полимера оценивали на

основе инкрементальной модели атомных вкладов без использования данных по коэффициентам проницаемости гелия. Результаты приведены на рис. 7а.

Далее была построена линейная модель, в которой параметр $(K_1 + K_3)$ был представлен в виде $\sum(x_i A_i)$. Эта линейная модель (рис. 8а) оказалась хуже по сравнению с линейной моделью, представленной на рис. 6а, по коэффициенту детерминации ($R^2 = 0.7627$), поэтому она тоже была исключена из дальнейшего рассмотрения.

Таким образом, из всех моделей, построенных на основе выражения (13), наиболее удачной оказалась линейная модель, в которой K_2 для каждого полимера был представлен суммой атомных вкладов в виде $\sum(x_i A_i)$. Построив модель, на выходе были получены инкременты (x_i) для расчета K_2 и фиксированные значения $(K_1 + K_3) = 3.293$ и $K_4 = 0.01166$, которые, как и инкременты, являются параметрами модели.

Далее была предпринята попытка улучшить линейную модель, путем введения слабой нелинейной составляющей при помощи остаточной нейронной сети. На вход этой нейронной сети подавали те же параметры, что и на вход линейной модели (т.е. структурные дескрипторы $A_1 - A_{49}$ для полимера и два дескриптора $A_{50} = (\epsilon/k)_{eff}/(d_{eff}^2)$ и $A_{51} = 1/(d_{eff}^2)$ для газа). По сравнению с линейной моделью (рис. 6а), нейросетевая модель (рис. 6б), полученная в результате обучения, имеет меньшую погрешность прогноза логарифма коэффициента проницаемости газов и паров при 35 °С на тестовом наборе (в обучении не используется) и более близкое к нормальному распределение остатков.

Аналогичным образом были построены и обучены нейросетевые модели для линейной модели,

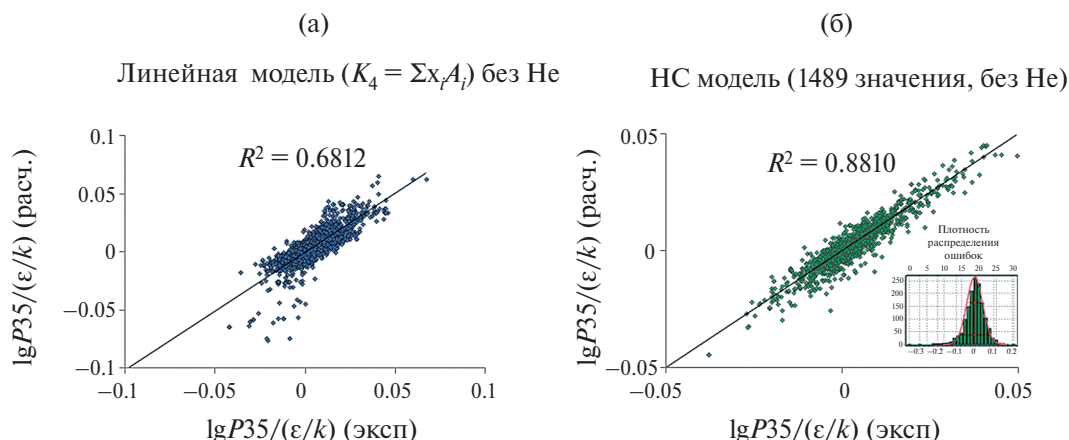


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетных значений $\lg P_{35}/(\varepsilon/k)$ для линейной ($K_4 = \sum x_i A_i$) (а) и нейросетевой (б) моделей без He. Единицы измерения: P_{35} – Баррер, (ε/k) – градусы Кельвина

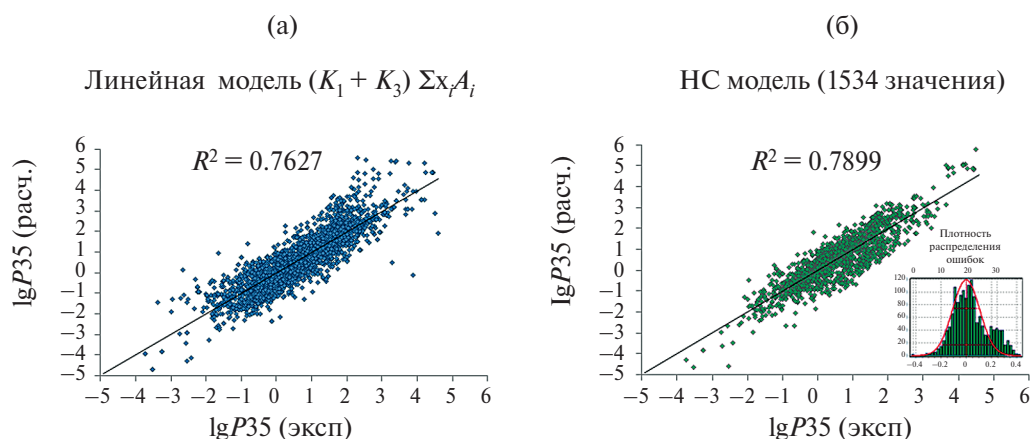


Рис. 8. Сравнение экспериментальных и расчетных значений $\lg P_{35}$ [Баррер] для линейной (а) и нейросетевой (б) моделей.

в которой параметры K_2 (рис. 7б) и $(K_1 + K_3)$ (рис. 8б) были представлены в виде $\sum(x_i A_i)$. Обе модели также позволили улучшить результаты линейной модели (рис. 7а и 8а), однако следует подчеркнуть, что улучшение оказалось не таким значительным, как на рис. 6б. Обучение потребовало более 500000 эпох, несмотря на это, и линейная, и нейросетевая модели оказались хуже модели, представленной на рис. 6б.

Для линейной модели, в которой параметры K_2 были представлены в виде $\sum(x_i A_i)$ и усовершенствованы нейросетевой моделью, было показано, что коэффициенты детерминации в случае конкретных газов (не менее 50 точек для каждой выборки (исходная, обучающая, тестовая, валидационная) имеют удовлетворительные значения ($R^2 \geq 0.80$)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важным результатом данной работы является создание *обобщенной линейной модели* для прогнозирования десятичного логарифма коэффициента проницаемости газов и паров. Если ранее для расчета коэффициента проницаемости каждого газа использовали свои параметры линейной модели, то по итогам текущей работы в *обобщенной линейной модели* параметры x_1 – x_{49} могут применяться к любой системе полимер–газ, в том числе для прогнозирования коэффициента проницаемости неизученного газа, для которого известны параметры потенциала Леннард-Джонса и кинетический диаметр газа (или их оценки). Таким образом, *обобщенная линейная модель на вход получает простейшие структурные дескрипторы для полимера и легкодоступные свойства газа, а на выходе выдает десятичный логарифм коэффициента*

проницаемости газа при 35 °С. Также показана возможность улучшения обобщенных линейных моделей путем введения слабой нелинейной составляющей, с помощью малых остаточных нейронных сетей. При использовании нейронных сетей для улучшения наиболее точной обобщенной модели (с $K_2 = \sum x_i A_i$) коэффициент детерминации возрастает с $R^2 = 0.84$ до $R^2 = 0.91$.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татевский В.М., Яровой С.С., Бендерский В.А. Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов : методический материал М.: Гостоптехиздат, 1960.
2. Benson S.W., Buss J.H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 546.
3. Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M., Haugen G.R., O'Neal H.E. // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
4. Verevkin S.P. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. № 5. P. 1071.
5. Dorofeeva O.V., Yungman V.S., Saks P. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 27. P. 6621.
6. Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N., Moiseeva N.F. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 6. P. 933.
7. Robertson R.E. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 3. P. 250.
8. Simha R., Hadden S.T. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. № 4. P. 702.
9. Starkweather H.W., Boyd R.H. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 4. P. 410.
10. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Кутайгородский А.И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
11. Van Krevelen D.W., Te Nijenhuis K. Properties of Polymers Their Correlation with Chemical Structure ; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions. Amsterdam: Elsevier Sci. Technol. Books, 1990.
12. Bicerano J. Prediction of Polymer Properties. New York: Marcel Dekker, 2002.
13. Askadskii A.A., Matveev Yu.I. Chemical Structure and Physical Properties of Polymers. Leningrad: Chemistry, 1983.
14. Askadskij A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ, 2003.
15. Salame M., Steingiser S. // Polymer-Plastics Technol. Eng. 1977. V. 8. № 2. P. 155.
16. Salame M. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. № 22. P. 1543.
17. Salame M. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1973. V. 41. № 1. P. 1.
18. Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36, № 11. С. 1894.
19. Robeson L. // J. Membr. Sci. 1997. V. 132. № 1. P. 33.
20. Laciak D.V., Robeson L.M., Smith C.D. // Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation: Chemistry and Materials Science / Ed. by B.D. Freeman, I. Pinnau. Washington: Am. Chem. Soc., 1999. V. 733.
21. Park J.Y., Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. № 1. P. 23.
22. Yampolskii Yu., Shishatskii S., Alentiev A., Loza K. // J. Membr. Sci. 1998. V. 149. № 2. P. 203.
23. Alentiev A.Yu., Loza K.A., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2000. V. 167. № 1. P. 91.
24. Рыжих В.Е. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2014.
25. Ryzhikh V., Tsarev D., Alentiev A., Yampolskii Yu. // J. Membr. Sci. 2015. V. 487. P. 189.
26. Goubko M., Miloserdov O., Yampolskii Yu., Alentiev A., Ryzhikh V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2017. V. 55. № 3. P. 228.
27. Alentiev A., Chirkov S., Nikiforov R., Buzin M., Miloserdov O., Ryzhikh V., Belov N., Shaposhnikova V., Salazkin S. // Membranes. 2021. V. 11. № 9. P. 677.
28. Velioğlu S., Tantekin-Ersolmaz S.B. // J. Membr. Sci. 2015. V. 480. P. 47.
29. Volgin I.V., Batyr P.A., Matseevich A.V., Dobrovskiy A Yu., Andreeva M.V., Nazarychev V.M., Larin S.V., Goikhman M.Ya., Vizilter Y.V., Askadskii A.A., Lyulin S.V. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 48. P. 43678.
30. Huan T.D., Kim C., Chen L., Chandrasekaran A., Batra R., Venkatram S., Kamal D., Lightstone J. P., Gurnani R., Shetty P., Ramprasad M., Laws J., Shelton M., Ramprasad R. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 17. P. 171104.
31. Kim C., Chandrasekaran A., Huan T.D., Das D., Ramprasad R. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 31. P. 17575.
32. Barnett J.W., Bilchak C.R., Wang Y., Benicewicz B.C., Murdock L.A., Bereau T., Kumar S.K. // Sci. Adv. 2020. V. 6. № 20. P. eaaz4301.
33. Ramprasad R., Batra R., Pilania G., Mannodi-Kanakkithodi A., Kim C. // npj Comput Mater. 2017. V. 3. № 1. P. 54.
34. Tao L., He J., Arbaugh T., McCutcheon J.R., Li Y. // J. Membr. Sci. 2023. V. 665. P. 121131.

35. Reiser P., Neubert M., Eberhard A., Torresi L., Zhou C., Shao C., Metni H., Van Hoesel C., Schopmans H., Sommer T., Friederich P. // Commun Mater. 2022. V. 3. № 1. P. 93.
36. Teplyakov V., Meares P. // Gas Separ. Purif. 1990. V. 4. № 2. P. 66.
37. Тепляков В.В., Дургарьян С.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. V. 24. № 7. P. 1498.
38. Тепляков В.В. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 22. № 6. С. 693.
39. Николенко С.И., Кадурич А.А., Архангельская Е.О. Глубокое обучение. Погружение в мир нейронных сетей / Под ред. Н. Гринчик. СПб: Питер, 2020.
40. Xu B., Wang N., Chen T., Li M. Empirical Evaluation of Rectified Activations in Convolutional Network. arXiv, 2015.
41. He K., Zhang X., Ren S., Sun J. Deep Residual Learning for Image Recognition. arXiv, 2015.
42. Rosenblatt F. // Psychol. Rev. 1958. V. 65. № 6. P. 386.
43. ИНХС РАН. База данных "Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров". Информрегистр РФ, 1998, № 3585.
44. Teplyakov V., Meares P. // Gas Separ. Purif. 1990. V. 4. № 2. P. 66.
45. Уоткинс Д.С. Основы матричных вычислений. М.: Лаборатория знаний, 2017.
46. Lin J. // IEEE Trans. Inform. Theory. 1991. V. 37. № 1. P. 145.
47. Kingma D.P., Ba J. // arXiv:1412.6980. 2014.
48. Glorot X., Bengio Y. // 13th Int. Conf. on Artificial Intelligence and Statistics (AISTATS-10). 2010. P. 249.
49. Glorot X., Bordes A., Bengio Y. 14th Int. Conf. on Artificial Intelligence and Statistics (AISTATS-11). 2011. P. 315.
50. Srivastava N., Hinton G., Krizhevsky A., Sutskever I., Salakhutdinov R. // J. Machine Learning Res. 2014. V. 15(1). P. 1929.
51. Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by D.R. Paul, Y.P. Yampolskii. Boca Raton: CRC Press, 1994.
52. Yampolskii Y., Paterson R. Solubility of Gases in Polymers / Ed. by G.T. Hefter, R.P.T. Tomkins. Chichester: Wiley, 2004. P. 151.
53. Meares P. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 13. P. 3415.
54. Keeney M., Heicklen J. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1979. V. 41. № 12. P. 1755.
55. Alibakhshi A. // Fluid Phase Equilibria. 2017. V. 432. P. 62.
56. Svoboda V., Basařová P. // Fluid Phase Equilibria. 1994. V. 93. P. 167.
57. Cachadiña I., Mulero A. // Fluid Phase Equilibria. 2006. V. 240. № 2. P. 173.
58. Tee L.S., Gotoh S., Stewart W.E. // Industr. Eng. Chem. Fundamentals. 1966. V. 5. P. 356.
59. Alentiev A.Y., Ryzhikh V.E., Syrtsova D.A., Belov N.A. // Russ Chem Rev. 2023. V. 92. № 6. P. RCR5083.
60. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The Properties of Gases and Liquids, Chemical engineering series. New York: McGraw-Hill, 1977.
61. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F. // Proc. Roy Soc. London A. 1937. V. 163 (912). P. 53.
62. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987.