ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра Молекулярной биофизики и физики полимеров
Направление «Прикладные математика и физика»

Конформация сверхразветвленных полимеров: экспериментальные данные и компьютерные расчеты

диплом на соискание академической степени бакалавра физики

Бакалаврская работа студентки
дневного отделения
_____ **Лазаренко Дарьи Сергеевны**

_____ Научный руководитель:
к.ф.-м.н., Е. В. Лебедева

_____ Рецензент:
к.ф.-м.н. М. А. Безрукова

Санкт-Петербург

2016

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение 2

Цели 7

Объекты исследования 7

2. Основные методы изучения полимеров 9

1.1. Вискозиметрия 9

1.2. Прибор для измерения вязкости 10

2.1 Денситометрия 11

2.2 Прибор для изучения плостности 11

3.1 Динамическое рассеяние света 12

3.2 Прибор для измерения динамического рассеяния света 13

4. Другие методы 14

3. Эксперимент 16

Обработка экспериментальных данных 16

4. Моделирование 24

5. Выводы 32

6. Благодарности 34

7. Список литературы 35

ВВЕДЕНИЕ

Одним из самый востребованных направлений в науке о современных материалах, в том числе и о полимерах, является исследование высокофункциональных макромолекул сложной структуры. К таким объектам относятся высокомолекулярные соединения с большим количеством концевых функциональных групп, а именно дендримеры, гребнеобразные полимеры, сверхразветвленные полимеры и др. В данной работе исследуются образцы сверхразветвленных полимеров. В настоящее время большой акцент делается на их синтезе, изучению свойств и поиску новых путей применения в жизни и промышленности. Это связано с тем, что сверхразветвленные полимеры обладают уникальной топологией по сравнению с линейными или сшитыми аналогами идентичного состава. Главной особенностью сверхразветвленных полимеров является "прогрессивный" характер ветвления. Структура таких полимеров не является регулярной благодаря наличию циклов, разному расстоянию между узлами ветвления и наличию "засохших" ветвей (т.е. ветвей, на которых не возможен дальнейший рост).

Развиваясь из точечного разветвляющего центра путем непрерывных ветвлений, подобные объекты уже на ранних стадиях роста приобретают глобулярную форму, которая очень мало зависит от внешних условий. Основные их качества – это наноразмерная структура, близкая к сферической форма, высокое количество терминальных групп и разветвленная структура, которые определяют следующие физико-химические свойства: высокая растворимость и термическая стабильность, низкая вязкость растворов, способность к образованию композитов, и применение в методах разделения и концентрирования [1]. Наличие в своем составе большого количества концевых функциональных групп делает возможным дальнейшие изменения сверхразветвленных полимеров для придания им свойств, требуемых при создании различного рода материалов [2]. Концевые группы обладают

достаточной свободой локализации, легко модифицируются при воздействии окружающей среды. Сложность исследования данных полимеров заключается в корректности изучения изменения структуры этих объектов под действием внешних факторов и взаимодействия функциональных групп с этими условиями среды. Корректный учет взаимодействий групп друг с другом и молекулами раствора, их влияние на подвижность и структуру исследуемых объектов все еще является нерешенной проблемой. Подробный экспериментальный анализ и построение теорий для описания таких соединений является сложной процедурой из-за нетривиальной архитектуры молекул. Из-за древообразной структуры сверхразветвленных полимеров, концевые группы могут составлять половину от всей молекулы. Степень их ионизации в водных растворах зависит от pH, в результате чего, при определенноых условиях, сверхразветвленные полимеры могут образовывать интерполиэлектролитные комплексы с противоположно заряженными молекулами. С помощью этого свойства структуры такого типа можно использовать как молекулярные наноконтейнеры для доставки лекарств и генов в клетки организма, а также в качестве пищевых добавок и в полиграфической промышленности [3]. В общей сложности, сверхразветвленные полимеры нашли широкое применение во многих областях, а именно полимерном материаловедении, технике, медицине, биологии, микроэлектроники и др.

Благодаря преобразованию концевых групп можно контролировать реакционную способность, растворимость, адгезию к поверхности, люминесцентные и электрохимические свойства древообразных структур [4]. Использование дендритных полимеров в хроматографических и электрофоретических методах на данный момент позволило решить ряд аналитических задач на уменьшение сорбции [5], [6].

Сверхразветвленные полимеры различного строения обычно синтезируют «традиционными» методами полимерной химии - поликонденсацией и полимеризацией. Широко используются также различные типы реакций

полиприсоединения, полимеризации с раскрытием кольца. Но, как показал анализ имеющихся публикаций, несмотря на то, что при помощи реакций полициклоприсоединения можно синтезировать сверхразветвленные полимеры с самыми разнообразными и необычными свойствами и с такой структурой, которую практически невозможно получить при помощи других методов [2].

Сверхразветвленные молекулы, по сравнению с дендримерами, заметно сокращают затраты ресурсов и временя синтеза. Тем не менее, структура таких полимеров не контролируема как у дендримеров, и функциональные группы не расположены в упорядоченном положении. Это происходит из-за статистического характера стадий связывания, стерических затруднений в росте цепей, и способности к реагированию функциональных групп, так как распространение происходит только с двух сторон между блоками ветвления, что производит нерегулярные и линейные сегменты. Таким образом, степень ветвления для дендримеров и разветвленного полимера сильно отличается, хотя по всей композиции они аналогичны. Из-за несовершенной конструкции, полидисперсности молекулярной массы, отсутствия упорядоченного расположения функциональных групп и неконтролируемой формы сверхразветвленных полимеров, они могут быть использованы в качестве функциональных материалов в развивающихся областях, таких как материалы для покрытий и модифицирования. В связи с этим, сверхразветвленные полимеры могут иметь промежуточные свойства между теми, которые имеют линейные и дендритные полимеры [7]. Часто эти молекулы синтезируются в одном сосуде без длительных стадий пошаговой реакции и очистки, необходимых для получения «традиционных» дендримеров. Несмотря на большую полидисперсность и дефекты их химической структуры, вызванные внутренней циклизацией и побочными реакциями, сверхразветвленные полимеры обладают, в значительной степени, аналогичными характеристиками компактных структур со значительной долей концевых групп, расположенных на внешней стороне молекулы [8]. Несмотря на их нерегулярную химическую

структуру, множественные слабые межмолекулярные взаимодействия могут способствовать сверхразветвленной полимерной сборке хорошо упорядоченных одномерных микроскопических или даже макроскопических волокон [9], [10]. Синтетические, модифицированные сверхразветвленные полифенелены могут быть использованы в качестве макроинициаторов (катализаторов) для синтеза звездообразных полимеров путем анионной полимеризации [11].

Степень разветвленности сверхразветвленных полимеров принимает значения от 0 до 1, где предельные значения соответствуют образованию линейного полимера и дендримера соответственно. Как было описано выше, контролировать степень разветвленности сложно, этот процесс нерегулярен. Нерегулярность приводит к образованию большого числа геометрических изомеров, которые растут с увеличением молекулярного веса. [12]. Оказывается, что такие изомеры также влияют на свойства сверхразветвленных полимеров. Одним из наиболее интересных аспектов в сверхразветвленных полимерах является получение сверхразветвленных полимеров с узким молекулярно-массовым распределением и степенью разветвленности близкой к 1.

Полимеры имеют переменный гидродинамический радиус в зависимости от свойств растворителя. Гидродинамические радиусы сверхразветвленных полимеров имеют меньшие размеры, чем у их линейных аналогов с той же молярной массой. Это указывает на то, что молекулярные массы дендримеров и сверхразветвленных полимеров, определенных с помощью гельпроникающей хроматографии следует рассматривать с некоторым скептицизмом. Гидродинамические радиусы были также чувствительны к полярности функциональных групп на периферии [7].

Влияние концевых групп сверхразветвленных полимеров на тепловые свойства было детально изучено Хоукеру и Чу [13], которые подготовили поли (эфиры кетонов) с одинаковым строительным блоком, но с разными степенями разветвленности и конечными группами. Они продемонстрировали, что

тепловые свойства сверхразветвленных полимеров с различной степенью разветвленности не зависят от макромолекулярного строения, но сильно зависят от свойств концевых групп. Ким и Вебстер [14] предположили, что стеклование сверхразветвленных полимеров обусловлено поступательным движением молекулы, а не посегментным движением цепи. Они также отметили, что свойства в большей степени зависят от длины цепи между точками ветвления, а не от молекулярной массы, иными словами, сверхразветвленные полимеры с более короткой длиной цепи ведут себя так же, как олигомеры, даже если имеют большие молекулярные веса.

Следует отметить, что для успешного применения сверхразветвленных полимеров с низкой полидисперсностью в тех или иных областях, необходимо постоянно совершенствовать методы их синтеза, не смотря на существующий уровень синтетических технологий, достигнутый за последнее время. Также, это позволит провести систематическое и фундаментальное исследование взаимосвязи между структурой и функциональностью полимера. [7].

Данная работа вносит вклад в исследование сверхразветвленных полимеров и дает возможность посмотреть еще с одной стороны на изучение этих структур, а именно, при помощи компьютерных ресурсов.

Целями данной работы являются:

- детальное исследование свойств сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров в растворе методами молекулярной гидродинамики (денситометрия, вискозиметрия, скоростная седиментация) и оптики (динамическое светорассеяние и двойное лучепреломление в потоке),

- сопоставление гидродинамических характеристик, полученных экспериментально и из компьютерных расчетов.

Объекты исследования

Сверхразветвленные пиридилфениленовые полимеры, исследуемые в данной работе, имеют структуру, содержащую пиридиновые и бензольные кольца. Химические структуры исследуемых объектов представлены на рис. 1.

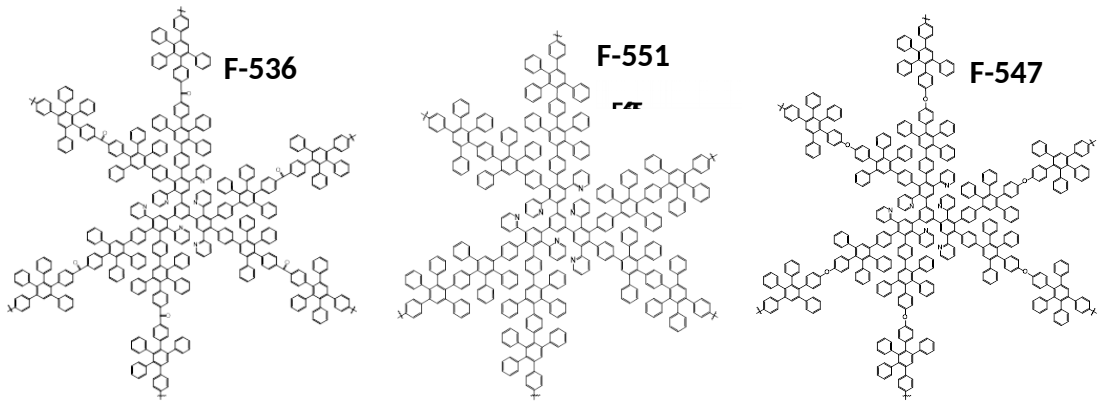

Рис. 1. *Химические структуры исследуемых пиридилфениленовых полимеров.*

Объекты были синтезированы в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва [15].

В работе изучены физико-химические характеристики сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров с различными фокальными группами в растворе. В качестве растворителя был выбран тетрахлорэтан (ТХЭ, вязкость растворителя η_0 = 1.609 сП; плотность ρ_0 = 1.587 г/см^3; показатель преломления

n_0 = 1.4916). Изучение гидродинамических и оптических свойств исследуемых растворов полимеров выполняли при температуре T = 25^0C.

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Существует ряд экспериментальных методов, которые позволяют определить физические характеристики полимеров.

В данной работе, для изучения объектов, были использованы следующие методы: вискозиметрия, денситометрия, динамическое рассеяние света, скоростная седиментация и двойное лучепреломление в потоке.

1.1. Вискозиметрия

Вискозиметрия является наиболее широко применяемым транспортным методом определения гидродинамических свойств макромолекул.

В ходе эксперимента по определению характеристической вязкости $[\eta]$ измеряют вязкости растворителя η_0 и ряда концентраций раствора η. Теоретически зависимость *[η]* от *c* описывается уравнением [16]:

$$\frac{\eta-\eta_0}{c\eta_0}=[\eta]+k\,c[\eta]^2 \qquad (1)$$

где k` - константа Хаггинса, *[η]* – характеристическая вязкость полимера. Характеристическая вязкость полимера в соответствии с уравнением (1) определяется соотношением:

$$\frac{\eta-\eta_o}{\eta_o c}\ ¿ \qquad (2)$$

Величина характеристической вязкости *[η]* имеет размерность удельного объема и позволяет определить величину молекулярной массы *M* полимера.

1.2. Прибор для измерения вязкости

Измерение вязкости проводили на микровискозиметре Lovis 2000 M/ME (рис. 2), действие которого основано на принципе «катящегося шарика». Данный прибор применяется для измерения динамической и кинематической вязкости жидкостей.

Образец заливают в стеклянны капилляр, который затем помещают в капиллярный блок с возможностью термостатирования. Этот блок может менять угол наклона, чем расширяет диапазон измерений и подвергает образец различным скоростям сдвига.[Руководство по эксплуатации Lovis 200 M/ME Микровискозиметр] Для измерений использовали стеклянный капилляр с внутренним диаметром 1.59 мм и золотой шарик 1.50 мм в диаметре. Погрешность измерений не превышает 5%.

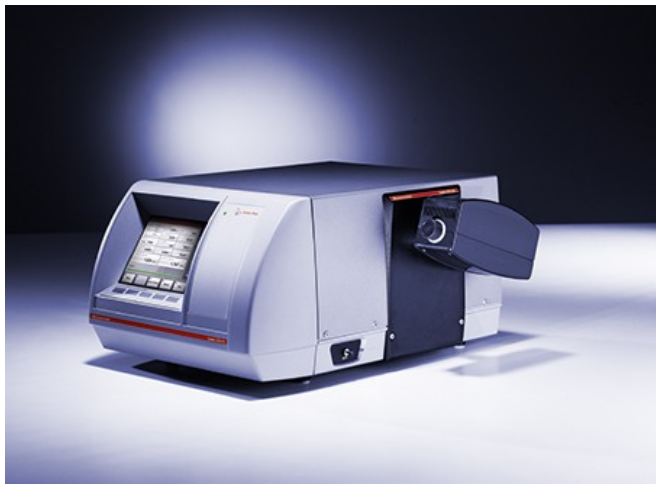

Рис. 2. *Микровискозиметр Lovis 200 M/ME.*

2.1. Денситометрия

Денситометрия, как метод измерения плотности, используется для определения удельного парциального объема.

2.2. Прибор для измерения плотности

Измерение плотности выполняли на денситометре RM40. Прибор изображен на рис. 3. RM40 – автоматический прибор для измерения плотности растворов полимеров. Принцип действия RM40 основан на измерении частоты колебаний измерительной кюветы, вызываемых переменным электромагнитным полем. Под действием возбуждающего поля пустая кювета будет колебаться с собственной частотой, а при заполнении измерительной кюветы веществом будет меняться её масса и, соответственно, частота колебаний кюветы. Подобно маятнику, чем больше плотность образца, а значит и его масса, заключенная в кювете, тем ниже частота колебаний. Погрешность измерений составляет порядка 1%.

Рис.3. *Денситометр RM40.*

3.1. Динамическое рассеяние света

Метод динамического или квазиупругого рассеяния света, который часто называют фотонной корреляционной спектроскопией или спектроскопией оптического смешения используется для измерения размеров высокомолекулярных объектов. Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается гидродинамический радиус частиц.

В методе квазиупругого рассеяния света измеряется частотный спектр рассеянного света. Используется монохроматический исходный пучок света от лазера с интенсивностью I_0, частотой ω_0 и длиной волны λ_0. Поскольку рассеивающие объекты – макромолекулы движутся, свет, рассеянный под углом θ не монохроматичен. Регистрируется интенсивность света I, рассеянного под этим углом.

В разбавленном растворе макромолекулы движутся как точечные рассеиватели с коэффициентом диффузии D.

Зависимость I от частоты рассеянного света ω представляет собой спектр рассеянного света. Характеристическая ширина этой кривой $\Delta\omega \sim Dq^2$ где q – волновой вектор. Таким образом, измерение спектра рассеянного света позволяет определить коэффициент поступательной диффузии полимерных клубков D.

Автокорреляционная функция представляет собой убывающую экспоненту. Зная ее постоянную времени, которая называется временем релаксации τ или временем корреляции, коэффициент поступательной диффузии D_t можно определить по формуле:

$$\frac{1}{\tau} = D_t q^2 \qquad (3)$$

3.2. Прибор для измерения динамического рассеяния света

Универсальный цифровой коррелятор является основным измерительным устройством фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС), обеспечивающим необходимую точность измерений. Коррелятор работает в реальном масштабе времени.

Измерения динамического рассеяния света были выполнены на установке Photocor Instruments. с коррелятором реального времени PhotoCor-FC (рис. 4), содержащим 288 каналов. Образец освещали линейно поляризованным светом $He - Ne$ лазера с длиной волны λ_0 = 632.8нм и мощностью 25 мВт. Использовали стеклянные цилиндрические кюветы с диаметром 1 и 0.5 см, которые погружали в иммерсионную жидкость – декан, имеющую близкий показатель преломления со стеклом кюветы. Рассеянный свет регистрировали в диапазоне углов θ от 25° до 150° с помощью фотоэлектронного умножителя, работающего в режиме счета фотонов [17]. Погрешность измерений составляет около 5%.

Рис. 4. *Спектрометр Photocor Complex.*

4. Другие методы

- Метод скоростной седиментации позволяет определять отношение молекулярной массы к коэффициенту поступательного трения (*M/f*), который, в свою очередь, связан с размером макромолекул. На величину этого отношения определенное влияние оказывает также полидисперсность полимерных образцов. Определение молекулярного веса полимера с помощью метода скоростной седиментации основано на установлении седиментационного равновесия в растворах полимера. Частицы с большей массой движутся в направлении донной части кюветы в установке со скоростью более высокой, чем макромолекулы с меньшей массой. Распределение скоростей седиментации зависит от градиента концентраций, который устанавливается в граничной области, и его изменения во времени.

При седиментации поступательное движение молекул происходит под действием центробежной силы F_c. В условиях скоростной седиментации она уравновешивается силой трения. Записав скорость движения молекул как *dx/dt*, коэффициент седиментации можно определить из соотношения:

$$s \equiv \frac{\frac{dx}{dt}}{\omega^2 x} = \frac{M}{N_A} \cdot \frac{(1 - \nu \cdot \rho_0)}{f}, \qquad (4)$$

где x – расстояние между молекулой и осью вращения, ω – угловая скорость вращения ротора, N_A – число Авогадро, $(1 - \nu \cdot \rho_0)$ – фактор «плавучести», ρ_0 – плотность растворителя, $\bar{v}$- парциальный удельный объем полимера и f – коэффициент поступательного трения [16].

По данным наблюдений строят график изменения скорости седиментации при различной концентрации и определяют по этому графику константу седиментации s_0 данного полимера при бесконечном разбавлении его раствора. Погрешность метода скоростной седиментации может достигать 10 %.

- Двойное лучепреломление в потоке (***эффект Максвелла***, ДЛП) – динамооптический метод используемый для изучения оптических, конформационных и гидродинамических свойств молекул полимеров в растворах, позволяющий непосредственно получать сведения о размерах и конфигурации растворенных макромолекул [16], [18]. Двойное лучепреломление в потоке в изучаемом растворе возникает под действием механических сдвиговых напряжений, которые создаются в ламинарном потоке в динамооптиметре. Необходимым условием возникновения ДЛП в растворах является асферичность формы жестких частиц или молекул, поскольку только при выполнении этого условия возможна кинематическая ориентация частиц в сдвиговом потоке. Величина наблюдаемого двойного лучепреломления Δn определяется разностью показателей преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей, которая зависит как от характера функции распределения частиц в потоке по углам ориентации, так и от оптических свойств растворенных частиц.

Погрешность эксперимента не превышает 10%.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Одним из важнейших вопросов, возникающих при исследовании высокомолекулярных соединений, является определение молекулярной массы изучаемого полимера. Обычно эта задач может быть успешно решена одним из двух «абсолютных» методов — светорассеяния или седиментационно-диффузионного анализа полимера в растворе [16]. Однако, как метод светорассеяния, так и метод седиментации оказываются неэффективными в применении ко многим широко используемым в настоящее время полимерам. Поэтому для определения молекулярных масс таких полимеров приходится использовать некоторые гидродинамические характеристики молекул, которые могут быть определены экспериментально с достаточной надежностью, например, характеристическую вязкость $[\eta]$.

Обработка экспериментальных данных

В результате экспериментов различными методами для исследуемых объектов были получены значения характеристической вязкости, плотности, коэффициентов диффузии D и констант седиментации s_0, рассчитаны величины удельного парциального объема $\bar{v}$, гидродинамического радиуса R_h, молекулярной массы M_{sD}, оптических коэффициентов сдвига $\frac{n}{\square}$.

- характеристическая вязкость $[\eta]$

В ходе эксперимента были измерены времена прохождения шариком полной длины капилляра в растворе t и растворителе t_0, по которым рассчитали значения относительной вязкости η/η_0. Для определения величины *характеристической вязкости* построили зависимость приведенной вязкости

$\eta_{np} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{(\eta - \eta_0)}{c\eta_0}$ от концентрации раствора c (рис. 5). Видно, что все зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями. При экстраполяции этих зависимостей к бесконечному разбавлению были получены значения характеристической вязкости пиридилфениленовых полимеров.

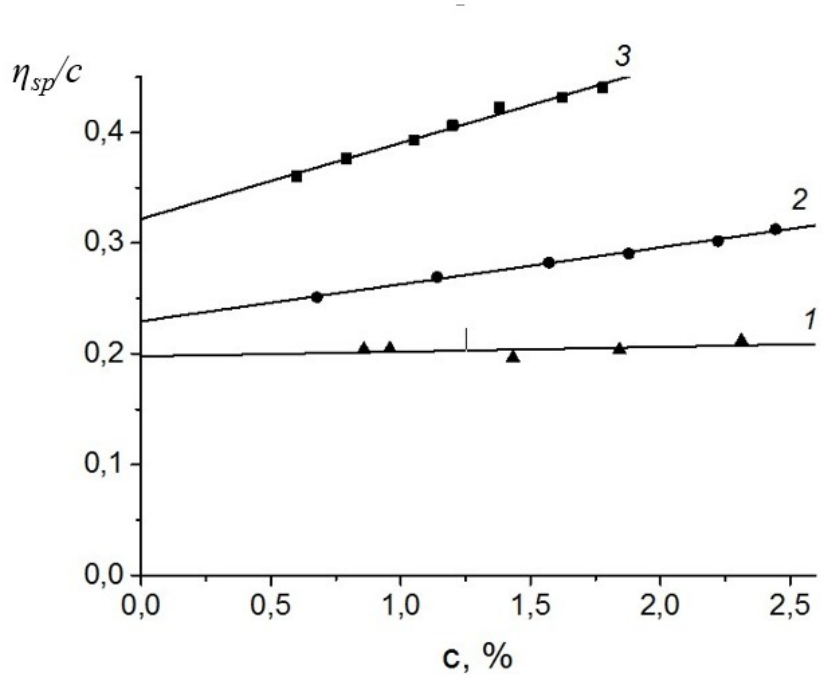

Рис. 5. *Концентрационные зависимости приведенной вязкости для исследуемых образцов 1 - 536, 2 - 547, 3 - 551 в ТХЭ.*

- коэффициент диффузии D и гидродинамический радиус R_h

Коэффициент поступательной диффузии был определен по результатам эксперимента по динамическому светорассеянию.

Обработка автокорреляционных функций рассеянного света, выполненная в программе DynaLS, позволила для разных концентраций раствора c определить времена релаксации τ для разных углов рассеяния θ. Строится

зависимость обратного времени релаксации $1/\tau$ от квадрата волнового вектора q^2, которая описывается прямолинейной зависимостью, проходящей через начало координат. Величина тангенса угла наклона этой зависимости задает коэффициент поступательной диффузии D_c. Коэффициенты диффузии D для каждого из объектов были получены путем экстраполяции зависимости D_c от c к нулевой концентрации (рис. 6).

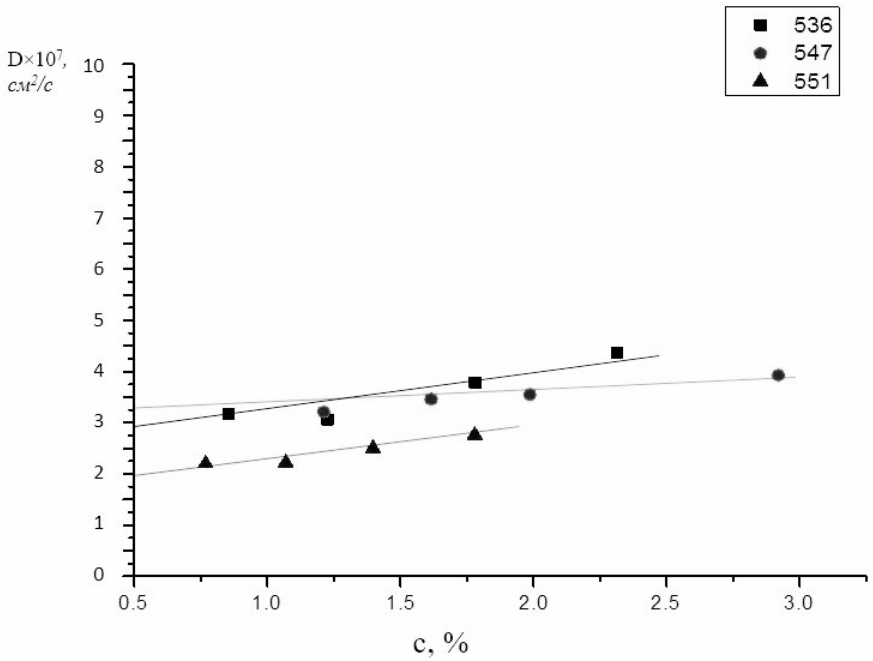

Рис. 6 . *Зависимость коэффициента диффузии D_c от концентрации раствора с для сверхразветвленных пиридилфениленов в ТХЭ.*

Если рассматривать полимерные макромолекулы как непротекаемые сферы, то их *гидродинамический радиус* R_h можно определить по формуле Стокса – Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_h}, \qquad (5)$$

где k – постоянная Больцмана.

- удельный парциальный объем $\bar{v}$

Удельный парциальный объем находят из значений инкремента плотности по формуле $\bar{v} = \frac{1-d\rho/dc}{\rho_0}$, где $d\rho/dc$ – инкремент плотности (тангенс угла наклона зависимости ($\rho-\rho_0$) от концентрации раствора *c*, где ρ – плотность раствора)

Полученные методом денситометрии экспериментальные данные хорошо аппроксимировались прямолинейными зависимостями, проходящими через начало координат. Значение удельного парциального объема $\bar{v}$ оказалось одинаковым для всех образцов и составило 0,754 см^3/г.

- гидродинамический инвариант A_0

Используя полученные значения D и $[\eta]$, был рассчитан *гидродинамический инвариант*:

$$A_0=\frac{\eta_0 D(M[\eta])^{1/3}}{T} \quad . \qquad (6)$$

Для каждой системы полимер-растворитель во всей практически доступной области молекулярных весов параметр A_0 действительно является инвариантом. Практически он не зависит от длины молекулярной цепи и качества растворителя, а для умеренно полидисперсных образцов и от степени их полидисперсности. Диапазон значений A_0: 2.88 - 3.84 $\times 10^{10}$ *эрг*$\times K^{-1}$*мол*$^{-1/3}$, где наименьшее значение соответствует конформации макромолекулы «палочка», а наибольшее значение – конформация «гауссов клубок» [16].

- молекулярная масса M_{sD}

По значениям коэффициентов диффузии D и седиментации s_0 были рассчитаны *молекулярные массы* полимеров:

$$M_{sD} = \frac{S}{D}\frac{RT}{1-\nu^{-}\rho_0} \quad .$$

(7)

Молекулярная масса, являющаяся одной из основных характеристик любого химического соединения, приобретает в случае высокомолекулярных соединений особую роль, т.к. она также служит мерой длины цепной молекулы.

➨ оптический коэффициент сдвига $\frac{n}{\square}$

Из экспериментов по двойному лучепреломлению в потоке были получены значения *оптических коэффициентов сдвига*.

В ходе эксперимента измерялись величины φ и N – величина углов в равновесном и неравновесном состоянии системы и число оборотов ротора в секунду соответственно, которые связаны с двулучепреломлением Δn и градиентом скорости потока g соотношением:

$$\frac{\Delta n}{g} = y\frac{\sin 2\phi}{N} \quad , \qquad (8)$$

где y – постоянная, определяемая из геометрии прибора.

Оптический коэффициент сдвига растворенного полимера определяется по формуле:

$$\frac{\Delta n}{\Delta\tau} = \frac{(\Delta n/g)_{p-pa} - (\Delta n/g)_{p-ля}}{\eta_0(\eta_r - 1)} \quad , \qquad (9)$$

где $\eta_r = \eta/\eta_0$ – относительная вязкость раствора и растворителя.

По экспериментальным данным были построены зависимости двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g (рис. 7). А также, Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ (рис. 8).

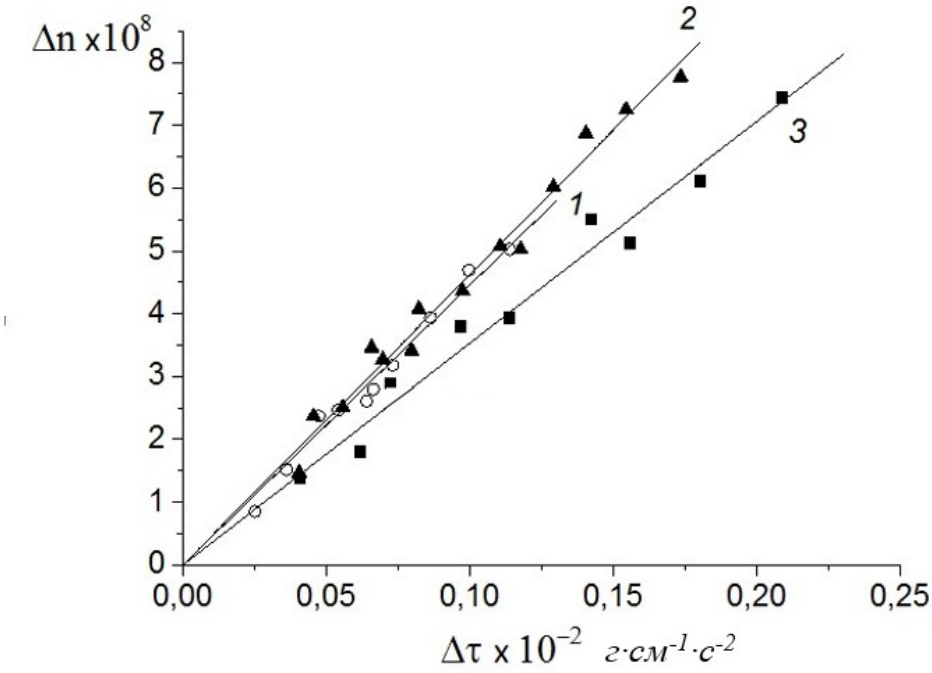

Рис. 7. *Зависимость двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g для образцов 1 - 536 (с=0,96 г/дл), 2 - 547(с=0,78 г/дл), 3 - 551 (с=0,79 г/дл) в ТХЭ*

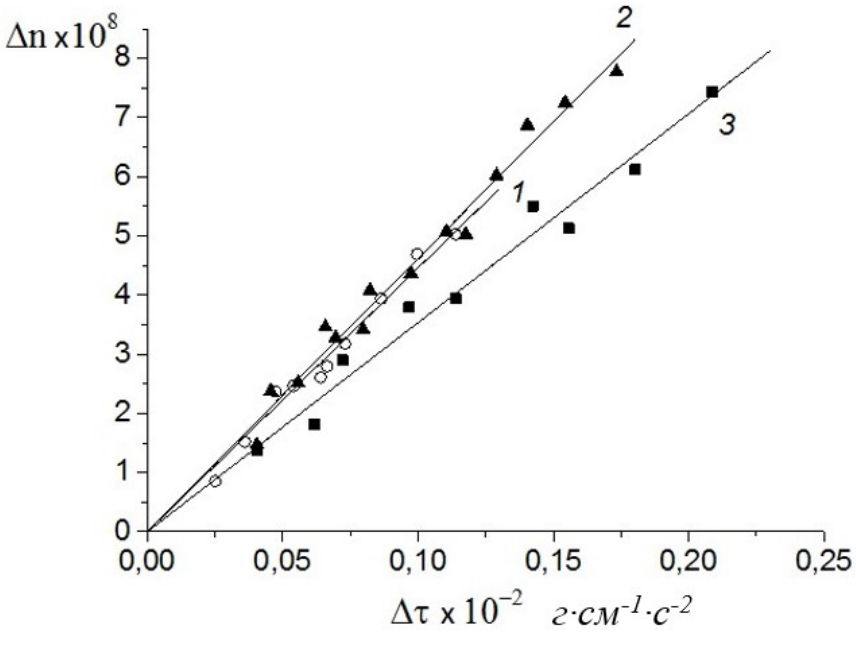

Рис. 8. *Зависимость двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига Δτ для образцов 1 - 536 (с=0,96 г/дл), 2 - 547(с=0,78 г/дл), 3 - 551 (с=0,79 г/дл) в ТХЭ*

Видно, что экспериментальные зависимости хорошо экстраполируются прямыми линиями, проходящими через начало координат. Линейный характер данных зависимостей позволяет сделать вывод об отсутствии в системе большого количества крупных ассоциатов.

Все экспериментальные данные, полученные вышеперечисленными методами гидродинамики и оптики, представлены в таблице 1.

В таблице представлены значения $n = M_{sD}/M_0$ – количество повторяющихся звеньев в структуре, где M_0 – молекулярная масса одного повторяющегося звена.

Следует напомнить, что эксперименты по ДЛП характеризуют степень асимметрии формы изучаемых объектов. Т.е. наблюдается эффект ДЛП в том случае, когда исследуемая макромолекула по форме отлична от сферы.

Таблица 1. *Характеристическая вязкость - [η] (дл/г), коэффициент флотации –s_0 (Св), коэффициент диффузии D ($см^2/с$), гидродинамический радиус R_h (нм), молекулярная масса M_{Sd} (Да), молекулярная масса M_w (определенная методом ГПХ), количество звеньев n, гидродинамический инвариант A_0 ($г \cdot см^2 \cdot с^{-2} \cdot град^{-1} \cdot моль^{-1/3}$), оптический коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ $\frac{\Delta n}{\Delta \tau}$ ($г^{-1} \cdot см \cdot с^2$) для образцов сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров в тетрахлорэтане.*

Образец	*[η]*	$s_0 \times 10^{13}$	$D \times 10^7$	R_h	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$Mw^* \times 10^{-3}$	*n*	$A_0 \times 10^{10}$	$\frac{n}{\square} 10^{10}$
536	0.2	-1.9	2.9	4.5	46	49.6	8	3.3	45
551	0.32	-2.1	2.0	6.5	74	77	11	3.34	35
547	0.23	-1.9	3.3	3.9	41	70.2	6	3.75	46

* Значения масс получены из экспериментов по гель проникающей хроматографии (Институт химии СПБГУ).

Из таблицы 1 видно, что значения оптических коэффициентов сдвига изучаемых нами структур отличны от нуля, т.е. конформация сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров отлична от сферической.

Чтобы понять к какой конформации изучаемые объекты больше всего приближены, было решено сопоставить экспериментальные гидродинамические параметры, с характеристиками, полученными из компьютерных расчетов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Компьютерное моделирование сложных полимерных систем позволяет наиболее эффективно проводить теоретические исследования. Все еще остаются открытыми вопросы, касающиеся изучения структуры и подвижности сверхразветвленных полимеров в растворах методами компьютерного моделирования. Например, нет ответа на вопрос, когда необходим явный учет противоионов в таких системах, а когда возможно применение приближения Дебая-Хюккеля для описания электростатических взаимодействий, существенно увеличивающего масштабы исследуемых времен [3]. Исследование комплексов сверхразветвленных полимеров является важным шагом в анализе возможности использования их в качестве молекул, действие которых может контролироваться изменением внешней среды. Таким образом, теоретическое исследование комплексов, образованных сверхразветвленными полимерами, методами компьютерного моделирования является актуальным как для создания высокофункциональных полимерных систем, так и для дальнейшего развития фундаментальной науки о полимерах нового поколения.

Компьютерные расчеты гидродинамических параметров сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров были получены двумя способами.

В первом случае расчеты были выполнены для двух предельных случаев конформаций моделей, состоящих из шарообразных бусин: «палочка» и «сфера». Для этого, в структуре полимеров было выделено повторяющееся элементарное звено, приближенное эквивалентной сферой, из которого в последствии были собраны модели макромолекул.

Во втором случае моделировалась и обсчитывалась целая макромолекула, где каждый ее атом был приближен сферой радиуса Ван-дер-Ваальса. Были рассмотрены три разных конформации: «сфера», «палочка» и «крест».

Остановимся на методах более подробно.

- В первом методе моделирование происходило в вакууме. Структуру повторяющегося звена «прорисовывали» в программе HyperChem и проводили оптимизацию геометрии моделей звена (рис. 9).

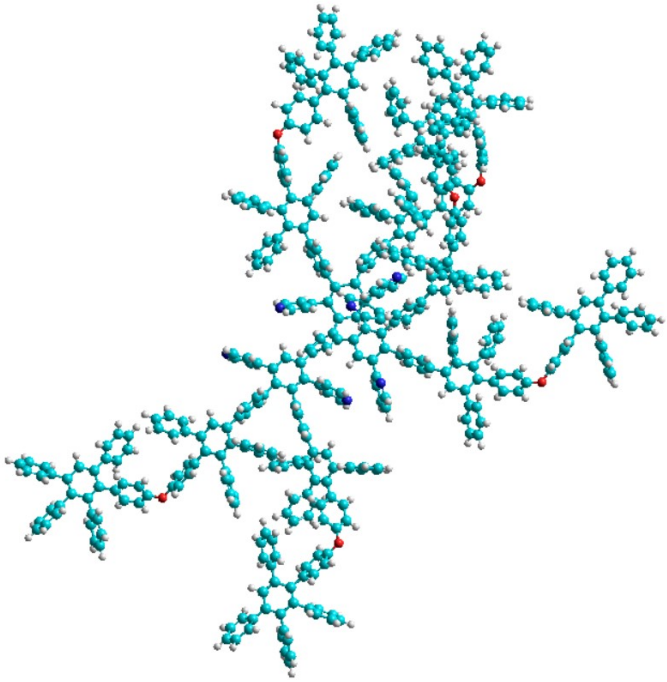

Рис. 9. *3D модель структурного звена F-547.*

Цель моделирования состояла в том, чтобы изучить всевозможные конформации данного структурного звена. Для этого варьировались торсионные углы вблизи центральной точки ветвления. В результате был получен набор упакованных звеньев, что позволило рассчитать радиусы инерции $R_g = \sqrt{\frac{\sum M_i r_i^2}{\sum M_i}}$ для повторяющегося звена каждой из исследуемых структур.

В ряде работ было показано, что отношение гидродинамического радиуса к радиусу инерции для такого рода структур $R_g/R_h \sim 1$ [19]. Значения гидродинамического радиуса для исследуемых объектов менялось не значительно во всех рассмотренных конформациях.

Впоследствии для каждого из рассмотренных объектов повторяющийся элемент был заменен сферой с эквивалентным коэффициентом трения $\zeta=6\pi\eta_0 R_h$.

В качестве моделей для расчета гидродинамических характеристик были выбраны два предельных случая конформации полимерных структур, поскольку их свойства уже предсказаны теорией. За основу были взяты сферическая модель системы (формула Стокса для коэффициента поступательного трения) и модель цепного ожерелья повторяющихся бус (теории Кирквуда и Хирста – Штокмайера [18]). На рис. 10 представлены две предельные модели полимерной цепи с повторяющимся звеном в виде «бусинок».

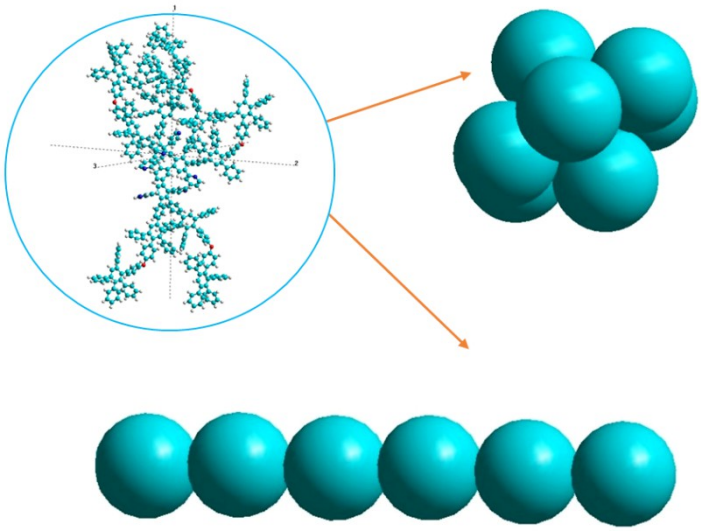

Рис. 10. *Модели предельных конформаций для расчета гидродинамических характеристик, в качестве повторяющегося элементарного звена представлена структура F-547.*

Далее для этих двух моделей были определены величины коэффициентов диффузии, характеристической вязкости и гидродинамического инварианта, с использованием следующих соотношений:

«Палочка»	***«Сфера»***

$\frac{1}{f}=\frac{1}{n}\left[1+\frac{1}{n}(\ln(n)-1)\right]$	----
$D = \frac{kT}{f}$	$D = \frac{kT}{6\pi R' \eta 0}$
$[\eta] = \frac{2\pi(nl)NA\ln(l/d)}{45M}$	$[\eta] = \frac{2.5VNA}{M}$
$A_0=\frac{\eta_0 D(M[\eta])^{1/3}}{T}$ $A_0=\frac{\eta_0 DM[\eta]^{\frac{1}{3}}}{T}$	$A_0=\frac{\eta_0 D(M[\eta])^{1/3}}{T}$ $A_0=\frac{\eta_0 DM[\eta]^{\frac{1}{3}}}{T}$

T - температура, K; f – коэффициент вращательного трения; n – количество элементов в цепи; D – коэффициент диффузии, $см^2/с$; d = 2R_h – диаметр элемента цепи, см; [η] – характеристическая вязкость, дл/г; l = d·n – длина цепи, см; R'(зависит от количества звеньев в сфере и их упаковки) – радиус «большой сферы», см; M – молекулярная масса, Да; A_0 – гидродинамический инвариант, эрг×$К^{-1}мол^{-1/3}$; η_0 - вязкость растворителя, Пс; V – объем «большой сферы», $см^3$; k, Na , π - константы.

Радиус «большой сферы» определяется геометрически исходя из количества составных элементов структуры.

Результаты компьютерных расчетов для двух моделей и результаты эксперимента представлены в таблице 2.

В результате сопоставления характеристик, полученных путем компьютерных расчетов и экспериментальными методами, видно, что конформация объекта F-536, в структуре которого отсутствуют кислородные мостики, ближе к сферической. Что касается двух других объектов, то они имеют промежуточную конформацию между предельными случаями.

Следует отметить, что в этом методе параметры растворителя не учитываются до момента расчета гидродинамического инварианта.

Табл. 2. *Сводная таблица коэффициентов диффузии, характеристической вязкости и гидродинамического инварианта для моделей «палочка», «сфера»*

полученных по результатам компьютерных расчетов и из эксперимента для всех типов исследованных структур.

	F-536			**F-547**			**F-551**		
	Сфера	Эксперим	палочка	Сфера	Эксперим	палочка	Сфера	Эксперим	палочка
$D\times10^7$, *$см^2/с$*	2.35	2,90	2.27	2,00	3,30	2,10	2.40	2,00	1.60
[η], *дл/г*	0.33	0,2	0.44	0,44	0,23	0.57	0.61	0,32	0.69
$A_0\times10^{10}$, *эрг·К$^{-1}$·мол$^{-1/3}$*	3.14	3,30	3.34	2,78	3,75	3.14	2.82	3,34	3.00

Исходя из результатов, полученных из программы HyperChem первым способом, было решено провести изучение сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров в специализированной программе HYDRO [20], которая предназначена для поатомного обсчета структуры целиком. Отличия второго метода заключаются в учете растворителя на этапе моделирования структуры и возможности подбирать абсолютно любые конформации.

- Во втором методе все расчеты интересующих нас гидродинамических параметров, а именно коэффициента диффузии, гидродинамического радиуса, константы седиментации и характеристической вязкости проходили непосредственно в программе HYDRO.

Предварительно, в программе HyperChem, для исследованных структур были подобраны три конформации, а именно «сфера», «палочка» и «крест» и проведена оптимизация геометрии структуры. Прикладывая поле с использованием метода молекулярной динамики в программе HyperChem, молекулы выстраивались в наиболее «удобную» конформацию. Каждый образец обрабатывался в программе 50 пс. Эта вспомогательная процедура дает возможность узнать координаты каждого атома в молекуле.

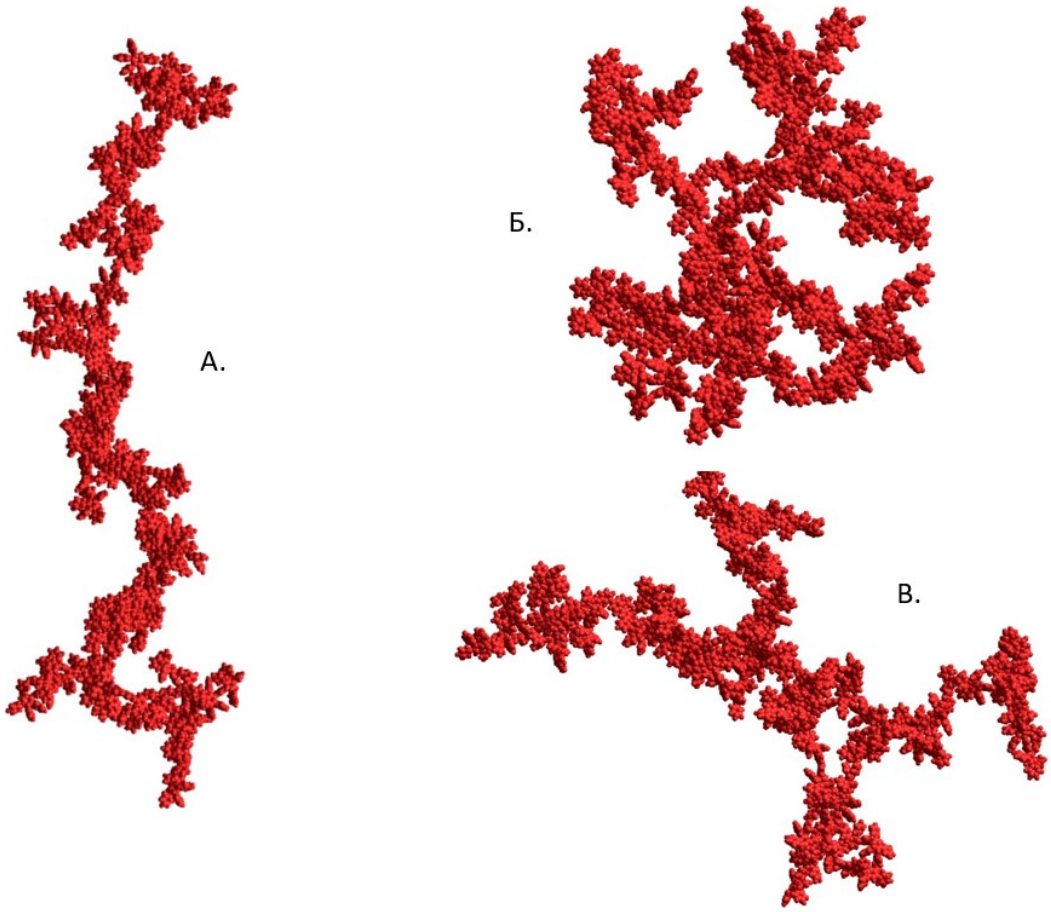

Рис. 11. *Типы моделей на примере F-536 в интерфейсе программы HYDRO: А. - «палочка», Б. - «сфера» и В. - «крест».*

Для получения характеристик в программе HYDRO необходимо учитывать такие параметры как: плотность и вязкость растворителя; температуру при которой выполняется эксперимент и удельный парциальный объем полимера. Все эти величины были найдены ранее из эксперимента и оказались одинаковыми для всех исследуемых структур.

Зная координаты всех элементов структуры, их количество и их Ван-дер-Ваальсовые радиусы [22] были рассчитаны искомые гидродинамические параметры. HYDRO строит наиболее вероятную конформацию по теории Кирквуда [23] и рассчитывает все интересующие константы. На рис. 11 представлены конформации для пиридилфениленового полимера F-536, обсчитываемые в программе.

Полученные с помощью программы HYDRO гидродинамические параметры представлены в таблице 3.

Также, с использованием найденных величин были рассчитаны гидродинамические инварианты по формуле (6).

Не смотря на значительный разброс данных, полученных экспериментально и из программы HYDRO, можно оценить близость к той или иной конформации для каждой из исследованных структур сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров.

Анализ полученных данных показывает, что наиболее близкой конформацией для объекта F-536 можно считать «сферу» (из совпадения констант седиментации и диффузии). Если же учесть, что полученный методом ДЛП оптический коэффициент сдвига отличен от нуля, тогда можно говорить что при дальнейшей интерпретации данных для этой структуры стоит использовать модель сплюснутого или вытянутого эллипсоида с относительно небольшой асимметрией формы. Из таблицы также видно, что

экспериментальные характеристики для структур F-547 и F-551 лежат между параметрами для конформаций «палочка» и «крест», вычисленными в HYDRO, что также хорошо согласуется с экспериментальными данными метода ДЛП.

Таблица 3. *Гидродинамические параметры сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров, полученные в программе HYDRO и экспериментально.*

Наименование объекта	*Параметры*	*«палочка»*	*«сфера»*	*«крест»*	*эксперимент*
F-547	$A0\times10^{10}$	3.20	2.92	3.04	3.75
n = 6	$s\times10^{13}$	-1.0	-1.1	-1.1	-1.9
	$[\eta]$	0.24	0.15	0.19	0.23
	$D\times10^{7}$	2.9	3.0	2.9	3.3
F-536	$A0\times10^{10}$	3.19	2.96	2.99	3.30
n = 8	$s\times10^{13}$	-1.1	-1.3	-1.2	-1.9
	$[\eta]$	0.27	0.14	0.18	0.2
	$D\times10^{7}$	2.5	2.9	2.7	2.9
F-551	$A0\times10^{10}$	3.32	2.87	3.06	3.34
n = 11	$s\times10^{13}$	-0.96	-1.3	-1.4	-2.1
	$[\eta]$	0.79	0.20	0.20	0.32
	$D\times10^{7}$	1.7	2.3	2.5	2.0

ВЫВОДЫ

В работе изучены гидродинамические, оптические и конформационные свойства сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров с различными фокальными группами в растворе. Проведено всестороннее исследование характеристик полимеров в разбавленных растворах методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрия, денситометрия, скоростная седиментация), оптики (динамическое рассеяние света, динамическое двойное лучепреломление в потоке). Получены основные гидродинамические характеристики этих «макромолекул-наночастиц» такие, как величина характеристической вязкости, удельный парциальный объем, коэффициенты диффузии и седиментации, охарактеризованы молекулярные массы полимеров по седиментационно-диффузионному анализу для каждой из систем. Определена величина гидродинамического инварианта и эффективного гидродинамического радиуса макромолекул для исследуемых объектов. Полученные значения величин оптического коэффициента сдвига для изучаемых полимеров оказались достаточно большими и характерны для молекул, не обладающих сферической симметрией.

Выполнено моделирование и рассчитаны гидродинамические параметры двумя различными методами.

Во-первых, проведены компьютерные расчеты для исследуемых систем с использованием программы HyperChem. Рассчитаны величины коэффициентов диффузии, характеристической вязкости и гидродинамического инварианта для двух предельных случаев конформации полимерных структур: «палочка» и «сфера». При сопоставлении экспериментальных данных и данных, полученных компьютерным расчетом, выявлено удовлетворительное соответствие. Сделанные расчеты также указывают на то, что форма исследуемых систем не является сферической.

Во-вторых, гидродинамические параметры сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров (коэффициент диффузии, константа седиментации, характеристическая вязкость) получены с использованием специализированной программы HYDRO. Сопоставление характеристик, полученных по результатам моделирования и эксперимента, даёт основания полагать, что конформация объекта F-536, в структуре которого отсутствуют кислородные мостики, ближе к сферической. При дальнейшей интерпретации данных для этой структуры стоит использовать модель сплюснутого или вытянутого эллипсоида с относительно небольшой асимметрией формы.

Для всех изученных сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров экспериментальные гидродинамические и оптические характеристики хорошо согласуются с результатами, полученными из компьютерных расчетов .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-33-50978). Коэффициенты седиментации были определены на оборудовании Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Berzelius, J.J. Annual Report of Advances in Physics and Chemistry. 1847 – 26.

[2] Малков Г. В. Синтез и исследование свойств сверхразветвленных полимеров, полученных по реакциям полициклоприсоединения. // Диссертация на соискание степени кандидата химических наук : 02.00.06, 02.00.04; [Место защиты: Ин-т хим. физики им. Н.Н. Семенова РАН]. - Москва, 2008. – 190 с.

[3] Люлин С. В. Структура и динамика сверхразветвленных полимеров и комплексов на их основене. Компьютерное моделирование. // Диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 02.00.06; Санкт-Петербург, 2010 - 315 с.

[4] Jiang G., Chen W., Xia W. Chromophore-Containing Polymers for Trace Explosive Sensors // Designed Monomers & Polymers. 2008. V.11. P.105.

[5] Chong-Qi Shou , Chang-Li Zhou, Chun-Bin Zhao , Zhi-Liang Zhang , Guan-Bin Li, Li-Ren Chen. Preparation and evaluation of non-bonded hyperbranched polymer-coated columns for capillary electrophoresis. // Talanta 63 (2004) 887–891.

[6] Карцова и др. Сорбционные и хроматографические процессы. //Санкт-Петербург, 2013. Т. 13. Вып. 5 – 6 с.

[7] K. Inoue. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers // Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 453 ± 571 465.

[8] Yan, D.; Frey, H.; Gao, C., Eds.; Hyperbranched Polymers // Wiley, Weinheim, 2011.

[9] Yan, D.; Zhou, Y.; Hou, J. Science 2004, 303, 65–67.

[10] S. Peleshanko, V. V. Tsukruk. Assembling Hyperbranched Polymerics // Journal of Polymer Physics: Part B: Polymer Physics 2012, 50, 83 – 100.

[11] Kim, Y. H.; Webster, O. W. Macromolecules 1992, 25, 5561–5572/

[12] Flory PJ. J Am Chem. Soc. 1952; 74:2718.

[13] Hawker CJ, Chu F. Macromolecules 1996; 29: 4370.

[14] Kim YH, Webster OW. Macromolecules 1992; 25: 5561.

[15] N.V. Kuchkina, M.S. Zinatullina, E.S. Sercova, P.S. Vlasov, A.S. Peregulov, Z.B. Shifrina. Hyperbranched pyridylphenelene polymers based on the first-generation dendrimer as multifunctional monomer // The Royal Society of Chemistry: RSC Adv., 2015 – 6 с.

[16] Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. - Л.:Наука, 1986. – 380 с.

[17] Bruce J. Berne, Robert Pecora Dynamic Light Scattering. // Courier Corporation, 1976 – 376 с.

[18] В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, «Структура макромолекул в растворах». М., Главная редакция физ.-мат. литературы, 1964, 720с.

[19] W. Burchard Solution properties of branched macromolecules // Advanced in polymer science, 1999, V. 43, p. 113-134

[20] J. Garc´ıa de la Torre, S. Navarro, M.C. L´opez Mart´ınez, F.G. D´ıaz, J.J. L ´opez Cascales Biophys. J. 1994, 67(2), 530-531.

[22] Ю. В. Зефиров, П.М. Зоркий. Ван – дер – Ваальсовы радиусы атомов в кристаллохимии (исторический очерк).

[23] J. Garc´ıa de la Torre. Dynamic electro-optic properties of macromolecules and nanoparticles in solution: A review of computational and simulation methodologies // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 56 (2007) 4 – 15