

ISSN 2308-1120

Том 65, Номер 2

Март - Апрель 2023



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия А

Физика полимеров

www.sciencejournals.ru

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 2, серия А, 2023

ПЕРСОНАЛИЯ

К 90-летию со дня рождения академика Республики Казахстан
Шайхутдинова Еренгаип Маликовича (1933–2021) 83

РАСТВОРЫ

Термодинамика взаимодействия полиперфторсульфоновой
кислоты Nafion с водой
С. Д. Чернюк, А. П. Сафронов, Л. В. Адамова, О. В. Бушкова 85

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Твердые полимерные электролиты на основе реакционноспособных
сополимеров глицидилметакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата
*В. В. Климов, А. В. Кубарьков, О. В. Коляганова, Е. В. Брюзгин,
А. В. Бабкин, А. В. Навроцкий, В. Г. Сергеев, И. А. Новаков, Е. В. Антипов* 95

КОМПОЗИТЫ

Механические свойства анизотропных магнитоактивных эластомеров
Г. В. Степанов, С. И. Кириченко, Е. Е. Махаева, Е. Ю. Крамаренко 104

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Проницаемость по гелию полимерных мембран на основе полиимидов
А. А. Аскадский, А. В. Мацевич, И. В. Волгин, С. В. Люлин 117

Молекулярно-динамическое моделирование эффектов сильного поля
в подвижности протонированных полиэтиленоксидов в газе
С. А. Дубровский, Н. К. Балабаев 138

Молекулярно-динамическое моделирование конформационной структуры
полиамфолитных полипептидов на поверхности заряженной сферической
золотой наночастицы во внешнем электрическом поле
Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко 150

К 90-летию со дня рождения академика Республики Казахстан Шайхутдинова Еренгаип Маликовича (1933–2021)

DOI: 10.31857/S2308112023700451, EDN: ZGNQPK



Шайхутдинов Еренгаип Маликович – доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии наук Республики Казахстан, заслуженный деятель науки и техники Казахской ССР, выдающийся ученый-педагог в области науки о полимерах, организатор в системе высшего образования и крупный общественный деятель Казахстана.

После окончания средней школы с золотой медалью в 1951 г. он поступил в Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). В 1958 г. он поступил в аспирантуру МИТХТ и в 1963 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему “Окисление монометилзамещенных парафиновых углеводов в присутствии борной кислоты”. После защиты диссертации Е.М. Шайхутдинов отправился в Казахстан, где в Казахском государственном университете (в настоящее время Казахский национальный университет им. аль-Фараби) создается кафедра химии высокомолекулярных соединений, которая в то время являлась третьей университетской кафедрой страны после Московского и Ленинградского университетов. Ему принадлежит важнейшая роль в деле становления и развития новой кафедры, организации учебного процесса и научных исследований. Затем он возглавлял Казахский политехнический институт (ныне Казахский национальный исследовательский тех-

нический университет имени К.И. Сатпаева). Под руководством Е.М. Шайхутдинова успешно защищены 10 докторских и более 40 кандидатских диссертаций. Результаты многолетней научной и образовательной деятельности ученого отражены в более 700 научных трудах, в том числе в 8 монографиях и 6 учебниках, более 600 статьях, 118 авторских свидетельствах СССР, патентах РК.

Е.М. Шайхутдиновым совместно с академиками С.Р. Рафиковым и Б.А. Жубановым были развиты фундаментальные исследования по радикальной (со)полимеризации простых виниловых эфиров, которые производили в Казахстане на НПО “Карбид” (г. Темиртау). Систематические исследования были проведены в области фундаментальных основ радикальной (со)полимеризации простых виниловых эфиров и осуществлен синтез широкого круга полимеров с высокими адгезионными, пластифицирующими, пленкообразующими свойствами, что позволило рекомендовать их для получения высококачественных покрытий, лаков и эмалей. Впервые радиационной полимеризацией был осуществлен синтез широкого круга новых рН-, термо- и электрочувствительных полимеров линейной и сетчатой структуры с регулируемыми физико-химическими свойствами, перспективных для применения в медицине при создании систем с контролируемым высвобождением лекарственных средств, в биотехнологии для разделения биологических молекул, гидрометаллургии и т.д.

Наряду с успешным развитием теоретических основ регулирования процессов радикальной полимеризации Е.М. Шайхутдинов активно способствовал практической реализации научных исследований. Под его руководством были разработаны промышленные методы синтеза новых типов пластификаторов, флокулянтов, стабилизаторов буровых растворов, поверхностно-активных веществ, ингибиторов сероводородной коррозии и других технически важных полимерных продуктов.

Многое было сделано Е.М. Шайхутдиновым для расширения международного сотрудничества. При его непосредственном участии КазНТУ установил связи со многими учебными заведениями

ями Великобритании, Италии, Канады, Финляндии, Японии, Германии и Америки. В эти же годы КазНТУ одним из первых среди стран СНГ вступил в Сообщество технических вузов России. При непосредственном участии Е.М. Шайхутдинова КазНТУ стал базовым вузом для крупнейших зарубежных фирм, работающих в Казахстане, – “Сименс”, “Шлюмберже”, “Шеврон”, “Сандвик-Тамрок” и другие, которые предоставили для комплексных лабораторий университета оборудование, научно-техническую литературу и программные продукты.

Организаторский талант, профессионализм и личный вклад в интеллектуальное развитие об-

щества получили высокую оценку государства. В 1991 году Е.М. Шайхутдинову присвоено почетное звание “Заслуженный деятель науки КазССР”, он награжден государственными наградами Республики Казахстан. На протяжении всей жизни Еренгаип Маликович поддерживал творческие и научные связи с альма-матер – МИТХТ им. М.В. Ломоносова. В 2003 году Е.М. Шайхутдинову было присвоено звание “Почетный профессор МИТХТ им. М.В. Ломоносова”.

*Черникова Е.В.
МГУ имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет*

УДК 541.64:536.4

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИПЕРФТОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ NAFION С ВОДОЙ

© 2023 г. С. Д. Чернюк^{a,b,*}, А. П. Сафронов^{a,c}, Л. В. Адамова^a, О. В. Бушкова^{b,d}

^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620020 Екатеринбург, пр. Мира, 19, Россия

^bИнститут химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620049 Екатеринбург, Первомайская ул., 91, Россия

^cИнститут электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
620016 Екатеринбург, Амундсена ул., 106, Россия

^dИнститут проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка, пр. Академика Семёнова, 1, Россия

*e-mail: univerekb@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 09.03.2023 г.

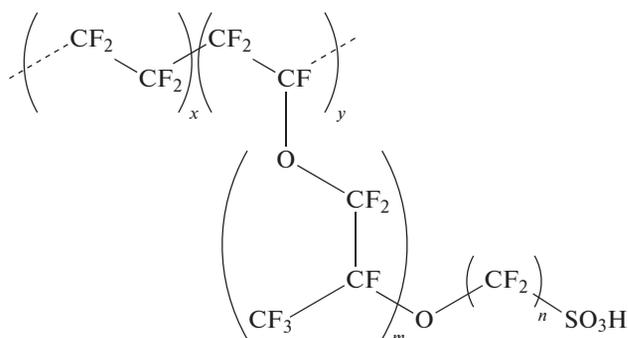
Методами изотермической сорбции и микрокалориметрии исследована термодинамика взаимодействия полиперфторсульфоновой кислоты Nafion с водой. Определены концентрационные зависимости энергетических и энтропийных параметров смешения водных растворов Nafion и показано, что энергия Гиббса и энтальпия смешения отрицательны, а энтропия смешения положительна во всем диапазоне составов раствора. Экспериментальные изотермы сорбции воды и концентрационные зависимости энтальпии разбавления водных растворов проанализированы с использованием термодинамической модели, учитывающей парные невалентные взаимодействия в растворе, неравновесную стеклообразную структуру полимера и эффекты диссоциации ионогенных сульфогрупп Nafion. Расчетное значение параметра Флори–Хаггинса составило 1.48, а значение его энтальпийной компоненты близко к нулю.

DOI: 10.31857/S2308112023700463, EDN: ZGTYUI

ВВЕДЕНИЕ

Иономер полиперфторсульфоновой кислоты Nafion, разработанный компанией “DuPont” в 1960-х гг. широко применяется в мембранных топливных элементах с полимерным электролитом, датчиках, проточных ванадиевых батареях, ионисторах, а также других электрохимических устройствах и электрохимических технологиях [1–3]. Широкое применение этого иономерного материала обусловлено его превосходными ионно-транспортными свойствами, высокой термической и химической устойчивостью в сочетании со стабильными механическими характеристиками.

Особенностью химического строения полиперфторсульфоновых кислот семейства Nafion является комбинация гидрофобной полимерной цепи на основе политетрафторэтилена с ионогенными боковыми цепями перфторированного простого эфира, содержащего гидрофильную сульфогруппу на конце



Аналоги Nafion – мембраны Flemion (“DuPont”), Aquivion (“Solvay”), Aciplex (“Asahi Chemical”) и другие. Российским аналогом Nafion служит мембрана МФ-4СК производства Открытого акционерного общества “Пластполимер” (Санкт-Петербург). Перфторированные полиэферы, составляющие основу этих мембран, отличаются числом мономерных звеньев в основной и боковых цепях полимера.

Основная сфера применения мембран семейства Nafion – обеспечение транспорта протонов

преимущественно в водных системах. В этой связи исследование процессов взаимодействия полиперфторсульфоновых кислот с водой, их набухания и гидратации представляют интерес не только с фундаментальной точки зрения, но имеют ярко выраженное практическое значение.

При рассмотрении вопросов гидратации полимеров Nafion следует иметь в виду, что данный полимер характеризуется сложной надмолекулярной организацией в силу наличия большого числа гидрофобных групп в сочетании с ионогенными гидрофильными сульфогруппами. В результате взаимодействия гидрофильных групп друг с другом в структуре Nafion возможно образование ионных кластеров, которые обеспечивают поглощение воды мембраной и транспорт сольватированных противоионов. На основании данных малоуглового рентгеновского рассеивания в литературе предложены различные модели кластерной надмолекулярной организации полимерных цепей Nafion [4–7].

Существенную роль в выяснении особенностей взаимодействия мембран семейства Nafion с водой играют термодинамические методы, которые а priori свободны от ограничений выбранной модели надмолекулярной структуры.

Значительное число работ посвящено сорбционным исследованиям водопоглощения и набухания мембран Nafion как в жидкой среде, так и в парах воды. Показано, что изотермы сорбции паров воды хорошо описываются уравнением Брунауэра–Эмметта–Теллера [8]. В то же время отмечается, что поглощение воды на начальном участке изотерм подчиняется закону Генри в широком диапазоне температур [9]. При повышении температуры наблюдается уменьшение водопоглощения при постоянном давлении [10], изотерма сорбции паров воды мембраной принимает линейный вид.

В работах [11, 12], на основании данных изопиестической сорбции, рассматривая Nafion как пористый материал с гидрофильными участками цепи полимера, выделяют два режима сорбции воды мембраной: начальное поглощение сольватационной воды ионами мембраны и дальнейшее заполнение субмикрорпор при набухании полимера.

Следует отметить, что представление и трактовка изотерм сорбции полимерами семейства Nafion, принятая в работах, посвященных данному полимеру, имеет ряд особенностей. Так, считается, что взаимодействие с молекулами воды обеспечивается в основном гидрофильной сульфогруппой. В связи с этим, в частности, количество сорбированной воды полимерным образцом обычно рассчитывают в единицах количества молей поглощенной воды на моль сульфогрупп в со-

ставе цепи — эту величину принято называть числом гидратации и обозначать как λ .

Установлено, что параметр λ принимает значения 14–16 при температуре 30°C и парциальном давлении паров воды $P/P_s = 1$ [13, 14]. С повышением температуры до 80°C параметр λ уменьшается до 9–10 [15]. Отмечается, что равновесное набухание мембраны в парах воды приблизительно на 25% меньше по сравнению с набуханием мембраны Nafion в жидкой воде. В последнем случае средние значения λ составляют 21–22 [13]. Обсуждению данной особенности, называемой парадоксом Шрёдера [16], посвящено большинство работ по сорбции [16–18] воды мембранами на основе Nafion.

Наряду с исследованиями изотерм сорбции в литературе представлены, хотя и существенно меньшем количестве, термодинамические данные по взаимодействию Nafion с парами воды.

В работе [19] методом газовой проточной микрокалориметрии была измерена энтальпия сорбции паров воды измельченной мембраной Nafion 117. Тепловой эффект сорбции измеряли при непрерывном пропускании паров воды с заданным относительным давлением, а затем — тепловой эффект десорбции в токе сухого азота. Рассчитанное на основании этих данных значение мольной энтальпии моногидратации сульфогруппы иономера составило 83 кДж/моль, что близко к энтальпии растворения в воде трифторметансульфоновой кислоты, которая составляет 79 кДж/моль [20]. С учетом расчетной энтальпии моногидратации серной кислоты (54 кДж/моль) [21] авторами сделан вывод о влиянии атомов фтора на ионизационное равновесие и на энтальпию гидратации сульфогруппы в иономере. Также установлено, что при высокой активности водяных паров тепловой эффект сорбции приближается к энтальпии испарения воды (44.7 кДж/моль) [22].

В работе [23] тепловой эффект сорбции воды мембраной Nafion был измерен путем ступенчатого дозированного добавления водяного пара при разбивании стеклянной ампулы с известным количеством воды в вакуумной системе, соединенной с калориметром. Регистрировали тепловой эффект сорбции при последовательном увеличении содержания воды. Было показано, что равновесная теплота сорбции воды на мембране при максимальной активности пара не превышала энтальпию испарения воды, значения начальной энтальпии гидратации сульфогрупп составляло 68 кДж/моль.

В целом можно отметить, что имеющиеся в литературе термодинамические данные в определенной мере ограничены анализом комплексообразования молекул воды лишь с полярными сульфогруппами в макромолекулярной цепи Nafion. В то же время при рассмотрении взаимодействия

Nafion с избытком жидкой воды, что чаще всего и реализуется на практике, нет никаких оснований исключать из рассмотрения возможности межмолекулярных взаимодействий с участием всей макромолекулярной цепи, включая и гидрофобные фторированные участки, а также эффекты проявления структурных особенностей полимера. В частности, в представленных в литературе подходах к анализу изотерм сорбции совершенно не учитывается тот факт, что Nafion при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии, во всяком случае его аморфные участки, доля которых по разным оценкам составляет от 80 до 97% в зависимости от способа получения мембраны [24–27]. Также отсутствует анализ термодинамических функций смешения водных растворов Nafion, включая анализ величин энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения.

В термодинамике растворов полимеров общепринятым является термодинамический подход, основанный на теории Флори–Хаггинса, который может быть дополнен учетом стеклообразного состояния полимера, его частичной кристалличности, а также учетом процесса диссоциации ионогенных групп [28, 29]. Тем не менее, термодинамический анализ растворов Nafion в воде в рамках теории Флори–Хаггинса в литературе практически отсутствует. Имеется лишь ранняя работа [30], в которой сделана попытка оценки плотности энергии когезии звеньев Nafion по данным о степени набухания в различных растворителях с использованием уравнения Флори–Ренера.

В настоящей работе поставлена задача методами сорбции и микрокалориметрии получить и проанализировать концентрационные зависимости термодинамических функций: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии смешения протонированной формы Nafion с водой. Ниже представлены результаты сорбционных и калориметрических исследований и рассчитанные на их основе термодинамические функции смешения Nafion с водой и проведено их термодинамическое моделирование в рамках теории Флори–Хаггинса с учетом стеклообразного состояния полимера. Будут определены значения параметра Флори–Хаггинса и его составляющих, а также параметров стеклообразной структуры полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила протонированная мембрана Nafion 212 (толщина 50.8 мкм) (“DuPont”, США), полученная методом полива из раствора. Средневзвешенная молекулярная масса данной марки Nafion 2.55×10^5 [31]. Температуру стеклования определяли методом ДСК (NETZSCH DSC 214 Polyma), она составила 140°C. Степень кристалличности образца, по дан-

ным рентгенофлуоресцентного анализа (дифрактометр Stoe STADI-P), 6.4%.

Мембрану очищали от примесей, выдерживая образцы в 5%-ном растворе H_2O_2 (ос.ч., ТУ 2611-003-57856778-2004) при 60–80°C в течение 2 ч, а затем промывали в дистиллированной воде. Протонирование очищенной мембраны осуществляли путем выдержки образцов в 0.1 М HCl (ос.ч., Общество с ограниченной ответственностью “Сигма Тек”) при 60–65°C с последующей промывкой. Подготовленные образцы сушили на воздухе при 60°C в течение 1 ч и оставляли при комнатной температуре над P_2O_5 на 2 недели. Для пленочных образцов гравиметрическим методом определяли максимальное водопоглощение мембраной, т.е. значение предельной степени набухания в воде, которое составило 40%. Криогенное измельчение высушенных мембран проводили в фарфоровой ступке при постоянном добавлении жидкого азота. Полученный порошок оставляли над P_2O_5 на 2 недели.

Изотермическую интервальную равновесную сорбцию паров воды порошкообразным образцом Nafion изучали объемным методом с помощью автоматического анализатора ASAP 2020 (“Micromeritics”, США) при комнатной температуре. Навеску полимера массой 0.115 г помещали в стеклянную ампулу и проводили дегазацию образца в вакууме при 90°C. Затем ампулу присоединяли к порту установки и измеряли количество сорбированной воды в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения анализатора. Программа измерений включала вакуумирование образца и дробную дозированную подачу паров воды в ампулу. После подачи каждой дозы программой анализировалось начальное давление паров в ампуле и установление равновесного давления в результате адсорбции паров образцом полимера. Исходя из разности начального давления и равновесного давления с использованием значения объема ампулы, который также определялся программой, рассчитывалось количество сорбированной воды для каждого равновесного относительного давления. Исследованный диапазон относительного давления составил 0–0.875 и был разбит на 40 точек.

Тепловые эффекты взаимодействия порошка Nafion 212 с водой измеряли с использованием изотермического микрокалориметра типа “Кальве ДАК-1-1” (Научно-исследовательский институт экспериментального приборостроения, Черноголовка) при 25°C. Точную навеску полимера (~40 мг) помещали в тонкостенную стеклянную ампулу объемом 0.5 мл и сушили на воздухе при 60°C до постоянной массы, затем добавляли заданное количество воды, которая полностью растворялась в полимерной матрице, вызывая ее ограниченное набухание. Для систем с большим

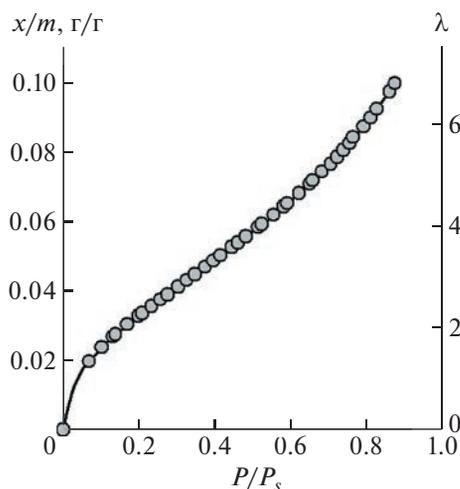


Рис. 1. Изотерма сорбции для порошкообразной мембраны Nafion 212, выдержанной при 60°C. Коэффициент корреляции $R^2 = 0.9994$. Пояснения в тексте.

содержанием полимера набухание проводили методом сорбции воды из паровой фазы в вакууме. Ампулы с навесками Nafion, содержащими разное количество воды, запаивали и помещали в калориметрическую камеру с 5 мл воды. После термостатирования ампулу разбивали в калориметрической ячейке, заполненной избытком воды, и измеряли тепловой эффект процесса поглощения воды ограниченно набухшими образцами Nafion до достижения равновесной степени набухания. Длительность процесса тепловыделения (возвращения показаний калориметра на базовую линию) составляла 2–3 ч в зависимости от содержания полимера в системе. Относительная погрешность измерений составляла 5% для тепловых эффектов, превышающих 10 Дж/г, и 10% для тепловых эффектов в диапазоне 1–10 Дж/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиперфторсульфоновая кислота Nafion не образует водных растворов во всем диапазоне составов, а лишь ограниченно набухает. В связи с этим представленные ниже термодинамические данные относятся только к области макроскопически однородного равновесного набухания полимера при концентрации Nafion выше 60 мас. %. На микроскопическом уровне набухание, очевидно, не является однородным, в силу того, что структура Nafion включает как аморфную, так и кристаллическую части. Наиболее вероятно, что вода растворяется в аморфной части структуры, так что представленные термодинамические данные относятся именно к взаимодействию воды с неупорядоченной структурой Nafion в составе аморфной фазы. Все приведенные расчеты были

выполнены без учета изменения соотношения доли аморфных и кристаллических областей, вызванного набуханием полимера, сопровождающимся понижением температуры стеклования и уменьшением степени кристалличности при росте объемной доли аморфных областей в процессе набухания.

Изотерма сорбции паров воды образцом полиперфторсульфоновой кислоты Nafion при 25°C в координатах удельная адсорбция x/m (г воды/г полимера)—относительное давление пара P/P_s представлена на рис. 1. Она имеет вид S-образной кривой с выпуклым начальным участком, что характерно для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Линия, аппроксимирующая экспериментальные значения, отвечает модельной изотерме, представленной уравнениями (8)—(12), которая будет обсуждена ниже.

В большинстве работ [11, 13–15], описывающих сорбцию воды мембранами Nafion, наряду с массой воды, поглощенной единицей массы полимера x/m пользуются числом гидратации λ , которое рассчитывают следующим образом:

$$\lambda = \frac{x}{m} \frac{EW}{M_{H_2O}}, \quad (1)$$

где EW — эквивалентная масса полимера, приходящаяся на 1 моль сульфогрупп, M_{H_2O} — молекулярная масса воды. Число гидратации является мерой количества молекул воды, приходящееся на сульфогруппу в полимере.

Для исследуемой мембраны H^+ -Nafion 212 эквивалентная масса EW по данным производителя составляет 1100 г/моль. Рассчитанные с помощью этого значения величины параметра гидратации λ также приведены на рис. 1.

Значение λ при $P/P_s = 0.65$ в литературе часто используют для сопоставления мембран Nafion, относящихся к разным партиям [19]. Обычно этот параметр изменяется в пределах 4–5.5. Полученное нами значение $\lambda = 4.3$ также попадает в указанный диапазон.

На основании изотермы сорбции с использованием классического термодинамического подхода были определены концентрационные зависимости химических потенциалов воды и полимера, а также концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения Nafion с водой в области его ограниченного набухания. Для каждой точки изотермы по уравнению

$$\omega_2 = \frac{1}{1 + x/m} \quad (2)$$

была рассчитана весовая доля Nafion ω_2 в растворе, находящемся в равновесии с паром воды при определенном значении относительного давле-

ния. Значения относительного давления использовали для расчета изменения удельного химического потенциала воды $\Delta\mu_1$ по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{P}{P_s}, \quad (3)$$

в котором $M_1 = 18$ г/моль – молекулярная масса воды, $\frac{P}{P_s}$ – относительное давление.

Изменение удельного химического потенциала полимера $\Delta\mu_2$ рассчитывали интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\omega_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1 \quad (4)$$

(ω_1, ω_2 – массовая растворителя и полимера).

Имеется несколько вариантов вычисления данного интеграла с бесконечным нижним пределом [32]. Мы использовали следующий подход: строили зависимость отношения $\omega_2/(1 - \omega_2)$ как функцию $\Delta\mu_1$; проводили ее сплайн-интерполяцию; в качестве нижнего предела интегрирования брали экстраполированную точку пересечения сплайн-функции с осью абсцисс.

Используя рассчитанные величины $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$, вычисляли значения энергии Гиббса смешения Nafion с водой в области гомогенного набухания полимера Δg^m

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2 \quad (5)$$

Концентрационные зависимости $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$ и Δg^m представлены на рис. 2. Видно, что величины всех термодинамических потенциалов лежат в области отрицательных значений. Зависимость $\Delta\mu_1$ имеет вид спадающей выпуклой кривой, а зависимость $\Delta\mu_2$ – возрастающей кривой. Концентрационная зависимость Δg^m имеет вид вогнутой кривой, что свидетельствует о термодинамической устойчивости водного раствора Nafion.

Следует отметить, что полученные значения термодинамических потенциалов растворения Nafion в воде отвечают достаточно узкой области составов – концентрированным растворам. Это ограничение связано с особенностью сорбционного эксперимента, в котором растворитель, в данном случае – вода, поглощается полимером из паровой фазы.

В отличие от сорбции в калориметрическом эксперименте взаимодействие Nafion с водой осуществляется в жидкой среде в более широком интервале составов. На рис. 3 приведена концентрационная зависимость энтальпии предельного набухания Nafion в большом избытке воды. Абсциссы экспериментальных точек соответствуют

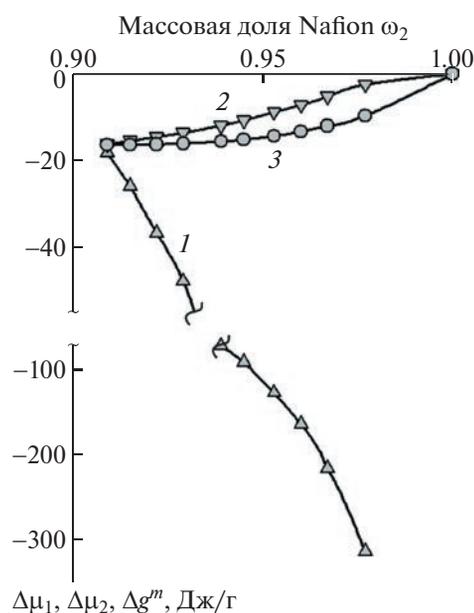


Рис. 2. Концентрационные зависимости химического потенциала воды (1), полимера Nafion (2) и энергии Гиббса смешения (3) в области ограниченного набухания Nafion в воде при 25°C.

содержанию Nafion в предварительно приготовленных набухших пленках, отвечающих области ограниченного растворения воды в структуре Nafion. В ходе калориметрического эксперимента данные растворы поглощали воду до достижения предельной степени набухания, значение которой (40%) было приведено выше в Экспериментальной части. Содержание Nafion при этом составляет 60%. Ордината каждой точки соответствует энтальпии процесса набухания в расчете на 1 г полимера. Кривая на рис. 3 соответствует модельной зависимости, представленной уравнениями (13)–(16), которая будет обсуждена ниже.

На рис. 3 видно, что энтальпия набухания во всей области составов, отвечающих поглощению воды аморфной фазой Nafion, принимает отрицательные значения. В области концентрации до 80% наблюдается участок, близкий к линейному. При более высокой концентрации Nafion происходит резкое увеличение отрицательных значений энтальпии набухания.

Точка пересечения кривой с правой осью ординат соответствует значению энтальпии набухания в воде при 25°C полностью высушенного полимера Nafion ($\Delta H_{\text{наб}}(\omega_2 = 1) = -13.6 \pm 0.5$ Дж/г).

Представленные на рис. 3 значения энтальпии набухания позволяют определить значения энтальпии смешения (Δh^m) Nafion с водой в области составов, отвечающих поглощению воды аморфной фазой, с использованием термодинамического цикла Тагер–Домбек [33] по уравнению

$$\Delta h^m = \omega_2(\Delta H_{\text{наб}}(\omega_2 = 1) - \Delta H_{\text{наб}}(\omega_2)). \quad (6)$$

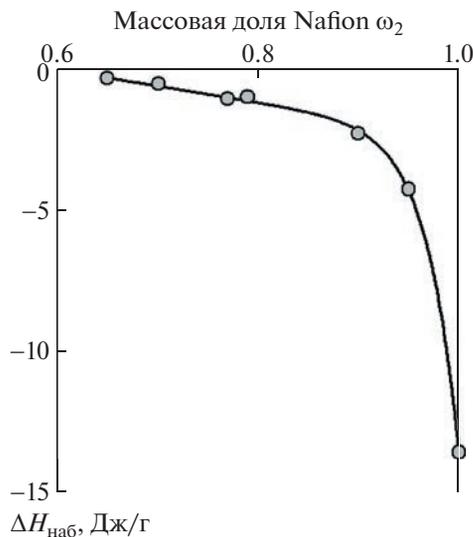


Рис. 3. Энтальпия набухания в избытке воды частично набухших образцов Nafion при 25°C. Абсцисса точек соответствует содержанию полимера в частично набухшем образце, ордината – энтальпии процесса набухания до предельной степени набухания 40% воды, 60% полимера. Коэффициент корреляции $R^2 = 0.9934$. Пояснения в тексте.

Рассчитанная концентрационная зависимость энтальпии смешения аморфной фазы Nafion с водой показана на рис. 4. Там же приведены зависимости энергии Гиббса и энтропии смешения ($T\Delta s^m$), значения которой были рассчитаны по уравнению

$$T\Delta s^m = \Delta h^m - \Delta g^m \quad (7)$$

Энтальпия смешения Nafion с водой отрицательна во всем концентрационном диапазоне, что свидетельствует об энергетическом выигрыше при растворении. При этом обращает на себя внимание тот факт, что значения энтальпии смешения меньше по абсолютной величине, чем значения энергии Гиббса смешения. Корректное сопоставление экспериментальных значений возможно только в области концентрированных растворов в силу того, что значения Δg^m определены в более узком концентрационном диапазоне, чем значения Δh^m (парадокс Шрёдера). Мы условно экстраполировали значения энергии Гиббса на весь диапазон составов, отвечающих образованию растворов Nafion, прямой, которая соответствует аддитивной схеме образования растворов в данном диапазоне составов.

С учетом такой экстраполяции рассчитанная концентрационная зависимость энтропии смешения положительна во всей области составов растворов, что указывает на преобладание процессов разупорядочения при растворении Nafion в воде.

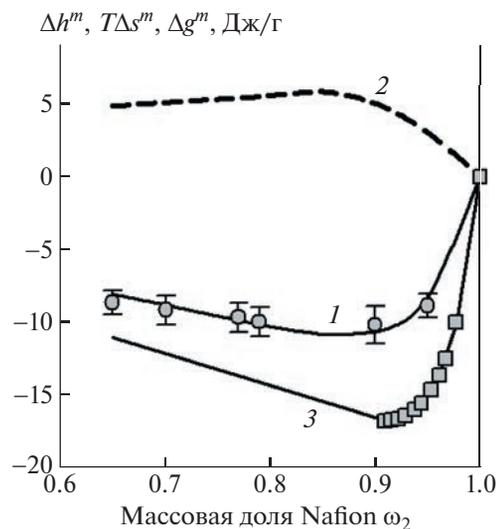


Рис. 4. Концентрационные зависимости, энтальпии (1), энтропии смешения (2) и энергии Гиббса (3) смешения Nafion с водой при 25°C в области составов, отвечающих поглощению воды аморфной фазой.

Следует отметить, что представленные термодинамические функции смешения носят интегральный характер и не дают детального представления о природе процессов при набухании мембран Nafion в воде, которые обусловлены комбинацией различных факторов, вытекающих из сложной химической природы Nafion.

В определенной мере эти факторы можно оценить путем термодинамического моделирования. Ранее в работах [28, 34] были рассмотрены примеры такого моделирования изотерм сорбции и концентрационных зависимостей энтальпии разбавления для полимерных электролитов, находящихся в стеклообразном состоянии.

Согласно этому подходу, изменение химического потенциала воды при сорбции рассматривается как сумма следующих вкладов:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1,\text{ФХ}} + \Delta\mu_{1,\text{неравн}} + \Delta\mu_{1,\text{сжат}} + \Delta\mu_{1,\text{эл. статич}} \quad (8)$$

где $\Delta\mu_{1,\text{ФХ}}$ – вклад объемных взаимодействий в соответствии с теорией Флори–Хаггинса, $\Delta\mu_{1,\text{неравн}}$ – вклад неравновесной стеклообразной структуры полимера, $\Delta\mu_{1,\text{сжат}}$ – вклад сжатия системы при растворении, $\Delta\mu_{1,\text{эл. статич}}$ – вклад электростатического взаимодействия заряженных групп полиэлектролита с растворителем.

$$\Delta\mu_{1,\text{ФХ}} = RT(\ln(1 - \phi) + (1 - 1/N)\phi + \chi\phi^2), \quad (9)$$

$$\Delta\mu_{1,\text{неравн}} = g_v(1 - \phi_v^0)\phi\left(\frac{1}{\phi_v^0} - 1\right) \quad (10)$$

$$\Delta\mu_{1,\text{сжат}} = -RT \ln\left(1 - \phi_v^0\phi\left(\frac{1}{\phi_v^0} - 2\right)\right) \quad (11)$$

$$\Delta\mu_{1,\text{электр}} = -RT \frac{V_1}{V_2} \beta_0 (1 - \varphi) \varphi^2 \quad (12)$$

Здесь φ – объемная доля полимера в растворе; $N = 500$ – степень полимеризации; χ – параметр Флори–Хаггинса; g_v – избыточная свободная энергия размещения молекулы растворителя в вакансии; φ_v^0 – доля метастабильных вакансий в стеклообразной структуре; V_1 – мольный объем растворителя; V_2 – мольный объем полимерного звена, оцениваемый отношением ММ звена Nafion-212 – $M_2 = 544$ г/моль [25] к плотности полимера (1.58 г/см³ [35]); β_0 – степень ионизации цепи в разбавленном растворе. Степень полимеризации N была оценена по отношению средневзвешенной молекулярной массы Nafion (~2.55 × 10⁵) [31] к молярной массе полимерного звена.

Аналогичным образом разбивается величина энтальпии набухания Nafion в воде, представленная на рис. 3 [29]:

$$\Delta H_{\text{наб}} = \Delta H_{\text{наб.ФХ}} + \Delta H_{\text{наб.неравн}} + \Delta H_{\text{наб.электр}} \quad (13)$$

где $\Delta H_{\text{наб.ФХ}}$ – вклад парного взаимодействия полимер–растворитель, связанный с энтальпийным параметром Флори–Хаггинса χ_H , $\Delta H_{\text{наб.неравн}}$ – вклад неравновесной стеклообразной структуры, $\Delta H_{\text{наб.электр}}$ – вклад электростатического взаимодействия ионов полиэлектролита.

$$\Delta H_{\text{наб.ФХ}} = \chi_H RT (\varphi - \varphi_0) \quad (14)$$

$$\Delta H_{\text{наб.неравн}} = \epsilon_{\text{ког}} \varphi_v^0 \varphi \left(\frac{1}{\varphi_v^0} - 2 \right) \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{наб.электр}} = \\ = -\xi RT \left[\ln \frac{\varphi}{\varphi_0} - \beta_0^2 ((1 - \varphi)^2 \ln \varphi - (1 - \varphi_0)^2 \ln \varphi_0) \right] \quad (16) \end{aligned}$$

Здесь $\epsilon_{\text{ког}}$ – энергия когезии цепей полимера в расчете на 1 ячейку квазирешетки раствора; φ_v^0 – доля метастабильных вакансий стеклообразной структуры; ξ – безразмерный эмпирический параметр, представляющий собой отношение энергии электростатического отталкивания двух соседних одноименных зарядов, локализованных на цепи, к тепловой энергии; φ_0 – объемная доля полимера, соответствующая предельной степени набухания.

Уравнения (9)–(12) были использованы для описания экспериментальной изотермы сорбции паров воды образцом Nafion, а уравнения (14)–(16) – для описания концентрационной зависимости энтальпии предельного набухания. Для аппроксимации данных были выбраны следующие значения молекулярных параметров: $V_1 = 18$ см³/моль, $V_2 = 344$ см³/моль, $\beta_0 = 0.8$, $\varphi_0 = 0.6$, остальные параметры варьировались. Результаты аппрокси-

мации представлены в виде кривых на рис. 1 и 3 соответственно. Видно, что данная термодинамическая модель хорошо описывает экспериментальные данные, как в случае изотермы сорбции, так и в случае концентрационной зависимости энтальпии набухания. Коэффициенты корреляции R^2 приведены в подписях к указанным рисункам. В обоих случаях они близки к единице. В результате были получены следующие значения варьируемых параметров: $\chi = 1.48 \pm 0.05$, $\chi_H = -0.06 \pm 0.03$, $g_v = -8.72 \pm 0.07$ кДж/моль (H₂O), φ_v^0 (сорбция) = 0.036 ± 0.001 , φ_v^0 (калориметрия) = 0.043 ± 0.002 , $\epsilon_{\text{ког}} = -7.19 \pm 0.05$ кДж/моль (H₂O).

Соотношение разных вкладов, выделенных при термодинамическом моделировании, представлено на рис. 5. Расчет проведен по уравнениям (9)–(13) для вкладов в химический потенциал и по уравнениям (14)–(16) для вкладов в энтальпию разбавления. Точки на рисунке даны как визуальный ориентир. Доминирующими вкладками в термодинамические функции взаимодействия воды с Nafion являются вклад бинарного взаимодействия, оцениваемый в рамках теории Флори–Хаггинса, и вклад неравновесной упаковки стеклообразного полимера. Вклад электростатического взаимодействия ионов и вклад изменения объема при набухании пренебрежимо малы. В случае электростатического вклада это связано с тем, что набухшие пленки Nafion содержат недостаточное количество воды для обеспечения диссоциации ионогенных групп и проявления полиэлектролитных эффектов. Малые значения вклада сжатия связаны с малой величиной доли метастабильных вакансий в неравновесной структуре стеклообразного полимера Nafion (φ_v^0).

Отдавая себе отчет в том, что процедура количественного описания экспериментальных данных носит в значительной мере условный характер, выборочно проанализируем значения тех параметров, которые обуславливают наиболее значимые вклады в термодинамические функции набухания Nafion в воде.

Наибольший интерес с точки зрения термодинамической теории растворов полимеров представляют значения параметра Флори–Хаггинса χ и его энтальпийной компоненты χ_H . При этом необходимо иметь в виду, что они отражают лишь парные межмолекулярные взаимодействия воды со звеньями и функциональными группами полимера и не включают в себя эффекты, связанные с ионизацией цепи полимера и электростатическими взаимодействиями.

Интегральный параметр Флори–Хаггинса составляет 1.48, что существенно больше критического значения 0.5. Это указывает на то, что вода

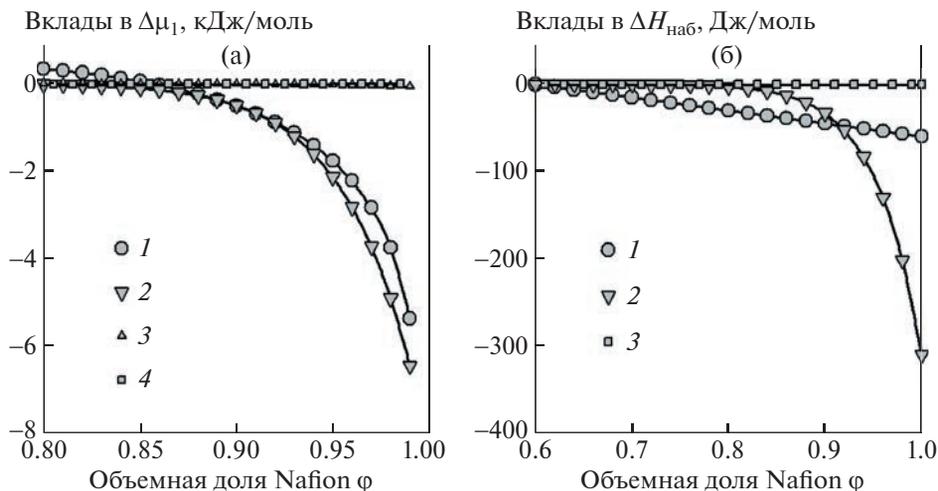


Рис. 5. Сопоставление различных вкладов в термодинамические функции взаимодействия Nafion с водой. а – вклады в изменение химического потенциала воды, согласно уравнениям (9)–(13): 1 – $\Delta\mu_{1, \text{ФХ}}$, 2 – $\Delta\mu_{1, \text{неравн}}$, 3 – $\Delta\mu_{1, \text{сжат}}$, 4 – $\Delta\mu_{1, \text{электр}}$; б – вклады в энтальпию набухания согласно уравнениям (14)–(16): 1 – $\Delta H_{\text{наб, ФХ}}$, 2 – $\Delta H_{\text{наб, неравн}}$, 3 – $\Delta H_{\text{наб, электр}}$. Точки приведены как визуальный ориентир.

является термодинамически “плохим” растворителем для Nafion-212, что и обуславливает лишь частичное набухание мембраны Nafion в воде. В литературе приводятся различные значения параметра Флори–Хаггинса для мембран Nafion с разной предысторией [30, 36, 37]. Они находятся в диапазоне 0.9–2.4. Определенное нами значение попадает в середину этого диапазона.

Учитывая то, что структура мембран Nafion сильно зависит от способа их получения, трудно было бы ожидать количественного соответствия значений параметра Флори–Хаггинса для разных модификаций данного полимера. Вместе с тем, общей чертой является характеристика воды как термодинамически “плохого” растворителя Nafion.

Энтальпийная компонента параметра Флори–Хаггинса χ_H близка к нулю. Это означает, что при энергетическом взаимодействии звеньев Nafion с молекулами воды, выигрыш в энергии за счет образования новых контактов разнородных молекул компенсируется проигрышем при разрушении контактов однородных молекул.

Иными словами, большое значение интегрального параметра $\chi = 1.48$ обусловлено не энергетическими, а энтропийными причинами. А именно, энтропийными потерями при парном взаимодействии звеньев Nafion с молекулами воды. Тем не менее, соотношение интегральных функций смешения данных растворов: $\Delta h^m > \Delta g^m$ (см. рис. 4) обуславливает положительные значения интегральной энтропии смешения Nafion с водой в области гомогенности. Это означает, что энтропийные потери при парном взаимодей-

ствии звеньев Nafion с молекулами воды компенсируются комбинаторными энтропийными эффектами, связанными с разупорядочением надмолекулярной структуры Nafion при ее набухании в воде. Последние доминируют в концентрированных растворах.

Источником энтропийных потерь, с одной стороны, является гидратация полярных сульфогрупп, в результате чего происходит связывание молекул воды в гидратных оболочках и потеря трансляционной энтропии. С другой стороны, потеря энтропии также характерна для эффекта гидрофобной гидратации неполярных участков цепи, вокруг которых формируются уплотненная структура воды, что в литературе образно именуют “образованием айсбергов” [38]. Эффекты гидратации, как гидрофильной, так и гидрофобной, обуславливающие большие положительные значения χ , начинают преобладать при увеличении содержания воды. В результате растворения Nafion не происходит, а наблюдается лишь ограниченное его набухание в воде.

Наряду с приведенными выше параметрами парного взаимодействия представлен набор параметров термодинамической модели ϕ_v^0 , g_v , $\epsilon_{\text{ког}}$, которые описывают эффекты разрушения неравновесной стеклообразной структуры Nafion при растворении в воде. Здесь приведено два значения доли неравновесных вакансий в структуре полимера ϕ_v^0 , поскольку этот параметр был оценен по двум независимым наборам экспериментальных данных. Тем не менее, значения параметра ϕ_v^0 , определенные из изотерм сорбции, близки к значениям этого параметра, оцененны-

ми из концентрационных зависимостей энтальпии разбавления. Видно, что доля неравновесных вакансий невелика, т.е. стеклообразная структура Nafion достаточно плотная.

Избыточная свободная энергия размещения молекулы воды в неравновесной вакансии g_v отрицательна и велика по абсолютной величине (-8.72 кДж/моль). По физическому смыслу данный параметр характеризует адсорбцию на неплотностях упаковки стеклообразной структуры полимера. По порядку величины g_v соответствует имеющимся в литературе значениям энтальпии связывания молекул воды сульфогруппами, которые были представлены выше. Значения энергии когезии $\epsilon_{\text{ког}}$ Nafion (-7.19 кДж/моль) несколько меньше по абсолютной величине, чем значения свободной энергии g_v . Вероятно, что это обусловлено отрицательным энтропийным вкладом адсорбции молекул воды. В то же время данный вклад не является существенным, и избыточная свободная энергии размещения молекулы воды в неравновесной вакансии в основном связана с энергетическими причинами.

Учитывая близость к нулю энтальпийной компоненты параметра Флори–Хаггинса, именно эффект разрушения неравновесной стеклообразной структуры и обеспечивает общий энергетический выигрыш при образовании водных растворов Nafion, который проявляется в отрицательных значениях энтальпии смешения растворов (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неравновесная стеклообразная структура Nafion существенным образом определяет энтальпию смешения его водных растворов. Благодаря этому фактору интегральная энтальпия смешения отрицательна, несмотря на то, что парные невалентные взаимодействия в растворе в совокупности проявляют атермический характер.

Полиэлектролитная природа полиперфторсульфоновой кислоты Nafion в наиболее явной форме проявляется в величине и знаке энтропии смешения с водой в процессе набухания аморфной фазы мембраны. Ее положительные значения свидетельствуют о суммарном эффекте разупорядочения при растворении Nafion. Это, по всей видимости, обусловлено трансляционной энтропией противоионов, образующихся при диссоциации ионогенных сульфогрупп полимера. Парные межмолекулярные взаимодействия, проявляющиеся в величине энтропийной компоненты параметра Флори–Хаггинса, напротив, приводят к структурообразованию в растворе, которое не способствует положительным значениям энтропии смешения. В то же время полиэлектролитные эффекты являются доминирующими.

Авторы выражают благодарность Е.Д. Кузнецовой за помощь в проведении сорбционных измерений.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук по теме № 0320-2019-0005 (Регистрационный номер НИОКТР АААА-А19-119102990044-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 3. P. 987.
2. *Kim J., Yamasaki K., Ishimoto H., Takata Y.* // Polymers. 2020. V. 1. № 3. P. 1730.
3. *Mazzapioda L., Lo Vecchio C., Danyliv O., Baglio V., Martinelli A., Navarra M. A.* // Polymers. 2020. V. 12. № 3. P. 2019.
4. *Haubold H.G., Vad T., Jungbluth H., Hiller P.* // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. № 10. P. 1559–1563.
5. *Yeager H.L., Eisenberg A.* // ACS Symp. Ser. Washington: ACS, 1982. V. 180. Ch. 4. P. 41.
6. *Schmidt-Rohr K., Chen Q.* // Nature Mater. 2008. V. 7. P. 75.
7. *Ivanova N.A., Spasov D.D., Grigoriev S.A., Fateev V.N.* // Polymers. 2022. V. 14. № 20. P. 4395.
8. *Thampan T., Malhotra S., Tang H., Datta R.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 9. P. 3242.
9. *Morris D.R., Sun X.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. № 8. P. 1445.
10. *Pineri M., Volino F., Escoubes M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1985. V. 23. № 10. P. 2009.
11. *Zawodzinski T.A., Springer T.E., Davey J., Jestel R., Lopez C., Valerio J., Gottesfeld S.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 7. P. 1981.
12. *Laporta M., Pegoraro M., Zanderighi L.* // Polym. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. № 19. P. 4619.
13. *Zawodzinski T.A., Derouin C., Radzinski S., Sherman R.J., Smith V.T., Springer T.E., Gottesfeld S.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 4. P. 1041.
14. *James P.J., Elliott J.A., McMaster T.J., Newton J.M., Elliott A.M., Hanna S., Miles M.J.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. № 20. P. 5111.
15. *Hinatsu J.T., Mizuhata M., Takenaka H.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. № 6. P. 1493.
16. *Vallieres C., Winkelmann D., Roizard D., Favre E., Scharfer P., Kind M.* // J. Membr. Sci. 2006. V. 278. № 1–2. P. 357.
17. *Choi P., Datta R.* // ACS Div. Fuel Chem. Prepr. 2003. V. 48. № 1. P. 300.
18. *Weber A.Z., Newman J.* // J. Electrochem. Soc. A 2004. V. 151. № 2. P. 311.
19. *Reucroft P.J., Rivin D., Schneider N.S.* // Polymer. 2002. V. 43. № 19. P. 5157.
20. *Benoit R.L., Figeys D.* // Can. J. Chem. 1991. V. 69. № 12. P. 1985.
21. *Noppel M.* // J. Geophys. Res.: Atmospheres. 2000. V. 105. № 15. P. 19779.

22. *Newsham D.M.T., Mendez-Lecanda E.J.* // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. № 3. P. 291.
23. *Ostrovskii V.E., Gostev B.V.* // J. Therm. Anal. 1996. V. 46. № 2. P. 397.
24. *Kusoglu A., Savagatrup S., Clark K.T., Weber A.Z.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 18. P. 7467.
25. *Kim M.H., Glinka C.J., Grot S.A., Grot W.G.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 14. P. 4775.
26. *Shi S.W., Dursch T.J., Blake C., Mukundan R., Borup R.L., Weber A.Z., Kusoglu A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2016. V. 54. № 5. P. 570.
27. *Li J.S., Yang X., Tang H.L., Pan M.* // J. Membr. Sci. 2010. V. 361. № 1–2. P. 38.
28. *Safronov A.P., Adamova L.V.* // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 4. P. 408.
29. *Safronov A.P., Terziyan T.V.* // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 7. P. 733.
30. *Yeo R.S.* // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 432.
31. *Mourey T.H., Slater L.A., Galipo R.C., Koestner R.J.* // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. № 34. P. 5801.
32. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чертков В.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 12. С. 2077.
33. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Рипол Классик, 1978.
34. *Safronov A.P., Adamova L.V., Blokhina A.S., Kamalov I.A., Shabadrov P.A.* // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 1. P. 33.
35. *Chu D., Tryk D., Gervasio D., Yeager E.B.* // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 272. № 1–2. P. 277.
36. *Choi P., Jalani N.H., Datta R.* // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 3. E123.
37. *Wang D., Cornelius C.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2017. V. 55. № 5. P. 435.
38. *Shinoda K.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 13. P. 1300.

УДК 541(64+13):537.3

ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2023 г. В. В. Климов^{a,b,*}, А. В. Кубарьков^a, О. В. Коляганова^b, Е. В. Брюзгин^b, А. В. Бабкин^a,
А. В. Навроцкий^b, В. Г. Сергеев^a, И. А. Новаков^b, Е. В. Антипов^a

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

^bВолгоградский государственный технический университет
400005 Волгоград, пр. им. Ленина, 28, Россия

*e-mail: vicklimov@gmail.com

Поступила в редакцию 09.01.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Рассмотрены вопросы использования сополимеров на основе 2-гидроксиэтилметакрилата с глицидилметакрилатом в качестве полимерной матрицы для создания твердых полимерных электролитов. Изучено влияние состава сополимеров при варьировании соотношения атомов кислорода в гидроксильных, карбонильных, эфирных, эпоксидных группах и количества вводимой соли лития на ионную проводимость твердых полимерных электролитов. Полученные полимерные пленки характеризуются высокими значениями ионной проводимости от 1.2×10^{-4} до 1.2×10^{-3} См/см при 25 и 80°C соответственно.

DOI: 10.31857/S2308112023700426, EDN: ZFXEXM

ВВЕДЕНИЕ

Создание твердотельных химических источников тока на основе полимерных электролитов является актуальным направлением, позволяющим преодолеть известные недостатки обычных литий-ионных батарей [1–3]. Важной задачей при разработке таких батарей оказывается выбор электролита, способного работать в экстремальных условиях с минимальной потерей производительности и понижением емкости элемента. Жидкие электролиты, представляющие растворы солей Li^+ в органических растворителях, чрезвычайно легко воспламеняются, особенно в условиях чрезмерных нагрузок, таких как перезаряд, короткое замыкание и повышенная температура [4]. Эти недостатки значительно ограничивают практическое применение литий-ионных батарей в автомобильной и авиационной промышленности, где требуются высокая энергоемкость, а главное, безопасность [1, 5, 6].

Одним из перспективных решений данной проблемы можно назвать использование твердотельных полимерных электролитов (ТПЭ), от-

крытых в 1973 году [7], которые представляют собой растворы солей металлов в полимерном материале-основе, не содержащем органические растворители. ТПЭ обладают высокой механической стабильностью, что делает их весьма привлекательными для применения в батареях и других электрохимических устройствах [8, 9].

Альтернативой служат гелевые полимерные электролиты или квазитвердотельные полимерные электролиты, представляющие собой гель с жидким компонентом или полимерную мембрану-носитель для жидкого электролита. Жидкий компонент необходим для функционирования электролита, но его применение сопряжено с теми же проблемами стабильности и процессами деградации, которые присущи классическим жидким электролитам [10, 11]. Важно отметить, что основное различие между гелевыми и твердыми полимерными электролитами состоит в механизме переноса ионов: в гелевых полимерных электролитах происходит транспорт ионов, сольватированных низкомолекулярным растворителем или пластификатором, а в ТПЭ – полимер-

ассоциированный транспорт [12]. Ключевую роль в обеспечении эффективного транспорта ионов в ТПЭ играет полимерная основа, которая должна обладать следующими характеристиками: наличие атомов, способных к образованию координационных связей с катионами, низкие значения температуры стеклования и степени кристалличности [13–15].

ТПЭ квалифицируются устойчивостью в широком интервале рабочего напряжения, повышенной термической стабильностью и высокими числами переноса, а также значительно упрощают архитектуру батареи за счет совмещения функции электролита и сепаратора [16–18]. Повышенная стабильность твердотельных электролитов дает возможность упростить меры безопасности, свойственные для аккумуляторных батарей с жидким электролитом [19, 20]. Однако ТПЭ не лишены недостатков, основными из которых являются низкие величины ионной проводимости при комнатной температуре [21–23].

Наиболее широко представлены материалы по использованию полиэтиленоксида в качестве полимера-основы [16, 17]. Это обусловлено рядом факторов: высокой гибкостью полимерных цепей, низкими значениями температуры стеклования (-60°C) и диэлектрической проницаемости, высокой совместимостью с солями различной природы (LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiSCN , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 и другие [24–27]), а также способностью эффективно координировать ионы лития [28, 29]. Однако высокая способность к комплексообразованию стабилизирует координационную структуру и понижает подвижность ионов лития, что отражается в низких числах переноса (в диапазоне 0.1–0.2) [30].

В качестве альтернативы ПЭО применяют различные классы полимеров с функциональными группами, способными к координации ионов лития: фторсодержащие полимеры (поливинилиденфторид), поликарбонаты, полиамиды, полимеры акрилового ряда и полимеры с гидроксильными и нитрильными группами [31–34]. Так, одним из перспективных полимеров для создания ТПЭ с высокой ионной проводимостью является поли-2-гидроксиэтилметакрилат (ПГЭМА), имеющий хорошую совместимость с органическими растворителями и амфифильные группы [35]. Кроме того, ПГЭМА демонстрирует выраженные адгезионные свойства, необходимые для улучшения контакта ТПЭ с электродами, и высокую физико-химическую стабильность [36, 37]. В работе [38] описано получение ТПЭ на основе ПГЭМА с использованием LiCF_3SO_3 в качестве соли с до-

стижением ионной проводимости при комнатной температуре 10^{-7} – 10^{-5} См/см. Авторами работы [39] получены смесевые полимерные пленки на основе ПГЭМА, соли LiPF_6 и ионной жидкости, характеризующиеся значениями ионной проводимости до 8×10^{-5} См/см.

В настоящей работе на основе ПЭО предложено использовать сополимеры 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и глицидилметакрилата (ГМА) с кислородсодержащими группами, способными участвовать в образовании координационных связей с ионами лития. В литературе представлены данные о низкой механической устойчивости несшитых гидрогелей [40] и пленок [38], наполненных солями лития, на основе поли-ГЭМА. Поэтому для повышения механических свойств ТПЭ при увеличении концентрации соли необходимо вводить сшивающий агент. Присутствие в составе сополимеров реакционноспособных эпоксидных групп ГМА обуславливает возможность взаимодействия с гидроксильными группами ГЭМА в присутствии солей лития с образованием устойчивой сетчатой структуры ТПЭ. При этом варьирование состава сополимера позволяет изменять соотношение атомов кислорода гидроксильной, карбонильной, эфирной и эпоксидной групп, что может оказывать влияние на величину ионной проводимости.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния состава сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с глицидилметакрилатом и количества соли лития (LiPF_6) на ионную проводимость твердых полимерных электролитов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы

Использовали N,N-диметилформамид, изопропанол, диэтиловый эфир, метилэтилкетон (МЭК), метанол производства “Вектон”, LiPF_6 (99.99%), глицидилметакрилат (97%), 2-гидроксиэтилметакрилат (97%) и азобисизобутиронитрил (98%) фирмы “Aldrich”.

Синтез сополимеров ГМА и ГЭМА

Синтез ПГЭМА проводили в МЭК, а статистических сополимеров ГМА с ГЭМА с мольным соотношением мономеров 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2 – в смеси растворителей МЭК : метанол = 1 (по объему) при 70°C в течение 24 ч с общей концентрацией мономеров 1.2 моль/л. В качестве инициатора использовали ДАК. Сополимеры высаживали в хо-

лодный диэтиловый эфир, после чего сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Например, для синтеза сополимера ГМА : ГЭМА = 1 в 14.8 мл предварительно продутой аргоном смеси МЭК и метанола растворяли ГМА (1.5 г, 10.6 ммоль), ГЭМА (1.46 г, 10.6 ммоль) и ДАК (0.012 г, 0.07 ммоль), затем продували аргоном в течение 20 мин. Далее реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 24 ч. Полимер высаживали в ледяной диэтиловый эфир, отфильтровывали на колбе Бунзена и сушили при пониженном давлении 24 ч.

Получение твердых полимерных электролитов

Для получения полимерных электролитов использовали композиции на основе синтезированных сополимеров и соли LiPF_6 . Растворы сополимеров ГМА с ГЭМА с концентрацией 10 мас. % объемом 5 мл готовили при перемешивании в течение 24 ч. При содержании ГЭМА до 50 мол. % в качестве растворителя применяли ДМФА, свыше 50 мол. % – смесь ДМФА : изопропанол = 3 : 2 (по объему). В полученные растворы полимеров добавляли соль LiPF_6 в количестве от 20 до 70 мас. %. Для гомогенизации растворы перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем отливали пленки в формы из политетрафторэтилена размером 3 × 11 см и сушили в инкубаторе при 40°C до постоянной массы.

Методы исследования

Состав синтезированных сополимеров исследовали на CHNOS-элементном анализаторе фирмы “Vario EL Cube” (Германия) методом “2 мг 70 с”. Время анализа одного образца составляло 10 мин, расход He и O_2 – 230 и 38 мл/мин соответственно, время подачи кислорода 70 с. Температура окислительной и восстановительной колонок составляла 1150 и 850°C. Соотношение мономерных звеньев рассчитывали в соответствии с полученным массовым содержанием углерода в сополимере:

$$\omega_c (M_1 + xM_2) = M_c N_{1c} + xM_c N_{2c},$$

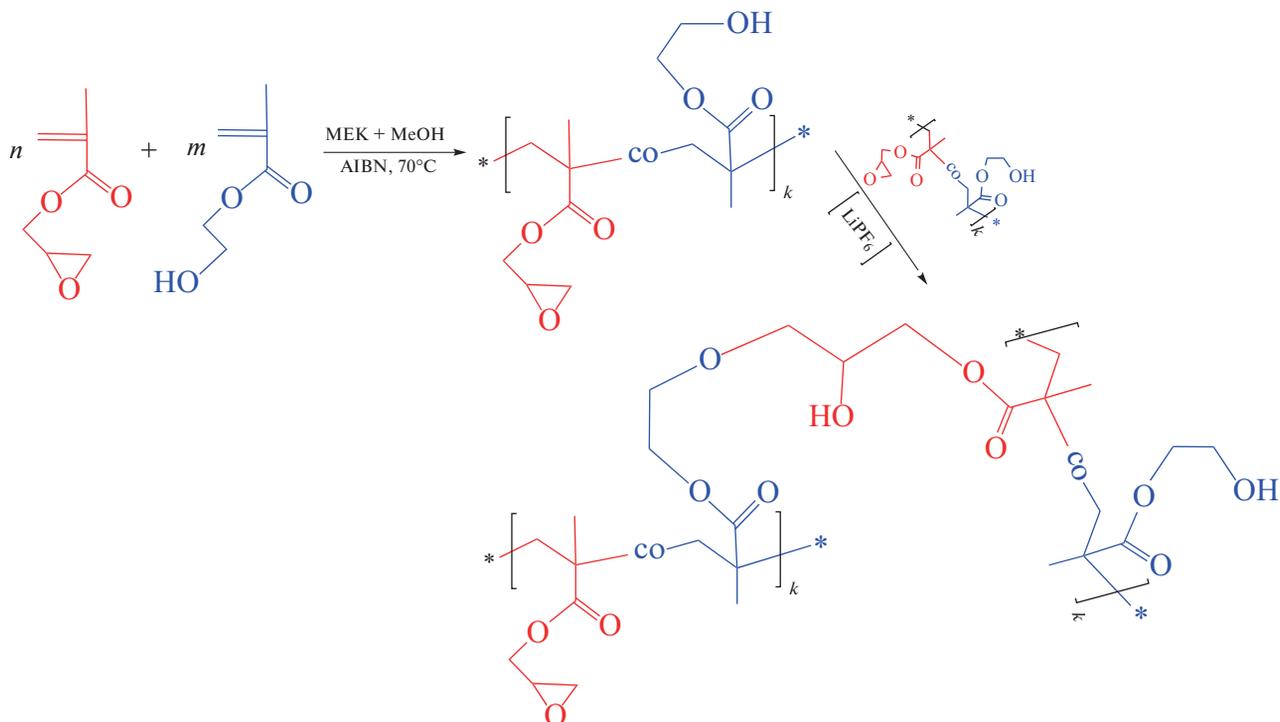
где ω_c – массовое содержание углерода в сополимере, M_1 и M_2 – молекулярные массы мономеров, M_c – атомная масса углерода, N_{1c} и N_{2c} – число атомов углерода в сомономерном звене, x – отношение количества мономерных звеньев мономера с молекулярной массой M_2 на одно звено мономера с молекулярной массой M_1 в сополимере.

ИК-спектры с поверхности образцов снимали на ИК-фурье-спектрометре “ФТ-801” фирмы “SIMEX” (Россия) в диапазоне от 450 до 4000 cm^{-1} с использованием методов однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения (ЗДО) на универсальной приставке НПВО–ЗДО с элементом из селенида цинка и вкладышем ЗДО.

Анализ ионной проводимости твердых полимерных электролитов на основе поли(ГМА–со-ГЭМА) с LiPF_6 осуществляли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата/гальваностата “Autolab PGSTAT 12” (“Metrohm Autolab”, Нидерланды), оснащенного модулем измерения импеданса “FRA 2”. Для определения проводимости образцы помещали в ячейку между двумя электродами из нержавеющей стали, после чего выполняли измерения при частотах сканирования от 10^3 до 10 Гц в диапазоне температуры от 25 до 80°C. Ионную проводимость σ рассчитывали по формуле $\sigma = l/SR_b$ (l – толщина, см; S – площадь поперечного сечения образца, cm^2 ; R_b – объемное сопротивление, Ом). Объемное сопротивление R_b находили путем анализа диаграммы Найквиста – соответствует начальной (самой высокочастотной) точке диаграммы [41, 42].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из проблем твердых полимерных электролитов считается низкая механическая стабильность при введении большого количества солей лития в состав композиции [38]. Исходя из этого, использование в качестве матрицы для ТПЭ сополимеров с различным содержанием ГМА может обеспечить формирование устойчивых пленочных материалов благодаря образованию сшитой структуры за счет взаимодействия реакционноспособных оксирановых циклов с гидроксильными группами ГЭМА в присутствии солей лития [43, 44]. Например, в работе [45] показана возможность сшивки между эпоксидными группами в присутствии перхлората лития. Таким образом, можно ожидать, что варьирование количества ГМА в составе сополимера позволит влиять на густоту сшивки полимерных композиций и ионную проводимость ТПЭ. Ниже представлена схема синтеза сополимеров ГМА с ГЭМА и взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными в присутствии LiPF_6 :



Состав синтезированных сополимеров ГЭМА и ГМА был определен с помощью элементного анализа. Из экспериментальных данных табл. 1 видно, что теоретическое соотношение мономеров согласуется с составом сополимера. Увеличенное содержание звеньев ГЭМА в составе сополимеров, по-видимому, связано с особенностями сополимеризации данной пары мономеров.

На рис. 1 представлены данные ИК-фурье-спектроскопии твердых полимерных электролитов в области 450–4000 см⁻¹. В спектрах исходных полимерных пленок в отсутствие соли (рис. 1а) прослеживаются характерные полосы поглощения в области 2930–2940 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей С–Н метиленовой и метильной групп. Наблюдается полоса в области 1710–1720 см⁻¹, относящаяся к колебаниям карбонильной группы метакрилатов. В спектрах поли-ГМА и сополимера видны полосы ассиметричных колебаний эпоксидных циклов в области 900–903 см⁻¹. Для сополимеров, содержащих

ГЭМА, характерны колебания в диапазоне 3700–3000 см⁻¹, соответствующие колебаниям связи О–Н гидроксильной группы.

При добавлении LiPF₆ в состав композиции интенсивность полосы С–Н-групп (840–850 см⁻¹) понижается и появляется новая полоса при 829–835 см⁻¹, соответствующая колебаниям аниона [PF₆]⁻ [46]. Необходимо отметить исчезновение полосы 900–903 см⁻¹, соответствующей колебаниям эпоксидных циклов, что может свидетельствовать о протекании процесса сшивки. Кроме того, при наличии соли в композиции наблюдается смещение полос, относящихся к колебаниям карбонильных групп, и уменьшение их относительной интенсивности. В спектре сополимера с солью в области от 3300 до 2500 см⁻¹ прослеживается увеличение ширины и смещение полосы колебаний связанных гидроксильных групп. Также в спектрах всех полимеров происходит смещение полосы в области 1000–976 см⁻¹, соответствующей колебаниям гидроксильных групп, что может указывать на координационные взаимодействия лития с гидроксилами полимерной матрицы.

Сольватирование ионов лития и осуществление ионного транспорта является важнейшими функциями ТПЭ. Классические системы на основе ПЭО с солями лития характеризуются большим количеством донорных центров для ионов лития и высокой гибкостью цепи для обеспечения быстрого переноса ионов. В предполагаемом механизме ионного транспорта катионы лития

Таблица 1. Результаты элементного анализа сополимеров ГЭМА и ГМА

Содержание ГЭМА, мол. %		Содержание углерода, %
теоретическое	экспериментальное	
33.3	36 ± 3	57.8 ± 0.1
50.0	54 ± 4	57.1 ± 0.2
66.7	78 ± 2	56.2 ± 0.1

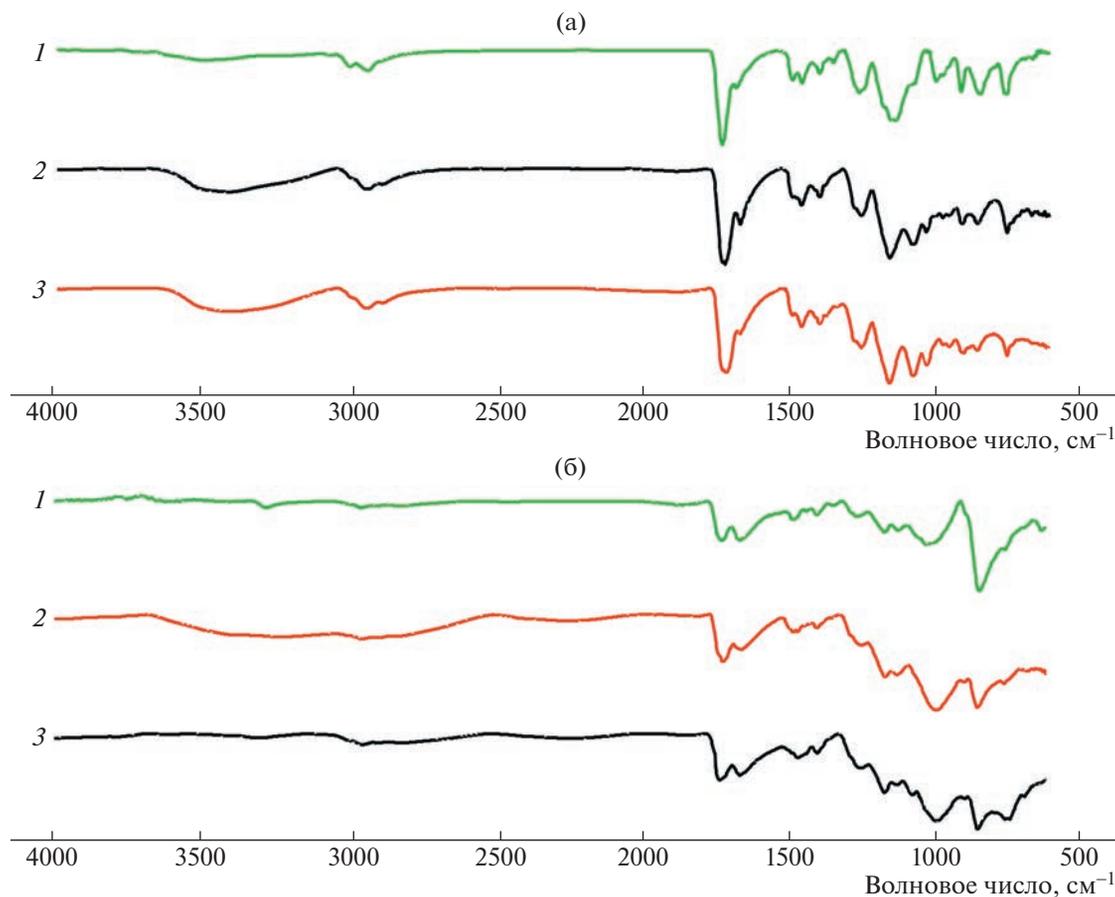


Рис. 1. ИК-фурье-спектры полимерных пленок поли-ГМА (1), поли-(ГМА-со-ГЭМА) (2) и ПГЭМА (3) в отсутствие (а) и присутствии 50 мас. % LiPF_6 (б).

координируются четырьмя атомами кислорода эфирных групп, а непрерывная сегментарная перестройка обеспечивает эффективный транспорт Li^+ [47–49].

Следует отметить, что благодаря реакционно-способному оксирановому циклу в составе сополимера и наличию соли лития возможно протекание сшивки за счет взаимодействия между эпоксидной и гидроксильной группами мономеров (пленки теряют способность к растворению). Следовательно, в этом случае будет наблюдаться образование внутримолекулярной системы (схема) из шести атомов кислорода гидроксильных, эфирных и карбонильных групп, напоминающих координационную систему ПЭО. Из табл. 2 видно, что при изменении содержания соли соотношение $[\text{O}]/[\text{Li}]$ меняется от 1.5 до 14.0, хотя при другом варианте состава сополимера данное соотношение варьируется в узком интервале (изменяется менее чем на 10%). Однако меняется количество гидроксильных групп ГЭМА и эфирных связей оксиранового кольца ГМА, комбинация которых может оказывать влияние на ионную проводимость сополимеров.

Для твердых полимерных электролитов на основе синтезированных сополимеров была измерена ионная проводимость в зависимости от состава сополимера при одинаковом количестве введенной соли лития. На рис. 2 видно, что для композиций с содержанием соли 33 мас. % наблюдается влияние состава сополимера на ионную проводимость: полимерные пленки на основе сополимеров с содержанием ГЭМА 0–50 мол. % характеризуются проводимостью в диапазоне от 1.5×10^{-6} до 5.2×10^{-6} См/см при комнатной температуре, при этом повышение температуры незначительно отражается на проводимости (от 9.3×10^{-6} до 1.7×10^{-5} См/см при 80°C). Хотя при содержании ГЭМА в составе сополимера более 50 мол. %, ионная проводимость достигает значения 5×10^{-5} См/см при комнатной температуре и 8×10^{-4} См/см при 80°C . Вероятно, при содержании ГМА в количестве более 50 мол. % происходит ограничение сегментарной подвижности, а увеличение количества ГЭМА обеспечивает невысокую густоту сшивок, что наряду с синергетическим действием комбинации кислородсодержащих групп обоих мономеров приводит к увели-

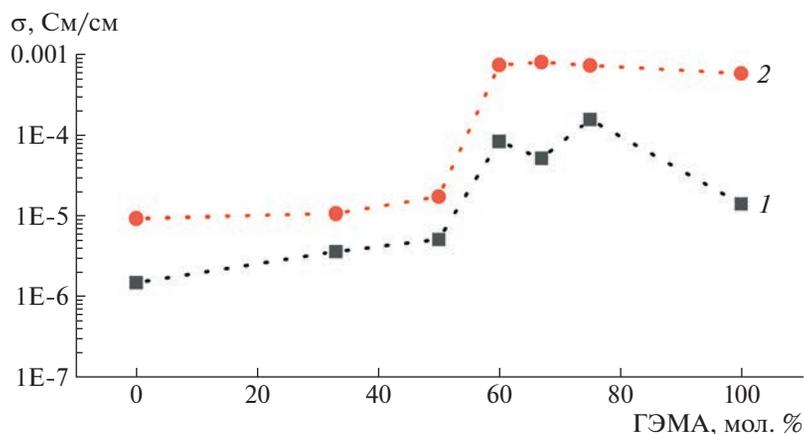
Таблица 2. Мольное соотношение [O]/[Li] при варьировании состава сополимера и количества LiPF₆ в ТПЭ

Мольное соотношение [O]/[Li]	Содержание LiPF ₆ , мас. %	Содержание ГЭМА в сополимере, мол. %				
		0	36	54	78.2	100
[O–C=O + –O– + OH]/[Li]	20	12.8	13.2	13.4	13.7	14.0
[OH]/[Li]		0	1.6	2.4	3.6	4.7
[–O–]/[Li]		4.3	2.8	2.1	1.0	0
[O–C=O + –O– + OH]/[Li]	33	6.5	6.7	6.8	7.0	7.1
[OH]/[Li]		0	0.8	1.2	1.8	2.4
[–O–]/[Li]		2.2	1.4	1.0	0.5	0
[O–C=O + –O– + OH]/[Li]	50	3.2	3.3	3.4	3.4	3.5
[OH]/[Li]		0	0.4	0.6	0.9	1.2
[–O–]/[Li]		1.1	0.7	0.5	0.2	0
[O–C=O + –O– + OH]/[Li]	60	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3
[OH]/[Li]		0	0.3	0.4	0.6	0.8
[–O–]/[Li]		0.7	0.5	0.3	0.2	0
[O–C=O + –O– + OH]/[Li]	70	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5
[OH]/[Li]		0	0.2	0.3	0.4	0.5
[–O–]/[Li]		0.5	0.3	0.2	0.1	0

чению показателя ионной проводимости. Таким образом, при содержании ГЭМА более 50 мол. % ионная проводимость ТПЭ максимальна. По-видимому, это обусловлено повышенным содержанием гидроксильных групп в сополимерах такого состава. Поэтому для дальнейших экспериментов использовались эти составы.

При повышении количества соли LiPF₆ в составе композиции до 50 мас. % проводимость увеличивается до 1×10^{-4} См/см при комнатной тем-

пературе (табл. 2; рис. 3). Важно, что дальнейшее повышение содержания соли приводит к значительному изменению соотношения кислородных остатков, необходимых для образования координационных связей, и ионов лития (при содержании LiPF₆ 50 мас. % соотношение [O]/[Li] = 3.4), а также наибольшему скачку проводимости. При этом прослеживается изменение наклона кривой проводимости, свидетельствуя об изменении механизма переноса. При [O]/[Li] < 2 рост проводи-

**Рис. 2.** Влияние состава сополимеров ГМА и ГЭМА на ионную проводимость твердых электролитов на их основе при содержании соли LiPF₆ 33.3 мас. % и температуре 25 (1) и 80 °C (2).

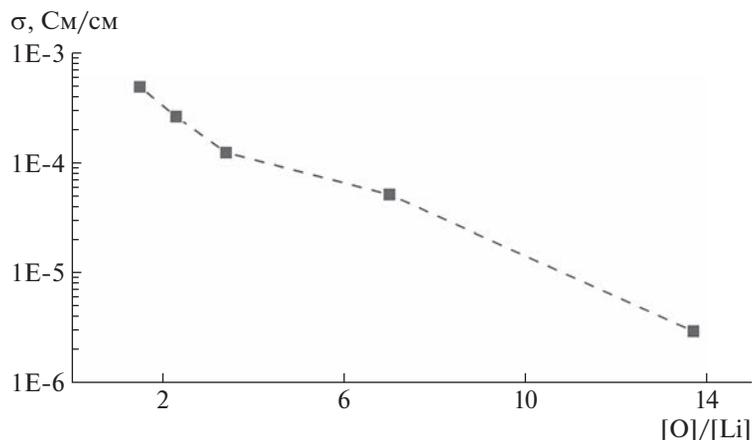


Рис. 3. Влияние содержания соли LiPF_6 на ионную проводимость твердых электролитов на основе сополимеров ГМА и ГЭМА (содержание ГЭМА 78.2 мол. %).

мости незначителен, поэтому при данных соотношениях систему возможно рассматривать в виде раствора полимера в соли. К недостаткам таких систем относится большой расход литиевой соли наряду с трудностями изготовления ТПЭ и низкими физико-механическими показателями полимерных пленок [38].

Ионная проводимость пленок ТПЭ была измерена в диапазоне температуры 298–353 К в зависимости от состава сополимера и количества введенной соли. Приведенные на рис. 4 зависимости ионной проводимости от температуры являются линейными и подчиняются закону Аррениуса во всем температурном интервале. При этом ионная проводимость увеличивается с ростом температуры и содержания соли, что обусловлено как повышением подвижности полимерных цепей, координирующих ионы лития, так и увеличением концентрации ионов лития. При комнатной температуре максимальная ионная проводимость наблюдалась для сополимера с 78 мол. % ГЭМА; увеличение же температуры может улучшить данный параметр более чем на порядок. Лучшие результаты получены для образцов с

50 мас. % соли лития: 1.2×10^{-4} См/см при комнатной температуре и 1.2×10^{-3} См/см при 80°C.

Энергия активации ионной проводимости, обеспечивающая условия, необходимые для миграции ионов в полимерной матрице [50], была рассчитана по наклону зависимостей, представленных на рис. 4. Зависимости ионной проводимости от температуры для ТПЭ на основе ПЭО, как правило, характеризуются двумя значениями энергии активации: до и после 50°C – это соответственно 90–120 и 30–40 кДж/моль [42, 51]. Из табл. 3 видно, что наряду с увеличением количества вводимой соли добавление в состав сополимера ГЭМА обеспечивает понижение энергии активации до 34.9 кДж/моль. Это является хорошим результатом для твердых полимерных электролитов на основе полиметакрилатов [50, 52]. При этом наименьшие значения энергии активации наблюдаются для полимерных электролитов с высоким содержанием ГЭМА (54–100 мол. %) при содержании LiPF_6 50 мас. %.

Анализ литературы показывает, что использование подобных систем ПЭО– LiPF_6 позволяет получить ТПЭ, характеризующиеся ионной проводимостью до 6.7×10^{-5} См/см при комнатной

Таблица 3. Энергия активации ионной проводимости ТПЭ на основе сополимеров ГМА и ГЭМА (при варьировании состава сополимера и содержания соли LiPF_6)

Содержание LiPF_6 , мас. %	Энергия активации (кДж/моль) при варьировании содержания ГЭМА, мол. %		
	54	78.2	100
20	79.6	55.8	64.5
33	66.3	43.4	58.4
50	34.9	37.1	33.6

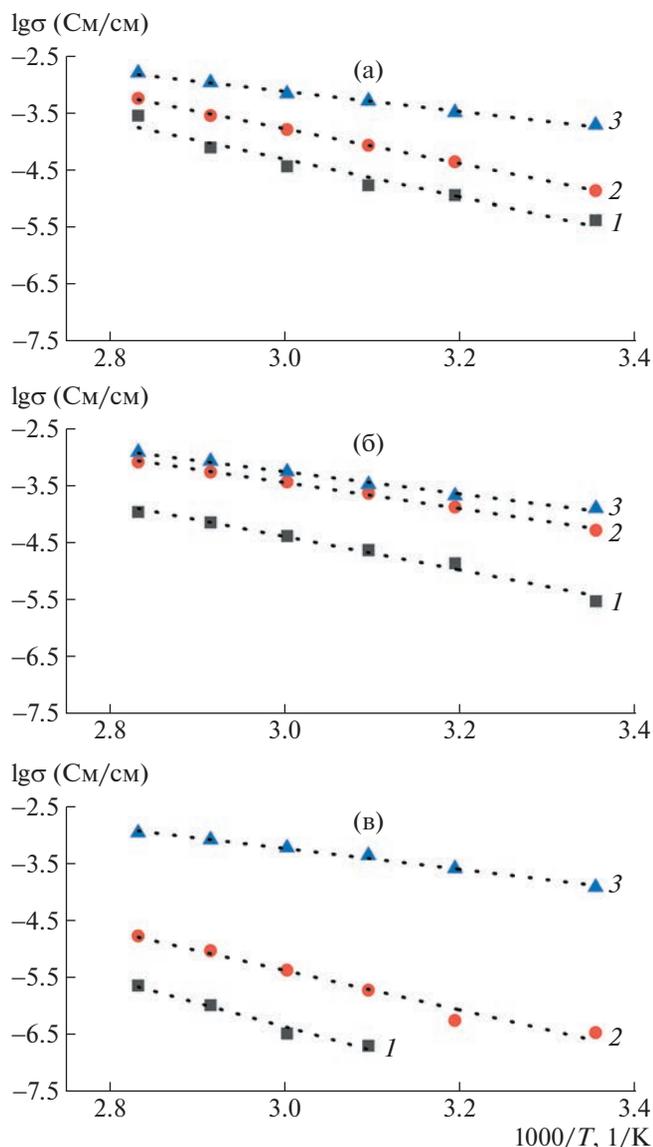


Рис. 4. Температурные зависимости ионной проводимости твердых электролитов, наполненных LiPF_6 20 (1), 33 (2) и 50 мас. % (3), на основе сополимеров ГМА и ГЭМА при варьировании мольной доли звеньев ГЭМА в составе сополимера: 100 (а), 78 (б) и 54% (в).

температуре [53]. Применение метакриловых сополимеров поли(ГМА-*co*-ГЭМА) в качестве полимерной матрицы для ТПЭ позволяет достигнуть ионной проводимости от 1.2×10^{-4} до 1.2×10^{-3} См/см при 25 и 80°C соответственно, что не уступает известным материалам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с глицидилметакрилатом и LiPF_6 получены твердые полимерные электро-

литы с высокой ионной проводимостью до 1.2×10^{-3} См/см при 80°C. Показано влияние состава сополимера и отношения гидроксильных групп и эфирных связей оксиранового кольца мономеров на показатель ионной проводимости и энергию активации. Наличие в составе сополимера ГЭМА и варьирование количества вводимой соли позволяет получать ТПЭ с показателями ионной проводимости от 2.5×10^{-7} до 1.2×10^{-4} См/см при 25°C. Вероятно, небольшое количество ГМА в составе сополимера обеспечивает невысокую плотность сшивки, что приводит к повышенной подвижности сегментов, облегчению ионной проводимости наряду с сохранением эксплуатационных параметров полимерных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 17-73-30006-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deng J., Bae C., Marcicki J., Masias A., Miller T. // Nat. Energy. 2018. V. 3. P. 261.
2. Srivastava S., Schaefer J.L., Yang Z., Tu Z., Archer L.A. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 201.
3. Zhang J., Zhao J., Yue L., Wang Q., Chai J., Liu Z., Zhou X., Li H., Guo Y., Cui G., Chen L. // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. P. 1501082.
4. Zhang J., Zhao N., Zhang M., Li Y., Chu P.K., Guo X., Di Z., Wang X., Li H. // Nano Energy. 2016. V. 28. P. 447.
5. Fu K. (Kelvin), Gong Y., Dai J., Gong A., Han X., Yao Y., Wang C., Wang Y., Chen Y., Yan C., Li Y., Wachsmann E.D., Hu L. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2016. V. 113. P. 7094.
6. Jiang L., Wang Q., Li K., Ping P., Jiang L., Sun J. // Sustainable Energy Fuels. 2018. V. 2. P. 1323.
7. Fenton D.E., Parker J.M., Wright P.V. // Polymer. 1973. V. 14. P. 589.
8. Stolwijk N.A., Heddier C., Reschke M., Wiencierz M., Bockeloh J., Wilde G. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 8580.
9. Siva Kumar J., Subrahmanyam A.R., Jaipal Reddy M., Subba Rao U.V. // Mater. Lett. 2006. V. 60. P. 3346.
10. Liu T., Chang Z., Yin Y., Chen K., Zhang Y., Zhang X. // Solid State Ionics. 2018. V. 318. P. 88.
11. Agrawal R.C., Pandey G.P. // J. Phys., Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 223001.
12. Mindemark J., Lacey M.J., Bowden T., Brandell D. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 81. P. 114.
13. Dobic S., Jovasevic J., Vojisavljevic M., Tomic S. // Hem Ind. 2011. V. 65. P. 675.
14. Smolin Y.Y., Nejati S., Bavarian M., Lee D., Lau K.K.S., Soroush M. // J. Power Sourc. 2015. V. 274. P. 156.
15. Gurusiddappa J., Madhuri W., Padma Suvarna R., Priya Dasan K. // Mater. Today Proc. 2016. V. 3. P. 1451.
16. Manthiram A., Yu X., Wang S. // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 16103.
17. Quartarone E., Mustarelli P. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 2525.

18. *Tarascon J.-M., Armand M.* // Nature. 2001. V. 414. P. 359.
19. *Bachman J.C., Muy S., Grimaud A., Chang H.-H., Pour N., Lux S.F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P., Giordano L., Shao-Horn Y.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 140.
20. *Song J.Y., Wang Y.Y., Wan C.C.* // J. Power Sourc. 1999. V. 77. P. 183.
21. *Kim J.G., Son B., Mukherjee S., Schuppert N., Bates A., Kwon O., Choi M.J., Chung H.Y., Park S.* // J. Power Sourc. 2015. V. 282. P. 299.
22. *Long L., Wang S., Xiao M., Meng Y.J.* // Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 10038.
23. *Varzi A., Raccichini R., Passerini S., Scrosati B.J.* // Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 17251.
24. *Sreepathi Rao S., Jaipal Reddy M., Laxmi Narsaiah E., Subba Rao U.V.* // Mater. Sci. Eng. B. 1995. V. 33. P. 173.
25. *Venkata Subba Rao C., Ravi M., Raja V., Balaji Bhargav P., Sharma A.K., Narasimha Rao V.V.R.* // Iran Polym. J. 2012. V. 21. P. 531.
26. *Yoon H.-K., Chung W.-S., Jo N.-J.* // Electrochim. Acta. 2004. V. 50. P. 289.
27. *Pandurangan S., Kaliyappan K., Ramaswamy A.P., Ramaswamy M.* // Mater. Today Energy. 2021. V. 21. P. 100836.
28. *Masoud E.M., El-Bellihi A.-A., Bayoumy W.A., Moussa M.A.* // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 1148.
29. *Xu K.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11503.
30. *Buriez O., Han Y.B., Hou J., Kerr J.B., Qiao J., Sloop S.E., Tian M., Wang S.* // J. Power Sourc. 2000. V. 89. P. 149.
31. *Zhu Y., Wang F., Liu L., Xiao S., Chang Z., Wu Y.* // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. P. 618.
32. *Tamilselvi P., Hema M.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 5. P. 776.
33. *Abarna S., Hirankumar G.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 5. P. 660.
34. *Zhao W., Yi J., He P., Zhou H.* // Electrochem. Energ. Rev. 2019. V. 2. P. 574.
35. *Yu Z., Qin D., Zhang Y., Sun H., Luo Y., Meng Q., Li D.* // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 1298.
36. *Dobić S.N., Filipović J.M., Tomić S.L., jnr.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 179. P. 372.
37. *Zanardi C., Pigani L., Maccaferri G., Degli Esposti M., Fabbri P., Zannini P., Seeber R.* // Electrochem. Commun. 2016. V. 62. P. 34.
38. *Lee A.-R., Kim Y.-D., Lee S.-K., Jo N.-J.* // J. Nanosci. Nanotech. 2013. V. 13. P. 7208.
39. *Wafi N.I.B., Daud W.R.W., Ahmad A., Majlan E.H., Somalu M.R.* // Polym. Bull. 2019. V. 76. P. 3693.
40. *Wang Y., Chen Q., Chen M., Guan Y., Zhang Y.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. P. 4844.
41. *Wu G.M., Lin S.J., Yang C.C.* // J. Power Sourc. 2013. V. 244. P. 287.
42. *Zhao Y., Wu C., Peng G., Chen X., Yao X., Bai Y., Wu F., Chen S., Xu X.* // J. Power Sourc. 2016. V. 301. P. 47.
43. *Blank W.J., He Z.A., Picci M.* // J. Coatings Tech. 2002. V. 74. P. 33.
44. *Schechter L., Wynstra J., Kurkcy R.* // Ind. Eng. Chem. 1957. V. 49. P. 1107.
45. *Zygadło-Monikowska E., Florjańczyk Z., Wieczorek W.* // J. Macromol. Sci. A. 1994. V. 31. P. 1121.
46. *Ellis L.D., Buteau S., Hames S.G., Thompson L.M., Hall D.S., Dahn J.R.* // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. P. A256.
47. *Manuel Stephan A.* // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. P. 21.
48. *Xue Z., He D., Xie X.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 19218.
49. *Munshi M.Z.A., Owens B.B.* // Polym. J. 1988. V. 20. P. 577.
50. *Latif F., Aziz M., Katun N., Ali A.M.M., Yahya M.Z.* // J. Power Sourc. 2006. V. 159. P. 1401.
51. *Zhang Y., Feng W., Zhen Y., Zhao P., Wang X., Li L.* // Ionics. 2022. V. 28. P. 2751.
52. *Quartarone E.* // Solid State Ionics. 1998. V. 110. P. 1.
53. *Ibrahim S., Yassin M.M., Ahmad R., Johan M.R.* // Ionics. 2011. V. 17. P. 399.

УДК 541.64:537.6:539.3:538.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2023 г. Г. В. Степанов^{a,b}, С. И. Кириченко^c, Е. Е. Махаева^b, Е. Ю. Крамаренко^{b,*}

^aНаучно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
119991 Москва, ш. Энтузиастов, 38, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1–2, Россия

^cИнститут тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИРЭА)
119454 Москва, пр. Вернадского, 78, Россия

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

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 16.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Синтезированы анизотропные магнитоактивные эластомеры на основе полидиметилсилоксана и магнитных частиц разной химической природы, формы и размера. Проведен сравнительный анализ их механических свойств (модуля упругости, прочности и удлинения при разрыве) в зависимости от взаимной ориентации внутренней структуры, формируемой частицами магнитного наполнителя при синтезе композита в магнитном поле, и направления внешней механической силы при растяжении образцов. Анизотропия механических свойств наиболее ярко проявляется в композитах на основе анизометричных частиц – игольчатых и пластинчатых. Наибольшие значения коэффициента анизотропии упругости наблюдаются у композита, содержащего пластинчатые микрочастицы железа, для него отношение модулей упругости в параллельном и перпендикулярном внутренней структуре направлениях достигает пяти. Использование магнитного наполнителя и его ориентирование при помощи магнитного поля является эффективным методом создания полимерных композитов с анизотропией механических свойств.

DOI: 10.31857/S2308112023700384, EDN: VBLQVD

ВВЕДЕНИЕ

Получение полимерных материалов с анизотропией механических свойств является важной задачей материаловедения. Одним из способов создания анизотропных композитов может быть использование в качестве наполнителя магнитных частиц. При синтезе таких материалов в магнитном поле цепеподобные агрегаты магнитных частиц, ориентированные вдоль линий магнитного поля, оказываются зафиксированными в полимерной матрице в процессе полимеризации [1–7]. Наличие ориентированной структуры наполнителя приводит к анизотропии физических свойств материала.

Анизотропия механических свойств магнитоактивных эластомеров (МАЭ) – мягких полимерных сеток с ориентированной структурой наполнителя – была впервые продемонстрирована на примере ПДМС с частицами магнетита [1–6]. Было показано, что модуль упругости в направлении магнитных цепей может быть в 2.5 раза выше, чем в перпендикулярном направлении. Кроме того, эффект анизотропии упругости наглядно про-

является в процессе набухания анизотропного образца в гексане. В процессе набухания сферического образца соотношение осей в сфере изменяется от 1 : 1 до 1 : 1.35 [4]. Исследования механического поведения гелей на основе поливинилового спирта, содержащих 10 мас. % феррита бария, показало, что различие в значениях модуля упругости вдоль и поперек структуры наполнителя составляло около 10% [7].

В работах [8–16] проведен сравнительный анализ механических свойств МАЭ с изотропным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице и МАЭ с ориентированной структурой, синтезированных в магнитном поле. Было показано, что структурирование значительно увеличивает модуль упругости эластомера вдоль оси ориентации. Распределение магнитного наполнителя в полимерной матрице существенно влияет на магнитореологический отклик МАЭ – изменение вязкоупругих свойств композита при приложении внешнего магнитного поля [14–23]. Относительный магнитореологический эффект оказывается выше для анизотропных образцов, в

которых расстояния между магнитными частицами вдоль цепей структуры меньше, чем в изотропных аналогах, что приводит к более сильным взаимодействиям при приложении магнитного поля, и, следовательно, более значительному увеличению модуля упругости. В работах [14–16, 21] исследовано влияние анизотропии распределения магнитных частиц на магнитореологический эффект при разных концентрациях наполнителя и показано, что наибольший относительный эффект изменения свойств демонстрируют образцы с небольшим объемным наполнением. В работах [16–20] сделан вывод об отсутствии влияния анизотропии на свойства материала при высоких наполнениях порядка 33 об. % В работе [21] установлено, что для МАЭ с довольно низким модулем сдвига 20–100 кПа относительный рост в магнитном поле жесткости изотропных и анизотропных образцов близок, что объясняется возможностью перемещения магнитных частиц в мягкой полимерной матрице под действием магнитных взаимодействий.

Изучение влияния величины магнитного поля и времени структурирования при полимеризации в магнитном поле на эффект анизотропии проводили в работах [26–28]. С увеличением магнитного поля растет эффект структурирования и, как следствие, эффект анизотропии. В работе [29] показано, что зависимость модуля упругости МАЭ от величины магнитного поля при синтезе имеет максимум вблизи 300 мТл, кроме того, модуль композита растет при увеличении времени приложения поля при синтезе и выходит на насыщение после 25–30 мин.

В ряде работ рассмотрено влияние различных углов ориентации (0° , 90° , 45° , 30°) структурированного МАЭ относительно направления приложенного поля при измерении упругих свойств. Наибольшее возрастание модуля упругости и тангенса потерь (в 3 раза) наблюдается при угле в 30° – 45° [30, 31].

Индукцированная магнитным полем при синтезе анизотропия распределения магнитных частиц приводит к увеличению электропроводности анизотропных образцов на два–пять порядков по сравнению с изотропными аналогами [32]. В работах [33, 34] показано, что анизотропный МАЭ на основе силиконовой матрицы и частиц магнетита, покрытых серебром, с общей концентрацией 5% имеет проводимость только в направлении приложенного поля. Электрическое сопротивление различается в двух направлениях более чем в 1 млн раз [33, 34]. Анизотропия влияет на величину ферромагнитного резонанса [36]. Эффект анизотропии наблюдается в композитах и с никелевым наполнителем [37]. Эффект магнитного поля проявляется в изменении свойств магнитных пен при структурировании [38].

Серия работ [39–41] посвящена моделированию анизотропных материалов. Для изучения взаимосвязи между модулем упругости и объемной долей ферромагнитных частиц использован метод конечных элементов. Результаты свидетельствуют о том, что анизотропия модуля упругости становится более заметной, когда объемная доля частиц увеличивается. В работе [39] рассмотрен структурированный образец, при этом модуль упругости в одном направлении возрастает, а в другом уменьшается, что связано с различной концентрацией частиц в одном и в другом направлении. Предложена микромеханическая модель для исследования модуля упругости структурированных МАЭ в предположении цепочечных и слоистых структур, формируемых магнитными частицами [40]. Рассмотрена модель МАЭ, в которой под действием магнитного поля во время полимеризации МАЭ возникают цепочечные структуры, размер которых, длина и ширина возрастают с ростом магнитного поля [41]. В работе [42] методом компьютерного моделирования показано, что упорядочение частиц в цепочечные структуры увеличивает модуль упругости материала в направлении ориентации структуры. Ряд теоретических работ [43–46] предсказывают большой магнитный отклик (абсолютное увеличение модуля упругости в магнитном поле) у анизотропных образцов по сравнению с изотропными аналогами.

Таким образом, экспериментально и теоретически было показано, что свойства анизотропных магнитных эластомеров, полученных в магнитном поле, значительно отличаются от изотропных. Однако детальный анализ величины анизотропии для таких материалов не проводился. Кроме того, в качестве магнитных наполнителей использовали в основном крупные сферические микрочастицы.

В проведенном в настоящей работе исследовании основной акцент сделан на комплексном исследовании механических свойств анизотропных магнитоактивных эластомеров, таких как модуль упругости, прочность, эластичность. При этом впервые проведен сравнительный анализ влияния химической природы и анизотропии частиц наполнителя, а также его концентрации в полимерной матрице.

СИНТЕЗ АНИЗОТРОПНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

В качестве полимерной основы для анизотропных МАЭ использовали силиконовый двухкомпонентный каучук марки СИЭЛ производства Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений. Во всех полученных композициях два компонента компаунда СИЭЛ – низко-

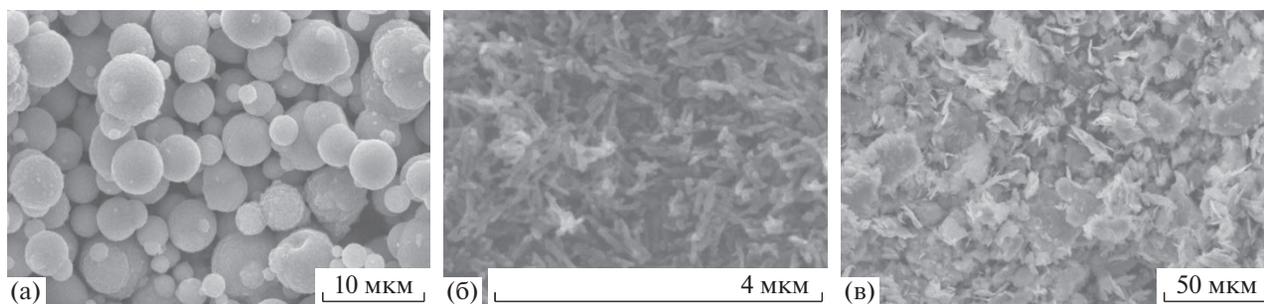


Рис. 1. Фотографии магнитных частиц: а – карбонильное железо, б – гамма-оксид железа, в – пластинчатое железо. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

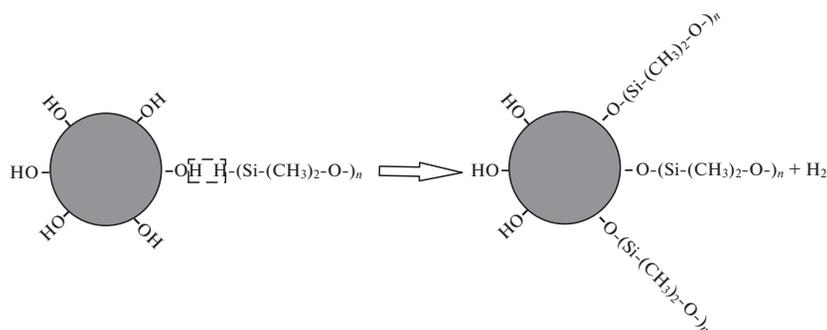


Рис. 2. Схема модификации поверхности магнитного наполнителя. Условно показано замещение части гидроксильных групп.

молекулярный винилгидридсодержащий компонент (А: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_a - [\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}]_b\}_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_y - \text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ и винильный компонент с платиновым катализатором компонент (Б: $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_y - \text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ замешивались в пропорции А : Б = 10 : 1. Методика синтеза полимерной матрицы на основе силиконового компаунда СИЭЛ была описана ранее [47].

В качестве магнитных наполнителей использовали порошки сферического карбонильного железа марки Р-10 со средним размером частиц 5 мкм и удельной поверхностью $0.2 \text{ м}^2/\text{г}$ производства Акционерного общества “Синтез-ПКЖ”; игольчатые частицы гамма-оксида железа со средним размером 0.5 мкм, форм-фактором (отношением длины к толщине), равным 1 : 5 и удельной поверхностью $15 \text{ м}^2/\text{г}$, синтезированные по известной методике [48, 49]; порошки железа пластинчатой формы со средним размером 20 мкм и удельной поверхностью $1.5 \text{ м}^2/\text{г}$, полученные размолотом карбонильного железа в планетарной мельнице. Удельную поверхность измеряли по низкотемпературной адсорбции аргона методом БЭТ. Средний размер оценивали по электронной фотографии.

Фотографии магнитных частиц перечисленных выше типов, полученные на сканирующем электронном микроскопе, представлены на рис. 1.

Предварительно магнитные порошки диспергировали в толуоле и обрабатывали гидридсодержащим кремнийорганическим модификатором ГКЖ-94 в количестве 0.5 мас. % на магнитный наполнитель. Такая обработка позволяет устранить с поверхности частиц гидроксильные группы (рис. 2) и повысить совместимость магнитного наполнителя с силиконовой матрицей [50–52].

Смешение и растирание твердой фазы проводили в механической ступе. Жидкую композицию магнитных частиц в силиконовом компаунде СИЭЛ наносили тонким слоем 1–2 мм на поверхность стеклянной пластины размером $90 \times 150 \text{ мм}$ методом полива. Стеклянную пластину, на которой был нанесен слой жидкой магнитной композиции, проводили над поверхностью ферритового магнита с магнитным полем на поверхности около 100 мТл в контакте стеклянной пластины с магнитом (рис. 3) со скоростью 1 см/с. Все образцы ориентировали дважды, чтобы улучшить степень ориентации. Существенно, что условия ориентации были одинаковы для всех образцов. При таком методе структурирование проходило по принципу ориентирования магнитного порошка в процессе получения магнитных лент для аудио-

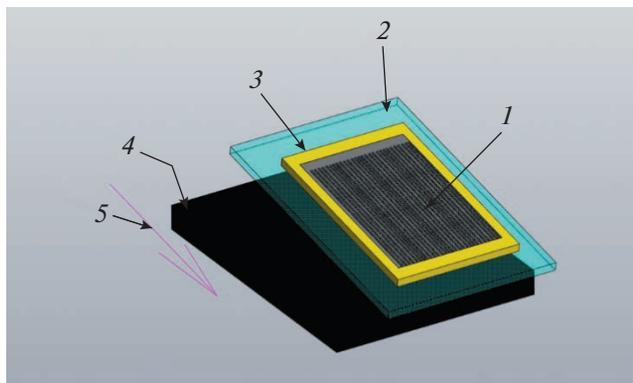


Рис. 3. Схематическое изображение процесса структурирования магнитной суспензии в поле постоянного магнита: 1 – магнитная суспензия, 2 – стеклянная пластина, 3 – заливочная форма, 4 – магнит, 5 – направление движения стеклянной пластины с образцом.

записи [53]. После проведения ориентации пластину ставили в термошкаф для полимеризации в течение 1 ч при 130°C. Благодаря высокой вязкости композиций, составляющей 1–2 Па с, и остаточной намагниченности магнитного наполнителя, ориентированные в поле структуры магнитного наполнителя сохранялись при выключении магнитного поля и фиксировались при полимеризации.

У полученных по использованной методике образцов наблюдали ориентацию агрегатов магнитных частиц в плоскости образцов, причем у образцов с низкой концентрацией наполнителя ее можно было видеть при незначительном увеличении. В качестве примера на рис. 4 приведены фотографии изотропного образца с частицами гамма-оксида железа, полученного без предварительной ориентации магнитного наполнителя

(рис. 4а), и ориентированного образца такого же состава (рис. 4б). Как видно, при предварительном ориентировании в магнитном поле магнитный наполнитель образует цепеобразные агрегаты в объеме образца, ориентированные параллельно его поверхности.

По описанной выше методике были синтезированы образцы МАЭ с различным типом и концентрацией магнитного наполнителя. Состав полученных образцов приведен в табл. 1. В образцах с анизометричными частицами максимальные значения наполнения ниже, чем в образцах со сферическим карбонильным железом. Это связано с существенным увеличением вязкости композиций с повышением концентрации анизометричных частиц. Помимо образцов, содержащих один тип наполнителя, были также синтезированы МАЭ на основе смесей частиц разного типа: карбонильного железа с игольчатым оксидом железа в пропорции 35 : 65 по массе (табл. 1, образцы 4) и пластинчатого железа с игольчатым оксидом железа в пропорции 50 : 50 по массе (образцы 5). Соотношение компонентов в смеси выбрано из условия примерного равенства вязкости смешиваемых суспензий, содержащих наполнители разного типа, с тем, чтобы при изготовлении суспензии со смесевым наполнителем разной концентрации не допустить преимущественного влияния одного из типов порошка на вязкость смеси.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения влияния анизотропии образцов МАЭ на их механические свойства из полученных лент вырезали образцы размером 40 × 5 мм параллельно и перпендикулярно ориентированной структуре наполнителя. Кроме того, была проведена серия исследований образцов на осно-

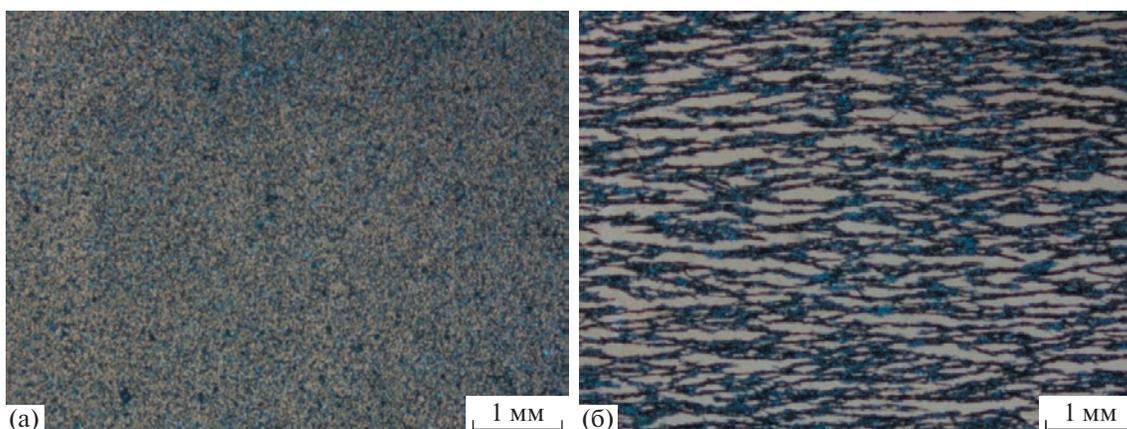


Рис. 4. Фотографии пленки изотропного (а) и анизотропного (полученного при предварительной ориентации наполнителя в магнитном поле) (б) эластомера толщиной 1 мм с концентрацией наполнителя около 5 мас. %. Сделаны на оптическом микроскопе.

Таблица 1. Состав композиций МАЭ, синтезированных для исследований

Образец, №	Тип наполнителя	Концентрация, мас. %	Концентрация, об. %
1	Карбонильное железо	17	2.60
		34	6.40
		50	11.70
		63	18.50
		80	34.70
2	Игольчатый наполнитель (γ -Fe ₂ O ₃)	6	1.40
		10	2.40
		13	3.20
		16	4.06
		20	5.20
3	Пластинчатое железо	10	1.45
		16	2.47
		23	3.83
		31	5.65
		40	8.16
4	Карбонильное железо + игольчатый (γ -Fe ₂ O ₃)	11	2.21
		18	3.74
		31	6.90
		39	9.08
		46	11.15
5	Пластинчатое железо + игольчатый (γ -Fe ₂ O ₃)	15	2.92
		23	4.48
		28	5.54
		33	6.72
		40	8.48

ве пластинчатых частиц железа с несколькими значениями угла взаимной ориентации магнитных агрегатов и внешней механической силы от 0° до 90°. Для этого образцы вырезали из ленты под разными углами, как это схематически показано на рис. 5.

Полученные образцы в виде полосок 40 × 5 мм толщиной 1–2 мм растягивали на разрывной машине марки И11М (Общество с ограниченной ответственностью “Точприбор-КБ”) со скоростью 0.5 мм/с. Из данных по растяжению (рис. 6) рассчитывали модуль упругости Юнга и одновременно получали данные по прочности и удлинению при разрыве. Измерения проводили для трех–четырёх образцов одного состава с каждым направлением ориентации, результаты усредняли.

Следует отметить, что испытания проводили на полосках, а не на лопатках как рекомендует ГОСТ 270-75, ГОСТ Р 54553-2019 для получения корректных данных по прочности и эластичности в первую очередь. В нашем случае мы были ограничены размерами образца для испытаний. Для

получения корректных данных по анизотропии модуля упругости два перпендикулярно вырезанных образца нужно было вырезать из одного исходного. Проведение механических испытаний с использованием лент вместо лопаток приводит к значительной ошибке и разбросу данных для прочности и удлинения при разрыве, что видно из представленных ниже результатов. Эти данные были оставлены в работе для ориентировочной оценки их изменений для анизотропных образцов. Модуль упругости образцов был рассчитан как отношение приращения напряжения к приращению длины на начальном линейном участке диаграммы растяжения (рис. 6). Проведена оценка величины ошибки, полученные значения коэффициента вариации лежат в интервале 10–20% для модуля упругости и в интервале 10–50% для данных по прочности и эластичности.

Для оценки эффекта анизотропии были рассчитаны коэффициенты анизотропии, которые представляли собой отношение измеряемой характеристики образца (модуля упругости, прочности, удлинения при разрыве) при ориентации 0°

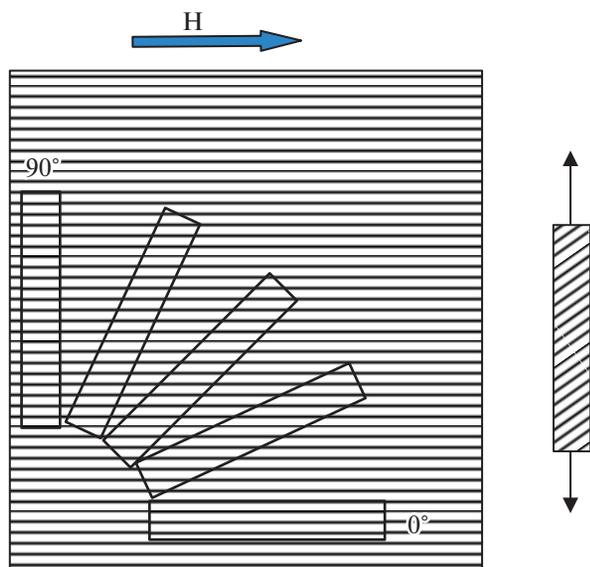


Рис. 5. Исследование анизотропии механического отклика в различных направлениях образца. Стрелкой указано направление действия магнитного поля в момент ориентации частиц наполнителя, отвечающее углу ориентации 0° . Справа указано направление растяжения образцов.

(параллельная ориентация, в которой направление магнитной ориентации совпадает с направлением растяжения образца) к ориентации 90° (перпендикулярная ориентация, в которой направление растяжения образца перпендикулярно направлению ориентации структурирования в магнитном поле).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства анизотропных образцов МАЭ на основе сферических частиц карбонильного железа

Сферическое карбонильное железо является наиболее распространенным наполнителем при получении МАЭ [54, 55]. Этот наполнитель имеет практически максимальную намагниченность в умеренных магнитных полях при нормальных условиях и высокую температуру Кюри, так что композит с таким наполнителем может работать в широких температурных пределах. Сферический наполнитель предполагает максимальное наполнение композита в процессе его приготовления с сохранением текучести полуфабриката, что приводит к максимальному магнито-реологическому эффекту при эксплуатации МАЭ [56].

Зависимости основных механических характеристик образцов МАЭ от концентрации сферических частиц карбонильного железа представлены на рис. 7а–7в. Кривые соответствуют углам взаимной ориентации магнитной структуры и внешней растягивающей силы, равным 0° и 90° . Рисунок 7г демонстрирует концентрационные зависимости коэффициентов анизотропии модуля упругости, прочности и удлинения при разрыве.

Видно, что с повышением концентрации наполнителя значения модуля упругости увеличиваются для образцов как с параллельно, так и перпендикулярно ориентированной структурой (рис. 7а). У образцов с параллельной ориентацией значения модуля упругости несколько выше, чем у образцов с перпендикулярным ориентированием частиц. Различия в значениях модуля упруго-

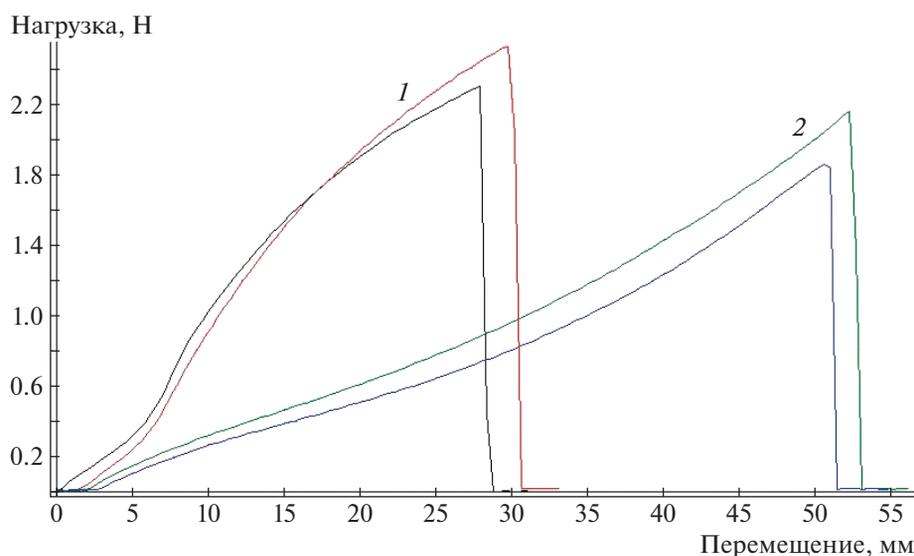


Рис. 6. Типичная диаграмма нагружения двух образцов с пластинчатым наполнителем 23 мас. %: 1 – растяжение вдоль направления внутренней структуры наполнителя, 2 – растяжение в перпендикулярном структуре направлении.

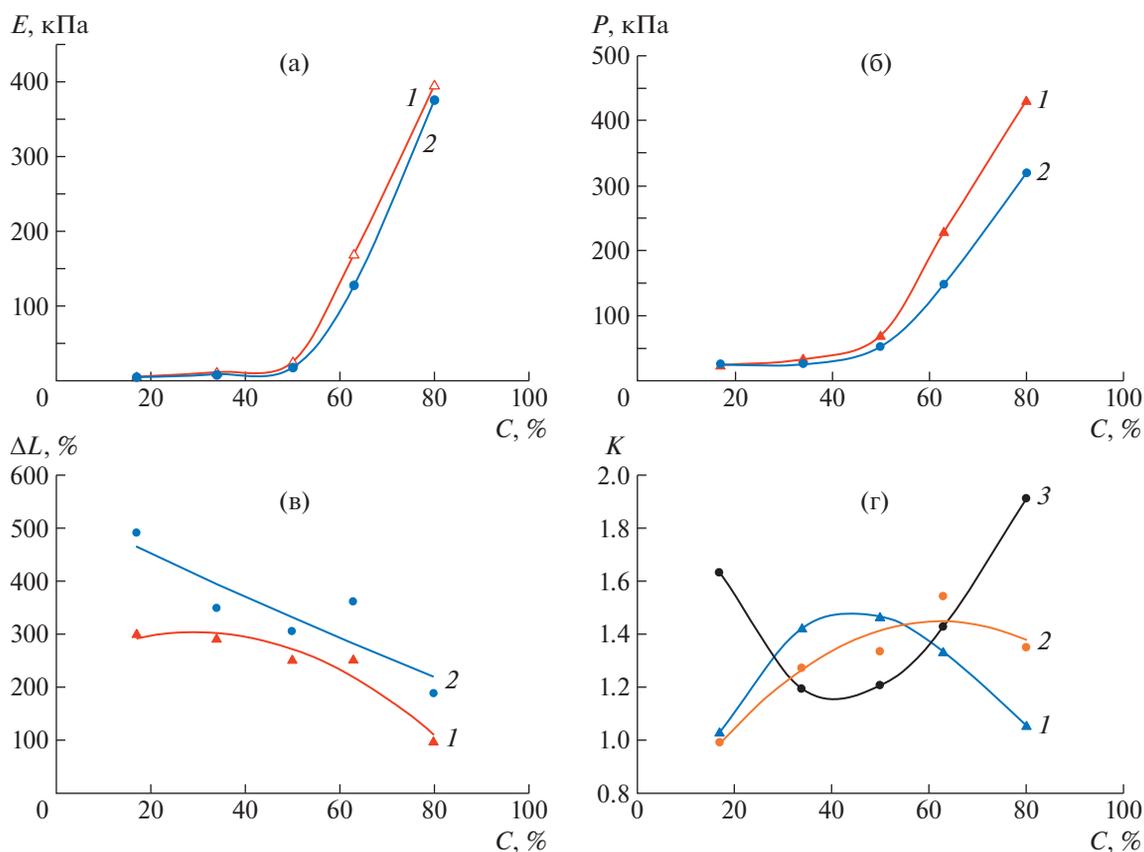


Рис. 7. Зависимости модуля упругости при растяжении (а), прочности (б), удлинения при разрыве (в) и коэффициента анизотропии (г) для МАЭ на основе сферических микрочастиц железа от их концентрации. Здесь и на рис. 8–10: 1 – для растяжения вдоль направления внутренней структуры наполнителя, 2 – для растяжения в перпендикулярном направлении. Коэффициенты анизотропии: 1 – модуль упругости, 2 – прочность, 3 – удлинение при разрыве.

сти в двух направлениях связаны с формированием ориентированных цепочечных структур под воздействием магнитного поля при синтезе [56–58]. В перпендикулярном направлении относительно ориентации поля структурирование расстояние между цепеподобными агрегатами магнитных частиц заполнено в основном полимером, что и определяет модуль упругости материала в этом направлении. В направлении, параллельном ориентации наполнителя, цепеподобные структуры наполнителя определяют увеличение модуля упругости, прочности и снижение эластичности вдоль цепеобразных структур.

Видно, что коэффициент анизотропии для модуля упругости проходит через максимум, достигая значения 1.5 при промежуточных концентрациях карбонильного железа. Наличие максимума объясняется следующим. В области низкой концентрации анизотропия практически не наблюдается в силу малого количества наполнителя, слабо влияющего на механический отклик материала. Однако при больших наполнениях, превышающих порог перколяции, структурирование в

магнитном поле затруднено из-за влияния исключенного объема частиц, приводящего к эффекту стесненной ориентации: переизбыток карбонильного железа мешает всем частицам наполнителя выстраиваться вдоль магнитных линий, в результате чего частицы в меньшей степени структурируются в направлении магнитного поля, тем самым снижая анизотропию. Этот результат согласуется с выводами работ [16–20]. Эффект структурирования проявляется наиболее ярко при средних концентрациях, при которых частицы уже способны объединиться в длинные цепи, выстроенные вдоль линий магнитного поля при синтезе, снижая среднюю концентрацию наполнителя в перпендикулярном направлении. В итоге расстояние между частицами наполнителя вдоль направления ориентации агрегатов оказывается меньше, чем в перпендикулярном направлении, что и определяет значительную анизотропию механического отклика при промежуточных концентрациях.

Прочность композита растет с увеличением наполнения вплоть до 80 мас. % (рис. 7б), что яв-

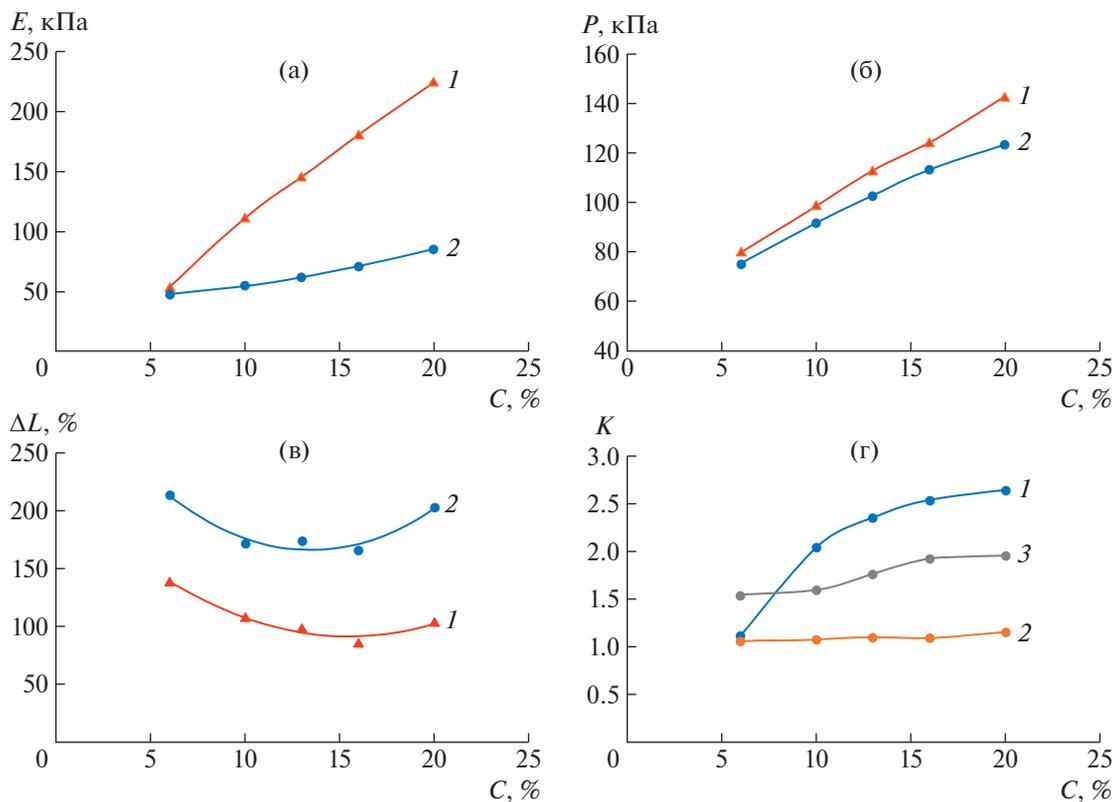


Рис. 8. Зависимости модуля упругости (а), прочности (б), удлинения при разрыве (в) и коэффициентов анизотропии (г) для МАЭ с игольчатой формой частиц наполнителя от его концентрации.

ляется ожидаемым эффектом. Даже при максимальной массовой концентрации 80%, соответствующей довольно высокому объемному наполнению в 34.7%, еще не наблюдается уменьшения прочности.

На графике удлинения при разрыве (рис. 7в) заметно, что параметры для образцов с перпендикулярной ориентацией частиц выше, чем у образцов с параллельной ориентацией частиц наполнителя, что также ожидаемо. Следует отметить высокие значения удлинения при разрыве (больше 200%), реализуемые в полученных композитах с содержанием магнитных частиц до 70 мас. %.

Механические свойства анизотропных МАЭ на основе частиц оксида железа игольчатой формы

Частицы оксида железа игольчатой формы обладают значительной анизотропией. Они намагничиваются вдоль длинной оси, что предполагает их ориентирование в магнитном поле и за счет этого более эффективное выстраивание в магнитные цепочки при меньших концентрациях, чем для сферических частиц карбонильного железа.

На рис. 8 представлены зависимости основных механических характеристик образцов МАЭ от концентрации игольчатых частиц оксида железа.

Как видно на рис. 8а, модуль упругости композита растет практически линейно с концентрацией наполнителя. При этом наблюдается значительный эффект анизотропии в образце, который нарастает с увеличением массовой концентрации до 20%. Также коэффициент анизотропии модуля упругости монотонно увеличивается от 1.1 до 2.6, что значительно превышает значения этого коэффициента для образцов со сферическими частицами. Следует отметить, что концентрационная зависимость коэффициента анизотропии для модуля упругости не проходит через максимум, по-видимому, из-за того, что концентрация наполнителя недостаточна высока, чтобы проявился стесненный эффект наполнителя.

Прочность не сильно зависит от направления ориентации магнитных агрегатов, коэффициент анизотропии оказывается порядка 16% (рис. 8б). Прочность в целом растет с повышением концентрации наполнителя в исследованном интервале до 20 мас. % или 5.2 об. %. Как отмечалось выше, довольно низкая максимальная массовая концентрация наполнителя в образцах определяется низкой текучестью суспензии вследствие маленького размера частиц порошка (на порядок меньше, чем у карбонильного железа) и их анизотропной формы. Удлинение при разрыве для перпен-

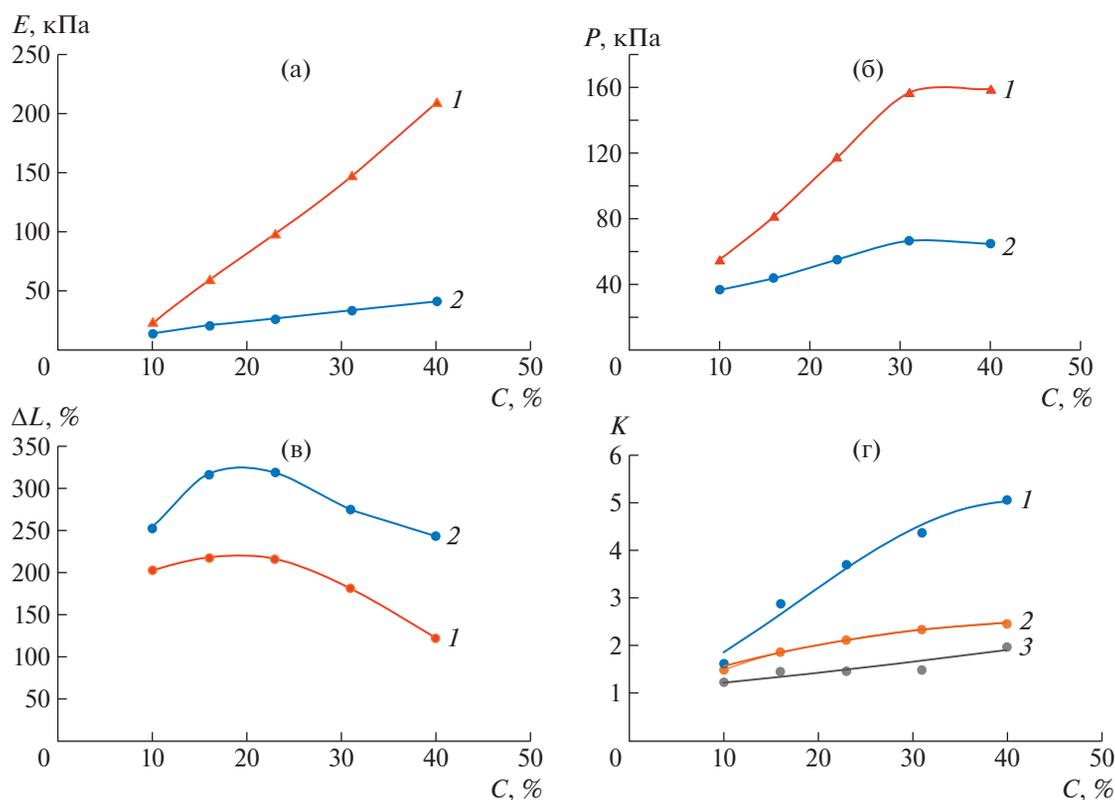


Рис. 9. Зависимость модуля упругости (а), прочности (б), удлинения при разрыве (в) и коэффициентов анизотропии (г) для анизотропных образцов с пластинчатой формой частиц наполнителя от его концентрации.

дикулярной ориентации больше, чем при параллельной ориентации (рис. 8в). Такой результат оказывается типичным для всех типов наполнителя, рассмотренных ниже. Коэффициент анизотропии для удлинения материала находится в интервале 1.5–1.9 с некоторым ростом при увеличении наполнения.

Механические свойства анизотропных МАЭ на основе пластинчатого железа

Максимальное объемное наполнение образцов частицами пластинчатой формы (8.16 об. %) несколько выше, чем игольчатыми (5.2%) в предыдущей серии, что обусловлено большими размерами используемых пластинчатых частиц, полученных размолотом микрочастиц карбонильного железа. Из представленных на рис. 9 результатов следует, что для данной серии образцов получены наибольшие значения коэффициента анизотропии для всех характеристик материала. Это связано как с его собственной сильно анизотропной формой, так и с его высокой намагниченностью в магнитном поле. Анизотропная форма и высокая намагниченность способствуют ориентации частиц в направлении магнитного поля и образованию ими цепеподобных структур,

благодаря которым увеличиваются модуль упругости и прочность композита в направлении их ориентации.

Механические свойства анизотропных образцов МАЭ с наполнителем из смеси частиц игольчатой и сферической формы

Для этой серии образцов изучен эффект анизотропии образцов, содержащих смесь магнитных порошков сферической и игольчатой формы с массовым соотношением сферических частиц к игольчатым, равным 35 : 65.

Как видно на рис. 10, эффект анизотропии наиболее ярко выражен для модуля упругости. Значения коэффициента анизотропии модуля оказываются значительно выше, чем для образцов с чисто сферическими частицами. Можно ожидать, что более мелкие игольчатые частицы встраиваются в магнитные агрегаты сферических микрочастиц, увеличивая плотность упаковки в магнитных агрегатах, в результате смесь наполнителей более эффективно выстраивается по полю, чем чисто сферические микрочастицы. В то же время значения коэффициента анизотропии несколько ниже, чем для композита с чисто игольчатым наполнителем в том же интервале

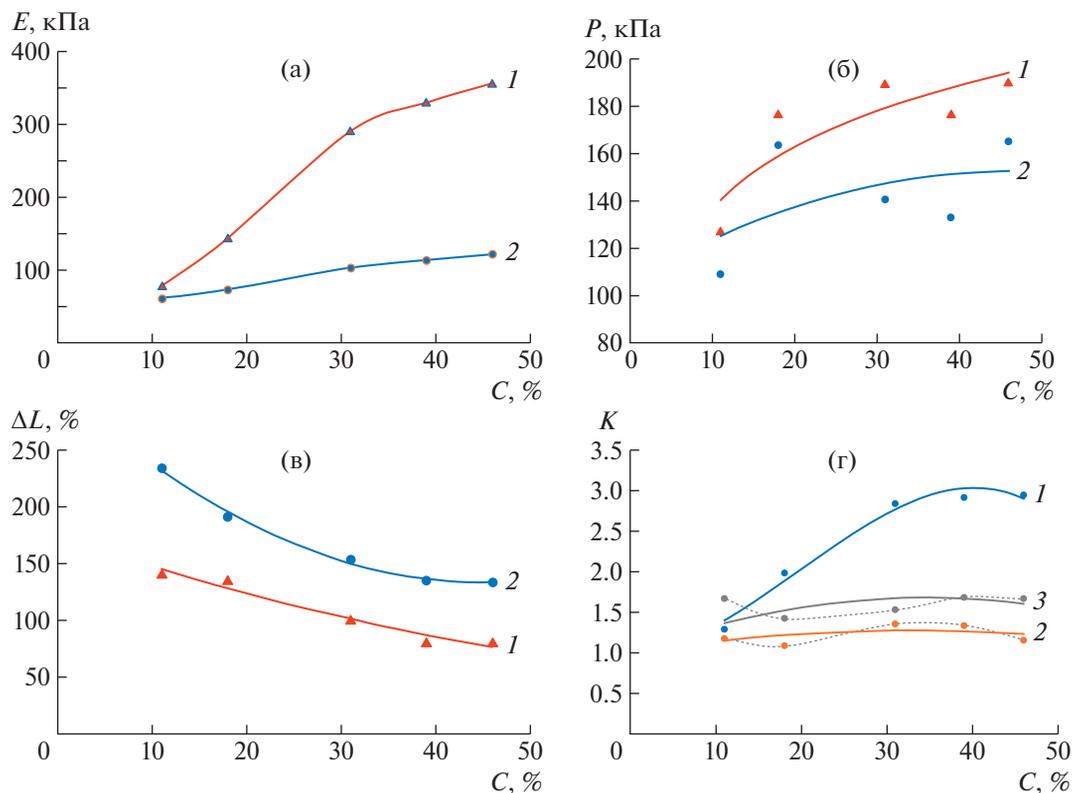


Рис. 10. Зависимость модуля упругости (а), прочности (б), удлинения при разрыве (в) и коэффициентов анизотропии (г) для анизотропных образцов на смеси порошков сферической и игольчатой формы частиц наполнителя от его концентрации.

концентраций. Важно, что использование смешанного наполнителя позволяет увеличить почти в два раза общую концентрацию частиц по сравнению с максимальной для игольчатых и тем самым добиться высоких значений коэффициента анизотропии для этого типа материала.

Механические свойства анизотропных образцов МАЭ с наполнителем из смеси частиц игольчатой и пластинчатой формы

Композиты на основе анизометричных игольчатых и пластинчатых частиц продемонстрировали высокую анизотропию механических свойств. Добавление игольчатых частиц к сферическим также позволило значительно увеличить анизотропию композита по сравнению с образцами, основанными на чисто сферическом наполнителе. Следующим шагом были исследованы упругие свойства анизотропных образцов с наполнителем в виде смеси частиц игольчатой и пластинчатой формы. Массовое соотношение игольчатых частиц к пластинчатым было выбрано равным 50 : 50. Получен довольно высокий коэффициент анизотропии модуля упругости близкий к трем (рис. 11б). Это значение выше, чем для образцов с чисто игольчатым наполнителем, но ниже, чем для

образцов с чисто пластинчатыми частицами, что является ожидаемым.

Зависимость коэффициентов анизотропии модуля упругости для всех исследованных композиций от объемной концентрации наполнителя представлена на рис. 12. Поскольку наполнители разной химической природы имеют различную плотность и соответственно занимают разный объем в композите, сравнение полученных эффектов для материалов с различным наполнителем корректно проводить именно в терминах объемных долей.

Как следует из рис. 12, наиболее эффективным наполнителем является пластинчатое железо, которое имеет анизотропную форму и высокую намагниченность, что способствует их эффективному намагничиванию вдоль плоскости частиц и, как следствие, развороту частиц по магнитному полю и структурированию. Также при малых концентрациях наполнителя значительный эффект анизотропии достигается для композита с игольчатыми частицами в силу их высокой анизометрии.

Свойства анизотропного МАЭ при разных углах вырезки

В предыдущих сериях экспериментов проводили сравнение механических свойств композита

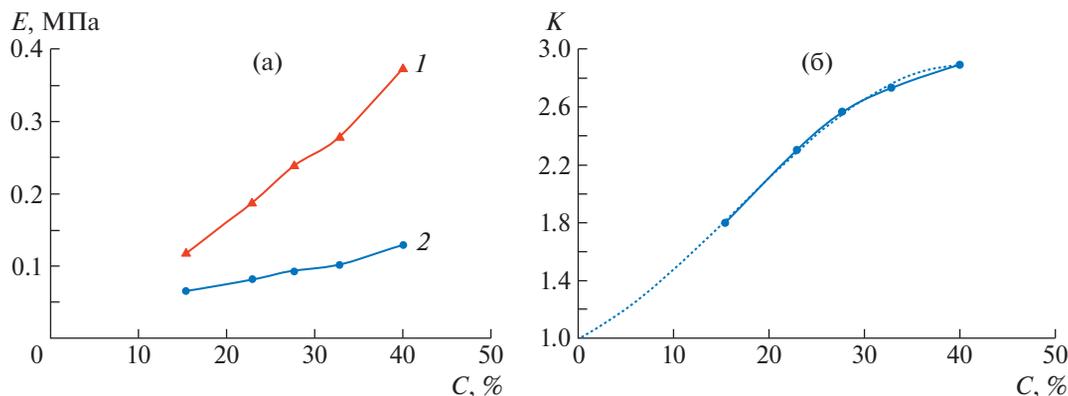


Рис. 11. Зависимость модуля упругости (а) и коэффициента анизотропии модуля упругости (б) для анизотропных образцов со смесью частиц игольчатой и пластинчатой формой от массовой концентрации наполнителя: 1 – для растяжения вдоль направления внутренней структуры наполнителя, 2 – для растяжения в перпендикулярном структуре направлении. Пунктирной линией показана экстраполяция данных к нулевой концентрации наполнителя.

при приложении силы в двух взаимоперпендикулярных направлениях по отношению к ориентации структуры анизотропных образцов. В данной серии экспериментов проведены исследования параметров анизотропного материала на основе пластинчатого наполнителя с массовой концентрацией 30%, образцы которого вырезали из полученной при синтезе ленты под разными углами относительно основного направления анизотропии, как показано на рис. 5.

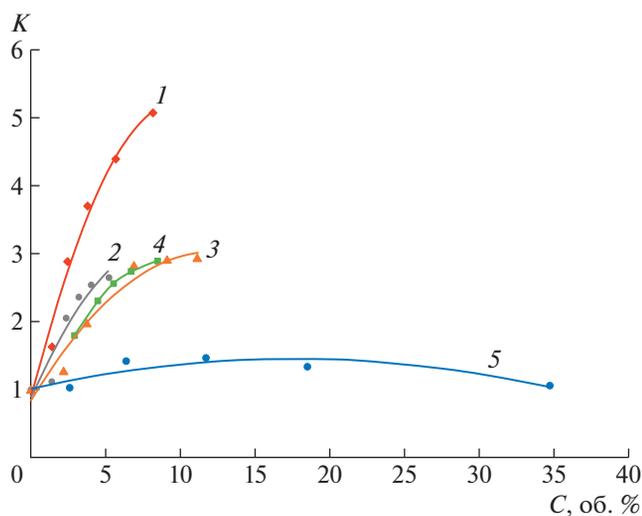


Рис. 12. Обобщенный график, зависимости коэффициента анизотропии модуля упругости от концентрации наполнителя для всех исследованных композиций: 1 – железо пластинчатой формы, 2 – игольчатый гамма-оксид железа, 3 – железо сферическое с добавкой гамма оксида железа, 4 – железо пластинчатое с добавкой гамма оксида железа, 5 – железо сферическое. Экспериментальные данные экстраполированы на нулевую концентрацию. Интервал аппроксимации $R^2 = 0.9823$ (1), 0.9094 (2), 0.9993 (3), 0.9592 (4) и 0.775 (5).

Зависимость коэффициентов анизотропии основных характеристик материала от угла относительно основного направления ориентации приведена на рис. 13. Представленные данные хорошо согласуются с результатами, полученными при сравнении механических свойств анизотропных образцов в двух взаимно перпендикулярных направлениях – параллельном и перпендикулярном ориентации внутренней структуры материала. Следует отметить, что наиболее сильно наблюдается зависимость от направления анизотропии для модуля упругости. Этот параметр сильнее всего изменяется при небольшом отклонении направления измерения (20°) от нулевого угла.

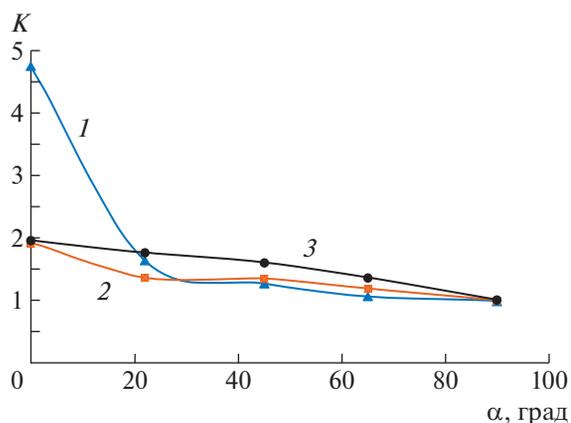


Рис. 13. Зависимость коэффициентов анизотропии модуля упругости (1), прочности (2) и удлинения при разрыве (3) от угла между направлениями ориентации структуры магнитного наполнителя и внешней растягивающей силы для композита с пластинчатыми микрочастицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы серии образцов анизотропных МАЭ с различными типами магнитных наполнителей, в качестве которых были выбраны карбонильное железо, игольчатый гамма-оксид железа, железо пластинчатой формы, а также смеси карбонильного железа с гамма-оксидом железа и пластинчатого железа с гамма-оксидом железа. Концентрация наполнителя варьировалась в широком диапазоне. Синтез образцов проводили после предварительного воздействия магнитного поля на магнитную композицию — смесь композита СИЭЛ с магнитными частицами — для создания ориентированных структур магнитных частиц.

Для всех полученных образцов наблюдается эффект анизотропии механических свойств при их деформации во взаимно перпендикулярных направлениях. Анизотропия возникает из-за структурирования магнитного наполнителя в магнитном поле при синтезе: за счет индуцированных магнитных взаимодействий намагниченные частицы выстраиваются в цепеобразные агрегаты вдоль линий магнитного поля, сформированные цепи магнитных частиц фиксируются в процессе полимеризации. В результате концентрация частиц вдоль цепей оказывается выше средней по образцу, а между цепочками магнитного наполнителя — ниже, что и приводит к эффекту анизотропии. Таким образом, использование магнитного наполнителя и его ориентирование при помощи магнитного поля является эффективным методом создания полимерных композитов с анизотропией механических свойств.

Эффект анизотропии возрастает при увеличении количества наполнителя до определенного предела. При высоких объемных долях частиц, которые были достигнуты для композитов на основе сферических микрочастиц карбонильного железа, наблюдается снижение анизотропии из-за возникновения стесненных условий ориентации магнитным полем частиц железа, формирующих трехмерную перколяционную сетку.

Анизотропия механических свойств наиболее ярко проявляется в композитах на основе анизотропных частиц — игольчатых и пластинчатых. Наибольшие значения коэффициента анизотропии упругости, достигающие 5 единиц, наблюдаются у МАЭ, содержащего пластинчатые микрочастицы железа, которые намагничиваются вдоль плоскости частиц и эффективно выстраиваются ребрами пластин по полю, образуя цепи уже при низких объемных долях.

Следует отметить, что модуль упругости и прочность полученных образцов растут с повышением концентрации магнитных частиц для всех типов магнитных наполнителей, использо-

ванных в данной работе. В то же время, эластичность материала (удлинение при разрыве) в целом снижается при увеличении концентрации наполнителя, при этом значения удлинения при разрыве оказываются выше при растяжении образцов в перпендикулярном внутренней структуре направлении, чем при растяжении в направлении ориентации магнитных агрегатов.

Таким образом, показано, что ориентирование магнитных частиц путем приложения внешнего магнитного поля при получении образцов МАЭ является эффективным способом создания материала с анизотропией механических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00340-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Varga Z., Fehér J., Filipcsei G., Zrínyi M.* // *Macromol. Symp.* 2003. V. 200. № 1. P. 93.
2. *Varga Z., Filipcsei G., Zrínyi M.* // *Polymer.* 2005. № 46. P. 7779.
3. *Varga Z., Filipcsei G., Szilágyi A., Zrínyi M.* // *Macromol. Symp.* 2005. V. 227. P. 123.
4. *Hajsz T., Csetmeki I., Filipcsei G., Zrínyi M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. № 8. С. 977.
5. *Filipcsei G., Zrínyi M.* // *Chem. Eng.* 2009. V. 53. № 2. P. 93.
6. *Zrínyi M.* // *Colloids Surf. A.* 2011. V. 382. № 1–3. P. 192.
7. *Mitsumata T., Nagata A., Sakai K., Taniguchi T.* // *Jpn J. Appl. Phys.* 2004. V. 43. № 12. P. 8203.
8. *Mitsumata T., Kosugi, Y., Ouchi Sh.* // *Progr. Colloid Polym. Sci.* 2009. V. 136. P. 163.
9. *Ouchi Sh., Mitsumata T.* // *Transact. Mater. Res. Soc. Jpn.* 2009. V. 34. № 3. P. 459.
10. *Farshad M., Benine A.* // *Polym. Test.* 2004. № 23. P. 347.
11. *Coquelle E., Bossis G., Szabo D., Giulieri F.* // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 5941.
12. *Chokkalingam R., Pandi R.S., Mahendran M.* // *J. Compos. Mater.* 2011. V. 45. № 15. P. 1545.
13. *Ginde J.M., Nichols M.E., Eliea L.D., Tardiff I.L.* // *Part of the SPIE Conference on Smart Materials Technologies.* Newport Beach, California, 1999. V. 3675. № 3. P. 131.
14. *Berasategi J., Salazar D., Gomez A., Gutierrez J., San Sebastián M., Bou-Ali M., Barandiaran, J.M.* // *Rheol. Acta.* 2020. V. 59. P. 469.
15. *Boczkowska A., Awietjan Stefan, Babski K., Wroblewski R., Leonowicz M.* // *Proc. SPIE 6170. Smart Structures and Materials 2006: Active Materials: Behavior and Mechanics, 2006, 61700R.*
16. *Boczkowska A., Awietjan S.F., Wroblewski R.* // *Smart Mater. Struct.* 2007. V. 16. P. 1924.
17. *Boczkowska A., Awietjan S.F.* // *Mater. Sci. Forum.* 2008. V. 587–588. P. 630.
18. *Boczkowska A., Awietjan S.F.* // *From Kompozyty.* 2008. V. 8. № 4. P. 327.

19. *Boczkowska A., Awietjan S.* Advanced Elastomers – Technology, Properties and Applications. Microstructure and Properties of Magnetorheological Elastomers / Ed. by *A. Boczkowska*. 2012. P. 147.
20. *Boczkowska A., Awietjan S.F., Wejrzanowski T., Kurzydłowski K.J.* // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 3135.
21. *Kostrov S.A., Gorodov V.V., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Yu.* // *Polymer Science B.* 2022. V. 64. № 6. P. 888.
22. *Chen S.W., Li R., Zhang Z., Wang X.J.* // *Smart Mater. Struct.* 2016. V. 25. № 3. P. 035001.
23. *Zhang W., Gong X.L., Jiang W., Fan Y.C.* // *Smart Mater. Struct.* 2010. V. 19. № 8. P. 085008.
24. *Kumar V., Lee D.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 441. P. 105.
25. *Li J., Gong X., Xu Z., Jiang W.* // *Int. J. Mat. Res.* 2008. V. 99. № 12. P. 1358.
26. *Chen L., Gong X.L., Li W.H.* // *Smart Mater. Struct.* 2007. V. 16. № 6. P. 2645.
27. *Nam T.H., Petříková I., Marvalová B.* // *Polym. Test.* 2020. V. 81. P. 106272.
28. *Lu X., Qiao X., Watanabe H., Gong X., Yang T., Li W., Sun K., Li M., Yang K., Xie H., Yin Q., Wang D., Chen X.* // *Rheol. Acta.* 2012. V. 51. № 1. P. 37.
29. *Tao Li, Ali Abd El-Aty, Cheng Cheng, Yizhou Shen, Cong Wu, Qiucheng Yang, Shenghan Hu, Yong Xu, Jie Tao, Xunzhong Guo* // *Journal of Renewable Mater.* 2020. V. 8. № 11. P. 1411.
30. *Boczkowska A., Awietjan S.F.* // *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 636–637. P. 766.
31. *Tian T., Nakano M.* // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2018. V. 29. № 2. P. 151.
32. *Moucka R., Sedlacik M., Cvek M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. № 12.
33. *Mietta J.L., Jorge G., Perez E., Maeder Th., Negri M.* // *Sensors Actuators A.* 2013. V. 192. P. 34.
34. *Mietta J.L., Jorge G., Negri R.M.* // *Smart Mater. Struct.* 2014. V. 085026. № 23.
35. *Butera A., Álvarez N., Jorge G., Ruiz M.M., Mieta J.L., Negri R.M.* // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. № 14. P. 1.
36. *Deng H., Gong X.* // *Commun. Nonlinear Sci. Numerical Simul.* 2008. V. 13. № 9. P. 1938.
37. *Landa R.A., Antonel P.S., Ruiz M.M., Perez O.E., Butera A., Jorge G., Oliveira C.L.P., Negri M.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. № 21. P. 213912.
38. *Schümann M., Seelig N., Odenbach S.* // *Smart Mater. Struct.* 2015. V. 24. № 10. P. 105028.
39. *Zhang R., Li Z., Chen S. W., Wang X. J.* // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 87 (1).
40. *Zhang W., Gong X.L., Chen L.A.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. № 23. P. 3797.
41. *Miedzinska D., Slawinski G., Niezgoda T., Boczkowska A.* // *Solid State Phenomena.* 2012. V. 183. P. 125.
42. *Komarov P.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // *Polym. Adv. Technol.* 2021. V. 32. P. 3922.
43. *Ivaneyko D., Toshchevnikov V., Saphiannikova M.* // *Polymer.* 2018. V. 147. P. 95.
44. *Chougale S., Romeis D., Saphiannikova M.* // *Materials.* 2022. V. 15. P. 645.
45. *Dohmen E., Kraus B.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 2710.
46. *Chougale S., Romeis D., Saphiannikova M.* // *Materials.* 2022. V. 15. P. 645.
47. *Stepanov G.V., Borin D.Yu., Kramarenko E.Yu., Bogdanov V.V., Semerenko D.A., Storozhenko P.A.* // *Polymer Science A.* 2014. V. 56. № 5. P. 603.
48. *Попов В.В., Степанов Г.В., Горбунов А.И., Левина Е.Ф.* // *Хим. пром-сть сегодня.* 2004. № 4. С. 24.
49. *Степанов Г.В., Попов В.В., Левина Е.Ф., Горбунов А.И.* // *Хим. пром-сть сегодня.* 2004 № 10. С. 10.
50. Пат. 2000302. Россия. Оpubл. 07.09.1993.
51. *Эриксон П., Плюдман Э.* Поверхность раздела в полимерных композитах. М.: Мир, 1978. Т. 6. С. 11.
52. *Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса.* М.: Химия, 1984. Т. 6. С. 94.
53. *Брагинский Г.И., Тимофеев Е.Н.* // *Технология магнитных лент* Под. ред. Г.И. Лозневого. Л.: Химия, Ленингр. отд., 1987. Раздел 6. 3. 4. С. 263.
54. *Bastola Anil K., Mokarram Hossain* // *Composites B.* 2020. V. 200. P. 108348.
55. *Nam T.H., Petříková I., Marvalová B.* // *Polym. Test.* 2020. V. 81. P. 106272.
56. *Chertovich A.V., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // *Macromol. Mater. Eng.* 2010. V. 295. № 4. P. 336.
57. *Shamonin M., Kramarenko E.Y.* // *Novel Magnetic Nanostructures.* Elsevier, 2018. P. 221.
58. *Kramarenko E.Yu., Stepanov G.V., Khokhlov A.R.* // *INEOS OPEN.* 2019. V. 2. № 6. P. 178.

УДК 541.64:533.12

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПО ГЕЛИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

© 2023 г. А. А. Аскадский^{a,b,*}, А. В. Мацевич^a, И. В. Волгин^c, С. В. Люлин^c

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^bМосковский государственный строительный университет
129337 Москва, Ярославское ш., 26, Россия

^cИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: andrey@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

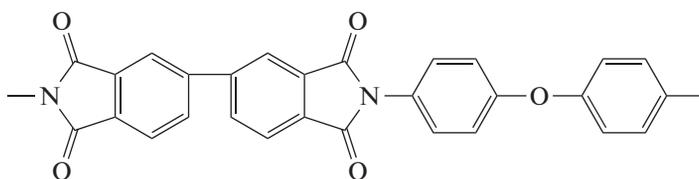
Изложен подход к прогнозированию проницаемости для гелия полимерных мембран на основе полиимидов и полиамидоимидов различного строения. Согласно этому подходу, энергия активации процесса проникновения гелия описывается соотношением, в которое входят ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера и набор атомных констант, характеризующих вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в величину энергии активации. Учитывается вклад имидных циклов, количество ароматических ядер и тип присоединения (*мета*-, *пара*-, *орто*-), вклад полярных групп CF₃, CH₃, CO, Cl, F, SO₂. Неоднократное решение избыточной системы уравнений, построенной на основе предложенного соотношения, позволило определить константы, приводящие к согласию расчетных и экспериментальных данных по проницаемости мембран с коэффициентом корреляции 0.965. Таким образом, показана возможность поиска структур полиимидов и полиамидоимидов с заданной проницаемостью для гелия без длительных и дорогостоящих экспериментов.

DOI: 10.31857/S2308112023700402, EDN: ZFQNPН

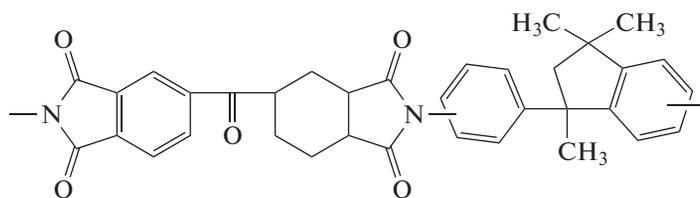
Полимерные мембраны перспективны для решения различных задач газоразделения [1, 2], одной из которых является выделение гелия [3–5]. Гелий входит в состав дыхательных смесей и применяется в медицине для лечения органов дыхания. В промышленности гелий используется для создания защитного слоя для выплавки чистых металлов. В ядерных реакторах гелий служит теплоносителем. Жидкий гелий имеет очень низкую температуру кипения (близкую к абсолютному нулю) и поэтому применяется в качестве хладагента для получения сверхнизких температур,

что позволяет переводить металл в сверхпроводящее состояние. Гелий также используется в аэрокосмической отрасли, в геологии для обнаружения полезных ископаемых и в ряде других областей.

В качестве основы для полимерных мембранных материалов, обладающих большим потенциалом с точки зрения их применения для выделения гелия, в настоящее время рассматриваются полиимиды [6–10], например, коммерческие полиимиды Upilex-R и Matrimid 5218:



Upilex-R



Matrimid 5218

Полиимид Upilex-R имеет температуру стеклования вблизи 300°C, а полиимид Matrimid 5218 – около 280°C (рассчитано с помощью компьютерной программы Каскад, Институт элементоорганических соединений Российской академии наук). В связи с этим данные полиимиды могут работать при повышенных температурах. Полиимид Upilex-R имеет экспериментальную температуру стеклования 285°C, а полиимид Matrimid 5218 – температуру 297, 293, 304, 306°C. Для термостойких полимеров такие температуры стеклования практически одинаковы. Несколько меньшая расчетная температура стеклования для полиимиды Matrimid 5218, чем для полиимиды Upilex-R, объясняется тем, что расчеты проведены для идеальных структур полимеров. В эксперименте (при анализе методом ДСК) полиимид Matrimid 5218 прогревали при повышенных температурах, и его структура изменялась вследствие деструкции по группам С=О. Программа Каскад позволяет оценить температуру, при которой данная группа деструктурирует. Она составляет 280°C. Когда полимер теряет группу С=О, ароматические ядра соединяются напрямую, и температура стеклования повышается.

Одной из особенностей рассматриваемых полиимидов является способность к пленкообразованию, что делает их пригодными для изготовления мембран для разделения газов.

Синтез полиимидов предполагает возможность широкой вариации их химической структуры, и, как следствие, свойств [11]. За счет многообразия химических групп, входящих в состав полиимидов, число их возможных структур огромно. Так, в нашем недавнем исследовании разработана база структур, содержащая 6726950 полиимидов [12]. Очевидно, что исследование транспортных свойств столь большого числа структур экспериментальными методами невозможно. Тем не менее, данное исследование можно провести с применением схем количественных соотношений структура–свойство (QSPR-схем).

На сегодняшний день различными авторами предложено несколько QSPR-схем, с помощью которых возможно прогнозирование газопроницаемости полимеров [13–17]. Среди них схемы L. Robeson с соавторами [14], J.Y. Park и D.R. Paul [15], В. Рыжих с соавторами [16] параметризованы для предсказания транспортных свойств полимеров различных классов, а для прогнозирова-

ния свойств именно полиимидов предназначены лишь две схемы – S. Velioğlu с соавторами [13] и А. Алентьева с соавторами [17]. Указанные схемы разрабатывались с использованием разного набора данных и метрик для оценки ошибок, что затрудняет сравнительный анализ их точности.

В работе [14] проницаемость мембраны P оценивали по формуле

$$\ln P = \sum_{i=1}^n \phi_i \ln P_i, \quad (1)$$

где n – количество структурных единиц в повторяющемся звене полимера, ϕ_i – объемная доля i -го структурного фрагмента, P_i – проницаемость i -го фрагмента. Данный метод основан на суммировании вкладов в проницаемость отдельных структурных единиц. Если в состав полимера входит структурная единица, для которой вклад в проницаемость P_i не известен, расчет проницаемости полимерной мембраны становится невозможным. То же самое относится к методу, предложенному в работе [15].

Таким образом, возникает необходимость разработки более точной QSPR-схемы, лишенной указанных недостатков. Предлагаемый в нашей работе подход является атомистическим. В нем учитывается вклад каждого атома в проницаемость, а также вклад различных полярных групп в энергию межмолекулярного взаимодействия. Поэтому он позволяет рассчитывать проницаемость полиимидов любого химического строения при различных температурах.

Проницаемость P полимерных мембран для различных газов задавали уравнением

$$P = P_0 e^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (2)$$

в котором P_0 – константа, ΔE – кажущаяся энергия активации процесса проникновения, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Не претендуя на описание физики проницаемости, в первом приближении пренебрегали энтропийным вкладом и предсказывали величину проницаемости мембран на основании статистической обработки массива из 88 экспериментальных значений проницаемости полиимидов и полиамидоимидов по гелию [18–33]. В первом приближении авторы сочли возможным принять величину $\ln P_0$ постоянной.

Таблица 1. Атомные константы и параметры, описывающие специфические межмолекулярные взаимодействия

Номер атома и атомной группы	Атом или атомная группа	Обозначение атомов и атомных групп	ΔE_i^{**} , кДж/моль
1	Углерод	ΔE_C^{**}	119.2
2	Водород	ΔE_H^{**}	66.0
3	Кислород	ΔE_O^{**}	154.2
4	Азот	ΔE_N^{**}	-169.1
5	Сера	ΔE_S^{**}	464.8
6	Фтор	ΔE_F^{**}	9.5
7	Хлор	ΔE_{Cl}^{**}	-3.2
8	Диполь-дипольное взаимодействие группы SO ₂	ΔE_d^{**}	-600.0
9	Ароматический цикл (скелет) в основной цепи	$\Delta E_{ar.c,b}^{**}$	-423.9
10	Ароматический цикл (скелет) в боковой цепи	$\Delta E_{ar.c,s}^{**}$	-567.7
11	<i>Пара</i> -замещение	ΔE_{p-s}^{**}	100.6
12	<i>Мета</i> -замещение	ΔE_{m-s}^{**}	277.9
13	<i>Орто</i> -замещение	ΔE_{o-s}^{**}	46.1
14	Диполь-дипольное взаимодействие за счет имидной группы	$\Delta E_{d-i,gr}^{**}$	85.9
15	Влияние объема группы CH ₃	$\Delta E_{d,CH_3}^{**}$	-432.7
16	Влияние электроотрицательности группы CF ₃	$\Delta E_{d,CF_3}^{**}$	-527.9
17	Диполь-дипольное взаимодействие за счет группы CO	$\Delta E_{d,CO}^{**}$	-156.8
18	Диполь-дипольное взаимодействие за счет группы Cl	$\Delta E_{d,Cl}^{**}$	107.6
19	Диполь-дипольное взаимодействие за счет группы F	$\Delta E_{d,F}^{**}$	-86.7
20	Водородная связь	ΔE_h^{**}	80.3
21	Предэкспоненциальный множитель	$\ln P_0$	7.4

Объединение полиимидов и полиамидоимидов в один класс вызвано тем обстоятельством, что в них имеются атомы азота, находящиеся не только в имидных циклах, но и в амидных группах, что позволяет оценить вклад водородных связей в проницаемость, хотя полиимиды с группами -ОН и -СООН также дают возможность оценить вклад водородных связей. У этих двух разных классов полимеров есть и некоторые другие общие свойства: они имеют в структуре элементарного звена имидный цикл и высокую термостойкость.

Величину ΔE описывали соотношением

$$\Delta E = \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (3)$$

Здесь N_A – число Авогадро, $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного

полимера или повторяющегося фрагмента сетчатого полимера, $\sum_i \Delta E_i^{**}$ – энергия межмолекулярного взаимодействия, складывающаяся из энергий взаимодействия каждого атома и специфических атомных групп.

Тогда

$$\ln P = \ln P_0 - \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A RT \sum_i \Delta V_i} \quad (4)$$

Полученные атомные константы и параметры, характеризующие энергию сильных межмолекулярных взаимодействий, представлены в табл. 1.

Для расчета приведенных в табл. 1 атомных констант и параметров были рассмотрены полиимиды, химическое строение которых отражено в табл. 2.

Таблица 2. Химическое строение полиимидов и полиамидоимидов, ван-дер-ваальсовы объемы, проницаемости для гелия

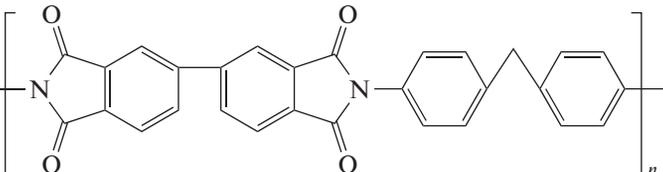
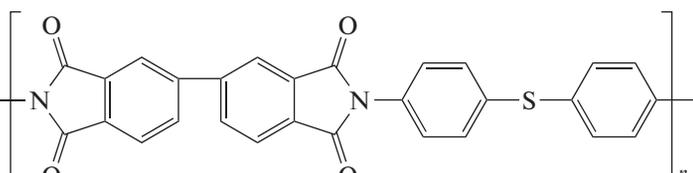
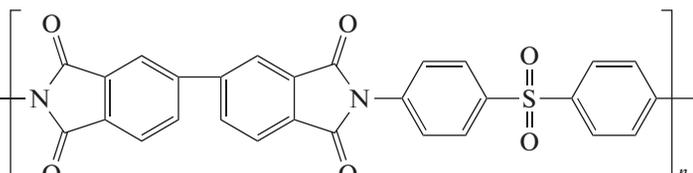
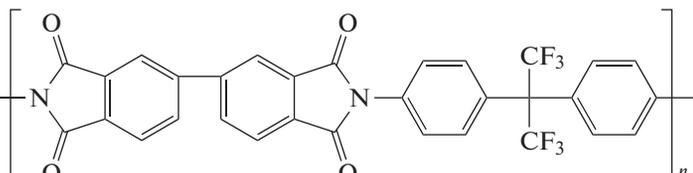
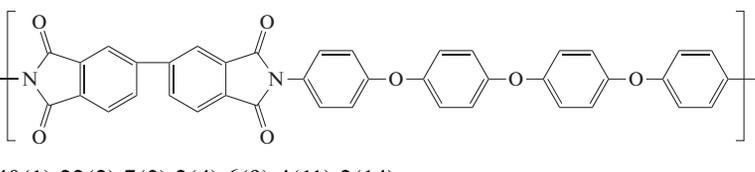
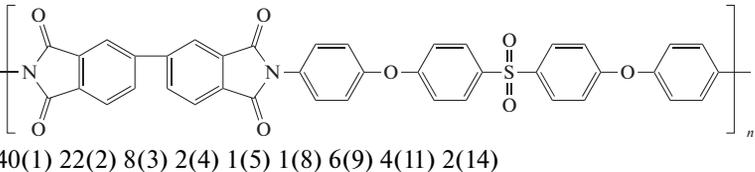
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
1	 <p>29(1) 16(2) 4(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14) BPDA-DADM</p>	393	4.55 [18]	35	5.4
2	 <p>28(1) 14(2) 4(3) 2(4) 1(5) 4(9) 2(11) 2(14) BPDA-DADS</p>	395	3.7 [18]	35	3.9
3	 <p>28(1) 14(2) 6(3) 2(4) 1(5) 1(8) 4(9) 2(11) 2(14) BPDA-PASN</p>	405	7.03 [18]	35	7.2
4	 <p>31(1) 14(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) BPDA-HFIP</p>	458	34.2 [18]	35	42.9
5	 <p>40(1) 22(2) 7(3) 2(4) 6(9) 4(11) 2(14) BPDA-BAPE</p>	553	4.05 [18]	35	4.8
6	 <p>40(1) 22(2) 8(3) 2(4) 1(5) 1(8) 6(9) 4(11) 2(14) BPDA-BAPS</p>	573	6.01 [18]	35	5.7

Таблица 2. Продолжение

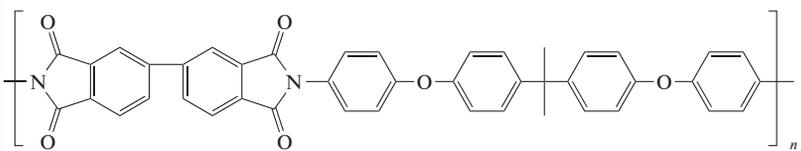
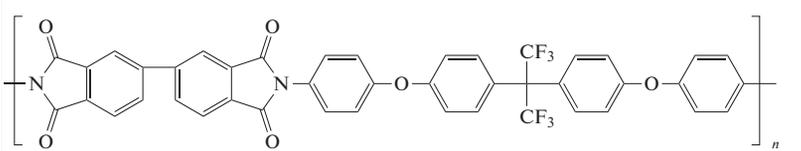
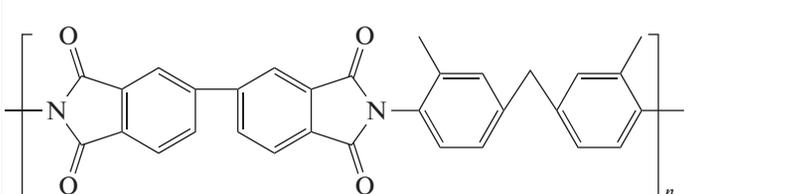
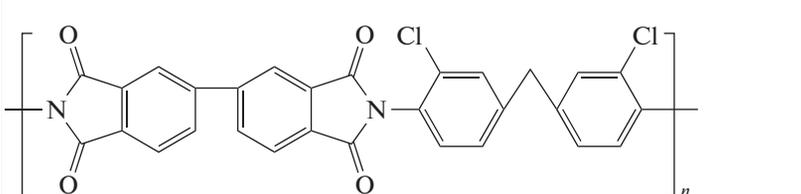
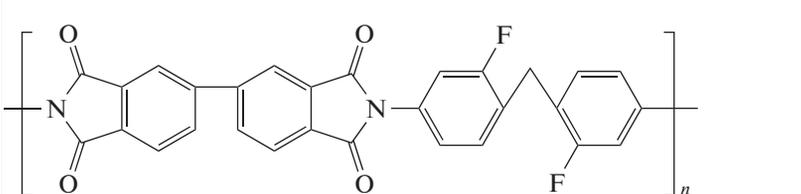
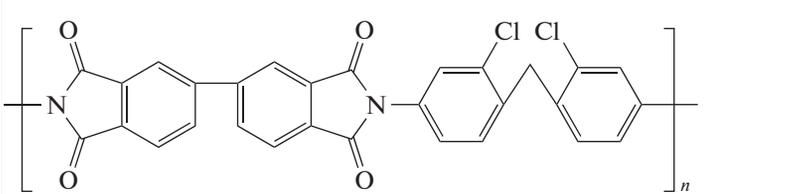
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
7	 <p>43(1) 28(2) 6(3) 2(4) 6(9) 4(11) 2(14) 2(15) BPDA-BAPP</p>	596	7.5 [18]	35	9.6
8	 <p>43(1) 22(2) 6(3) 2(4) 6(6) 6(9) 4(11) 2(14) 2(16) BPDA-HFBAPP</p>	627	18.3 [18]	35	21.5
9	 <p>31(1) 20(2) 4(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14) 2(15) BPDA-MDT</p>	426	8.91 [18]	35	14.6
10	 <p>29(1) 14(2) 4(3) 2(4) 2(7) 4(9) 2(11) 2(14) 2(18) BPDA-CDM</p>	421	6.92 [18]	35	6.96
11	 <p>29(1) 14(2) 4(3) 2(4) 2(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(19) BPDA-MFA</p>	403	4.34 [18]	35	9.86
12	 <p>29(1) 14(2) 4(3) 2(4) 2(7) 4(9) 2(11) 2(14) 2(18) BPDA-MCA</p>	421	3.67 [18]	35	6.96

Таблица 2. Продолжение

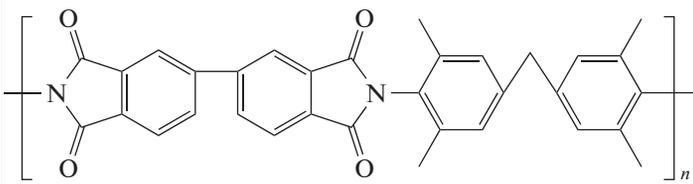
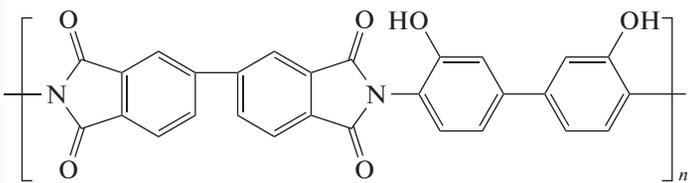
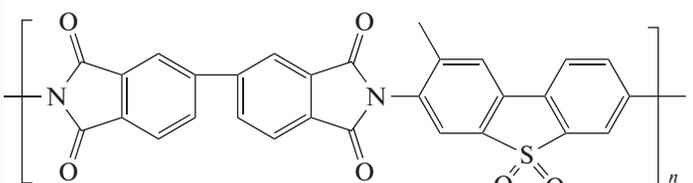
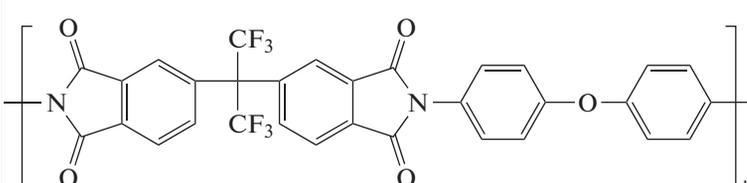
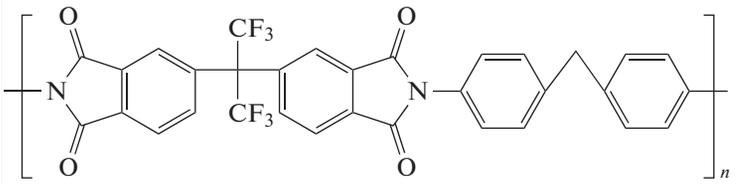
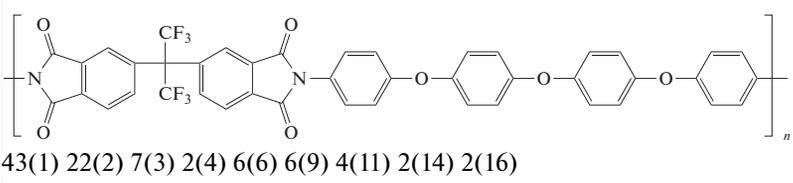
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
13	 <p>33(1) 24(2) 4(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14) 4(15) BPDA-MDX</p>	459	31.8 [18]	35	34.17
14	 <p>28(1) 14(2) 6(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14) 2(20) BPDA-HAB</p>	390	1.09 [18]	35	3.59
15	 <p>30(1) 16(2) 6(3) 2(4) 1(5) 1(8) 4(9) 2(14) 2(15) BPDA-TSN</p>	425	12.0 [18]	35	27.1
16	 <p>31(1) 14(2) 5(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 6FDA-DADE</p>	467	33.8 [18] 51.5 [27]	35	37.0
17	 <p>32(1) 16(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 6FDA-DADM</p>	475	32.8 [18]	35	34.5
18	 <p>43(1) 22(2) 7(3) 2(4) 6(6) 6(9) 4(11) 2(14) 2(16) 6FDA-BAPE</p>	635	18.3 [18]	35	19.4

Таблица 2. Продолжение

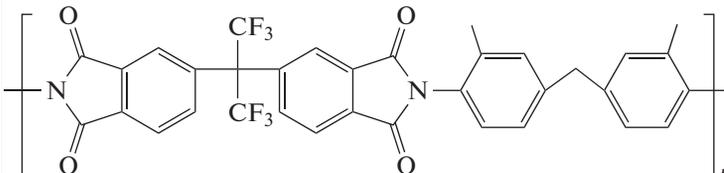
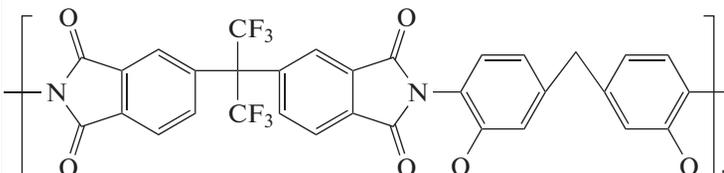
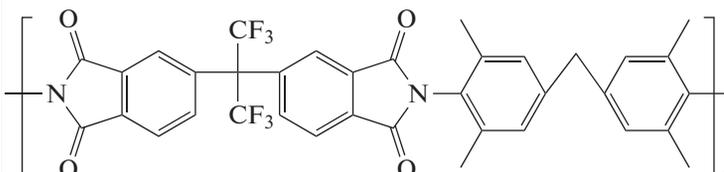
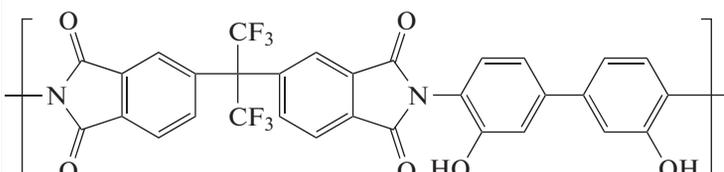
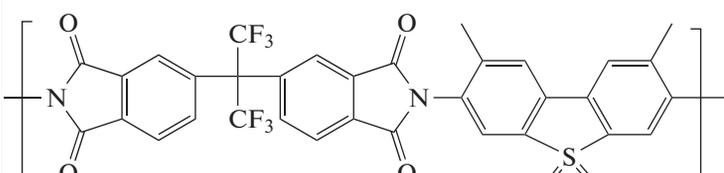
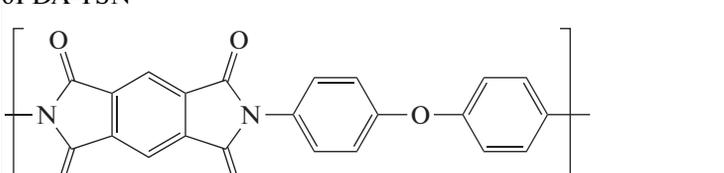
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i,$ Å^3	$P_{\text{эксп}},$ Баррер	$T_{\text{эксп}},$ °C	$P_{\text{расчет}},$ Баррер
19	 <p>34(1) 20(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(15) 2(16) 6FDA-MDT</p>	508	35.1 [18]	35	70.3
20	 <p>32(1) 14(2) 4(3) 2(4) 6(6) 2(7) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 2(18) 6FDA-CDM</p>	502	30.4 [18]	35	38.5
21	 <p>36(1) 24(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 4(15) 2(16) 6FDA-MDX</p>	541	74.4 [18]	35	131.4
22	 <p>31(1) 14(2) 6(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 2(20) 6FDA-HAB</p>	471	29.3 [18]	35	24.9
23	 <p>33(1) 16(2) 6(3) 2(4) 1(5) 6(6) 1(8) 4(9) 2(14) 2(15) 2(16) 6FDA-TSN</p>	507	104 [18]	35	118.5
24	 <p>22(1) 10(2) 5(3) 2(4) 3(9) 2(11) 2(14) PMDA-DADE</p>	309	3.20 [18] 9.4 [27]	35 35	4.5 4.5

Таблица 2. Продолжение

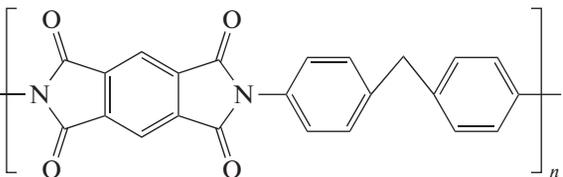
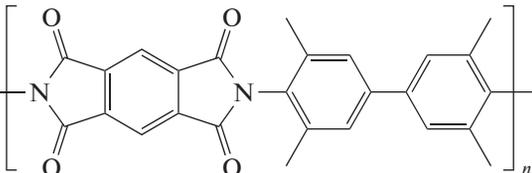
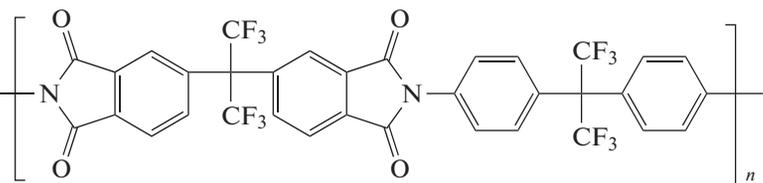
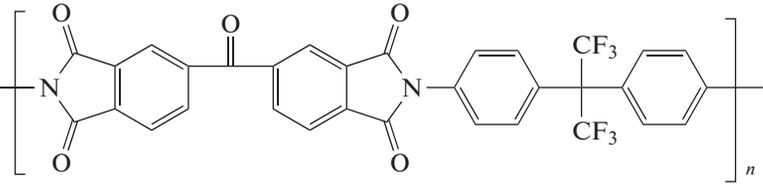
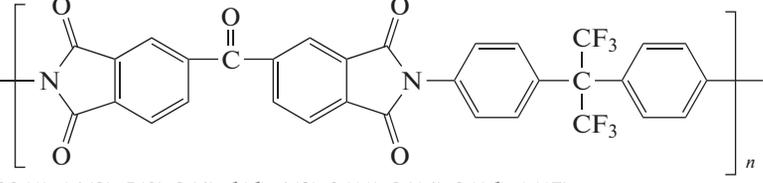
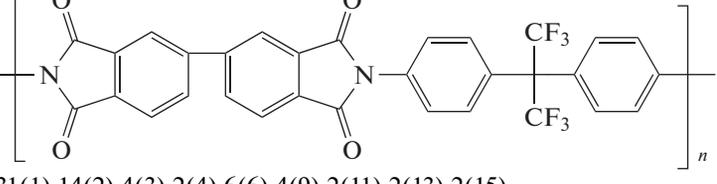
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
25	 <p>23(1) 12(2) 4(3) 2(4) 3(9) 2(11) 2(14) PMDA-DADM</p>	317	3.95 [18] 9.4 [27]	35 35	4.3 4.3
26	 <p>26(1) 18(2) 4(3) 2(4) 3(9) 2(11) 2(14) 4(15) PMDA-MDX</p>	367	87.0 [18]	35	53.5
27	 <p>34(1) 14(2) 4(3) 2(4) 12(6) 4(9) 2(11) 2(14) 4(16) 6FDA-6FpDA</p>	540	120 [19] 137 [20] 135 [21]	35 35 35	159.8
28	 <p>32(1) 14(2) 5(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(12) 2(14) 2(16) 1(17) BTDA-6FmDA</p>	476	17.0 [20]	35	25.9
29	 <p>32(1) 14(2) 5(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 1(17) BTDA-6FpDA</p>	476	26.7 [20]	35	41.9
30	 <p>31(1) 14(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(13) 2(15) BPDA-6FpDA</p>	458	58 [20]	35	43.0

Таблица 2. Продолжение

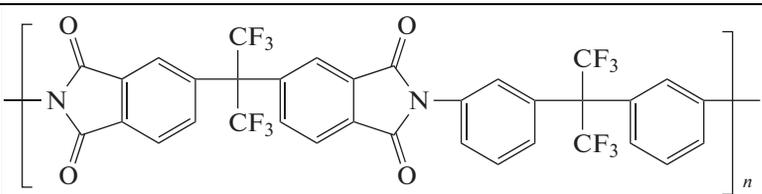
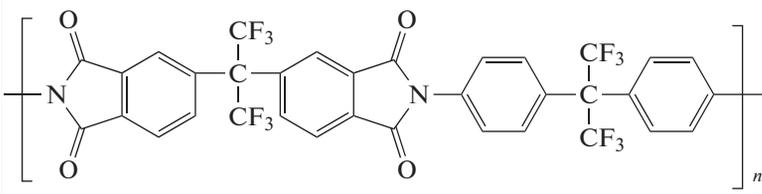
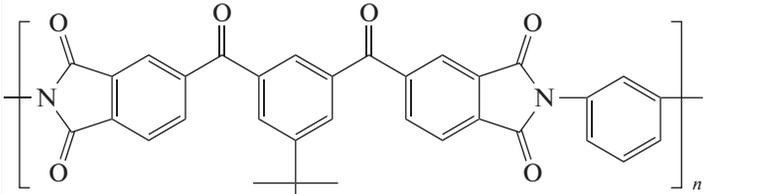
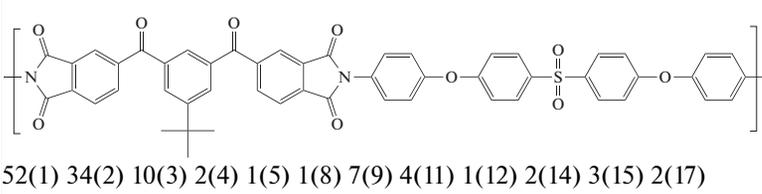
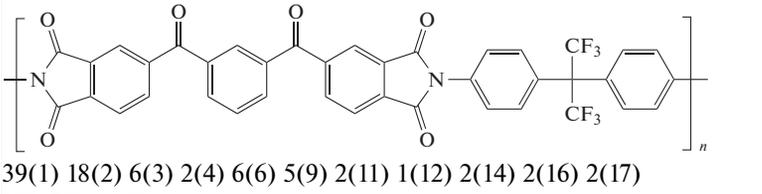
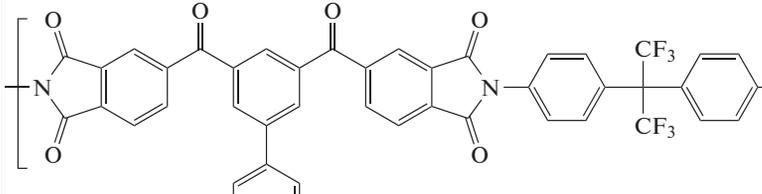
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i,$ Å^3	$P_{\text{эксп}},$ Баррер	$T_{\text{эксп}},$ °C	$P_{\text{расчет}},$ Баррер
31	 <p>34(1) 14(2) 4(3) 2(4) 12(6) 4(9) 2(12) 2(14) 4(16) 6FDA-6FmDA</p>	540	48.0 [20]	35	104.3
32	 <p>34(1) 14(2) 4(3) 2(4) 12(6) 4(9) 2(11) 2(14) 4(16) 6FDA-6FpDA</p>	540	137 [20] 135 [21] 139 [21]	35 35 35	159.8
33	 <p>34(1) 22(2) 6(3) 2(4) 4(9) 2(12) 2(14) 3(15) 2(17) BDCDA-MPD</p>	480	15.4 [22]	30	13.3
34	 <p>52(1) 34(2) 10(3) 2(4) 1(5) 1(8) 7(9) 4(11) 1(12) 2(14) 3(15) 2(17) BDCDA-DDSO</p>	753	12.9 [22]	30	10.4
35	 <p>39(1) 18(2) 6(3) 2(4) 6(6) 5(9) 2(11) 1(12) 2(14) 2(16) 2(17) HDCDA-6F</p>	570	23.1 [22]	30	24.37
36	 <p>45(1) 22(2) 6(3) 2(4) 6(6) 5(9) 1(10) 2(11) 1(12) 2(14) 2(16) 2(17) PDCDA-6F</p>	646	25.0 [22]	30	26.1

Таблица 2. Продолжение

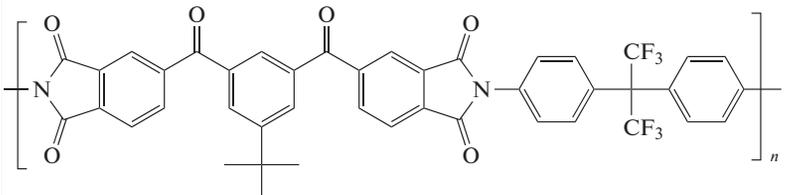
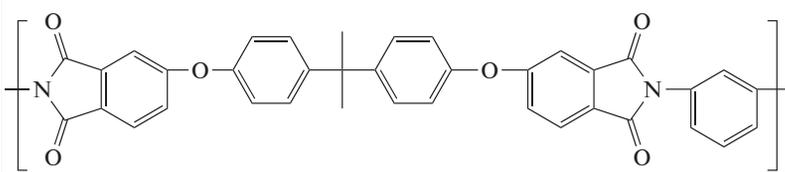
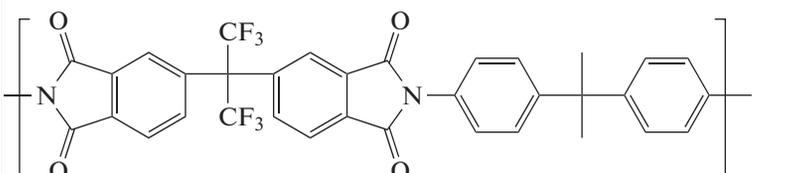
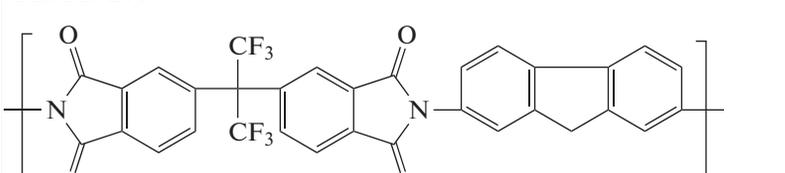
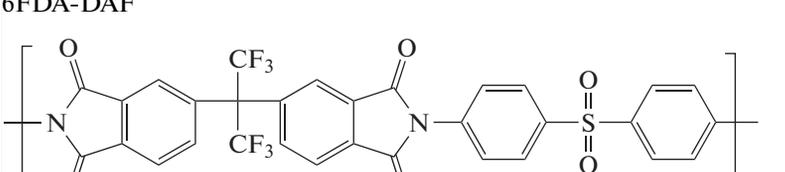
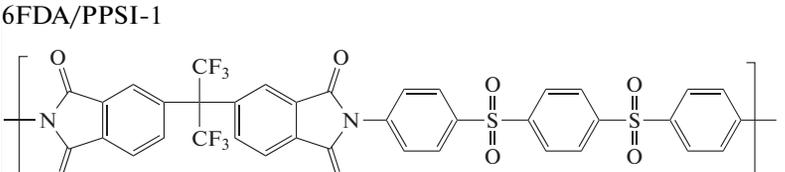
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
37	 <p>43(1) 26(2) 6(3) 2(4) 6(6) 5(9) 2(11) 1(12) 2(14) 3(15) 2(16) 2(17) BDCDA-6F</p>	638	41.5 [22]	30	51.4
38	 <p>37(1) 24(2) 6(3) 2(4) 5(9) 2(11) 1(12) 2(14) 2(15) PEI</p>	520	9.4 [23] 6.1 [24]	35	8.3
39	 <p>34(1) 20(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(15) 2(16) 6FDA-IPDA</p>	509	53.4 [25] 60.2 [25] 69.9 [25]	35 45 55	70.8 78.0 85.5
40	 <p>32(1) 14(2) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(14) 2(16) 6FDA-DAF</p>	462	70.4 [25] 78.2 [25] 85.9 [25]	35 45 55	49.61 55.3 61.24
41	 <p>31(1) 14(2) 6(3) 2(4) 1(5) 6(6) 1(8) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 6FDA/PPSI-1</p>	487	34.56 [26]	35	42.0
42	 <p>37(1) 18(2) 8(3) 2(4) 2(5) 6(6) 2(8) 5(9) 3(11) 2(14) 2(16) 6FDA/PPSI-2</p>	591	34.12 [26]	35	32.28

Таблица 2. Продолжение

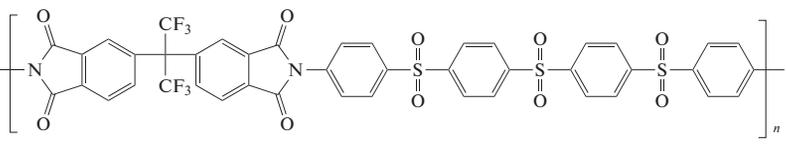
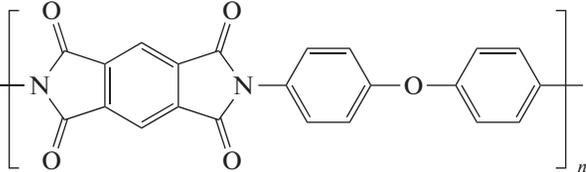
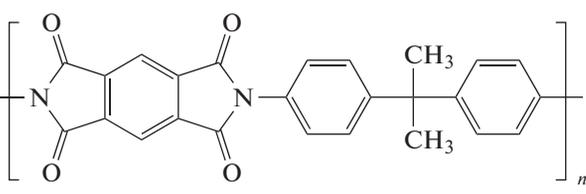
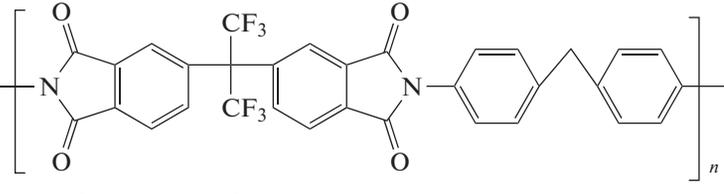
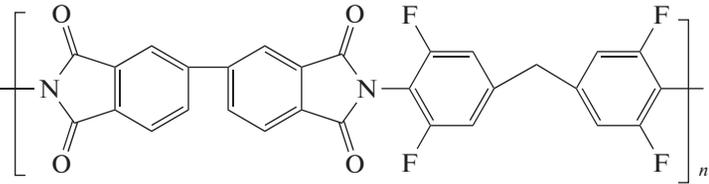
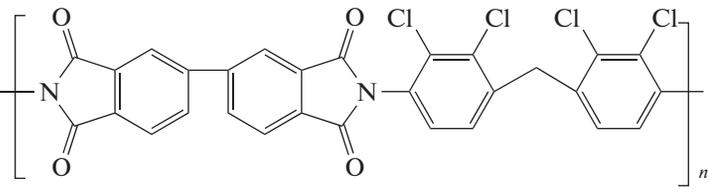
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i,$ Å^3	$P_{\text{эксп}},$ Баррер	$T_{\text{эксп}},$ °C	$P_{\text{расчет}},$ Баррер
43	 <p>43(1) 22(2) 10(3) 2(4) 3(5) 6(6) 3(8) 6(9) 4(11) 2(14) 2(16) 6FDA/PPSI-3</p>	695	31.76 [26]	35	26.85
44	 <p>22(1) 10(2) 5(3) 2(4) 3(9) 2(11) 2(14) PMDA-ODA</p>	309	8.0 [27]	35	4.5
45	 <p>25(1) 16(2) 4(3) 2(4) 3(9) 2(11) 2(14) 2(15) PMDA-IPDA</p>	351	37.1 [27]	35	14.8
46	 <p>32(1) 16(1) 4(3) 2(4) 6(6) 4(9) 2(11) 2(14) 2(16) 6FDA-MDA</p>	475	50.0 [27]	35	34.5
47	 <p>29(1) 12(2) 4(3) 2(4) 4(6) 4(9) 2(11) 2(14) 4(19) BPDA-TFDM</p>	413	19.9 [28] 35 [28]	35 80	17.5 31.0
48	 <p>29(1) 12(2) 4(3) 2(4) 4(7) 4(9) 2(11) 2(14) 4(18) BPDA-TCDM</p>	448	10.3 [28] 18.2 [28]	35 80	8.7 16.9

Таблица 2. Продолжение

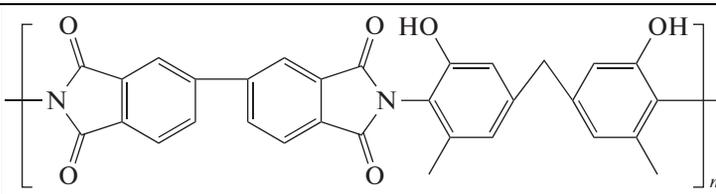
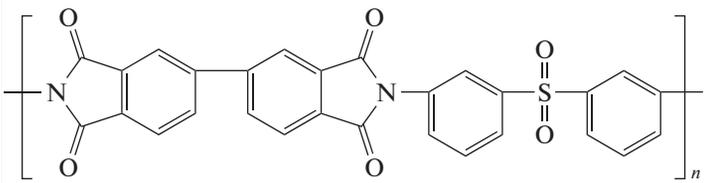
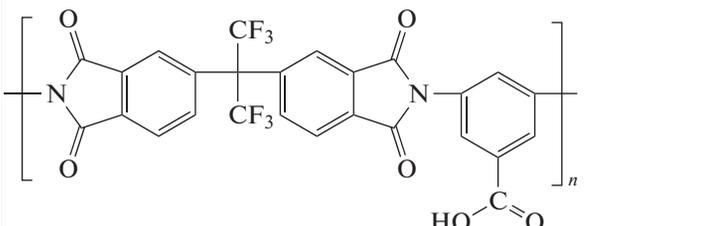
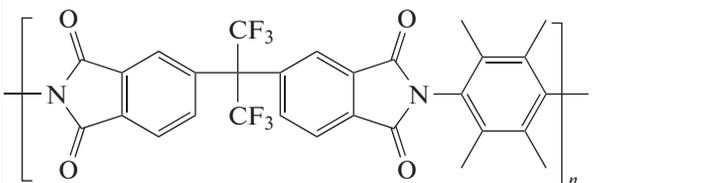
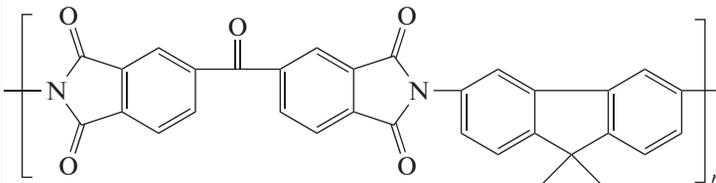
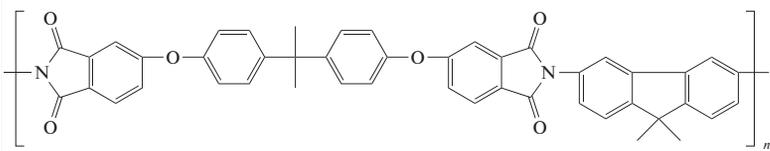
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
49	 <p>29(1) 16(2) 6(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14) 2(20) BPDA-MBHA</p>	406	4.6 [28] 9.2 [28]	35 80	3.1 6.8
50	 <p>28(1) 14(2) 6(3) 2(4) 1(5) 1(8) 4(9) 2(12) 2(14) BPDA-MASN</p>	405	4.4 [28] 8.2 [28]	35 80	7.2 14.4
51	 <p>26(1) 10(2) 6(3) 2(4) 6(6) 3(9) 1(12) 2(14) 2(16) 1(17) 1(20) 6FDA-DABA</p>	408	31 [28] 51 [28]	35 80	33.3 54.3
52	 <p>29(1) 18(2) 4(3) 2(4) 6(6) 3(9) 1(11) 2(14) 4(15) 2(16) 6FDA-durene</p>	449	362 [29]	35	289.4
53	 <p>32(1) 18(2) 5(3) 2(4) 4(9) 2(14) 2(15) 1(17) I</p>	433	17.0 [30]	20	17.4
54	 <p>46(1) 32(2) 6(3) 2(4) 6(9) 2(11) 2(15) 4(16) II</p>	634	16.0 [30]	20	16.5

Таблица 2. Продолжение

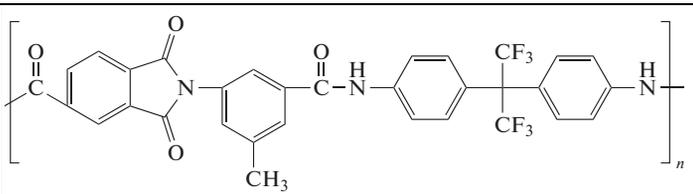
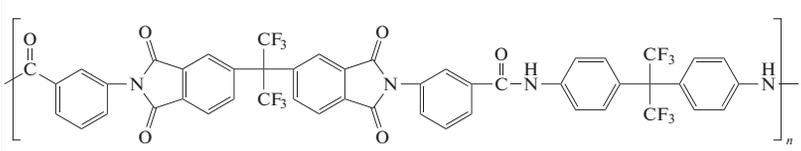
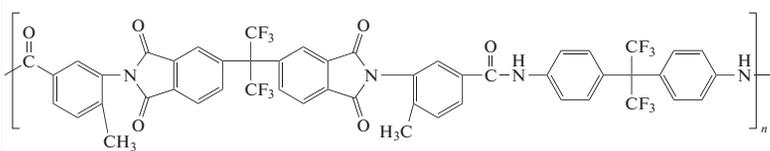
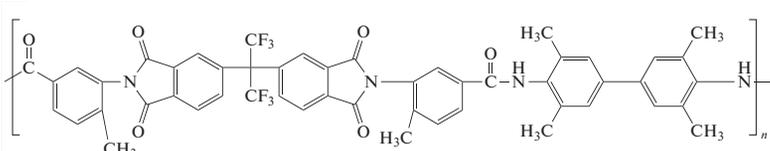
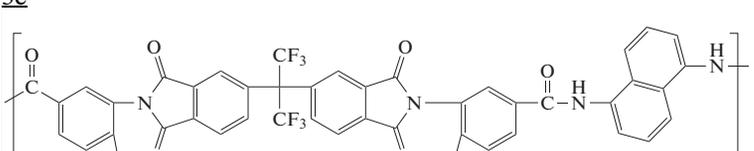
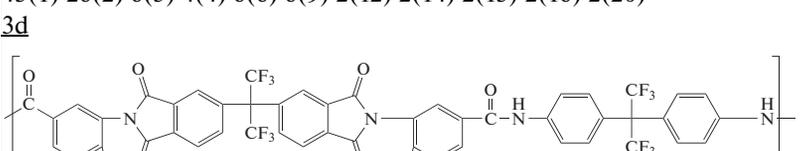
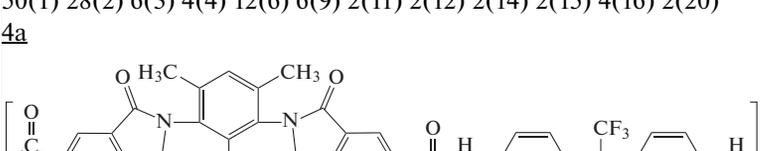
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
55	 <p>32(1) 19(2) 4(3) 3(4) 6(6) 4(9) 2(11) 1(12) 1(14) 1(15) 2(16) 2(20)</p> <p><u>1a</u></p>	499	24.9 [31]	30	41.7
56	 <p>48(1) 24(2) 6(3) 4(4) 12(6) 6(9) 2(11) 2(12) 2(14) 4(16) 2(20)</p> <p><u>2a</u></p>	752	30.9 [31]	30	44.9
57	 <p>50(1) 28(2) 6(3) 4(4) 12(6) 6(9) 2(11) 2(12) 2(14) 2(15) 4(16) 2(20)</p> <p><u>3a</u></p>	785	114 [31]	30	70.8
58	 <p>51(1) 36(2) 6(3) 4(4) 6(6) 6(9) 2(11) 2(12) 2(14) 6(15) 2(16) 2(20)</p> <p><u>3c</u></p>	770	58.3 [31]	30	71.5
59	 <p>45(1) 26(2) 6(3) 4(4) 6(6) 6(9) 2(12) 2(14) 2(15) 2(16) 2(20)</p> <p><u>3d</u></p>	673	21.4 [31]	30	39.5
60	 <p>50(1) 28(2) 6(3) 4(4) 12(6) 6(9) 2(11) 2(12) 2(14) 2(15) 4(16) 2(20)</p> <p><u>4a</u></p>	785	92.6 [31]	30	70.8
61	 <p>42(1) 26(2) 6(3) 4(4) 6(6) 5(9) 2(11) 1(12) 2(14) 3(15) 2(16) 2(20)</p> <p><u>5a</u></p>	644	56.7 [31]	30	52.2

Таблица 2. Продолжение

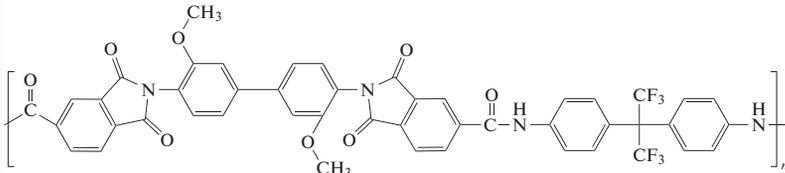
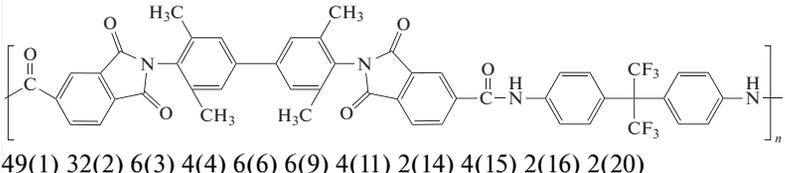
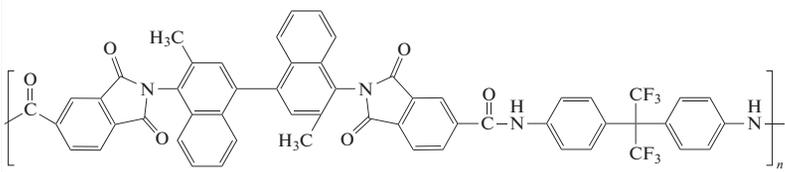
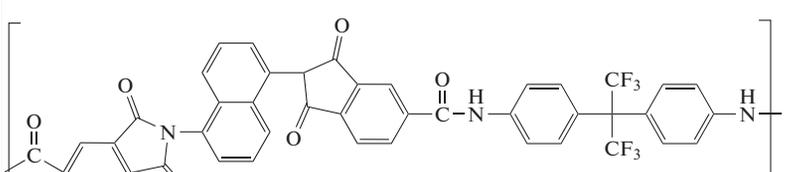
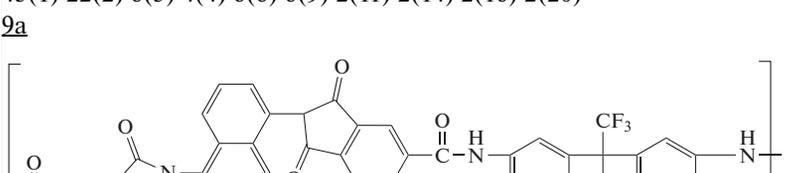
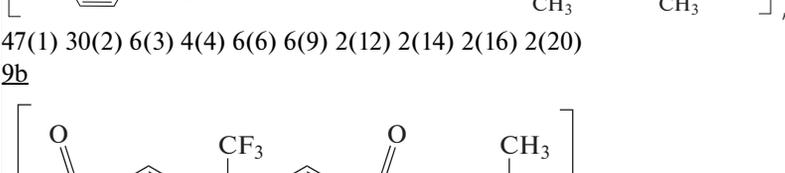
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
62	 <p>47(1) 28(2) 8(3) 4(4) 6(6) 6(9) 4(11) 2(14) 2(15) 2(16) 2(20)</p> <p><u>6a</u></p>	722	28.3 [31]	30	31.3
63	 <p>49(1) 32(2) 6(3) 4(4) 6(6) 6(9) 4(11) 2(14) 4(15) 2(16) 2(20)</p> <p><u>7a</u></p>	736	70.6 [31]	30	61.8
64	 <p>55(1) 32(2) 6(3) 4(4) 6(6) 8(9) 2(11) 2(14) 2(15) 2(16) 2(20)</p> <p><u>8a</u></p>	794	86.2 [31]	30	51.1
65	 <p>43(1) 22(2) 6(3) 4(4) 6(6) 6(9) 2(11) 2(14) 2(16) 2(20)</p> <p><u>9a</u></p>	640	48.7 [31]	30	32.4
66	 <p>47(1) 30(2) 6(3) 4(4) 6(6) 6(9) 2(12) 2(14) 2(16) 2(20)</p> <p><u>9b</u></p>	706	26.0 [31]	30	65.9
67	 <p>28(1) 16(2) 4(3) 2(4) 6(6) 3(9) 1(12) 2(14) 3(15) 2(16)</p> <p>PI (US 4)</p>	432	415 [31]	30	152.4

Таблица 2. Продолжение

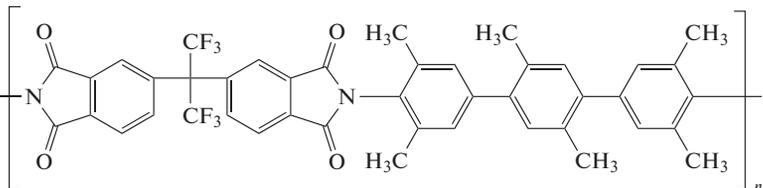
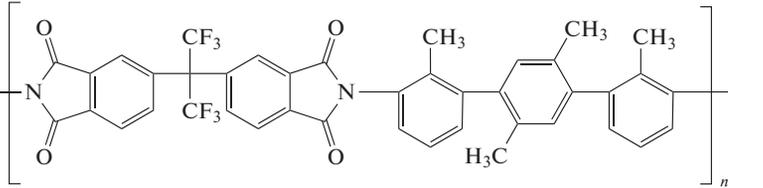
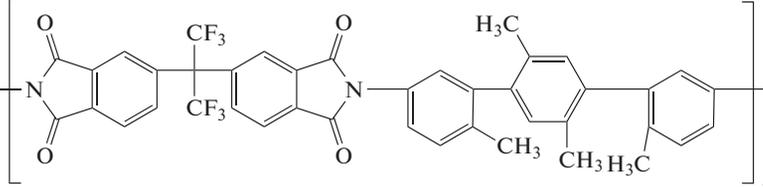
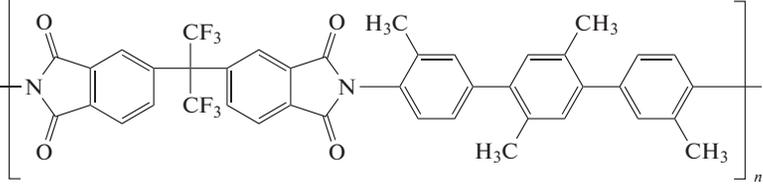
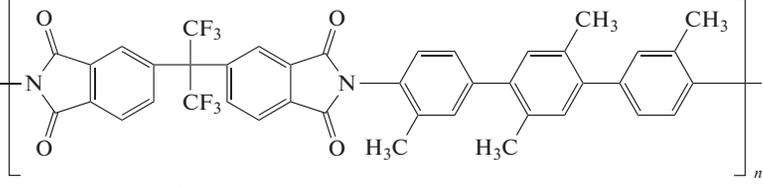
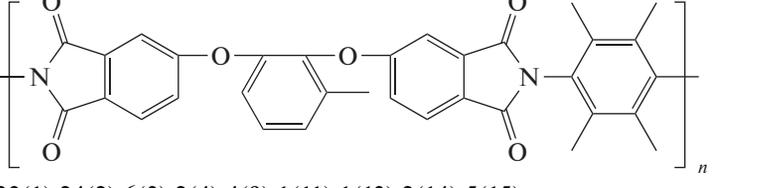
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i,$ Å^3	$P_{\text{эксп}},$ Баррер	$T_{\text{эксп}},$ °C	$P_{\text{расчет}},$ Баррер
68	 <p>43(1) 30(2) 4(3) 2(4) 6(6) 5(9) 3(11) 2(14) 6(15) 2(16) PI-3</p>	633	230 [32]	30	176.01
69	 <p>41(1) 26(2) 4(3) 2(4) 6(6) 5(9) 1(11) 2(12) 2(14) 4(15) 2(16) PI-5</p>	600	160 [32]	30	70.9
70	 <p>41(1) 26(2) 4(3) 2(4) 6(6) 5(9) 1(11) 2(12) 2(14) 4(15) 2(16) PI-4</p>	600	84 [32]	30	70.9
71	 <p>41(1) 26(2) 4(3) 2(4) 6(6) 5(9) 3(11) 2(14) 4(15) 2(16) PI-2</p>	600	47 [32]	30	104.7
72	 <p>41(1) 26(2) 4(3) 2(4) 6(6) 5(9) 3(11) 2(14) 4(15) 2(16) PI-1</p>	600	71 [32]	30	104.7
73	 <p>33(1) 24(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(13) 2(14) 5(15) A1</p>	476	41 [33]	30	47.2

Таблица 2. Продолжение

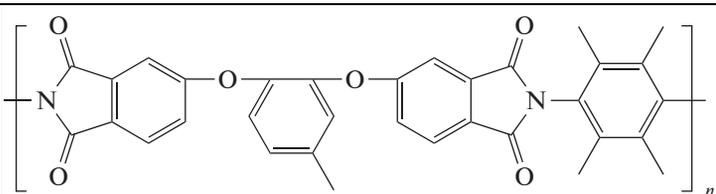
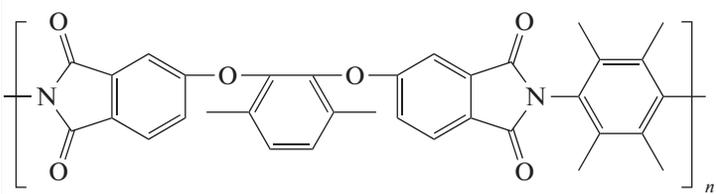
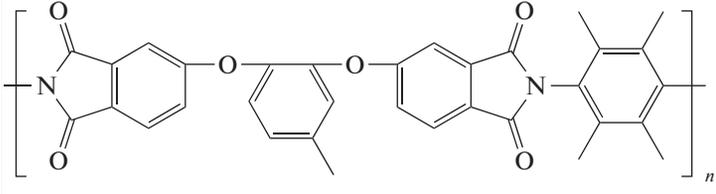
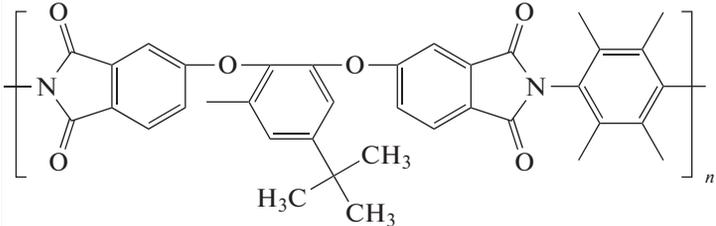
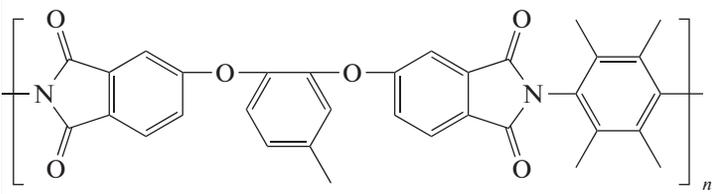
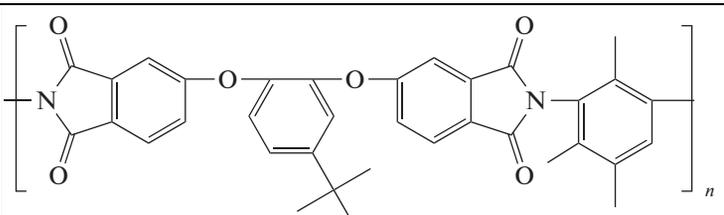
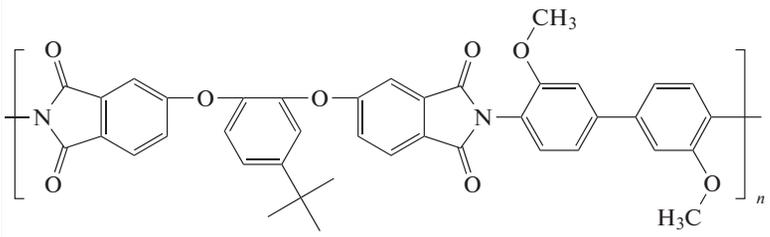
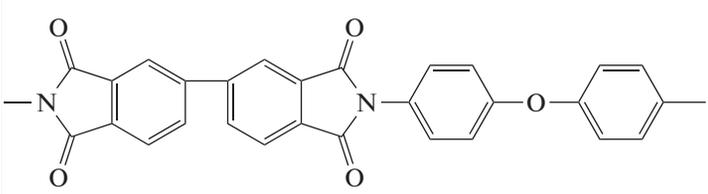
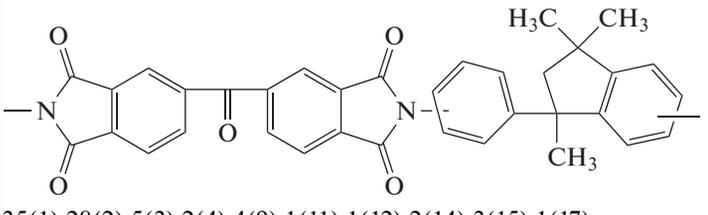
Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$P_{\text{эксп}}$, Баррер	$T_{\text{эксп}}$, °C	$P_{\text{расчет}}$, Баррер
74	 <p>33(1) 24(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(13) 2(14) 5(15) B1</p>	476	33 [33]	30	47.2
75	 <p>34(1) 26(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(13) 2(14) 6(15)</p>	493	72 [33]	30	67.8
76	 <p>36(1) 30(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(13) 2(14) 7(15)</p>	528	64 [33]	30	76.3
77	 <p>37 (1) 32(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(13) 2(14) 8(15) E1</p>	544	84 [33]	30	104.3
78	 <p>32(1) 22(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(12) 1(13) 2(14) 4(15) B2</p>	460	34 [33]	30	24.9

Таблица 2. Продолжение

Поли- мер	Структура	$\sum_i \Delta V_i,$ Å^3	$P_{\text{эксп}},$ Баррер	$T_{\text{эксп}},$ °C	$P_{\text{расчет}},$ Баррер
79	 <p>35(1) 28(2) 6(3) 2(4) 4(9) 1(12) 1(13) 2(14) 6(15) D2</p>	511	63 [33]	30	43.6
80	 <p>40(1) 30(2) 8(3) 2(4) 5(9) 2(11) 1(13) 2(14) 3(15) D4</p>	589	20 [33]	30	23.8
81	 <p>28(1) 14(2) 5(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14)</p>	385	Нет	Нет	4.5
82	 <p>35(1) 28(2) 5(3) 2(4) 4(9) 1(11) 1(12) 2(14) 3(15) 1(17)</p>	484	22 [35] 21 [36] 26.06 [37]	35 35 35	16.2

Как видно из табл. 2, в большинстве случаев присутствует небольшое отклонение расчетных величин проницаемости от экспериментальных. Однако в ряде случаев отклонения существенные. Значительные отклонения наблюдаются для одного и того же полимера, проницаемость которого по гелию измерена разными авторами. Другая причина отклонения состоит в том, что избыточная система уравнений решалась в первом приближении, в котором не учитывалось расположение групп $-\text{CH}_3$, присоединенных к ароматическим ядрам. Например, в полиимиде 73–74 не учитывалось влияние присоединения групп $-\text{CH}_3$ в положениях 1–2, 1–3 и 1–4 относительно атома азота. В дальнейшем будет проведен тщательный анализ влияния этой и других особен-

стей химического строения полимера на проницаемость по гелию. В результате решения избыточной системы уравнений, составленной на основе общего соотношения (4), величина $\ln P_0$, которая в первом приближении принята постоянной, оказалась равной 7.4.

Структурная формула каждого полимера в табл. 2 сопровождается уравнением, в котором первое число отражает количество атомов определенного сорта. В частности, первое число отражает количество атомов углерода в повторяющемся звене, второе число соответствует количеству атомов водорода, третье – количеству атомов кислорода, четвертое – количеству атомов азота. Тип атома обозначен в скобках в соответствии с табл. 1. Из нее следует, что учитывается влияние

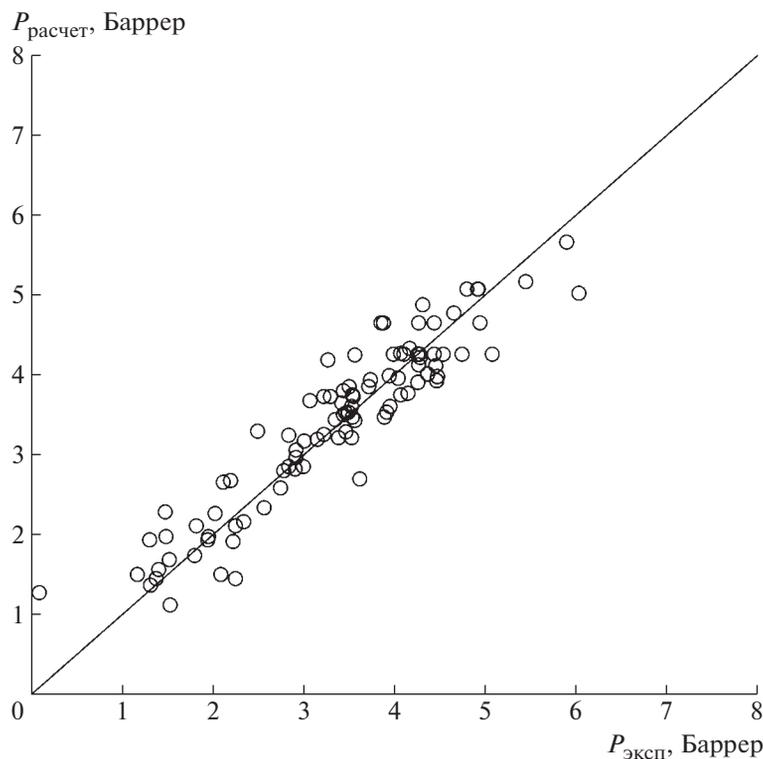


Рис. 1. Корреляционная диаграмма в логарифмических координатах.

не только количества и типа атомов, но и вклад в межмолекулярное взаимодействие различных полярных групп, а также способ присоединения ароматических ядер (*пара*-, *мета*- и *орто*-присоединение).

В качестве примера рассмотрим составление уравнения для полимера 5, приведенного в табл. 2. Этот полимер содержит 34 атома углерода, 22 атома водорода, 6 атомов кислорода, 2 атома азота. Кроме того, полимер имеет 4 ароматических цикла в основной цепи, 2 *мета*-замещения, 2 имидных цикла, 3 группы $-\text{CH}_3$, 2 группы $-\text{CO}-$. Также приведем уравнения для полиимидов Upilex-R и Matrimid 5218. Для полиимида Upilex-R уравнение выглядит следующим образом: 28(1) 14(2) 5(3) 2(4) 4(9) 2(11) 2(14), для полиимида Matrimid 5218 – так: 35(1) 24(2) 5(3) 2(4) 4(9) 1(11) 2(14) 1(17).

На рис. 1 показана корреляция между расчетными и экспериментальными значениями проницаемости, приведенными в табл. 2. Видно, что расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой; коэффициент корреляции составляет 0.965.

Помимо полимеров, представленных в табл. 2, по которым была составлена избыточная система уравнений, нами был проведен расчет для других полиимидов, не использовавшихся для составления избыточной системы уравнений. Эти полии-

миды были синтезированы в работе [34], и для них была измерена проницаемость по гелию. Экспериментальные значения проницаемости сопоставлены с результатами нашего расчета в табл. 3. Расчетные и экспериментальные проницаемости удовлетворительно согласуются.

Сравнение расчетных значений проницаемости по гелию, полученных разными методами, затруднительно, поскольку наиболее часто расчетные значения приводятся в публикациях только в виде графиков. Мы проведем такое сравнение только для пяти полиимидов, рассмотренных в работах [13] и [15]. Его иллюстрирует табл. 4.

Можно рекомендовать группу полиимидов с повышенными показателями проницаемости по гелию. Это полиимиды 21, 23, 27, 32, 39–46, 52, 57–58, 60–61, 63–64, 66–72, 75–77. Они содержат в повторяющихся звеньях большое количество групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CF}_3$, что способствует повышению проницаемости за счет объемных эффектов и электроотрицательности.

Предлагаемый подход к оценке проницаемости полиимидов и полиамидоимидов для гелия компьютеризован; компьютерная программа позволяет проводить такую оценку в автоматическом режиме после задания химического строения полимера пользователем. Результаты настоящей работы показывают, что предлагаемый подход обладает предсказательной силой и позволяет

Таблица 3. Химические структуры и результаты измерения проницаемости полиимидов по гелию в работе [34]

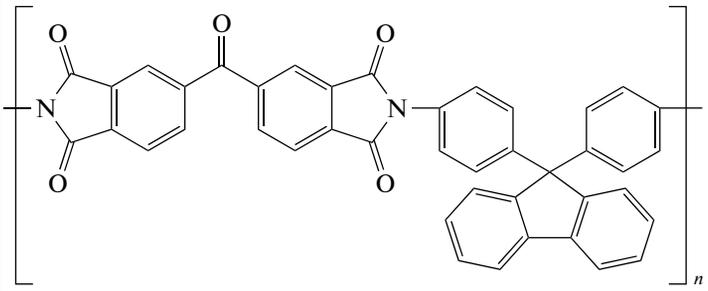
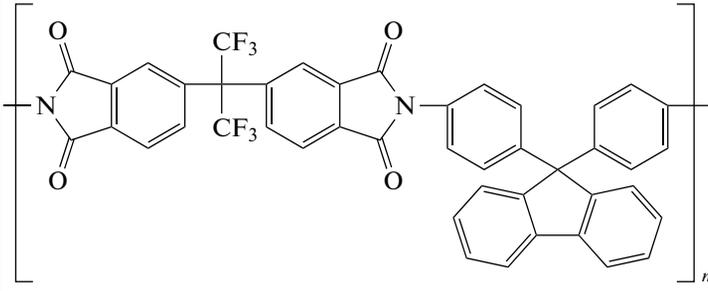
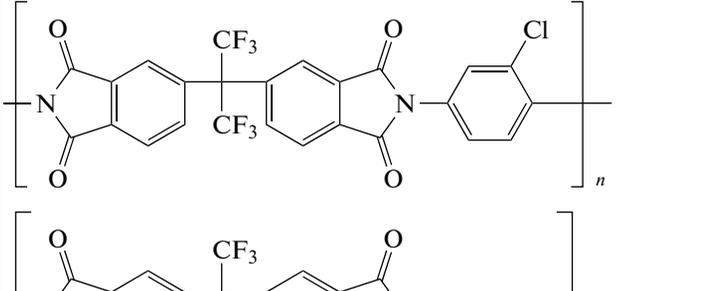
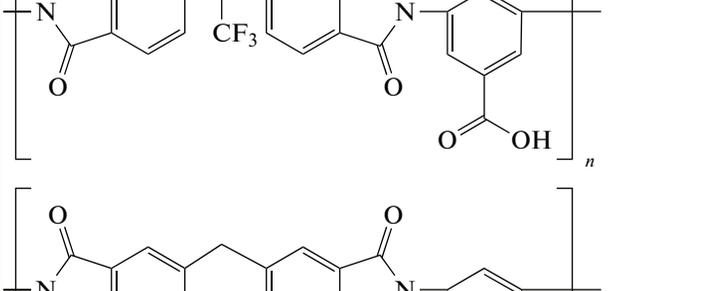
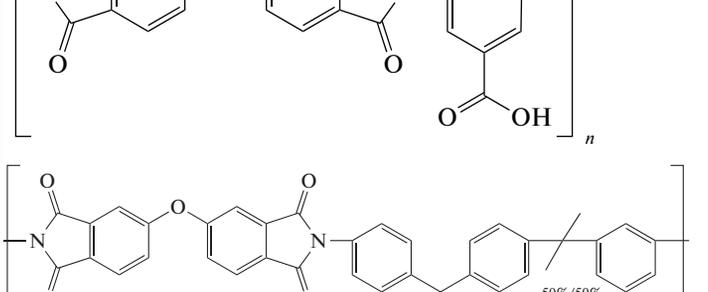
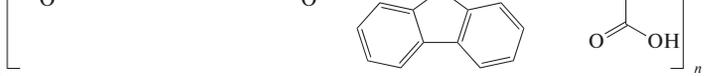
Полимер	Структура	$\sum_i \Delta V_i, \text{Å}^3$	$P_{\text{эксп}},$ Баррер	$P_{\text{расчет}},$ Баррер
1		550	12.005	8.6
2		614	34.773	33.9
3		396	29.564	58.2
4		408	31.349	28.4
5		335	2.082	2.4
6		437.5	9.507	4.9

Таблица 3. Окончание

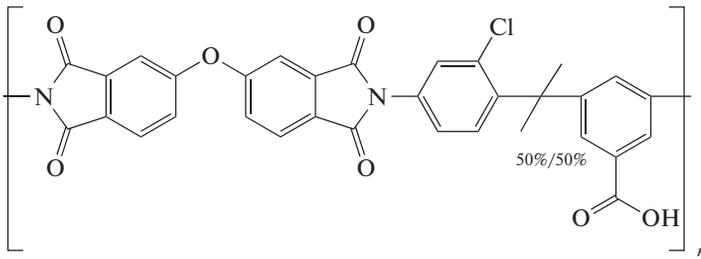
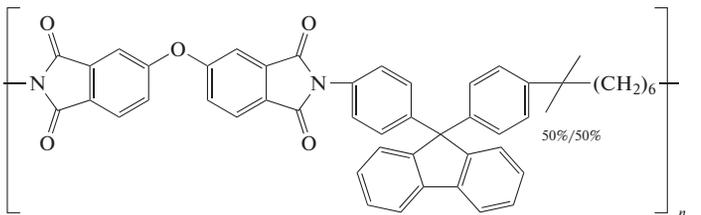
Полимер	Структура	$\sum_i \Delta V_i, \text{Å}^3$	$P_{\text{эксп}},$ Баррер	$P_{\text{расчет}},$ Баррер
7		329	2.986	3.8
8		438	4.481	4.4

Таблица 4. Проницаемость полиимидов по гелию по данным работы [34] и расчетам с применением различных расчетных схем

Номер образца в работе [34]	$P_{\text{эксп}},$ Баррер [34]	$P_{\text{расч}},$ Баррер		
		настоящая работа	[15]	[13]
1	12.005	8.6	37.45	—
2	34.773	33.9	75.78	—
3	29.564	58.2	106.13	—
4	31.349	28.4	70.37	50.52

находить структуры, имеющие заданную проницаемость, без длительных и дорогостоящих экспериментов. Полученные данные могут быть также использованы для разработки моделей нейронных сетей для предсказания транспортных свойств полимеров различных классов по аналогии с работой [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-00066).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Imtiaz A., Othman M.H.D., Jilani A., Khan I.U., Kamaludin R., Iqbal J., Al-Sehemi A.G.* // Membranes. 2022. V. 12. P. 1.
2. *Iulianelli A., Drioli E.* // Fuel Process. Technol. 2020. V. 206. P. 106464.
3. *Rufford T.E., Chan K.I., Huang S.H., May E.F.* // Adsorpt. Sci. Technol. 2014. V. 32. P. 49.
4. *Scholes C.A., Ghosh U.K.* // Membranes. 2017. V. 7. P. 1.
5. *Alders M., Winterhalder D., Wessling M.* // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 189. P. 433.
6. *Sidhikku Kandath Valappil R., Ghasem N., Al-Marzouqi M.* // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 98. P. 103.
7. *Sazanov Y.N.* // Russ. J. Appl. Chem. 2001. V. 74. P. 1253.
8. *Dai Z., Deng J., He X., Scholes C.A., Jiang X., Wang B., Guo H., Ma Y., Deng L.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 274. P. 119044.
9. *Sunarso J., Hashim S.S., Lin Y.S., Liu S.M.* Membranes for Helium Recovery: An Overview on the Context, Materials and Future Directions. 2017. V. 176. ISBN 6082260813.
10. *Soleimany A., Hosseini S.S., Gallucci F.* // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2017. V. 122. P. 296.
11. *Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B.* // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 91. P. 80.
12. *Volgin I.V., Batyr P.A., Matseevich A.V., Dobrovskiy A.Y., Andreeva M.V., Nazarychev V.M., Larin S.V., Gorkhman M.Y., Vizilter Y.V., Askadski A.A. et al.* Machine Learning with Enormous “Synthetic” Data Sets: Predicting Glass Transition Temperature of Polyimides Using Graph Convolutional Neural Networks. ACS Omega 2022.

13. *Velioglu S., Tantekin-Ersolmaz S.B., Chew J.W.* // J. Memb. Sci. 2017. V. 543. P. 233.
14. *Robeson L.* // J. Memb. Sci. 1997. V. 132. P. 33.
15. *Park J.Y., Paul D.R.* // J. Memb. Sci. 1997. V. 125. P. 23.
16. *Ryzhikh V., Tsarev D., Alentiev A., Yampolskii Y.* // J. Memb. Sci. 2015. V. 487. P. 189.
17. *Alentiev A.Y., Loza K.A., Yampolskii Y.P.* // J. Memb. Sci. 2000. V. 167. P. 91.
18. *Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T.* // J. Memb. Sci. 1996. V. 111. P. 169.
19. *Cornelius C.J., Marand E.* // J. Memb. Sci. 2002. V. 202. P. 97.
20. *Coleman M.R., Koros W.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 1915.
21. *Costello L.M., Koros W.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. P. 135.
22. *Ayala D., Lozano A.E., De Abajo J., Garcia-Perez C., De La Campa J.G., Peinemann K.V., Freeman B.D., Prbhakar R.* // J. Memb. Sci. 2003. V. 215. P. 61.
23. *Barbari T.A., Koros W.J., Paul D.R.* // J. Memb. Sci. 1989. V. 42. P. 69.
24. *Rezac M.E., Schöberl B.* // J. Memb. Sci. 1999. V. 156. P. 211.
25. *Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R.* // J. Memb. Sci. 1989. V. 46. P. 43.
26. *Xu Z.K., Böhning M., Springer J., Glatz F.P., Mühlhaupt R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. P. 1855.
27. *Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C.* // J. Memb. Sci. 1988. V. 37. P. 45.
28. *Hirayama Y., Yoshinaga T., Nakanishi S., Kusuki Y.* // Polymer Membranes in Gas and Vapor Separation / Ed. by B.D. Freeman, I. Pinnau Washington: ACS, 1999. P. 194.
29. *Lin W.H., Vora R.H., Chung T.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 2703.
30. *Korikov A.P., Vygodskii Ya.S., Yampol'skii Yu.P.* // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 6. P. 638.
31. *Fritsch D., Peinemann K.V.* // J. Memb. Sci. 1995. V. 99. P. 29.
32. *Al-Masri M., Kricheldorf H.R., Fritsch D.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 7853.
33. *Al-Masri M., Fritsch D., Kricheldorf H.R.* // Macromolecules 2000. V. 33. P. 7127.
34. *Fateev N.N., Solomakhin V.I., Baiminov B.A., Chuchalov A.V., Sapozhnikov D.A., Vygodskii Y.S.* // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 266.
35. *Guiver M.D., Robertson G.P., Dai Y., Bilodeau F., Kang Y.S., Lee K.J., Jho J.Y., Won J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 23. P. 4193.
36. *Xiao Y., Dai Y., Chung T.-S., Guiver M.D.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 24. P. 10042.
37. *Hosseini S.S., Chung T.S.* // J. Memb. Sci. 2009. V. 328. № 1–2. P. 174.

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ СИЛЬНОГО ПОЛЯ В ПОДВИЖНОСТИ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ В ГАЗЕ

© 2023 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, Россия

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

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

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Методом молекулярной динамики исследован дрейф однократно протонированных цепей полиэтиленоксида в гелии в сильных электростатических полях. Проанализировано поведение температуры, подвижности и размера этих ионов при разном давлении газа и различной длине полимерной цепи. Внутренняя температура иона повышается с увеличением напряженности поля в соответствии с ростом кинетической энергии случайного движения, получаемой ионом от поля, что влияет на подвижность иона напрямую и через изменение сечения столкновения, связанное с разворачиванием полимерной цепи. При низком давлении газа (от 384 до 1538 мм рт. ст.) приведенная подвижность определяется отношением напряженности поля E к плотности газа N и не зависит от давления газа. При более высоком давлении газа она зависит от давления газа при большом E/N . Это связано с тем, что в таких условиях газовый поток создает значительное натяжение в полимерной цепи, что увеличивает размер цепи и сечение столкновения. В сильных полях ион перестает свободно вращаться, так как поле стремится ориентировать дипольный момент иона вдоль поля. Ориентация уменьшает сечение столкновения и частично компенсирует изменения сечения столкновения и подвижности иона, вызванные разворачиванием полимерной цепи.

DOI: 10.31857/S2308112023700414, EDN: ZFSNKG

ВВЕДЕНИЕ

Электрическая подвижность, определяющая скорость дрейфа заряженных частиц (ионов) под действием электрического поля в газе, несет информацию о природе дрейфующих частиц. Это обстоятельство лежит в основе разделения и установления характеристик ионов в спектрометрии ионной подвижности (СИП), включающей в себя растущий набор методов [1]. Объектами исследования в СИП являются как малые, так и большие молекулы, включая биомолекулы [2] и синтетические полимеры [3]. Изучение молекул с помощью СИП требует образования из них газообразных ионов. Для получения газообразных ионов из больших молекул без повреждения используют методы мягкой ионизации, такие как матричная лазерная десорбция/ионизация [4, 5] и ионизация электрораспылением [6].

Большинство практических исследований в СИП проводится при малых отношениях напряженности электрического поля E к плотности га-

за N , когда дрейф иона значительно медленнее броуновского движения молекул газа, а температура иона близка к температуре газа [7]. Подвижность, полученная в таких условиях, может быть точно преобразована в усредненное по ориентации сечение столкновения иона с газом, которое в свою очередь может быть связано с молекулярной структурой иона с помощью априорных расчетов [8, 9]. В некоторых современных реализациях СИП отношение E/N недостаточно низкое, и скорость дрейфа ионов может быть значительной по сравнению с тепловой скоростью молекул газа. В этом случае обычно используемое в расчетах уравнение для подвижности ионов при нулевой напряженности поля (уравнение Мейсона–Шампа) необходимо скорректировать [10].

Практический интерес к подвижности ионов в сильном поле связан с дифференциальной СИП [1, 8]. В отличие от обычной СИП, которая разделяет ионы по абсолютной подвижности K при низкой напряженности поля, дифференциальная СИП разделяет ионы на основе разницы ΔK

между подвижностями ионов при низкой и высокой напряженности поля. Поскольку поведение K при высокой напряженности поля является очень сложным и не может быть точно описано для многих систем, дифференциальную СИП нельзя применять для непосредственного определения сечения столкновения ионов и получения информации о геометрии ионов. Тем не менее, дифференциальная СИП может предварительно разделять ионы для дальнейшего структурного анализа с использованием обычной СИП.

Изучение подвижности ионов в газовой фазе имеет долгую историю [7]. В настоящее время существует несколько теоретических моделей, описывающих подвижность ионов во всем диапазоне E/N [11]. Улучшенный метод решения кинетического уравнения Больцмана, основанный на трехтемпературной теории, в настоящее время позволяет вычислять коэффициенты переноса атомарных ионов в атомарных газах при большом E/N с большей точностью, чем они могут быть измерены [10]. Однако, насколько нам известно, поведение подвижности в сильных полях для многоатомных ионов не было строго рассчитано.

Альтернативой аналитическим методам является молекулярно-динамическое моделирование движения ионов в газах под действием электростатического поля. Этот метод, по существу, воспроизводит эксперимент с дрейфовой трубкой на компьютере, и его легче применить к сложным системам со многими внутренними степенями свободы. Моделирование индуцированного полем дрейфа иона в газе первоначально было реализовано для атомарных и малых молекулярных ионов [12–15]. Позже был предложен модифицированный метод молекулярной динамики, и моделирование было выполнено для макромолекулярных ионов [16, 17].

При дрейфе в сильных полях ион нагревается до температуры, превышающей температуру газа [7, 8]. При высокой напряженности поля ион может нагреться так сильно, что произойдет его фрагментация [18, 19]. Увеличение температуры иона с ростом E/N служит одной из основных причин отклонения подвижности иона от ее значения в слабом поле. Вторая причина – изменение сечения столкновения, вызванное зависимостью геометрии и размера иона от температуры иона. Другим явлением, которое может значительно повлиять на подвижность иона в сильных полях, является дипольная ориентация [8, 19–22]. Многие из этих эффектов сильного поля ярко выражены в случае макромолекулярных ионов.

В нашей предыдущей работе [16] промоделирован дрейф протонированной полиэтиленоксидной цепи в гелии. Охарактеризовано и сопоставлено с теоретическими предсказаниями влияние высокой напряженности поля на подвижность и темпера-

туру иона ПЭО– H^+ . Было обнаружено, что моделируемые поведения подвижности и температуры ионов аналогичны предсказанным двухтемпературной теорией [7, 8], но несколько отличаются количественно. Также было установлено, что сильные поля стремятся ориентировать дипольный момент иона по направлению поля, что влияет на сечение столкновения. Однако результаты были получены только для одной длины цепи (80 мономерных звеньев) и только для одного давления газа (769 мм рт. ст.). Позднее мы моделировали дрейф протонированных цепей ПЭО различной длины при разном давлении газа [17], но это было сделано только для слабых полей.

В настоящей работе мы моделируем дрейф протонированных цепей ПЭО различной длины при разном давлении газа в условиях высокой напряженности поля. Цель работы – систематическое изучение влияния сильных полей на температуру, размер, дипольную ориентацию и подвижность этих ионов. Однократно протонированные цепи ПЭО выбраны в качестве объекта исследования, поскольку они являются одним из простейших примеров гибких макромолекулярных ионов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделируемые ионы представляют собой однократно протонированные цепи ПЭО, т. е. аддукты, образованные из протона и цепей ПЭО за счет заряд-дипольных взаимодействий. Протон H^+ образует комплекс с цепью ПЭО за счет электростатических взаимодействий в основном с атомами кислорода цепи. Энергия связи протон–кислород составляет 47.1 и 120 ккал/моль соответственно для атомов кислорода внутри цепи и атома кислорода концевой гидроксильной группы. Поскольку цепь гибкая, протон одновременно взаимодействует с несколькими (в среднем тремя) атомами кислорода цепи. В связи с этим полная энергия связи протона с цепью больше указанной выше энергии связи протон–кислород. Так как атомы кислорода цепи конкурируют друг с другом, протон может двигаться по цепи, переходя с одного места на другое. При выбранных параметрах взаимодействия протон остается связанным с цепью при всех рассмотренных в данной работе условиях дрейфа, несмотря на движение по цепи. Концевые группы цепи ПЭО разные, одна группа метильная, другая гидроксильная. Парциальный заряд у атома кислорода в гидроксильной группе ($-0.5233e$) выше по абсолютной величине, чем у других атомов кислорода цепи ($-0.2266e$). По этой причине протон большую часть времени находится у атома кислорода гидроксильной группы, и его начальное положение на цепи не влияет на результаты

моделирования. Далее моделируемые комплексы обозначаются как ионы $\text{ПЭО}N_m\text{--H}^+$, где N_m – число мономерных звеньев в цепи ПЭО (от 40 до 160). Газ, в котором дрейфуют ионы, – гелий.

Дрейф иона моделируется методом молекулярной динамики, описанным ранее [16, 17]. Все атомы иона и молекулы газа учитываются в явном виде, а температура газа поддерживается постоянной с помощью столкновительного термостата, описанного в работах [23, 24]. Моделируемый макромолекулярный ион помещается в центр расчетной ячейки в форме прямоугольного параллелепипеда. Молекулы газа случайным образом размещаются в свободном объеме ячейки. Используются периодические граничные условия. Дрейф иона в газе вызывается приложением к нему однородного электростатического поля. Ячейка моделирования смещается на каждом шаге моделирования в соответствии со смещением иона так, чтобы центр ячейки совпадал с центром масс иона. Молекулы газа, не попавшие в смещенную ячейку моделирования, заменяются их изображениями. Каждый следующий шаг траектории рассчитывается в системе отсчета, связанной со смещенной ячейкой.

Область вблизи дрейфующего иона освобождается от регулирования температуры. В этой области молекулы газа не взаимодействуют с виртуальными частицами термостата и могут свободно сталкиваться с атомами иона. Вне данной области столкновения молекул газа с частицами термостата (с частотой 10 пс^{-1}) эффективно поддерживают постоянство температуры газа. Область, свободная от регулирования температуры, включает молекулы газа в пределах 15 \AA от любого атома иона. Указанное расстояние выбрано таким образом, чтобы все молекулы газа, взаимодействующие с атомами иона, попадали в зону, свободную от регулирования температуры. Оно немного больше расстояния, на котором ван-дер-ваальсово взаимодействие между молекулой гелия и ионом становится пренебрежимо малым (10.5 \AA). В тестовых расчетах были взяты расстояния меньше и больше 15 \AA , такие как 11 и 20 \AA , но существенных различий в результатах моделирования не наблюдалось.

Для валентных связей цепи ПЭО используется потенциал Морзе. Он был выбран потому, что позволяет моделировать разрыв связей и фрагментацию полимерной цепи. Разрыв связей C–O или C–N в цепи ПЭО может произойти при моделировании дрейфа ионов в сильных полях. Такие события часто происходят, когда ион достигает высокой скорости дрейфа и нагревается до температур выше 1200 K . В частности, для $\text{ПЭО}40\text{--H}^+$ они наблюдаются при напряженности поля $5.4 \times 10^7 \text{ В/м}$ и давлении газа 769 мм рт. ст. Другие взаимодействия в системе описываются

полноатомным силовым полем PCFF [25]. Парциальные заряды атомов цепи берутся из инкрементов связей, заданных в силовом поле PCFF. Электростатические силы вычисляются без введения радиуса обрезания. Параметры потенциала Морзе и некоторых невалентных взаимодействий, а также парциальные заряды атомов приведены в нашей работе [26].

Ячейка моделирования содержит один ион $\text{ПЭО}N_m\text{--H}^+$ и определенное количество (от 391 до 3131) молекул газа (гелия). Самая длинная сторона ячейки обычно составляет 400 \AA . Две другие стороны ячейки равны и выбираются таким образом, чтобы обеспечить желаемое давление газа при заданном количестве молекул гелия. Например, ячейка $400 \times 200 \times 200 \text{ \AA}$ с 396 молекулами гелия используется, чтобы установить давление газа 769 мм рт. ст. В некоторых случаях самая длинная сторона ячейки короче (около 280 \AA), а две другие стороны соответственно длиннее. Минимальный размер ячейки всегда заметно больше размера иона, который определяется расстоянием между концами цепи ПЭО. Термостат поддерживает температуру газа на уровне 300 K . Давление газа находится в диапазоне от 384 до 6079 мм рт. ст. Объемная доля полимера в ячейке низкая (не выше 3×10^{-3}). В начале моделирования полимерная цепь моделируемого иона находится в равновесном состоянии, соответствующем температуре 300 K . Это состояние является глобулярным.

Электрическое поле однородно и направлено вдоль самой длинной стороны ячейки моделирования. Напряженность поля, поддерживаемая постоянной во время моделирования, находится в диапазоне от примерно 1×10^6 до примерно $4 \times 10^8 \text{ В/м}$. Верхний и нижний пределы варьируются в зависимости от длины цепи ПЭО и давления газа. Выбранные значения напряженности поля выше, чем те, которые обычно используются в экспериментах СИП. Однако их нижний предел близок к напряженности поля, достигаемой в дифференциальной СИП [8]. Кроме того, результаты моделирования для таких напряженностей поля могут иметь отношение к экспериментам с более низкими напряженностями поля, проводимым при пониженном давлении газа. Это связано с тем, что почти все транспортные свойства ионов зависят от отношения E/N напряженности поля к плотности газа (что будет обсуждаться позже). В выбранном диапазоне напряженностей поля температура иона не превышает 1200 K , и ион не теряет своей целостности. При более высоких напряженностях поля ион может потерять свою целостность из-за фрагментации цепи ПЭО или из-за отрыва протона. При каждом значении напряженности поля моделирование проводится для 16 независимых реализаций

начальных данных системы и взаимодействия с столкновительным термостатом. Полученные результаты усредняются. Во всех расчетах шаг интегрирования по времени составляет 0.5 фс.

В ходе моделирования регистрируется ряд характеристик иона. К ним относятся положение и скорость центра масс, температура, радиус инерции и расстояние между концами цепи ПЭО, а также расстояние от центра масс до протона. Температура иона T_{ion} вычисляется из скоростей v_i атомов иона и скорости его центра масс V_{cm} как

$$T_{ion} = \left\langle \sum_{i=1}^{N_{ion}} m_i (v_i - V_{cm})^2 \right\rangle / (3N_{ion}k_B), \quad (1)$$

где m_i – масса атома i , N_{ion} – общее число атомов в ионе, k_B – постоянная Больцмана, усреднение, указанное угловыми скобками, производится по интервалу траектории 10 пс.

Моделирование проводится в течение 20–92 нс. В течение первых 7–76 нс температура и скорость дрейфа иона увеличиваются и становятся сравнимыми со своими стационарными значениями. В течение следующих 6–42 нс собираются и усредняются статистические данные о характеристиках иона. Более короткие моделирования выполняются для более высоких напряженностей поля, более высоких давлений газа и более коротких цепей ПЭО. Это связано с тем, что время релаксации, необходимое для достижения стационарных параметров дрейфа, уменьшается с ростом напряженности поля и давления газа, а также с уменьшением длины цепи ПЭО.

Оцененное время релаксации t_{rel} примерно обратно пропорционально давлению газа, что согласуется с теоретическим предсказанием [8]. Уменьшение t_{rel} с ростом напряженности поля грубо описывается степенным законом с показателем степени -0.53 ± 0.04 . Зависимость времени релаксации от длины цепи ПЭО N_m ($t_{rel} \sim N_m^{0.23 \pm 0.06}$ при $T_{ion} = 500$ К) несколько слабее, чем зависимость $t_{rel} \sim N_m^{1/3}$, предсказываемая для больших ионов с формой, близкой к сферической [8].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Здесь мы представляем результаты теории подвижности ионов, которые полезны для анализа полученных данных моделирования, а также описываем подход к оценке эффективного сечения столкновения на основе моделируемого коэффициента сопротивления.

Двухтемпературная кинетическая теория переноса ионов в газах показывает, что подвижность иона определяется эффективной температурой T_{eff} , характеризующей энергию случайного движения дрейфующего иона [7, 27]. Энергия

случайного движения иона состоит из тепловой части и дополнительной кинетической части, зависящей от скорости дрейфа v_d (и, следовательно, от напряженности поля E). Этот факт выражается в терминах T_{eff} следующим образом:

$$T_{eff} = T + \frac{Mv_d^2}{3k_B}(1 + \beta(T_{eff})), \quad (2)$$

где T – температура газа, M – масса молекулы газа, k_B – постоянная Больцмана, v_d – скорость дрейфа, $\beta(T_{eff})$ – малая поправка, равная нулю в слабых полях. Согласно данной теории, для ионов массы m и молекул газа массы M подвижность, определяемая как отношение скорости дрейфа к напряженности поля, равна

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

Здесь $\mu = mM/(m + M)$ – приведенная масса, ze – заряд иона, e – элементарный заряд, N – числовая плотность газа, Ω – сечение столкновения, $\alpha(T_{eff})$ – малая поправка, равная нулю в слабых полях.

При постоянном Ω (например, для потенциала твердой оболочки) подвижность ионов падает с ростом напряженности поля в первом приближении как $T_{eff}^{-1/2}$. Отклонения от такого поведения в общем случае в основном связаны с изменением сечения столкновения. Последнее может изменяться за счет изменения геометрии и размера иона, вызванного увеличением эффективной температуры иона, а также за счет ориентации иона.

Многоатомные ионы в газе могут быть ориентированы относительно вектора напряженности поля \mathbf{E} двумя не связанными между собой механизмами: столкновительной ориентацией и дипольной ориентацией. В принципе, столкновительная и дипольная ориентация ионов всегда существуют, но для макроионов имеет значение только дипольная ориентация [8]. Дипольная ориентация связана с тем, что дипольный момент иона относительно центра масс иона отличен от нуля. Ненулевой дипольный момент \mathbf{p} создает крутящий момент $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{p} \times \mathbf{E}$, стремящийся ориентировать дипольный момент вдоль \mathbf{E} , что препятствует тепловому вращению иона. Когда \mathbf{p} параллелен \mathbf{E} , ион имеет наименьшую потенциальную энергию ($-pE$). Когда \mathbf{p} ориентирован в противоположном направлении, ион имеет самую высокую потенциальную энергию (pE). Разница между этими энергиями $E_d = 2pE$ является энергетическим барьером, препятствующим вращению. Когда E_d становится больше, чем вращательная энергия иона E_R , ион перестает вращаться и начинает совершать маятниковое движение вокруг

положения с минимальной энергией. Поскольку вращательная энергия E_R повышается с ростом напряженности поля (примерно как $k_B T_{eff}$), условие ориентации ($2pE > E_R$) выполняется только для ионов с дипольным моментом p , превышающим некоторое критическое значение [8, 21]. Для ионов с достаточно высоким p ориентация происходит только тогда, когда напряженность поля находится в определенных пределах. Увеличение давления газа P уменьшает критический дипольный момент пропорционально $1/P$ и расширяет эти пределы.

Сечение столкновения Ω в уравнении (3) представляет собой среднее значение сечений по всем ориентациям ионов [8, 20]. Для свободно вращающихся ионов вероятности всех их ориентаций равны. Для ориентированных ионов вероятности разных ориентаций могут существенно отличаться друг от друга. По этой причине усредненные по ориентации сечения столкновения (и, следовательно, ионные подвижности) ориентированных и свободно вращающихся ионов могут сильно различаться, особенно для несферических ионов.

Площадь поперечного сечения иона A можно получить из коэффициента сопротивления c_D , определяющего силу сопротивления F_D , действующую на объект, движущийся в разреженном газе [16, 28]. Для частицы, движущейся со скоростью v в газе, состоящем из молекул массы M , сила сопротивления составляет [29]

$$F_D = c_D \frac{ANMv^2}{2}, \quad (4)$$

где N – число молекул газа в единице объема. Для дрейфующего иона сила сопротивления F_D равна силе zeE , действующей со стороны электрического поля, так что

$$c_D = \frac{2zeE}{ANMv_d^2}. \quad (5)$$

Чтобы найти площадь поперечного сечения иона, коэффициент сопротивления, заданный уравнением (5), сравнивается с коэффициентом сопротивления, рассчитанным для шара, движущегося в разреженном газе. Коэффициент сопротивления шара определяется уравнением

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

в котором s – отношение скорости шара к наиболее вероятной скорости молекул газа $(2k_B T/M)^{1/2}$ (см., например, работу [30]). Это решение справедливо, когда длина свободного пробега газа много больше размера шара, а отражение молекул газа от поверхности шара зеркальное. Последнее предполагает, что параллельная поверхности ша-

ра составляющая импульса сохраняется, а перпендикулярная поверхности меняется на противоположную.

Площадь поперечного сечения A находится путем численного решения системы уравнений (5) и (6). Полученную площадь поперечного сечения можно рассматривать как эффективное сечение столкновения в случае ионов, масса которых много больше массы молекул газа ($m \gg M$) [16]. Она совпадает с сечением столкновения Ω , рассчитанным по уравнению Мейсона–Шампа, в пределе слабого поля и адекватно представляет сечение столкновения при больших напряженностях поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начнем с рассмотрения влияния сильных полей на температуру иона, определяющую многие характеристики дрейфующих ионов. Затем обсудим поведение подвижности ионов, влияние температуры иона на размер и геометрию иона, дипольную ориентацию ионов и, наконец, поведение эффективного сечения столкновения.

Температура дрейфующих ионов в сильных полях

В стационарном дрейфе ионы термализуются, т.е. их поступательные, вращательные и внутренние степени свободы находятся в равновесии при одной температуре [7, 8]. Это предполагает, что температура иона T_{ion} , относящаяся к внутренним степеням свободы иона, равна эффективной температуре T_{eff} , характеризующей хаотическую часть поступательного движения иона. Следовательно, повышение T_{ion} , связанное с увеличением напряженности поля, должно зависеть от скорости дрейфа v_d в соответствии с уравнением (2). Чтобы проверить данное предположение, рассмотрим корреляцию между T_{ion} и вкладом в эффективную температуру $Mv_d^2/(3k_B)$, отвечающим энергии случайного движения иона, получаемой от поля (рис. 1).

Корреляция является общей для всех исследованных ионов и давлений газа, поскольку точки данных для ПЭО100–Н⁺ при разных давлениях газа (рис. 1а) и для ионов с различной длиной цепи ПЭО при 769 мм рт. ст. (рис. 1б) перекрываются. Общий характер корреляции свидетельствует о том, что температура иона в основном определяется скоростью дрейфа. При малых $Mv_d^2/(3k_B)$ (т.е. при малых E) температура иона хорошо аппроксимируется эффективной температурой $T_{eff}^{(0)} = T + Mv_d^2/(3k_B)$, которая описывает случай слабых полей ($\beta(T_{eff}) = 0$) (сплошная линия). В таких условиях T_{ion} лишь немного ниже $T_{eff}^{(0)}$. Увеличе-

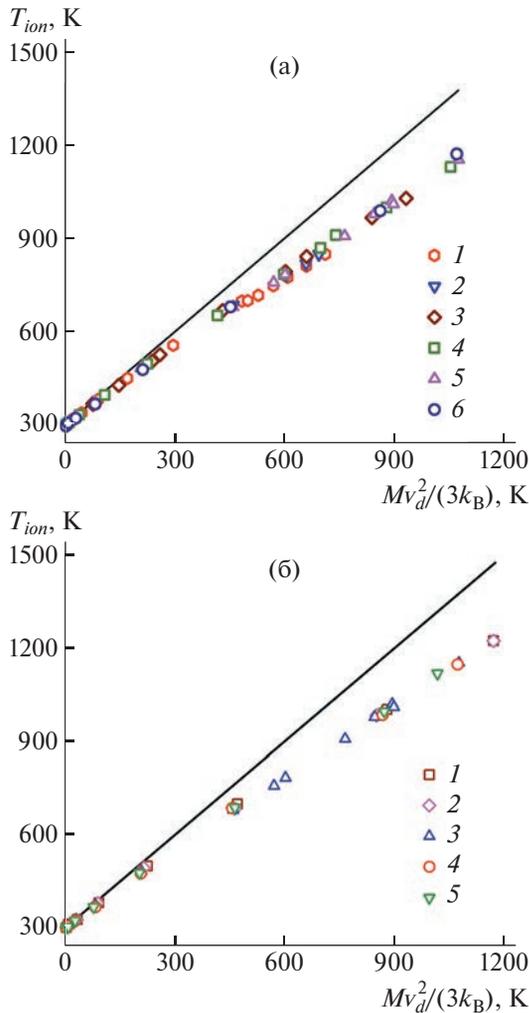


Рис. 1. Зависимости температуры иона T_{ion} от вклада в эффективную температуру $Mv_d^2/(3k_B)$, представляющего энергию случайного движения иона, полученную от поля для ПЭО100–H⁺ при давлении газа 6079 (1), 4613 (2), 3039 (3), 1538 (4), 769 (5), 384 мм рт. ст. (6) (а) и для ПЭО40–H⁺ (1), ПЭО60–H⁺ (2), ПЭО100–H⁺ (3), ПЭО120–H⁺ (4) и ПЭО160–H⁺ (5) при 769 мм рт. ст. (б) Температура газа $T = 300$ К. Сплошной линией показана температура иона, равная $T_{eff}^{(0)} = T + Mv_d^2/(3k_B)$. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ние $Mv_d^2/(3k_B)$ с ростом напряженности поля E приводит к увеличению T_{ion} . Температура иона растет медленнее, чем $T_{eff}^{(0)}$, и разница между ними увеличивается. Формально разницу между T_{ion} и $T_{eff}^{(0)}$, можно связать с поправкой $\beta(T_{eff})$ в уравнении (2). Для описания данных на рис. 1 $\beta(T_{eff})$ должно быть около -0.12 при $Mv_d^2/(3k_B)$, равном

300 К, и около -0.21 при $Mv_d^2/(3k_B)$, равном 1000 К; эти значения $Mv_d^2/(3k_B)$ отвечают T_{ion} около 560 и 1100 К соответственно. Однако теория предсказывает [8], что для массивных ионов ($m \gg M$) поправка $\beta(T_{eff})$ близка к нулю. Таким образом, наблюдаемое поведение T_{ion} не совсем соответствует тому, что следует из теории.

Подвижность ионов

Ионная подвижность $K = v_d/E$ здесь представлена как приведенная подвижность $K_0 = (N/N_0)K$, где N – плотность газа, N_0 – плотность газа при стандартных температуре и давлении ($2.687 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$). Согласно кинетической теории подвижности [7], при низких давлениях газа, когда преобладают бинарные столкновения, приведенная подвижность определяется отношением E/N напряженности поля E к плотности газа N .

Зависимости K_0 от E/N для ПЭО100–H⁺ при нескольких давлениях газа представлены на рис. 2а. В соответствии с теорией приведенные подвижности при низких давлениях газа (от 384 до 1538 мм рт. ст.) практически совпадают во всем исследованном диапазоне E/N . При малых значениях E/N (примерно до 300 Тд; 1 Тд = 10^{-21} В м^2) K_0 практически не зависит от E/N . При более высоких E/N приведенная подвижность уменьшается с увеличением E/N , что обусловлено увеличением T_{ion} . Зависимости K_0 от E/N для высоких давлений газа (от 3039 до 6079 мм рт. ст.) совпадают с таковыми для более низких давлений при низких и умеренно высоких значениях E/N . При больших E/N зависимости для высоких давлений газа немного отклоняются от зависимостей для более низких давлений газа. Наиболее заметное отклонение наблюдается при максимальном давлении газа. Наблюдаемые отклонения связаны с зависимостью сечения столкновения от давления газа в сильных полях, которая будет рассмотрена в отдельном разделе.

Приведенные подвижности ионов ПЭО N_m –H⁺ с различной длиной полимерной цепи показаны на рис. 2б. Представленные здесь зависимости $K_0(E/N)$ относятся к давлению газа 769 мм рт. ст. и аналогичны показанным на рис. 2а. При низких значениях E/N приведенная подвижность каждого иона примерно постоянна. При более высоких E/N величина K_0 уменьшается с ростом E/N . Увеличение длины цепи ПЭО приводит к уменьшению подвижности. В основном это связано с увеличением размера иона и его сечения столкновения. Зависимость K_0 от приведенной массы незначительна, так как все исследованные ионы массивны ($m \gg M$). Уменьшение K_0 с увеличением числа звеньев в цепи ПЭО N_m при постоян-

ном E/N можно описать степенным законом. При низком значении E/N показатель степени в нем равен -0.76 ± 0.01 . Согласно уравнению (3), в слабых полях K_0 пропорциональна $1/\Omega$. Таким образом, наблюдаемое уменьшение K_0 соответствует увеличению Ω , пропорциональному $N_m^{0.76 \pm 0.01}$. Показатель степени данной зависимости несколько больше показателя степени $2/3$, который описывает зависимость сечения столкновения Ω от объема иона (и N_m) для крупных сферических ионов одинаковой плотности. При больших значениях E/N зависимость $K_0(N_m)$ становится слабее. Например, при $E/N = 1600$ Тд она характеризуется показателем степени -0.38 ± 0.01 . Ослабление зависимости $K_0(N_m)$ связано с тем, что K_0 зависит от T_{ion} , а температуры ионов с разными N_m при одном и том же E/N различны.

Размер дрейфующих ионов в сильных полях

Размер исследуемых ионов увеличивается с ростом напряженности поля. В первую очередь это обусловлено повышением температуры иона и возникающим в результате нагрева иона разворачиванием его полимерной цепи. Зависимости размера иона от температуры иона представлены на рис. 3, где размер иона характеризуется расстоянием между концами цепи ПЭО R_e . Размер иона увеличивается с ростом температуры иона. Во всех случаях максимальное значение R_e существенно превышает его значение при T_{ion} , близкой к температуре газа. Столь сильное изменение R_e связано с высокой гибкостью (низкими барьерами вращения) ПЭО и большой длиной исследуемых цепей ПЭО. При низких температурах иона размер иона не зависит от давления газа. При высоких температурах иона размер иона зависит как от температуры иона, так и от давления газа. Разным давлениям газа соответствуют разные зависимости R_e от T_{ion} (сплошные линии на рис. 3а). Зависимость для самого низкого исследованного давления газа (384 мм рт. ст.) относительно слабая. Зависимости для более высоких давлений газа сильнее и отклоняются от данной зависимости в сторону больших размеров ионов. Отклонение появляется, когда T_{ion} превышает некоторое пороговое значение. С ростом давления газа амплитуда отклонения увеличивается, а пороговое значение T_{ion} уменьшается.

Зависимости размера иона от температуры иона для ионов с разной длиной цепи ПЭО при одном и том же давлении газа аналогичны (рис. 3б). При температурах иона ниже 1000 К зависимость расстояния между концами цепи R_e от числа звеньев в цепи ПЭО N_m подчиняется степенному закону с показателем степени чуть меньше $1/3$. Это свидетельствует о том, что исследуемые цепи

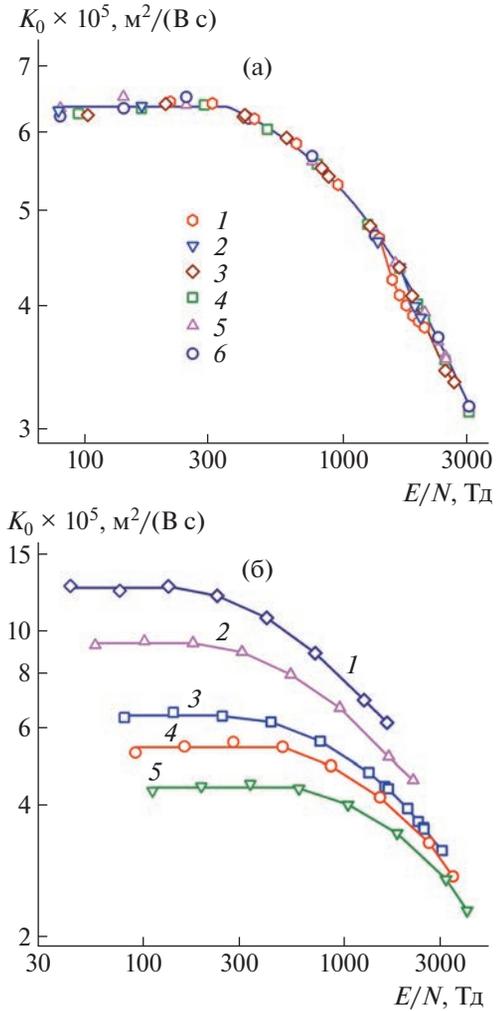


Рис. 2. Зависимости приведенной подвижности в гелии от нормированной напряженности поля для ПЭО100–Н⁺ при давлении газа 6079 (1), 4613 (2), 3039 (3), 1538 (4), 769 (5), 384 мм рт. ст. (6) (а) и для ПЭО40–Н⁺ (1), ПЭО60–Н⁺ (2), ПЭО100–Н⁺ (3), ПЭО120–Н⁺ (4) и ПЭО160–Н⁺ (5) при 769 мм рт. ст. (б). Температура газа 300 К.

ПЭО в данных условиях находятся в компактном (глобулярном) состоянии. При более высоких температурах иона цепи начинают разворачиваться. При $T_{ion} = 1100$ К R_e изменяется как $N_m^{0.60 \pm 0.04}$, что соответствует вытянутой конформации.

При максимальном исследованном давлении газа (6079 мм рт. ст.) зависимость R_e от T_{ion} демонстрирует резкое растяжение цепи ПЭО с ростом температуры иона. При температуре иона около 700 К R_e увеличивается в 2.6 раза при повышении T_{ion} всего на 2 К. В данных условиях размер иона не связан с конкретной конформацией цепи ПЭО. Скорее, он определяется существованием

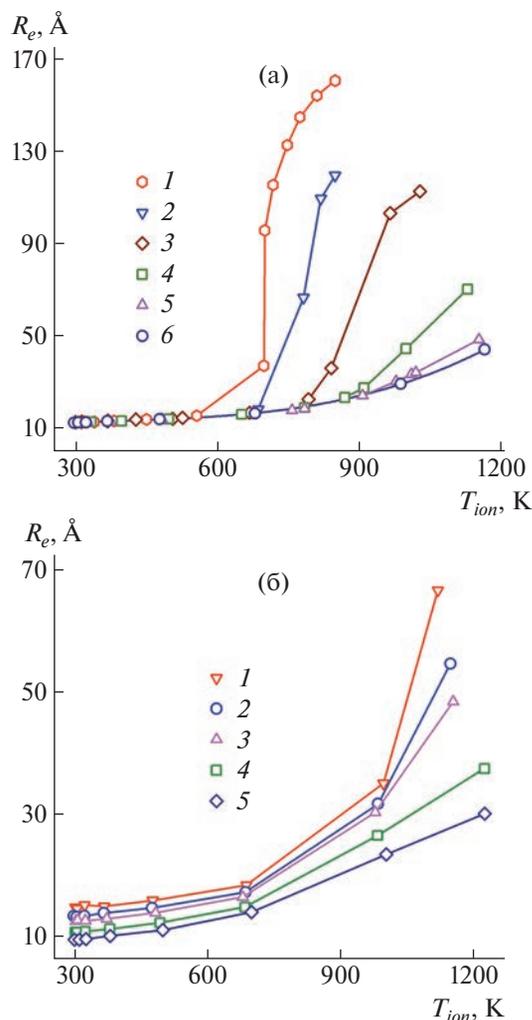


Рис. 3. Зависимости расстояния между концами цепи ПЭО от температуры иона T_{ion} для ПЭО100– H^+ при давлении газа 6079 (1), 4613 (2), 3039 (3), 1538 (4), 769 (5), 384 мм рт. ст. (6) (а) и для ПЭО160– H^+ (1), ПЭО120– H^+ (2), ПЭО100– H^+ (3), ПЭО60– H^+ (4) и ПЭО40– H^+ (5) при 769 мм рт. ст. (б). Температура газа 300 К.

компактных и вытянутых состояний, находящихся в динамическом равновесии. Это видно из поведения R_e в ходе дрейфа, когда результаты 16 независимых расчетов не усредняются, а рассматриваются отдельно (рис. 4, кривая 1). В отдельном моделировании размер иона периодически изменяется между минимальным и максимальным значениями, которые сильно различаются. Такое изменение указывает на то, что в процессе дрейфа полимерная цепь претерпевает переходы между компактным (глобулярным) и растянутым состояниями. Подобные периодические изменения R_e исчезают при усреднении (рис. 4, кривая 2). При других исследованных условиях дрейфа они не наблюдаются.

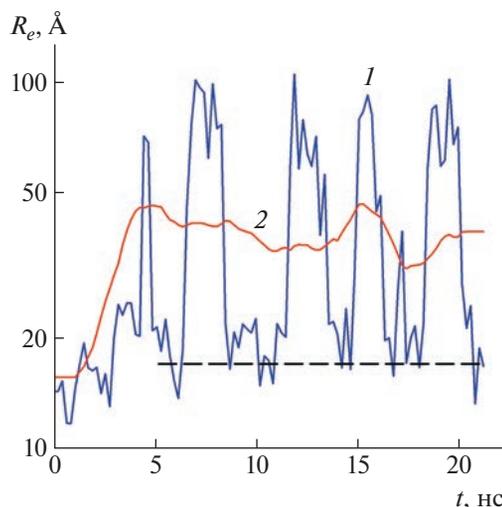


Рис. 4. Изменение расстояния между концами цепи ПЭО при дрейфе ПЭО100– H^+ по результатам одного моделирования (1) и 16 независимых моделирований (2). Давление газа 6079 мм рт. ст., напряженность поля 2.7×10^8 В/м, температура иона 698 К. Обе кривые $R_e(t)$ сглажены путем усреднения данных моделирования по интервалу траектории 200 пс. Штриховая линия показывает среднее значение R_e для цепи ПЭО в глобулярном состоянии при $T_{ion} = 698$ К и давлении газа 384 или 769 мм рт. ст.

Влияние давления газа на размер иона можно объяснить растяжением цепи ПЭО потоком газа. Цепь растягивается, потому что сила, действующая на присоединенный протон со стороны поля, и силы сопротивления газа создают натяжение цепи. В стационарном дрейфе натяжение равно силе сопротивления F_D , определяемой уравнением (4). Соответственно оно увеличивается пропорционально плотности газа N (и, следовательно, давлению газа P) и квадрату скорости дрейфа v_d . Натяжение также увеличивается с ростом температуры иона, так как повышение T_{ion} связано с увеличением v_d (рис. 1). Таким образом, при низком давлении газа натяжение мало и не влияет на размер иона в широком диапазоне температур иона. При высоких давлениях газа натяжение велико и определяет размер иона при высокой T_{ion} . Этим, по-видимому, и объясняется наблюдаемая зависимость R_e от температуры иона и давления газа (рис. 3а). Отметим, что растяжение одиночной полимерной цепи за счет натяжения, создаваемого гидродинамическим потоком, рассматривалось ранее в экспериментальных и теоретических исследованиях молекул ДНК, закрепленных на одном конце [31, 32].

Дипольная ориентация ионов

Здесь мы рассматриваем корреляцию между степенью ориентации иона и отношением E_d/E_R

дипольной энергии E_d ($E_d = 2pE$) к вращательной энергии E_R . Вращательная энергия рассчитывается как $E_R = k_B T_R$, где вращательная температура T_R принимается равной T_{ion} — внутренней температуре иона, вычисляемой по формуле (1). Такой расчет предполагает, что все внутренние и внешние степени свободы иона находятся в равновесии. Он также принимает во внимание, что существуют две оси вращения, ортогональные дипольному моменту \mathbf{p} , и что средняя тепловая энергия для каждой вращательной степени свободы составляет $k_B T_R/2$. Дипольный момент иона $\text{ПЭО}N_m\text{—H}^+$ определяется относительно центра масс иона. Его абсолютная величина рассчитывается как $p = eR_+$, где e — заряд протона, R_+ — расстояние от центра масс иона до протона. В этом расчете мы пренебрегаем другим вкладом в полный дипольный момент иона — дипольным моментом цепи ПЭО, так как он мал по абсолютной величине по сравнению с дипольным моментом протона. Согласно нашим расчетам, дипольный момент протона превышает полный дипольный момент иона примерно на 2% для иона в компактном состоянии и на 10% для иона в развернутом состоянии. Приведенные результаты показывают, что дипольный момент протона (относительно центра масс иона) является достаточно хорошей оценкой полного дипольного момента иона. Ориентация характеризуется углом φ между вектором напряженности поля \mathbf{E} и вектором, направленным от центра масс иона к концевой гидроксильной группе цепи ПЭО, где большую часть времени находится протон. Степень ориентации количественно определяется $\cos \varphi$.

Корреляция между $\cos \varphi$ и E_d/E_R показана на рис. 5. Точки данных для $\text{ПЭО}100\text{—H}^+$ при различных давлениях газа (рис. 5а) и для ионов с разной длиной цепи ПЭО при 769 мм рт. ст. (рис. 5б) перекрываются. Следовательно, корреляция является общей для всех исследованных ионов и давлений газа. Общий характер корреляции согласуется с идеей о том, что степень ориентации определяется отношением E_d/E_R дипольной и вращательной энергий. При низких E_d/E_R степень ориентации близка к нулю, что указывает на случайное вращение и отсутствие ориентации иона. Увеличение E_d/E_R приводит к повышению $\cos \varphi$. Это означает, что ион перестает свободно вращаться, его вращение вокруг осей, перпендикулярных вектору напряженности поля \mathbf{E} , сначала затрудняется, а затем переходит в маятниковое движение, при котором $\cos \varphi$ не меняет знака. В соответствии с теорией [8, 20, 21] поле начинает заметно ориентировать дипольный момент иона при E_d , близкой к E_R . При больших E_d/E_R $\cos \varphi$ стремится к единице, т.е. дипольный момент становится “запертым” вдоль \mathbf{E} . Такая сильная ориентация, очевидно, должна существенно влиять

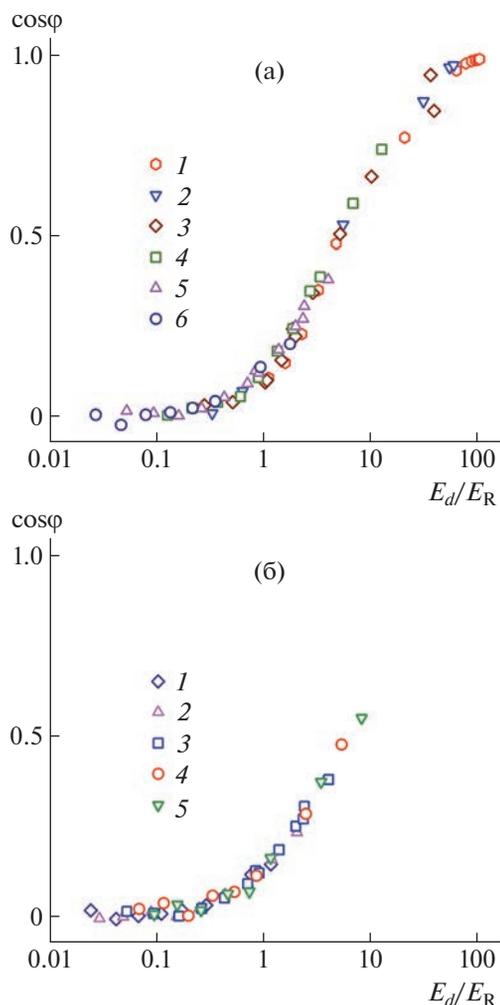


Рис. 5. Степень ориентации по полю в зависимости от отношения дипольного энергетического барьера E_d к вращательной энергии E_R для $\text{ПЭО}100\text{—H}^+$ при давлении газа 6079 (1), 4613 (2), 3039 (3), 1538 (4), 769 (5), 384 мм рт. ст. (6) (а) и для $\text{ПЭО}40\text{—H}^+$ (1), $\text{ПЭО}60\text{—H}^+$ (2), $\text{ПЭО}100\text{—H}^+$ (3), $\text{ПЭО}120\text{—H}^+$ (4) и $\text{ПЭО}160\text{—H}^+$ (5) при 769 мм рт. ст. (б).

на сечение столкновения и, следовательно, на подвижность иона $\text{ПЭО}N_m\text{—H}^+$.

Отношение E_d/E_R является возрастающей функцией напряженности поля, достигающей единицы при некоторой напряженности поля E_{min} и превышающей единицу при $E > E_{min}$. Величина E_{min} , оцененная по зависимости E_d/E_R от E ($\sim 4 \times 10^7$ В/м), практически не зависит от давления газа и длины цепи ПЭО. Напротив, дипольный момент p_{min} , соответствующий E_{min} (т.е. $E_d/E_R = 1$), зависит от давления газа и длины цепи ПЭО. Например, для $\text{ПЭО}100\text{—H}^+$ он уменьшается примерно с 70 до 17 Д при повышении давления газа с 384 до 6079 мм рт. ст. Увеличение числа моно-

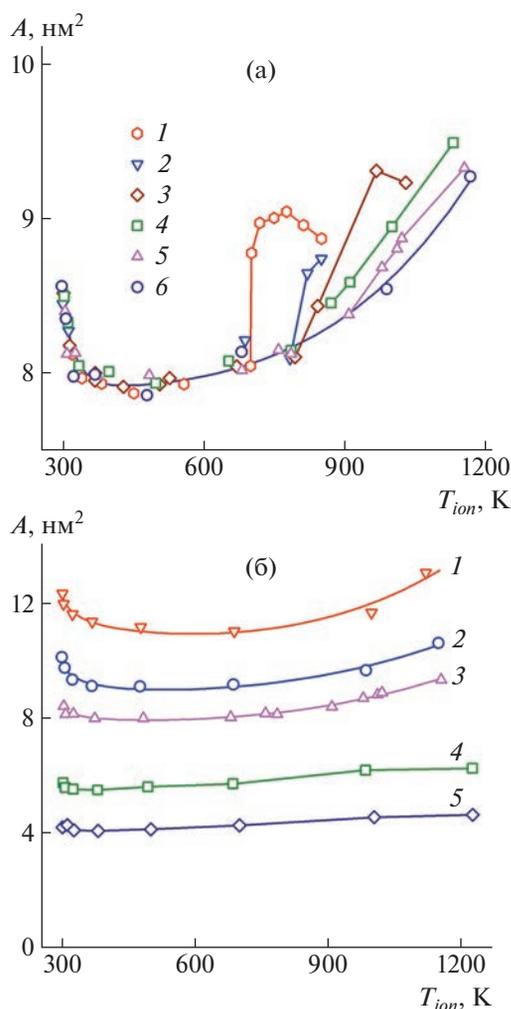


Рис. 6. Зависимости площади поперечного сечения A от температуры иона T_{ion} для ПЭО100– H^+ при давлении газа 6079 (1), 4613 (2), 3039 (3), 1538 (4), 769 (5), 384 мм рт. ст. (б) (а) и для ПЭО160– H^+ (1), ПЭО120– H^+ (2), ПЭО100– H^+ (3), ПЭО60– H^+ (4) и ПЭО40– H^+ (5) при 769 мм рт. ст. (б).

мерных звеньев в цепи ПЭО с 40 до 160 приводит к снижению p_{min} примерно с 64 до 33 Д.

Найденная нами зависимость E_d/E_R от E отличается от той, которую дает теория дипольной ориентации [8, 21]. В то время как полученное нами отношение E_d/E_R превышает единицу для всех $E > E_{min}$, согласно теории, оно больше единицы только для напряженностей поля от E_{min} до некоторого E_{max} , превышающего E_{min} . Это связано с тем, что в теории рассматривается случай постоянного дипольного момента, в то время как дипольный момент моделируемых ионов не является постоянным, а увеличивается с повышением напряженности поля. Дипольный момент иона ПЭО N_m – H^+ увеличивается с ростом E за счет раз-

вращения цепи ПЭО и увеличения расстояния R_+ между центром масс иона и протоном. Как следствие, дипольный момент иона определяется температурой иона.

Эффективное сечение столкновения

Здесь мы рассматриваем влияние температуры иона и давления газа на сечение столкновения, характеризуемое площадью поперечного сечения A . Последняя определяется из коэффициента сопротивления, как описано в разделе “Теоретические основы”. Площади поперечных сечений исследуемых ионов в зависимости от температуры ионов показаны на рис. 6. Поведение площади поперечного сечения аналогично поведению размера иона (рис. 3), за исключением области низких температур иона, где A уменьшается с увеличением T_{ion} в отличие от размера иона.

После первоначального уменьшения площадь поперечного сечения проходит через минимум, а затем увеличивается с ростом температуры иона. При низких температурах иона площадь поперечного сечения не зависит от давления газа. При высоких температурах иона площадь поперечного сечения зависит как от температуры иона, так и от давления газа. Разным давлениям газа соответствуют различные зависимости A от T_{ion} (сплошные линии на рис. 6а). Сходство в поведении A и R_e позволяет предположить, что при достаточно высоких температурах иона площадь поперечного сечения определяется размером иона. Однако площадь поперечного сечения изменяется при изменении температуры иона гораздо меньше, чем размер иона. Максимальное и минимальное значения A различаются не так сильно, как максимальное и минимальное значения R_e . По-видимому, это связано с дипольной ориентацией иона. Дипольная ориентация уменьшает статистические веса ориентаций иона с большими поперечными сечениями, ортогональными направлению поля, и, таким образом, уменьшает сечение столкновения. Данный эффект значителен, поскольку исследуемые ионы сильно вытянуты и сильно ориентированы в сильных полях. Таким образом, именно дипольная ориентация является причиной того, что очень большие изменения размера иона (рис. 3а) приводят лишь к небольшим изменениям подвижности иона, наблюдаемым в сильных полях (рис. 2а).

Уменьшение площади поперечного сечения при низких температурах иона (рис. 6) можно объяснить влиянием дальнедействующих сил притяжения на сечение столкновения. При низких температурах иона энергия столкновения иона с молекулой газа мала по сравнению с глубиной потенциала взаимодействия иона с газом,

вследствие чего дальнедействующие силы притяжения вносят значительный вклад в сечение столкновения. По мере увеличения T_{ion} и, следовательно, энергии столкновения роль сил притяжения уменьшается, и сечение столкновения все больше определяется отталкивающей частью потенциала взаимодействия. В результате сечение столкновения уменьшается [8, 33]. Такой эффект наблюдался для ряда олигоэфиров и белков в слабых полях при изменении температуры иона путем изменения температуры газа [34, 35].

Зависимости площади поперечного сечения от температуры иона для ионов с разной длиной цепи ПЭО при одном и том же давлении газа сходны (рис. 6б). Площадь поперечного сечения увеличивается с ростом числа звеньев в цепи ПЭО N_m по степенному закону с показателем степени, зависящим от температуры иона. При температуре иона 300 К показатель степени равен 0.79 ± 0.01 , что несколько выше показателя степени $2/3$, ожидаемого для больших (твердых) сферических ионов одинаковой плотности. Наблюдаемое различие может быть связано с отклонениями формы иона от сферической, зависимостью плотности иона от N_m или влиянием дальнедействующих сил притяжения на сечение столкновения. С ростом T_{ion} показатель степени уменьшается и при температурах иона 900–1000 К достигает $2/3$, что согласуется с уменьшением влияния дальнедействующих сил притяжения. При более высоких температурах иона показатель степени увеличивается, что, по-видимому, обусловлено разворачиванием цепи ПЭО. При $T_{ion} = 1100$ К его значение (0.74 ± 0.01) меньше показателя степени $2 \times 0.6 = 1.2$, который следует из показателя степени 0.6, описывающего зависимость $R_e(N_m)$. Данное различие может быть связано с дипольной ориентацией, которая, по-видимому, оказывает более сильное влияние на сечение столкновения для ионов с более длинными цепями ПЭО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики промоделирован дрейф однократно протонированных цепей полиэтиленоксида в гелии в сильных электростатических полях. Определен ряд характеристик этих макромолекулярных ионов, таких как скорость дрейфа, температура иона, размер иона, коэффициент сопротивления и эффективное сечение столкновения. Их поведение сопоставлено с теоретически предсказанным.

Внутренняя температура иона, рассчитанная по суммарной кинетической энергии атомов иона в системе центра масс, сравнивалась с эффективной температурой иона, введенной в двухтемпературной кинетической теории переноса ионов. Было обнаружено, что данные температу-

ры ведут себя одинаково (обе повышаются с увеличением энергии случайного движения иона), но различаются количественно. Причина такого расхождения в настоящее время неясна.

Приведенная подвижность при низких давлениях газа (от 384 до 1538 мм рт. ст.) ведет себя в соответствии с теорией, предполагающей преобладание бинарных столкновений. Она определяется нормированной напряженностью поля E/N и не зависит от давления газа. Однако при более высоких давлениях газа приведенная подвижность зависит от давления газа при большом E/N . Это можно объяснить увеличением сечения столкновения, вызванным растяжением цепи ПЭО за счет натяжения, создаваемого в цепи газовым потоком. Влияние газового потока сильно проявляется в поведении размера иона (расстояния между концами цепи ПЭО). Кроме того, оно проявляется в поведении эффективного сечения столкновения (площади поперечного сечения, определяемой из коэффициента сопротивления).

Показано, что в сильных полях ион перестает свободно вращаться, так как поле стремится ориентировать дипольный момент иона по направлению поля. Эффект ориентации определяется соотношением дипольной и вращательной энергий иона. Он приводит к уменьшению сечения столкновения и частично компенсирует изменения сечения столкновения и подвижности иона, вызванные разворачиванием полимерной цепи.

Результаты настоящей работы могут помочь лучше понять поведение больших гибких макромолекул при дрейфе в сильных полях. В частности, они могут быть полезны для интерпретации данных дифференциальной СИП.

Расчеты проведены на суперкомпьютерах Института прикладной математики им. Келдыша РАН и Объединенного суперкомпьютерного центра 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. *Lanucara F., Holman S.W., Gray C.J., Eyers C.E.* // Nature Chem. 2014. V. 6. P. 281.
3. *Duez Q., Hoyas S., Josse T., Cornil J., Gerbaux P., De Winter J.* // Mass Spectrom. Rev. 2021. e21745.
4. *Karas M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1987. V. 78. P. 53.
5. *Hillenkamp F., Peter-Katalinic J.* MALDI MS: A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

6. *Fenn B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M.* // *Science*. 1989. V. 246. P. 64.
7. *Mason E.A., McDaniel E.W.* *Transport Properties of Ions in Gases*. Wiley, New York, 1988.
8. *Shvartsburg A.A.* *Differential Ion Mobility Spectrometry*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009.
9. *Prell J.S.* // *Compr. Anal. Chem.* 2019. V. 83. P. 1.
10. *Siems W.F., Viehland L.A., Hill H.H.* // *Analyst*. 2016. V. 141. P. 6396.
11. *Larriba-Andaluz C., Prell J.S.* // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2020. V. 39. P. 569.
12. *Koutselos A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 7216.
13. *Baranowski R., Thachuk M.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 11383.
14. *Chen X., Thachuk M.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 174501.
15. *Lai R., Dodds E.D., Li H.* // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. P. 064109.
16. *Dubrovskii S.A., Balabaev N.K.* // *Polym. Sci., Ser. A*. 2021. V. 63. P. 891.
17. *Dubrovskii S.A., Balabaev N.K.* // *Polym. Sci., Ser. A*. 2022. V. 64. P. 549.
18. *Ieritano C., Featherstone J., Haack A., Guna M., Campbell J.L., Hopkins W.S.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2020. V. 31. P. 582.
19. *Andrzejewski R., Entwistle A., Giles R., Shvartsburg A.A.* // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. P. 12049.
20. *Shvartsburg A.A., Bryskiewicz T., Purves R.W., Tang K., Guevremont R., Smith R.D.* // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 21966.
21. *Shvartsburg A.A., Noskov S.Y., Purves R.W., Smith R.D.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2009. V. 106. P. 6495.
22. *Pathak P., Shvartsburg A.A.* // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. P. 13855.
23. *Lemak A.S., Balabaev N.K.* // *Mol. Simul.* 1995. V. 15. P. 223.
24. *Lemak A.S., Balabaev N.K.* // *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. P. 1685.
25. *Hill J.R., Sauer J.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 9536.
26. *Dubrovskii S.A., Balabaev N.K.* // *Polym. Sci., Ser. A*. 2018. V. 60. P. 404.
27. *Viehland L.A., Mason E.A.* // *Ann. Phys.* 1978. V. 110. P. 287.
28. *Chen Y.-L., Collings B.A., Douglas D.J.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1997. V. 8. P. 681.
29. *Kogan M.N.* *Rarefied Gas Dynamics*. Springer Science + Business Media, New York, 1969.
30. *Ashley H.* // *J. Aeronaut. Sci.* 1949. V. 16. P. 95.
31. *Perkins T.T., Smith D.E., Larson R.G., Chu S.* // *Science*. 1995. V. 268. P. 83.
32. *Marko J.F., Siggia E.D.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 8759.
33. *Johnsen R., Tosh R., Viehland L.A.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 7264.
34. *Gidden J., Wyttenbach T., Jackson A.T., Scrivens J.H., Bowers M.T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 4692.
35. *Bleiholder C., Johnson N.R., Contreras S., Wyttenbach T., Bowers M.T.* // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. P. 7196.

УДК 541.64:539.2:537.3

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ПОЛИПЕПТИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ЗОЛОТОЙ НАНОЧАСТИЦЫ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2023 г. Н. Ю. Кручинин^{а,*}, М. Г. Кучеренко^а

^аЦентр лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета
460018 Оренбург, пр. Победы, 13, Россия

*e-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 14.02.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Методом молекулярной динамики исследованы изменения конформационной структуры полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности заряженной сферической золотой наночастицы, поляризованной во внешнем однородном электрическом поле. Рассчитаны распределения средней одномерной плотности атомов полипептидов вдоль оси поляризации наночастицы, а также радиальные распределения средней плотности атомов полипептидов, адсорбированных на поверхности наночастицы. В случае, когда поверхностные заряды заряженной наночастицы в одной из приполярных областей скомпенсированы зарядами, индуцированными на наночастице внешним электрическим полем, наблюдается образование несимметричной относительно экватора полиамфолитной опушки. В одной приполярной области наночастицы происходит уплотнение макромолекулярного слоя, а в другой — набухание полиамфолитной опушки с образованием петель макроцепи, длина которых зависит от расстояния между заряженными звеньями в макромолекуле. Когда полный заряд наночастицы во внешнем однородном электрическом поле мал, на поверхности наночастицы формируется полиамфолитная опушка, вытянутая в направлении оси поляризации. При небольшой напряженности внешнего однородного электрического поля заряженную наночастицу равномерно обволакивает макромолекулярная опушка, состоящая из трех слоев: двух разноименно заряженных и нейтрального, который располагается между ними.

DOI: 10.31857/S2308112023700438, EDN: ZGHRFX

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время функционализированные золотые наночастицы и квантовые точки широко применяются в биодетектировании на основе эффектов гигантского комбинационного рассеяния или поверхностного плазмонного резонанса, для доставки лекарственных средств, а также в различных элементах устройств наноэлектроники [1–12]. При этом на поверхности наночастицы могут быть адсорбированы макромолекулы полипептидов. Особый интерес для получения функциональных наносистем с управляемыми характеристиками вызывает исследование изменений конформационной структуры макроцепей, в том числе расположенных на поверхности наночастиц, под воздействием внешнего электрического поля [13–22].

Конформационная структура макроцепей полиэлектролитов, адсорбированных на поверхности металлической наночастицы, существенно

зависит от распределения зарядов на поверхности наночастицы и ее формы. В работах [23–32] рассмотрены заряженные или поляризованные во внешнем электрическом поле золотые наночастицы, на поверхности которых адсорбированы полиамфолитные или однородно заряженные полипептиды. На заряженной сферической металлической наночастице или заряженном цилиндрическом металлическом нанопроводе электрические заряды распределены однородно по поверхности. В связи с этим макромолекулярная опушка адсорбированной полиамфолитной макроцепи имеет либо шаровую, либо цилиндрическую симметрию [27]. В случае адсорбции полиамфолитных полипептидов на поверхности сферической металлической наночастицы, поляризованной в однородном электрическом поле, формируется вытянутая вдоль направления оси поляризации наночастицы макромолекулярная опушка, симметричная относительно экваториальной плоскости наночастицы [23].

Если заряженную сферическую металлическую наночастицу поместить во внешнее однородное электрическое поле, то однородное распределение зарядов на ней нарушится и поверхностная плотность зарядов будет зависеть от величины и знака полного заряда наночастицы, а также от напряженности внешнего электрического поля. Внешнее однородное электрическое поле будет вызывать появление индуцированных зарядов, которые будут распределены с поверхностной плотностью, пропорциональной косинусу угла между направлением вектора \mathbf{E} электрического поля и нормали к поверхности наночастицы, $\sigma = 3E\cos\theta/(4\pi)$ [33]. В результате сложения однородно распределенных поверхностных зарядов заряженной наночастицы с индуцированными внешним электрическим полем зарядами на поверхности сферической металлической наночастицы заряды будут распределены неоднородно и несимметрично относительно экваториальной плоскости. Следовательно, при помещении заряженной сферической металлической наночастицы во внешнее однородное электрическое поле полиамфолитная опушка на ее поверхности будет изменять свою форму, которая будет зависеть от заряда наночастицы и напряженности внешнего электрического поля.

На поверхности наночастицы образуется макромолекулярная оболочка с регулируемой плотностью атомов и формой. Диэлектрические свойства оболочки существенно изменяют характеристики поляризуемости наносистемы ядро–слой, а полевая модуляция геометрии слоя позволяет управлять плазмонными свойствами наносистемы. Также на звеньях полиамфолита могут быть закреплены функциональные молекулы, например, органических люминофоров, которые играют роль сенсора со световой индикацией. Из-за близкого расположения центра свечения к поверхности плазмонной наночастицы его радиационные и кинетические характеристики будут иметь сильную зависимость от расстояния до поверхности, которое может быть изменено под воздействием электрического поля наночастицы.

Таким образом, в ранних работах авторов не была решена задача о перестройке конформационной структуры полиамфолитов, адсорбированных на заряженной металлической наночастице, во внешнем статическом электрическом поле. Данная задача особенно актуальна, так как синтезированные золотые наночастицы часто несут либо положительный, либо отрицательный заряд, а в биомедицине и биохимии широкое применение находят конъюгаты заряженных золотых наночастиц с адсорбированными на их поверхности белковыми или пептидными макроцепями. Белковые или пептидные макромолекулы, как правило, являются полиамфолитами. Кроме того, заряд звеньев пептидных макроцепей может

изменяться как при изменении водородного показателя, так и в различных процессах, таких как фосфорилирование, в результате которого некоторые аминокислотные остатки приобретают отрицательный заряд.

Цель настоящей работы – исследование конформационной структуры полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхности заряженной сферической золотой наночастицы, находящейся во внешнем однородном электрическом поле.

МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование полипептидов на поверхности сферической наночастицы произведено с помощью программного комплекса NAMD 2.14 [34]. Модель золотой наночастицы получена путем вырезания шара с радиусом 1.5 нм из кристалла золота, а ее атомы в процессе моделирования оставались зафиксированными.

Были рассмотрены следующие в целом нейтральные полиамфолитные полипептиды:

– полипептид P1, состоящий из 300 аминокислотных остатков с 200 звеньями Ala (A), равномерно распределенными 50 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) и 50 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) – $(ADA_2RA)_{50}$;

– полипептид P2, состоящий из 300 аминокислотных остатков с 240 звеньями Ala, равномерно распределенными 30 звеньями Asp и 30 звеньями Arg – $(A_2DA_4RA_2)_{30}$;

– полипептид P3, состоящий из 400 аминокислотных остатков с 320 звеньями Ala, равномерно распределенными 20 парами звеньев Asp и 20 парами звеньев Arg – $(A_4R_2A_8D_2A_4)_{20}$;

– полипептид P4, состоящий из 304 аминокислотных остатков с 272 звеньями Ala, равномерно распределенными 8 парами звеньев Asp и 8 парами звеньев Arg – $A_8(A_8D_2A_{16}R_2A_8)_8A_8$.

МД-моделирование проводили при постоянной температуре (термостат Берендсена) 900 К с последующим снижением до 300 К. Длина временной траектории достигала 15 нс. Шаг интегрирования равен 1 фс. Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM36 [35, 36]. Нековалентные взаимодействия с золотой наночастицей описывали потенциалом Леннард-Джонса, параметризованным в работе [37]: глубину потенциальной ямы для атома золота задавали равной -5.29 ккал/моль, а минимум потенциала находился на расстоянии 2.951 Å. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезали на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия на расстоянии 1.2 нм рассчитывали непосредствен-

но, а на большем расстоянии использовали метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [38] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 20 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [39].

Сначала было проведено моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности нейтральной наночастицы. При этом были получены такие конформационные структуры полипептидов, при которых они в целом обволакивали наночастицу. Данные конформационные структуры были использованы в качестве стартовых при моделировании на поверхности заряженной наночастицы, поляризованной во внешнем однородном электрическом поле. Всего были приготовлены по три стартовых конформации для каждого рассмотренного полипептида.

Поверхность наночастицы заряжали путем присваивания парциальных зарядов атомам, расположенным на ее поверхности [40–42]. Были получены следующие значения поверхностной плотности заряда сферической наночастицы (индекс означает парциальный заряд одного атома на поверхности наночастицы): $\sigma_{\pm 0.05} \approx \pm 1e/\text{нм}^2$, $\sigma_{\pm 0.15} \approx \pm 3e/\text{нм}^2$, $\sigma_{\pm 0.25} \approx \pm 5e/\text{нм}^2$, которым соответствовали полные заряды наночастицы $Q_{0.05} \approx 28e$, $Q_{0.15} \approx 85e$, и $Q_{0.25} \approx 141e$. Для компенсации избыточного заряда всей молекулярной системы добавляли ионы хлора, которые были распределены случайным образом по всей ячейке моделирования. Были рассмотрены следующие пиковые значения индуцированного дипольного момента сферической наночастицы (индекс означает парциальный индуцированный заряд одного атома на положительном полюсе наночастицы): $p_{0.125} \approx 1.4$, $p_{0.25} \approx 2.7$, $p_{0.5} \approx 5.5$ и $p_{1.0} \approx 10.9$ кД. Парциальные заряды на поверхности заряженной золотой наночастицы суммировали с парциальными зарядами, индуцированными внешним электрическим полем.

По результатам моделирования по всем полученным конформациям рассчитывали радиальные распределения средней плотности атомов полипептидов, а также распределения средней линейной плотности атомов полипептидов вдоль направления оси поляризации наночастицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 [43] изображены распределения парциальных зарядов на поверхности положительно заряженной золотой сферической наночастицы, поляризованной во внешнем однородном электрическом поле при различных значениях полного заряда наночастицы и ее индуцированного дипольного момента. Видно, что при самом низком рассмотренном дипольном моменте наночастицы $p_{0.125}$ ее поверхность остается положительно

заряженной (рис. 1а). Однако при этом происходит перераспределение поверхностной плотности заряда и ее увеличение в направлении электрического поля. При повышении напряженности электрического поля (рис. 1б, 1в) на нижнем полюсе наночастицы индуцируется отрицательный заряд, а граница, разделяющая положительные и отрицательно заряженные атомы на поверхности, оказывается тем выше, чем больше значение вектора напряженности электрического поля.

При МД-моделировании конформационная структура полиамфолитных полипептидов сильно зависела от соотношения между полным зарядом наночастицы и ее дипольным моментом. На поверхности заряженных металлических нанобъектов [27, 28, 31] наблюдалось набухание полиамфолитной опушки, которое было связано с отталкиванием одноименно заряженных звеньев от нанобъекта и с адсорбцией противоположно заряженных звеньев на его поверхности. На поверхности заряженной металлической сферической наночастицы или заряженного металлического цилиндрического нанопровода формировалась равномерно распределенная по поверхности упорядоченная конформационная структура, состоящая из трех слоев: двух разноименно заряженных и нейтрального, который располагался между ними [27]. В случае МД-моделирования полиамфолитов на поверхности в целом нейтральной поляризованной сферической металлической наночастицы наблюдалось набухание и вытягивание макромолекулярной опушки с преимущественным выбрасыванием петель в направлении оси поляризации [23].

При низких полных зарядах и высоких дипольных моментах наночастицы полиамфолитная опушка вытягивалась в направлении оси поляризации наночастицы, а петли макроцепи выбрасывались в области как положительного, так и отрицательного полюса наночастицы. При высоком полном заряде и низком дипольном моменте наночастицы происходило почти равномерное набухание макромолекулярного слоя по всей поверхности наночастицы.

В остальных случаях происходило образование макромолекулярной опушки, несимметричной относительно экваториальной плоскости наночастицы (рис. 2б–2д). Из рис. 2 следует, что возможно формирование таких конформационных структур адсорбированных полиамфолитных полипептидов, у которых в области одного полюса (верхний на рис. 2) опушка сильно набухла, а в другой приполярной области (внизу на рис. 2) становилась плотной. Это связано с тем, что при выбранных полных зарядах и дипольных моментах наночастицы (рис. 2б–2д) атомы в верхней приполярной области были сильно заряжены, а в

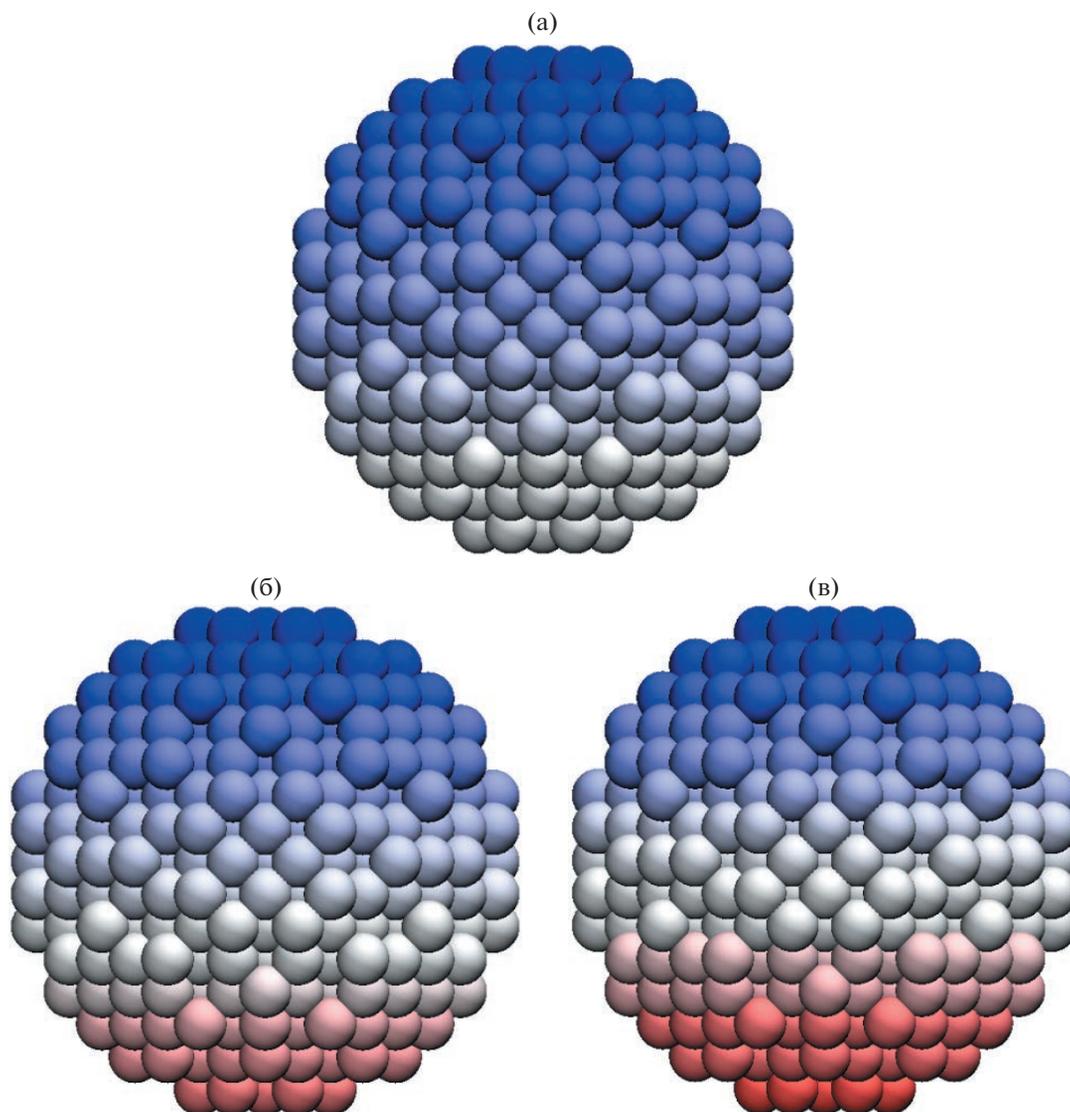


Рис. 1. Распределение парциальных зарядов на поверхности золотой сферической наночастицы с полным зарядом $Q_{0,15}$, поляризованной во внешнем электрическом поле (направлено снизу вверх) с индуцированным дипольным моментом $p_{0,125}$ (а), $p_{0,5}$ (б) и $p_{1,0}$ (в). Синим цветом показаны положительно заряженные атомы, а красным цветом отрицательно заряженные атомы. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

области нижнего полюса абсолютные значения парциальных зарядов атомов были намного меньше.

Так как противоионы были случайно распределены по всей ячейке моделирования, на поверхности заряженной наночастицы адсорбировались лишь некоторые из них. Большая часть ионов хаотически перемещалась на значительном расстоянии от наночастицы с адсорбированным полипептидом. По этой причине противоионы не оказывали значимого влияния на адсорбцию макроцепи и ее конформационные изменения [44].

Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида РЗ на поверхности сфериче-

ской золотой наночастицы с зарядами $Q_{0,05}$, $Q_{0,15}$ и $Q_{0,25}$ при различных дипольных моментах наночастицы приведены на рис. 3. Видно, что при самом низком полном заряде наночастицы ($Q_{0,05}$) и дипольном моменте наночастицы $p_{0,125}$ (рис. 3а, кривая 2) пик радиального распределения плотности атомов полипептида РЗ несколько уменьшился по сравнению с таковым для атомов макроцепи на поверхности нейтральной наночастицы. В данном случае набухание макромолекулярной опушки на поверхности наночастицы было небольшим из-за сравнительно малых значений дипольного момента и полного заряда наночастицы. При дальнейшем увеличении дипольного момента наночастицы кривая радиального рас-

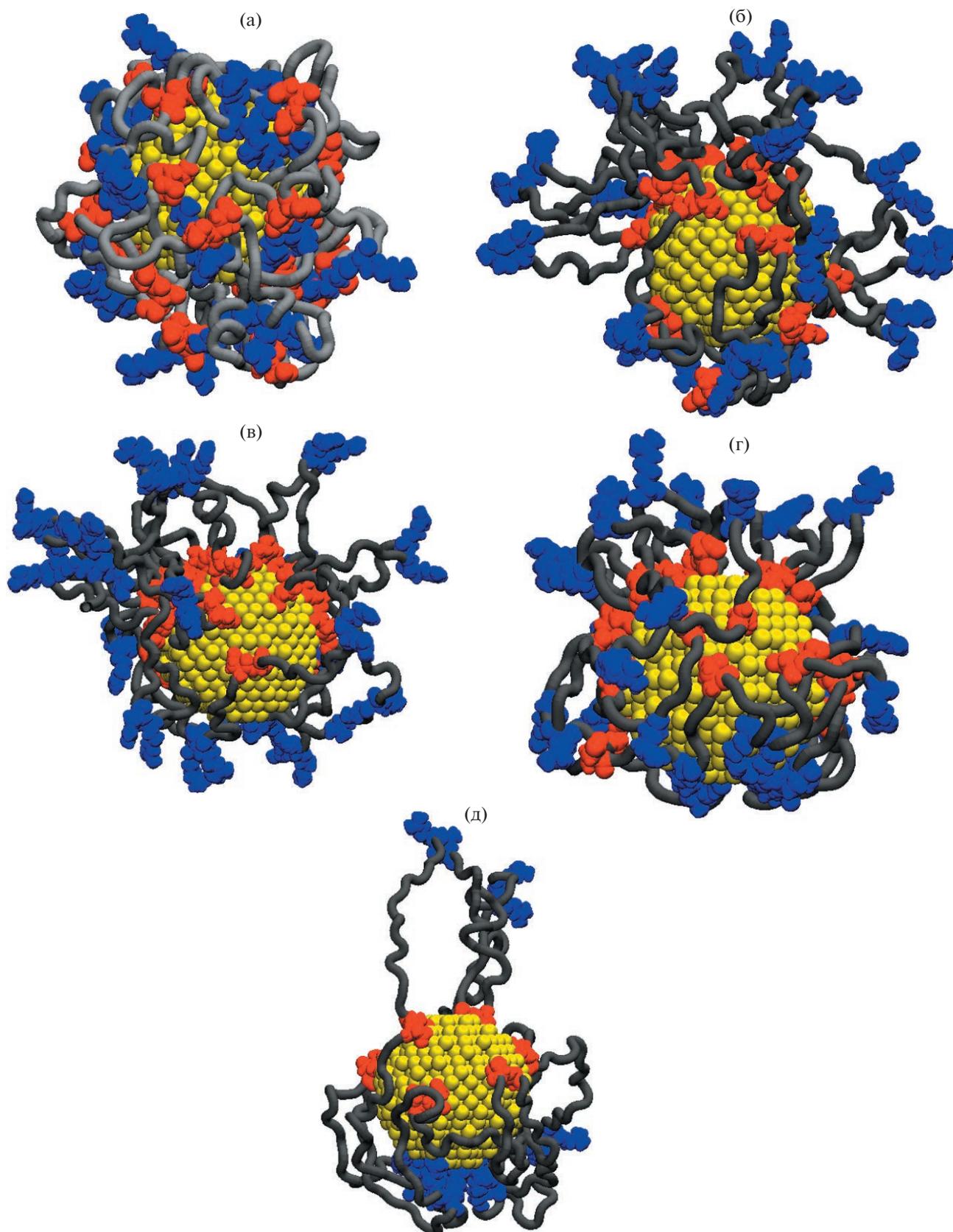


Рис. 2. Стартовая конформация полипептида P3 на поверхности нейтральной золотой наночастицы (а); конформации полипептида P3 после МД-моделирования на поверхности наночастицы, заряженной с зарядом $Q_{0,15}$ и поляризованной с дипольным моментом $p_{0,25}$ (б), а также при $Q_{0,25}$ и $p_{0,5}$ (в); конформация полипептида P2 при $Q_{0,15}$ и $p_{0,5}$ (г) и полипептида P4 при $Q_{0,15}$ и $p_{0,5}$ (д). Серая трубка – звенья Ala, синим цветом показаны звенья – Arg, красным – Asp.

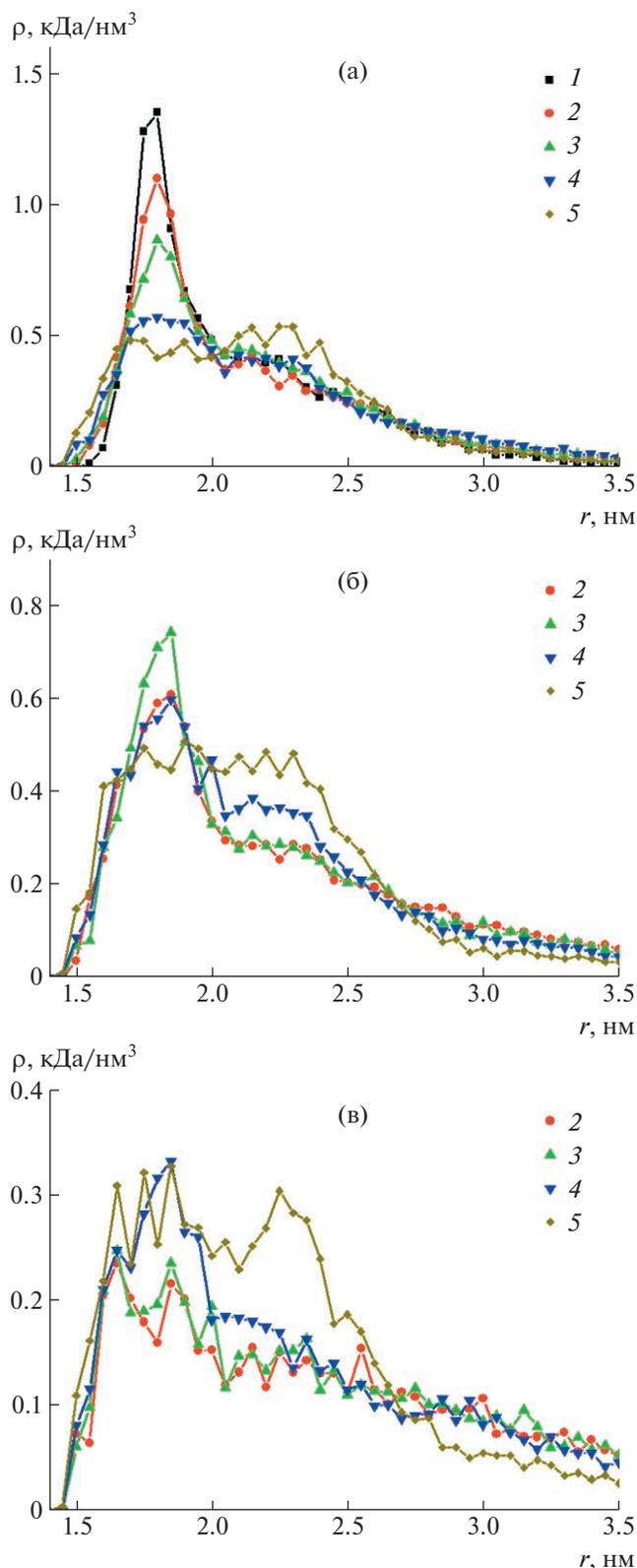


Рис. 3. Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида Р3 на поверхности сферической золотой наночастицы, заряженной с зарядом $Q_{0.05}$ (а), $Q_{0.15}$ (б) и $Q_{0.25}$ (в): 1 – нейтральная наночастица, 2–5 – дипольный момент наночастицы $p_{0.125}$ (2), $p_{0.25}$ (3), $p_{0.5}$ (4) и $p_{1.0}$ (5).

пределения снижалась (рис. 3а, кривые 3–5), что обусловлено набуханием полиамфолитной опушки в приполярных областях.

При полном заряде наночастицы $Q_{0.15}$ и дипольном моменте наночастицы $p_{0.125}$ (рис. 3б, кривая 2) кривая радиального распределения атомов полипептида Р3 имеет значительно меньший пик (0.61 кДа/нм³), чем при $Q_{0.05}$ и $p_{0.125}$ (рис. 3а, кривая 2, 1.1 кДа/нм³). Это связано с тем, что из-за более высокого полного заряда наночастицы происходит набухание макромолекулярной опушки по всей поверхности наночастицы. При дипольном моменте наночастицы $p_{0.25}$ пик кривой радиального распределения плотности атомов полипептида Р3 увеличился до 0.74 кДа/нм³ (рис. 3б, кривая 3). Повышение пика обусловлено тем, что при увеличении дипольного момента наночастицы индуцированные заряды скомпенсировали заряд наночастицы в нижней приполярной области наночастицы (рис. 2б). Образовалась макромолекулярная опушка, сильно набухшая в верхней половине сферической золотой наночастицы и плотная в ее нижней части. Дальнейшее увеличение дипольного момента наночастицы вновь привело к снижению кривых радиальных распределений средней плотности атомов полипептидов (рис. 3б, кривые 4 и 5) в связи с повышением поверхностной плотности индуцированных зарядов и соответственно с набуханием опушки в нижней части наночастицы.

При полном заряде наночастицы $Q_{0.25}$ (рис. 3в) наиболее низкие кривые радиальных распределений атомов полипептида Р3 были при самых низких значениях дипольного момента наночастицы $p_{0.125}$ и $p_{0.25}$ (рис. 3в, кривые 2 и 3). В этих случаях из-за большого полного заряда наночастицы произошло сильное набухание макромолекулярной опушки по всей поверхности наночастицы (максимумы кривых радиальных распределений плотности атомов составляли 0.23 – 0.24 кДа/нм³). При увеличении дипольного момента наночастицы до $p_{0.5}$ и $p_{1.0}$ наблюдалось повышение кривых радиальных распределений средней плотности атомов полипептида – пиковые значения стали равны 0.33 и 0.32 кДа/нм³ соответственно. При таких дипольных моментах наночастицы происходило уплотнение опушки в нижней части наночастицы (рис. 2в), и опушка приобретала сильно несимметричную форму относительно экваториальной плоскости наночастицы.

Подобные изменения формы макромолекулярной опушки и схожий характер изменений на кривых радиальных распределений средней плотности атомов наблюдались для всех рассмотренных полипептидов. Но для полипептидов с меньшим расстоянием между положительными и отрицательными аминокислотными остатками в

макроцепи P1 и P2 они были менее ярко выражены (рис. 2г), чем для полипептидов P3 (рис. 2б, 2в) и P4 (рис. 2д).

На рис. 4 представлены радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида P3 в верхней и нижней приполярных областях наночастицы (на сферической поверхности шарового сектора с углом 30 градусов, см. рис. 2). Видно, что пиковое значение радиального распределения средней плотности атомов полипептида P3 на нейтральной наночастице в верхней приполярной области случайным образом оказалось больше, чем в области нижнего полюса (рис. 4, кривые 1). В случаях самого низкого полного заряда и самого высокого дипольного момента наночастицы (рис. 4, кривые 2) наблюдается значительное снижение кривых радиального распределения плотности атомов полипептида в обеих областях, связанное с набуханием опушки вследствие большой величины наведенных внешним электрическим полем зарядов. Схожая картина имеет место и при низком дипольном моменте наночастицы и высоком значении ее полного заряда (рис. 4, кривые 4), что обусловлено равномерным набуханием опушки макроцепи по всей поверхности наночастицы. В случае, когда образовывалась несимметричная макромолекулярная опушка (рис. 2б), радиальные зависимости плотности полипептида в верхней и нижней приполярных областях сильно отличались. Как видно на рис. 4а (кривая 3), в верхней приполярной области значения радиального распределения плотности полипептида соответствуют набухшему состоянию макромолекулярной опушки, а в нижней приполярной области (рис. 4б, кривая 3) средняя плотность атомов полипептида P3 значительно возросла.

Также были рассчитаны распределения средней линейной плотности атомов полипептидов вдоль направления оси поляризации сферической золотой наночастицы. Для полипептидов P1, P2 и P3 наблюдались небольшие изменения на кривых распределения средней линейной плотности по всем атомам макроцепи (рис. 5а, ось z направлена снизу вверх на рис. 2). Однако для полипептида P4 с наибольшим расстоянием между разноименно заряженными звеньями макроцепи при полных зарядах $Q_{0.15}$ и $Q_{0.25}$ и дипольных моментах $p_{0.25}-p_{1.0}$ средняя линейная плотность атомов полипептида в верхней приполярной области наночастицы (рис. 2д) (соответствует положительным значениям на оси z) значительно снижалась, а в нижней увеличивалась. Это связано с тем, что для полипептида P4 в верхней приполярной области наночастицы при таких значениях ее полного заряда и дипольного момента образуются длинные петли (рис. 2д), в результате чего линейная плотность атомов макроцепи снижается.

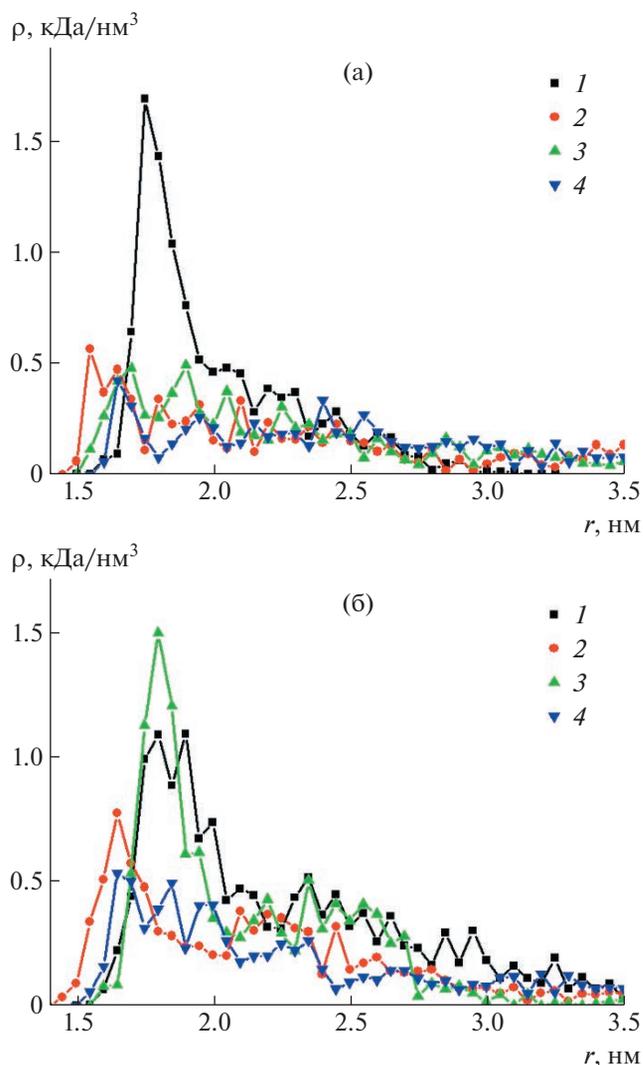


Рис. 4. Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида P3 в верхней (а) и нижней (б) приполярных областях наночастицы (рис. 2): 1 – нейтральная наночастица, 2 – полный заряд $Q_{0.05}$ и дипольный момент наночастицы p_1 , 3 – $Q_{0.15}$ и $p_{0.25}$, 4 – $Q_{0.25}$ и $p_{0.125}$.

В нижней приполярной области петель макроцепи почти не образуется, и большая часть звеньев макромолекулы оказывается адсорбированной на поверхности.

Распределение средней линейной плотности атомов полипептида P4 вдоль направления оси поляризации наночастицы при полном заряде $Q_{0.15}$ и дипольном моменте наночастицы $p_{0.5}$ с дифференциацией по типам звеньев показано на рис. 6. Видно, что у поверхности наночастицы в ее приполярных областях адсорбируются заряженные звенья макроцепи: Asp на положительно заряженном полюсе (вверху, рис. 2д), а Arg на отрицательно заряженном (внизу, рис. 2д). Нейтральные аминокислотные остатки Ala сосредото-

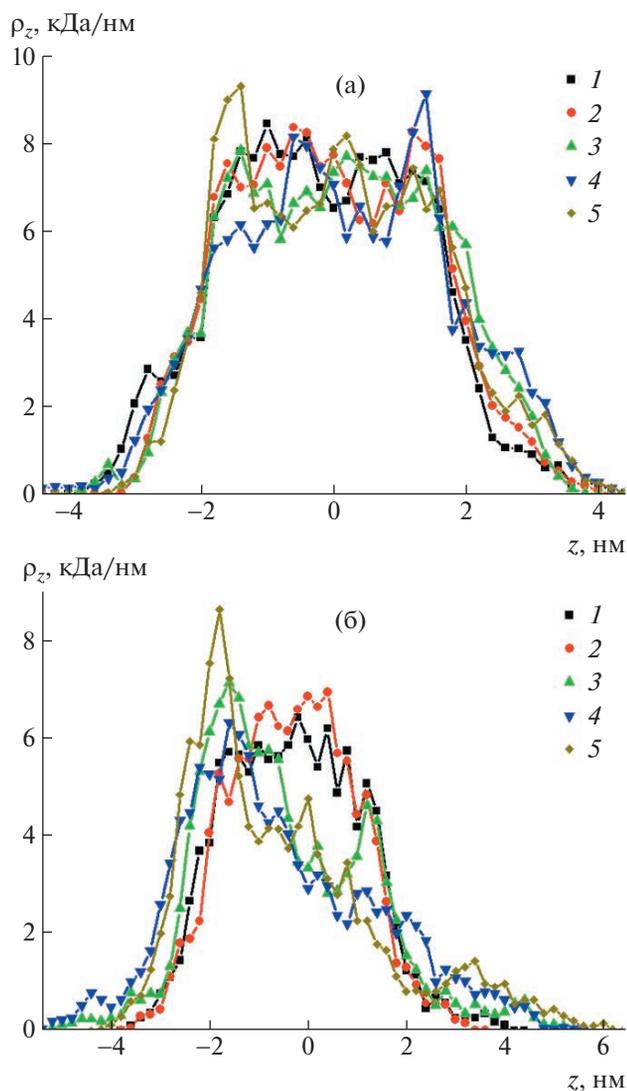


Рис. 5. Распределения средней линейной плотности атомов полипептидов P3 (а) и P4 (б) вдоль направления оси поляризации наночастицы. Распределения: 1 – нейтральная наночастица, 2 – полный заряд $Q_{0,05}$ и индуцированный дипольный момент наночастицы $p_{0,25}$, 3 – $Q_{0,15}$ и $p_{0,25}$, 4 – $Q_{0,25}$ и $p_{0,25}$, 5 – $Q_{0,25}$ и p_1 .

точены большей частью в нижней области наночастицы (рис. 2д), в которой абсолютные значения поверхностного заряда значительно ниже, чем в ее верхней приполярной области.

Как уже было отмечено, для полипептидов P1, P2 и P3 средние линейные плотности по всем атомам полипептида вдоль направления оси поляризации наночастицы менялись незначительно (рис. 5а). Однако распределение заряженных звеньев (Arg или Asp) вдоль направления оси поляризации наночастицы сильно зависело от соотношения между полным зарядом наночастицы и ее дипольным моментом. На рис. 7 приведены распределения средней линейной плотности атомов

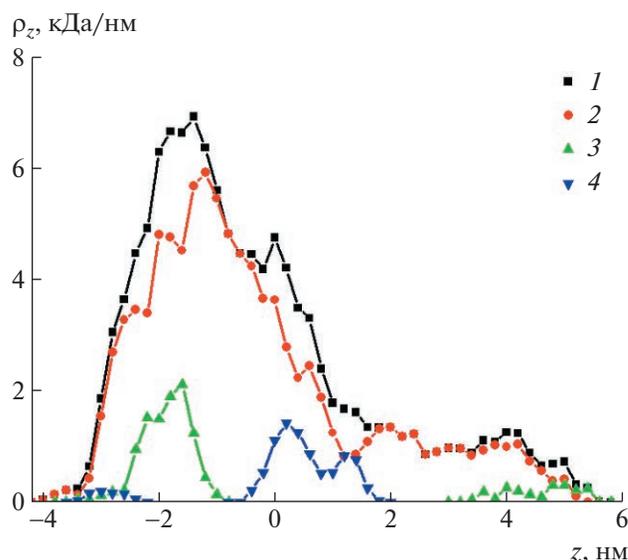


Рис. 6. Распределение средней линейной плотности атомов полипептида P4 вдоль направления оси поляризации наночастицы при полном заряде $Q_{0,15}$ и дипольном моменте $p_{0,5}$ с дифференциацией по типам звеньев: 1 – распределение по всем атомам полипептида, 2 – распределение по аминокислотным остаткам Ala, 3 – распределение по звеньям Arg, 4 – распределение по звеньям Asp.

полипептида P3 по аминокислотным остаткам Arg вдоль направления оси поляризации наночастицы при дипольном моменте наночастицы $p_{0,5}$ и различных полных зарядах. На поверхности нейтральной наночастицы звенья Arg находятся как в верхней, так и в нижней половине наночастицы. На поверхности поляризованной наночастицы при полных зарядах $Q_{0,05}$ и $Q_{0,15}$ звенья Arg в основном сосредоточены в нижней отрицательно заряженной приполярной области наночастицы. При увеличении полного заряда до $Q_{0,25}$ отрицательно заряженная область значительно уменьшается. В связи с этим положительно заряженные звенья удаляются от поверхности с образованием петель макроцепи, в результате чего уменьшается средняя линейная плотность атомов звеньев Arg в нижней приполярной области наночастицы.

Адсорбция макроцепи на нейтральной поверхности наночастицы приводит к уменьшению числа возможных конформаций и, следовательно, к уменьшению конформационной энтропии и увеличению свободной энергии. В рассмотренной системе набухание и сжатие опушки обусловлено воздействием на заряженные звенья макроцепи неоднородного электрического поля наночастицы вблизи ее поверхности. Воздействие электрического поля способствует вытягиванию петель полиамфолита и адсорбции противоположно заряженных по отношению к поверхности звеньев.

Наблюдалось появление все большей неоднородности в распределениях атомов полипептида по сравнению с нейтральной наночастицей (рис. 5 и 7). Это говорит об уменьшении конформационной энтропии макроцепи и увеличении свободной энергии системы [45]. Повышение свободной энергии в рассмотренной наносистеме обусловлено воздействием внешних сил: ван-дер-ваальсова притяжения к поверхности и воздействия электрического поля заряженной и поляризованной наночастицы.

Конформационные структуры адсорбированных полиамфолитов на поверхности заряженной сферической золотой наночастицы во внешнем статическом электрическом поле коренным образом отличаются от таковых при адсорбции заряженных полиэлектролитов (с однородным распределением звеньев по макроцепи и зарядом одного знака) на поверхности противоположно заряженных золотых наночастиц сферической [25] и вытянутой сфероидальной формы [32] в переменном электрическом поле. В исследованных ранее случаях [25, 32] в экваториальной области сферической или сфероидальной наночастицы происходило образование опоясывающей кольцеобразной полиэлектролитной опушки, плотность и ширина которой зависели от величины полного заряда наночастицы, амплитуды внешнего электрического поля и доли заряженных звеньев в макроцепи. Вследствие особенного распределения электрических зарядов на поверхности заряженного вытянутого наносфероида, а также сосредоточения индуцированных внешним электрическим полем зарядов концах оси вращения и образования обширной слабо заряженной экваториальной области при поляризации наносфероида вдоль большой оси [33], ширина опоясывающей кольцеобразной полиэлектролитной опушки могла изменяться вдоль оси вращения в широких пределах от узкого кольца около экватора до широкого пояса, распространяющегося вплоть до приполярных областей, находящихся на остриях наносфероида [32].

В данной работе представлена наносистема с возможностью плавной перестройки макромолекулярной опушки на поверхности сферической металлической наночастицы под воздействием внешнего статического электрического поля, учитывая заряд наночастицы. При этом полиамфолитная опушка может изменять свою форму от плотной к рыхлой, а также быть вытянутой симметрично или несимметрично вдоль вектора напряженности поляризующего электрического поля в зависимости от его величины, заряда наночастицы и закона распределения заряженных звеньев в полиамфолите. Если макроцепь содержит фотоактивные центры, их расположение также будет изменяться вслед за электрически индуцированными изменениями формы макро-

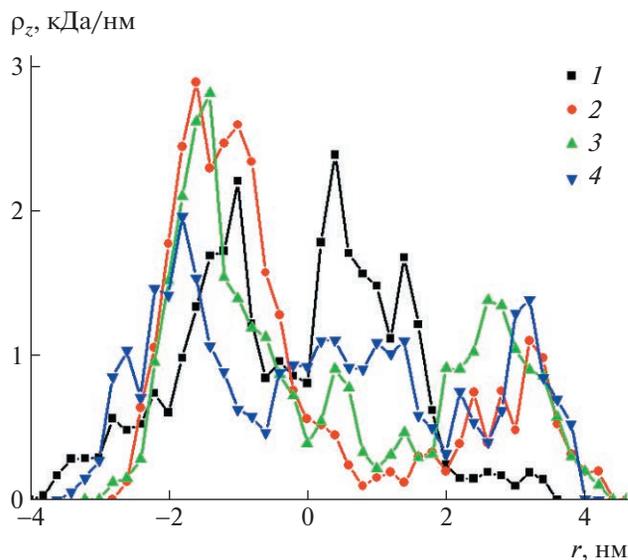


Рис. 7. Распределения средней линейной плотности атомов полипептида P3 по аминокислотным остаткам Arg вдоль направления оси поляризации наночастицы при дипольном моменте наночастицы $p_{0,5}$: 1 – распределение на нейтральной наночастице, 2 – распределение при полном заряде наночастицы $Q_{0,05}$, 3 – распределение при $Q_{0,15}$, 4 – распределение при $Q_{0,25}$.

молекулярной оболочки, что может быть использовано в люминесцентно-оптическом измерителе концентрации молекулярного (в том числе синглетного) кислорода [46], в сенсорах на основе эффектов гигантского комбинационного рассеяния или поверхностного плазмонного резонанса, а также сенсорах, основанных на использовании ферстеровского переноса энергии между связанными макроцепью нанообъектами. В случае образования макромолекулярной опушки несимметричной формы она может быть ориентирована в пространстве изменением направления вектора напряженности внешнего электрического поля. Это делает возможным создание наноматериалов с управляемой анизотропией, а также различных молекулярных устройств, таких как наномоторы и нанопереклюатели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в зависимости от величины и знака полного заряда наночастицы, а также напряженности внешнего электрического поля на поверхности сферической золотой наночастицы могут образовываться различные конформационные структуры полиамфолитных полипептидов. Нейтральную неполяризованную наночастицу окружает макромолекулярная опушка с адсорбцией на поверхности всех типов звеньев макроцепи. В случае малой величины полного за-

ряда наночастицы либо его отсутствия [23] во внешнем однородном электрическом поле на поверхности золотой наночастицы формируется вытянутая в направлении оси поляризации полиамфолитная опушка с выбрасыванием петель макроцепи в обеих приполярных областях наночастицы. На поверхности заряженной наночастицы при отсутствии [27] или небольшом значении напряженности поляризующего электрического поля наночастицу равномерно обволакивает набухшая полиамфолитная опушка, состоящая из трех слоев: двух разноименно заряженных и нейтрального, который располагается между ними.

Когда поверхностные заряды заряженной сферической золотой наночастицы в одной из ее приполярных областей скомпенсированы зарядами, индуцированными внешним однородным электрическим полем, образуется полиамфолитная опушка, несимметричная относительно экваториальной плоскости наночастицы. В приполярной области наночастицы со скомпенсированными электрическими зарядами происходит уплотнение макромолекулярного слоя, а в противоположной приполярной области с большими по абсолютной величине поверхностными зарядами образуется рыхлая макромолекулярная опушка с сильным выбрасыванием петель макроцепи, длина которых зависит от расстояния между положительными и отрицательными звеньями в макроцепи.

Очевидно, что при смене знака полного заряда наночастицы произойдет зеркальное относительно экватора изменение формы макромолекулярной опушки, так как заряды на поверхности наночастицы будут скомпенсированы на другом полюсе. При смене направления вектора напряженности внешнего электрического поляризующего поля, в том числе во вращающемся электрическом поле [26], форма полиамфолитной опушки также будет изменяться.

Такие электрически индуцированные конформационные изменения полиамфолитных макроцепей, адсорбированных на поверхности золотой наночастицы, могут быть учтены при разработке специализированных датчиков локальных термодинамических параметров коллоидных систем. Они также могут найти применение в сенсорах и нанозондах, работа которых основана на эффекте гигантского комбинационного рассеяния. Кроме того, исследованные гибридные наноструктуры могут рассматриваться как чувствительные элементы некоторых устройств формирующейся измерительной наноэлектроники, в том числе с управляемой внешним электрическим полем анизотропией, а также при создании различных подвижных молекулярных механизмов и машин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Egorova E.A., van Rijt M.M.J., Sommerdijk N., Gooris G.S., Bouwstra J.A., Boyle A.L., Kros A. // ACS Nano. 2020. V. 14. P. 5874.
2. Xing T., Qian Q., Ye H., Wang Z., Jin Y., Zhang N., Wang M., Zhou Y., Gao X., Wu L. // Biosensors Bioelectronics. 2022. V. 212. P. 114430.
3. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Burov A.M., Le Ru E.C., Khlebtsov N.G. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 10647.
4. Lu Y., Tan Y., Xiao Y., Li Z., Sheng E., Dai Z. // Talanta. 2021. V. 234. P. 122585.
5. Szekeres G.P., Montes-Bayon M., Bettmer J., Kneipp J. // Anal. Chem. 2020. V. 92. P. 8553.
6. Domin H., Piergies N., Swięch D., Pięta E., Proniewicz E. // Colloids Surf. B. 2017. V. 149. P. 80.
7. Samieegohar M., Sha F., Clayborne A.Z., Wei T. // Langmuir. 2019. V. 35. P. 5029.
8. Domin H., Piergies N., Swięch D., Pięta E., Proniewicz E. // Int. J. Pharmaceut. 2020. V. 586. P. 119537.
9. Shahdeo D., Chandra A.B., Gandhi S. // Anal. Chem. 2021. V. 93. P. 11868.
10. Li Y., Jin Y., He X., Tang Y., Zhou M., Guo W., Miao W. // Nanomedicine: Nanotechnol., Biol. Medicine. 2022. V. 41. P. 102520.
11. Iqbal M.Z., Ali I., Khan W.S., Kong X., Dempsey E. // Mater. Design. 2021. V. 205. P. 109694.
12. Nevidimov A.V., Razumov V.F. // Colloid J. 2018. V. 80. P. 676.
13. Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J., Gartia M.R., Schulten K., Liu L. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 8847.
14. Kyaw H.H., Boonruang S., Mohammed W.S., Dutta J. // AIP Adv. 2015. V. 5. P. 107226.
15. Solomentsev G.Y., English N.J., Mooney D.A. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 917.
16. Fallah Z., Jamali Y., Rafii-Tabar H. // PLoS One. 2016. V. 11. P.e0166412.
17. Saeidi H.R., Setayandeh S.S., Lohrasebi A. // Chin. Phys. B. 2015. V. 24. № 8. P. 080701.
18. Kolesnikov A., Budkov Y., Basharova E., Kiselev M. // Soft Matter. 2017. V. 13. P. 4363.
19. Budkov Y., Kiselev M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. № 4. P. 1.
20. Dubrovskii S.A., Balabaev N.K. // Polymer Science A. 2021. V. 63. № 6. P. 891.
21. Erukhimovich I.Ya., Kriksin Yu.A., Kudryavtsev Y.V. // Polymer Science Series A. 2022. V. 64. № 2. P. 121.
22. Dubrovskii S.A., Balabaev N.K. // Polymer Science A. 2022. V. 64. № 5. P. 549.
23. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // Colloid J. 2020. V. 82. № 2. P. 136.
24. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 2. P. 362.
25. Kruchinin N.Yu. // Colloid J. 2021. V. 83. № 3. P. 326.

26. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid J. 2021. V. 83. № 1. P. 79.
27. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Surfaces Interfaces. 2021. V. 27. P. 101517.
28. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid J. 2021. V. 83. № 5. P. 591.
29. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // High Energy Chem. 2021. V. 55. № 6. P. 442.
30. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 3. P. 622.
31. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Colloid J. 2022. V. 84. № 2. P. 169.
32. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // Polymer Science A. 2022. V. 64. № 3. P. 240.
33. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
34. *Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K., Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
35. *MacKerell A.D. Jr., Bashford D., Bellott M., Dunbrack Jr. R.L., Evanseck J.D., Field M.J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchnir L., Kuczera K., Lau F.T.K., Mattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D.T., Prodhom B., Reiher III W.E., Roux B., Schlenkrich M., Smith J.C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wioorkiewicz-Kuczera J., Yin D., Karplus M.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586.
36. *Huang, J., Rauscher, S., Nawrocki, G., Ran T., Feig M., de Groot B.L., Grubmüller H., MacKerell Jr. A.D.* // Nature Methods. 2016. V. 14. P. 71.
37. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281.
38. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
39. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
40. *Shankla M., Aksimentiev A.* // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 5171.
41. *Franco-Ulloa S., Tatulli G., Bore S.L., Moglianetti M., Pompa P.P., Cascella M., De Vivo M.* // Nature Commun. 2020. V. 11. P. 5422.
42. *Chen P., Zhang Z., Gu N., Ji M.* // Molec. Simul. 2018. V. 44. P. 85.
43. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Molec. Graphics. 1996. V. 14. P. 33.
44. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // High Energy Chem. 2022. V. 56. № 6. P. 499.
45. *Гросберг А.Ю., Хохлаев А.П.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
46. *Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., Chmereva T.M.* // High Energy Chem. 2009. V. 43. № 7. P. 592.