**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

*На правах рукописи*

**МИХАЙЛОВ**

**Иван Викторович**

# ТЕОРИЯ ИЗГИБНОЙ ЖЁСТКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЁТОК ИЗ ПРИВИТЫХ ДЕНДРОНОВ

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук, профессор

Даринский Анатолий Анатольевич

Санкт-Петербург

2018

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…… 4

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ……... 11

1.1. Общие сведения о полимерных щётках…….…….. 11

1.2. Плоские полимерные щётки…….. 15

1.2.1. Характеристики изгибной жёсткости мембран…… 22

1.2.2. Методы исследования изгибной жёсткости мембран…….. 25

1.2.3. Наведённая изгибная жёсткость полимерных щёток……... 29

1.3. Цилиндрические/молекулярные щётки…… 33

1.3.1. Молекулярные щётки с гибкой основной цепью……. 34

1.3.2. Молекулярные щётки с полужёсткой основной цепью……... 41

1.3.3. Теория изгибной жёсткости дендронных молекулярных щёток.... 45

1.4. Заключительные замечания и постановка задач диссертации……... 48

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ……... 50

2.1. Метод самосогласованного поля…….. 51

2.2. Аналитический метод самосогласованного поля……..…..... 54

2.3. Численный метод самосогласованного поля……... 57

2.3.1. Термодинамические основы расчёта свободной энергии полимерных щёток……. 57

2.3.2. Метод Схойтенса-Флира. Решёточная модель полимерной щётки. 59

2.3.3. Статистическая сумма свободно-сочленённой цепи во внешнем поле. Формализм пропагаторов…… 64

2.3.4. Алгоритм численного метода самосогласованного поля Схойтенса-Флира……... 68

ГЛАВА 3. ИЗГИБНАЯ ЖЁСТКОСТЬ ПЛОСКИХ ДЕНДРОННЫХ ЩЁТОК.…….. 70

3.1. Модель и методы…… 71

3.2. Аналитическая теория..……..…… 74

3.2.1. Недеформированные щётки…….. 74

3.2.2. Изогнутые щётки……...… 78

3.3. Результаты численного метода самосогласованного поля ……... 86

3.4. Заключительные замечания……...… 91

ГЛАВА 4. НАВЕДЁННАЯ ПЕРСИСТЕНТНАЯ ДЛИНА ДЕНДРОННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЁТОК С ПОЛУЖЁСТКОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ……... 94

4.1. Описание модели……...… 95

4.2. Дендронные щётки в прямой конфигурации…….. 96

4.3. Область применимости модели…… 101

4.4. Изгибная жёсткость молекулярных щёток…….. 105

4.4.1. Аналитическая теория……. 105

4.4.2. Результаты численного моделирования……... 112

4.5. Заключительные замечания……... 120

ВЫВОДЫ…… 122

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……. 124

БЛАГОДАРНОСТИ……..……. 140

# ВВЕДЕНИЕ

Полимерные щётки – это молекулярные объекты, состоящие из молекул, плотно привитых к поверхности наночастиц и тонких мембран или к полимерным цепям и нитеобразным агрегатам. Формирование полимерных щёток на различных наноповерхностях и линейных макромолекулах приводит к улучшению свойств, определяющих применение этих нанообъектов в разных областях медицины и нанотехнологии, и влияет на устойчивость данных объектов к воздействию внешних сил и тепловых флуктуаций окружающей среды.

Успешное развитие исследований в области получения полимеров и полимерных систем сложной архитектуры и, в частности, полимерных щёток, открыло широкие перспективы для создания материалов с заданными и варьируемыми в широких пределах свойствами за счёт изменения химической природы и степени полимеризации макромолекул, формирующих щётку. Полимерные щётки представляют большой практический интерес, благодаря возможности их использования в области внутримолекулярной наноинженерии в качестве контейнеров для различных веществ и наночастиц. Процессом высвобождения веществ можно управлять, поэтому большое значение имеет возможность применения щёток для направленной доставки лекарственных препаратов, а также в качестве биосенсоров и биокатализаторов в иммунологическом анализе. Полимерные щётки могут выступать в качестве перспективных антиадгезионных покрытий на детекторах диагностических приборов. Большой практический интерес представляют амфифильные молекулярные щётки с управляемыми свойствами (восприимчивые к внешним условиям – температуре, растворителю, кислотности среды, освещению и т.д.).

Варьируя плотность прививки, степень полимеризации и химическую структуру привитых макромолекул, можно изменять толщину, плотность и изгибную жёсткость щёток.

До последнего времени в качестве прививаемых полимеров, в основном, использовались полимеры линейного строения. Благодаря успехам химического синтеза, в последние десятилетия разработаны методы прививки к наноповерхностям не только линейных полимеров, но и разветвлённых макромолекул, в том числе, дендронов.

Использование в качестве модифицирующего слоя разветвлённых дендронов позволяет расширить диапазон управления свойствами полимерных щёток путём варьирования дополнительного структурного параметра – числа поколений, т.е. степени разветвлённости привитых макромолекул. Создание новых функциональных материалов на основе дендронных щёток требует разработки теорий, позволяющих установить фундаментальные закономерности между макромолекулярной архитектурой прививаемых дендронов и изгибной жёсткостью щёток. Эти вопросы являются принципиально важными не только для науки о материалах, но и для клеточной биологии и медицины. В настоящее время известно большое количество работ, посвященных исследованию зависимости изгибной жёсткости полимерных щёток, построенных из линейных цепей, однако, зависимость изгибной жёсткости дендронных щёток от топологии прививаемых дендронов по-прежнему остаётся малоизученной областью.

**Актуальность** настоящей работы связана с необходимостью развития фундаментальных научных представлений о влиянии макромолекулярной архитектуры, плотности прививки дендронов и качества растворителя на изгибную жёсткость дендронных полимерных щёток, что позволит прогнозировать свойства материалов и управлять поведением сложных макромолекулярных систем путём контролируемого изменения внешних условий.

**Целью** диссертационной работы является установление влияния прививки дендронов на изгибную жёсткость плоских мембран и полужёстких полимерных цепей в условиях разбавленного раствора, оценка зависимости

изгибной жёсткости от структурных характеристик привитых дендронов, плотности прививки и качества растворителя.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

• разработка аналитической теории, количественно описывающей влияние структуры привитых макромолекул, плотности прививки и качества растворителя на характеристики изгибной жёсткости плоских двухсторонних дендронных полимерных щёток;

• построение аналитической теории, определяющей связь между величиной наведённой персистентной длины и структурными характеристиками цилиндрических (молекулярных) щёток, образованных привитыми дендронами;

• определение границ применимости аналитических теорий и установление связи между характеристиками изгибной жёсткости и параметрами щёток за пределами этих границ с помощью численного метода самосогласованного поля.

**Методы исследования**

Для теоретического анализа количественной зависимости характеристик изгибной жёсткости полимерных щёток от их структуры и качества растворителя использовался аналитический метод самосогласованного поля.

В качестве дополнительного инструмента исследования изгибной жёсткости дендронных полимерных щёток использовался численный метод самосогласованного поля Схойтенса-Флира. Преимуществом данного метода над другими методами теоретического исследования полимерных систем является высокая вычислительная эффективность в сочетании с точностью воспроизводимости результатов, что позволяет исследовать упругие свойства полимерных щёток с высокой плотностью прививки макромолекул достаточно большого размера и по масштабам системы существенно выходить за рамки других классических методов компьютерного моделирования.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в том, что в ней впервые были разработаны теоретические подходы, количественно описывающие зависимости модулей Хельфриха плоских дендронных щёток и наведённой персистентной длины цилиндрических (молекулярных) щёток, образованных привитыми дендронами, от степени полимеризации, плотности прививки и, главным образом, разветвлённости привитых макромолекул, а также качества растворителя. Полученные результаты вносят вклад в развитие фундаментальных представлений о факторах, влияющих на изгибную жёсткость дендронных полимерных щёток.

**Практическая значимость.** Количественные зависимости параметров изгибной жёсткости дендронных щёток от их структурных параметров, установленные в диссертационной работе, дают возможность анализа и прогнозирования свойств наноматериалов, включающих в свой состав полимерные щётки, образованные макромолекулами с разветвлённой архитектурой.

**Положения выносимые на защиту.**

- При сохранении степени полимеризации и низкой плотности прививки абсолютные значения модулей изгибной жёсткости двухслойных плоских полимерных щёток, образованных дендронами, уменьшаются с ростом числа поколений в условиях хорошего растворителя и не меняются в тета растворителе.
- Отношения среднего и гауссового модулей являются универсальными для всех щёток и зависят только от качества растворителя.
- В области высоких плотностей прививки изгибная жёсткость плоских дендронных щёток увеличивается с ростом разветвлённости привитых дендронов в условиях постоянства прочих структурных параметров и качества растворителя.
- Ухудшение качества растворителя приводит к уменьшению абсолютных значений модулей, но их зависимость от степени полимеризации привитых дендронов остается универсальной для

щёток с различной разветвлённостью дендронов и плотностью прививки.

- Для дендронных молекулярных щёток с полужёсткой основной цепью увеличение числа поколений в дендронах ослабляет зависимость наведённой персистентной длины от их степени полимеризации и плотности прививки. При фиксированных значениях этих параметров персистентная длина уменьшается с ростом числа поколений в атермическом и тета растворителях.
- Ограничение перераспределения привитых дендронов при изгибе молекулярной щётки приводит к росту наведённой персистентной длины, при этом её величина становится независимой от разветвлённости привитых дендронов в атермическом растворителе, но проявляет увеличение с ростом разветвлённости в тета растворителе.

**Обоснованность и достоверность** полученных данных и выводов основана на использовании аналитического и численного методов самосогласованного поля, апробированных на аналогичных полимерных системах. Результаты аналитической теории и численного моделирования подтверждают и дополняют друг друга, а также согласуются с результатами теоретических и экспериментальных исследований изгибной жёсткости полимерных щёток, образованных цепями линейного строения.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

• 6-я Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры–2014» (Москва, 27 – 31 января 2014 г.);

• XI Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 9 – 12 ноября 2015 г.);

• XII Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 9 – 12 ноября 2016 г.);

• 8th International Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems» (Санкт-Петербург, 2 – 6 Июня 2014 г.);

• 9th International Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems» (Санкт-Петербург, 19 – 23 Июня 2017 г.);

• Международная конференция «(Bio)Macromolecular Ionic Systems» (Чехия, Český Krumlov, май 10 – 14, 2015);

• Международная конференция «(Bio)Macromolecular Ionic Systems» (Чехия, Český Krumlov, май 10 – 14, 2017);

• 7-я Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры–2014» (Москва, 13 – 16 июня 2017 г.).

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 9 докладов на конференциях.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН) по темам: «Наноразмерные полимерные структуры в растворе и твёрдой фазе» (2011–2013 гг.), «Структура и динамика многокомпонентных полимерных систем: теория и эксперимент» (2014–2016 гг.), «Физические основы связи структурной организации и молекулярной подвижности полимерных систем с их химическим строением» (2017–2019 гг.), а также при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-03-00524, № 16-03-00775 и гранта РНФ № 16-13-10485.

**Личный вклад автора** состоял в выполнении численного эксперимента методом самосогласованного поля Схойтенса–Флира, проведении теоретических расчётов, обработке полученных данных, обсуждении результатов и подготовке всех публикаций по теме работы.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка цитируемой литературы (138 наименований. Работа изложена на 140 страницах, включает 31 рисунок и 4 таблицы.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Общие сведения о полимерных щётках

Полимерные щётки – это полимерные системы, состоящие из макромолекул, привитых одним концом к поверхности некоторого субстрата, при этом среднее расстояние между точками прививки макромолекул должно быть меньше их радиуса инерции. Другими словами, полимерные щётки представляют собой плотный полимерный слой из взаимодействующих молекул. Конфигурации привитых полимерных цепей сильно отличаются от их невозмущённых конфигураций в условиях разбавленного раствора. В условиях хорошего растворителя макромолекулы в составе щётки избегают контакта друг с другом, чтобы максимизировать взаимодействие полимер-растворитель, что и приводит к их растяжению. В зависимости от природы субстрата, геометрии поверхности прививки и механизма адсорбции макромолекул, полимерные щётки могут быть условно подразделены на различные классы.

Возможны следующие комбинации раздела фаз между субстратом и окружающей средой, в которой находятся привитые цепи: твёрдое вещество – жидкость, твёрдое вещество – газ, жидкость – газ и жидкость – жидкость. Субстрат может представлять собой ламель, липидный моно- или бислой, наночастицу сферической формы, везикулу, полимеросому, цилиндрический агрегат, олигомерную или полимерную цепь. По геометрии поверхности прививки щётки принято классифицировать на плоские, цилиндрические или молекулярные (если субстратом является макромолекула линейного строения), а также сферические.

Объектами исследования в настоящей работе являются плоские и цилиндрические (молекулярные) щётки в условиях разбавленного раствора, поэтому обзор литературы, главным образом, посвящён двум этим классам полимерных систем.

Щётки могут образовываться за счёт химической или физической адсорбции полимерных цепей к поверхности субстрата. В первом случае цепи связаны одним концом с поверхностью прививки ковалентными связями и поэтому не могут уходить в раствор и перемещаться по этой поверхности. Во втором случая адсорбция происходит за счёт гидрофобных или электростатических взаимодействий. Примером таких систем являются комплексы полиэлектролитных макромолекул и ДНК, а также липидные мембраны, декорированные водорастворимыми полимерами или полимеросомы на основе блоксополимеров. В этом случае привитые цепи конкурируют за место на поверхности субстрата и могут перемещаться по его поверхности. Такие системы существуют за счёт наличия в макромолекулах, образующих щётку, гидрофобной и гидрофильной части и образуют, как правило, в результате самосборки цилиндрические или сферические поверхности. Стабильность существования подобного рода самоорганизованных систем определяется их изгибной жёсткостью вблизи плоской конфигурации, т.е. при достаточно больших радиусах кривизны.

В настоящее время существует три основных метода синтеза плоских и цилиндрических (молекулярных) щёток. Первый из них заключается в прививке заранее синтезированных макромолекул к поверхности субстрата (так называемый метод «grafting onto») [1–4]. При использовании этого метода точки прививки возникают либо за счёт химической модификации поверхности, либо (в случае молекулярных щёток) при сополимеризации боковых цепей с функциональными группами звеньев основной цепи. Второй подход предполагает синтез активных центров на поверхности субстрата с последующим ростом привитых цепей из этих центров путём полимеризации [5–8]. Такой подход в англоязычной научной литературе называется «grafting from». Третий метод носит название макромономерного (или «grafting through») [9,10]. Он включает в себя две стадии. На первой стадии осуществляется синтез будущих боковых цепей – макромономеров. Вторая стадия зависит от типа получаёмой щётки. Для синтеза молекулярных щёток

осуществляется сополимеризация макромономеров и мономеров, образующих основную цепь. Если макромономеры являются блоксополимерами, содержащими гидрофобную и гидрофильную части, то такие макромолекулы в растворе сами при определённых условиях собираются в различные агрегаты, такие как липосомы и везикулы, или физически адсорбируются на поверхность подложки, образуя плоские полимерные щётки.

Использование первого метода, т.е. прививки уже готовых макромолекул к поверхности субстрата, даёт возможность получать щётки с заранее известным узким молекулярно-массовым распределением привитых цепей. К недостаткам данного метода можно отнести невозможность жёсткого контроля регулярности прививки. Точки прививки случайным образом покрывают поверхность прививки или нерегулярно включаются в основную цепь, если речь идёт о молекулярных щётках. Также недостатком является то, что в результате отталкивания между прививаемыми макромолекулами в процессе их присоединения к субстрату при использовании «grafting onto» метода невозможно синтезировать щётки с большой плотностью прививки.

При способе синтеза «grafting from», основанного на использовании макроинициаторов, возможно получение большой плотности прививки и равномерного распределения цепей по поверхности субстрата. Но при этом достаточно сложно контролировать молекулярные массы привитых макромолекул, поэтому щётки получаются с высокой степенью полидисперсности.

Макромономерный метод позволяет синтезировать плоские щётки с большой плотностью прививки и узким молекулярно-массовым распределением цепей, к тому же данный метод благоприятен для использования в качестве привитых цепей макромолекул разветвлённого строения. Однако, такой синтез сложно контролируем, т.к. зависит от множества факторов при его проведении. Кроме того, при получении данным

методом молекулярных щёток наблюдается большая полидисперсность основной цепи, что требует последующего трудоёмкого фракционирования.

Как можно убедиться, все методы получения полимерных щёток имеют свои преимущества и недостатки. В настоящее время синтезируется большое разнообразие полимерных щёток на основе полиамидов, полисахаридов, полипептидов и других макромолекул как линейного, так и разветвлённого строения. Подробные детали синтеза полимерных плоских и молекулярных щёток приведены в обзорах [11, 12].

Область применения молекулярных щёток весьма обширна и большей частью касается нанотехнологии и биомедицины [11]. Плоские молекулярные щётки, как покрытия поверхностей различных частиц, служат для улучшения их адгезионных [13] и лубрикантных [14] свойств, а также повышения их смачиваемости [15], коллоидной стабильности [16] и биосовместимости [17].

В последние десятилетия были разработаны различные химические и физические подходы для создания полимерных щёток, в которых привитые ветви представляют собой разветвлённые макромолекулы – дендроны [18–21]. Замена линейных цепей на разветвлённые увеличивает число концевых групп, доступных для химической модификации. Поэтому дендронные щётки, имеют большой потенциал для функционализации поверхности. Покрытие коллоидных частиц дендронной щёткой вместо щётки из линейных полимерных цепей приводит к улучшению стабильности коллоидных суспензий [22], при этом щётка из привитых дендронов имеет меньшую толщину, чем щётка из линейных цепей такой же степени полимеризации. Модификация гидрофильной части липидов за счёт прививки дендронов вместо линейных цепей позволяет создавать более эффективные невирусные наноконтейнеры на основе липосом и везикул для доставки генетического материала в клетку живого организма [23–25]. Молекулярные щётки также могут использоваться для модификации различных наночастиц и улучшения их коллоидной стабильности,

смачиваемости и биосовместимости с природными материалами. В биомедицинских приложениях молекулярные щетки используются для функционализации частиц, которые могут специфически связываться с рецепторами. При этом молекулярные щётки, образованные дендронами, позволяют варьировать перечисленные свойства в более широком интервале, чем гребнеобразные полимеры [12].

Модификация различных наноповерхностей и макромолекул линейного строения за счёт прививки к ним полимеров-модификантов не только улучшает их свойства, направленные на применение этих нанообъектов в различных областях медицины и нанотехнологии, но и влияет на эластические свойства, т.е. на стабильность данных объектов под действием внешних сил и тепловых флуктуаций окружающей среды.

Отдельно следует остановиться на анализе работ, посвящённых оценке зависимости изгибной жёсткости плоских и цилиндрических (молекулярных) щёток от структурных характеристик привитых цепей.

## 1.2. Плоские полимерные щётки

Плоские полимерные щётки обычно характеризуются следующими параметрами:

- Плотностью прививки полимерных цепей $\sigma$ – числом макромолекул, в среднем, приходящимся на единицу площади поверхности прививки $a^2$. Обычно используют безразмерную величину $\sigma = a^2/s$, где $a$ – средний линейный размер мономерного звена, $s$ – площадь, занимаемая одной макромолекулой.
- Контурной длиной $L$ или степенью полимеризации $N$ составляющих щётку цепей. В случае гомополимерных цепей $L = aN$. Если щётка является полидисперсной, то используют некоторую среднюю эффективную длину привитых цепей, исходя из их молекулярно-массового распределения.

- Термодинамической жёсткостью цепей, которая может быть охарактеризована сегментом Куна $p$ или анизотропией сегмента – отношением его длины к поперечному размеру цепи. В большинстве теоретических работ величина статистического сегмента цепи полагается равной размеру мономерного звена.
- Характером взаимодействия мономерных звеньев друг с другом и с молекулами растворителя. Эти взаимодействия в свете классической теории растворов полимеров [26] могут быть описаны с помощью параметра Флори-Хаггинса $\chi$.

Редко привитые макромолекулы слабо взаимодействуют друг с другом и образуют на поверхности отдельные «грибы» из цепочек невозмущённого размера. В режиме щётки привитые цепи перекрываются, что приводит к сильному взаимодействию, и, как следствие, вытяжке в направлении нормальном к поверхности прививки.

Первые представления о конформационном поведении полимерных щёток, образованных линейными цепями, в растворе были сформулированы в работе Александера [27], который предложил использовать модель блобов (Рисунок 1).

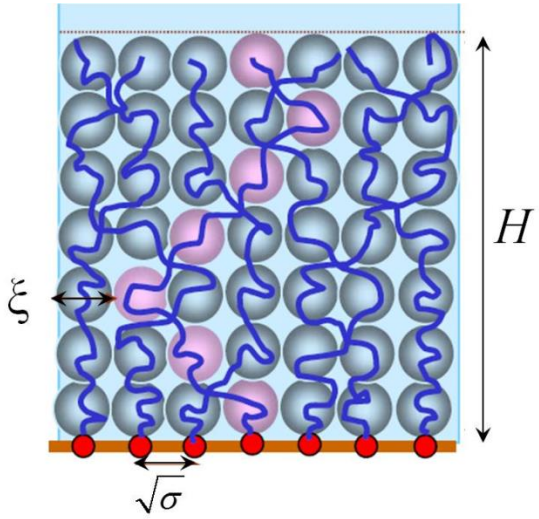


Рисунок 1 – Иллюстрация модели Александера плоской полимерной щётки.

В этой модели все концы цепей локализованы на переферии щётки, а сами

полимерные цепи, привитые к плоской поверхности, представляют собой последовательность небольших полимерных клубков – блобов сферической формы, каждый из которых состоит из $n_b$ мономерных звеньев.

Диаметр $\xi$ всех блобов полагался одинаковым и зависящим от плотности прививки:

$$\xi = \frac{a}{\sqrt{\sigma}} \tag{1}$$

С другой стороны, размер блоба $\xi$ определяется качеством растворителя и описывается скейлинговыми зависимостями, справедливыми для полимерного клубка [26]:

$$\begin{aligned} &\xi \sim n_b^{3/5}, && \chi = 0, && \textit{атермический растворитель} \\ &\xi \sim n_b^{1/2}, && \chi = 1/2, && \textit{тета растворитель} \\ &\xi \sim n_b^{1/3}, && \chi \geq 1, && \textit{плохой растворитель} \end{aligned} \tag{2}$$

Толщина щётки $H$ зависит от размера блоба $\xi$ и от числа слоёв блобов $N/n_b$, располагающихся между поверхностью прививки и внешней границей:

$$H = \frac{N}{n_b}\xi \tag{3}$$

Отсюда следует, что толщина плоской щётки прямо пропорциональна степени полимеризации образующих её цепей и является степенной функцией от плотности прививки $\sigma$, показатель которой зависит от качества растворителя:

$$\begin{aligned} &H \sim N\sigma^{1/3}, && \chi = 0, && \textit{атермический растворитель} \\ &H \sim N\sigma^{1/2}, && \chi = 1/2, && \textit{тета растворитель} \\ &H \sim N\sigma, && \chi \geq 1, && \textit{плохой растворитель} \end{aligned} \tag{4}$$

В модели Александера щётка имеет одинаковую плотность мономерных звеньев по высоте и при этом привитые цепи однородно растянуты, а все свободные концы размещены на границе щётки. Поэтому модель Александера часто называют моделью ящика («box-model»).

На основании этой же модели де Жен [28] применил метод среднего поля [26] для расчёта свободной энергии щётки. Предполагалось, что эта

энергия состоит из энергии близкодействующих взаимодействий $F_{int}$ между мономерными звеньями и свободной энергии эластического растяжения привитых цепей:

$$F = F_{int} + F_{el} \tag{5}$$

Согласно данным работы [28], $F_{int} \sim V\langle\varphi\rangle^2$ в атермическом растворителе и $F_{int} \sim V\langle\varphi\rangle^3$ в тета-условиях, где $V = aH/\sigma$ – объём, приходящийся, в среднем, на одну цепь, а $\langle\varphi\rangle = aN\sigma/H$ – средняя объёмная доля мономерных звеньев в щётке. Энергетический вклад $F_{el}$, учитывающий невыгодность растяжения цепей, пропорционален квадрату толщины щётки: $F_{el} \sim H^2/N$.

Так как щётка находится в термодинамическом равновесии с растворителем, её свойства могут быть определены из условия равенства химических потенциалов растворителя внутри и вне щётки. Для случая однокомпонентного растворителя такой подход полностью эквивалентен минимизации свободной энергии по толщине щётки. Минимизация свободной энергии (уравнение 5) по $H$ даёт абсолютно те же скейлинговые зависимости для толщины щётки, как и полученные Александером для блобной модели (уравнение 4). Свободная энергия плоских щёток на единицу площади поверхности прививки также может быть записана, как функция степени полимеризации и плотности прививки цепей:

$$\begin{aligned} &F \sim N\sigma^{5/3}, && \textit{атермический растворитель} \\ &F \sim N\sigma^{2}, && \textit{тета растворитель} \end{aligned} \tag{6}$$

В своих работах Александер и де Жен ограничивались только степенными зависимостями характеристик системы от её параметров. Данные зависимости (4) и (6) являются асимптотическими и, строго говоря, выполняются только в пределе $N \to \infty$.

В работах [29, 30] было показано, что такой подход может быть распространён на случай разветвлённых цепей – дендронов. Выражение для свободной энергии эластического растяжения было дополнено параметром разветвлённости ($N/P$):

$$F_{el} \sim \frac{H^2}{P} \cdot \left(\frac{N}{P}\right)^{\beta}, \qquad (7)$$

где $\beta = 1$ или $\beta = 2$ для двух введенных в [30] предельных моделей растяжения, $P$ – максимальный путь (число мономерных звеньев, соединяющих точку прививки и концевой сегмент), $N$ – полное число мономерных звеньев в дендроне. Таким образом, предложенный параметр $N/P = 1$ для линейных цепей, $N/P > 1$ для дендронов и растёт с увеличением их разветвлённости. Условие $\beta = 1$ отвечает модели растяжения одного длинного пути, что имитирует условие равновесия сил в точках ветвления при упругом растяжении. Условие $\beta = 2$ отвечает однородному растяжению всех путей в дендроне.

Минимизация свободной энергии в этом случае позволяет выразить толщину щётки через параметр разветвлённости привитых цепей:

$$H \sim N\sigma^{1/3}\left(\frac{N}{P}\right)^{-\frac{\beta}{3}}, \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$H \sim N\sigma^{1/2}\left(\frac{N}{P}\right)^{-\beta/4}, \qquad \textit{тета растворитель} \qquad (8)$$

Результат такой аппроксимации является вполне предсказуемым: толщина щётки уменьшается с ростом разветвлённости привитых дендронов при сохранении плотности прививки, а также размера и числа мономерных звеньев в макромолекуле.

Ящичная модель предполагает однородное распределение мономерных звеньев в щётке. Теоретические работы [31, 32], моделирование [32, 33] и экспериментальные данные [30, 34] показали, что щётка организована более сложным образом, чем это предполагалось в box-модели. Концевые звенья располагаются не только на внешней границе, они распределены по всему объёму, и степени растяжения разных цепей в щётке могут сильно различаться. Щётка не является однородно растянутой, наибольшему растяжению подвергаются звенья вблизи поверхности прививки, тогда как звенья, расположенные на переферии, практически не растягиваются. Щётка

не является однородно плотной в условиях хорошего и тета растворителей. Наибольшая объёмная доля мономерных звеньев достигается вблизи поверхности прививки и затем плавно спадает до нуля у внешней границы щётки.

В работе Семёнова [35] по исследованию конформационных свойств блок-сополимеров в расплаве был предложен способ учета неоднородного растяжения цепей. Полагалось, что распределение концов цепей $n_e(x)$ подчиняется гауссовому закону, а каждый участок цепи, в среднем, вытянут относительно своего невозмущённого размера в направлении вдоль выбранной оси $x$ (так называемое приближение сильного растяжения). В этом случае свободная энергия растяжения одной цепи, конец которой закреплён в точке с координатой $x'$, описывается формулой:

$$\delta F_{el} = \frac{3}{2a^2}\int_0^{x'} E(x,x')dx, \tag{9}$$

где $E(x,x') = dx/dn$ – локальное растяжение такой цепи в точке $x$, т.е. растяжение участка цепи длинной $dx$, который содержит $dn$ звеньев в данном слое. Свободная энергия растяжения привитых цепей может быть получена интегрированием $\delta F_{el}(x)$ со своим статистическим весом $n_e(x)$ в каждом слое:

$$F_{el} = \frac{3}{2a^2}\int_0^{H} n_e(x')dx' \int_0^{x'} E(x,x')dx, \tag{10}$$

Теория сильного растяжения Семёнова была использована для описания свойств полимерных щёток в работах [36, 37]. Две группы исследователей (Жулина, Прямицин, Борисов [36] и Милнер, Виттен, Катес [37]) показали, что профиль эффективного "химического" потенциала мономерных звеньев имеет параболическую форму:

$$u(x) = \frac{3k_BT}{2a}k^2(H^2 - x^2) \tag{11}$$

где $k$ – топологический коэффициент, который зависит от архитектуры привитых макромолекул. В работах [36, 37] рассматривались щётки из

линейных цепей, для которых $k = \pi/(2N)$. Позднее в работах [38–40] был предложен способ расчёта коэффициента $k$ для ряда разветвлённых макромолекул: дендронов, звёзд и гребнеобразных полимеров.

По своему физическому смыслу потенциал $u(x)$ является работой по преодолению энергии объёмных взаимодействий, которую нужно совершить при помещении мономерного звена внутрь полимерной щётки на расстоянии $x$ от поверхности прививки. Иными словами $u(x)$ является производной плотности свободной энергии объёмных взаимодействий $f_{int}[\varphi(x)]$ по объёмной доле мономерный звеньев $\varphi(x)$:

$$u(x) = \frac{a^3 \delta f_{int}[\varphi(x)]}{\delta \varphi(x)} \tag{12}$$

Функция $f_{int}(\varphi)$ при малых локальных плотностях полимера ($\varphi \ll 1$) имеет вид [26]:

$$f_{int}(\varphi) = v\varphi^2 + w\varphi^3, \tag{13}$$

где $v = 1/2 - \chi$ и $w = 1/6$ – второй и третий вириальные коэффициенты соответственно.

На основании уравнений (11), (12) и (13) авторами работ [36, 37] впервые было предсказано, что профиль плотности в односторонних полимерных щётках имеет параболическую форму, что получило своё подтверждение в экспериментальных исследованиях [34].

Следует подчеркнуть, что уравнение (11) было получено в рамках аналитического метода самосогласованного поля, который применим только в случае относительно низкой плотности полимерного слоя, когда полимерные цепи неэкстремально вытянуты и распределение их концов подчиняется гауссовому закону.

Теоретическое описание конформационных характеристик полимерных щёток в плоской конфигурации заложило основу для понимания их упругих свойств, т.е. реакции щёток на деформацию. Изгибная жёсткость плоских полимерных щёток состоит из собственной жёсткости мембраны, к которой привиты полимерные цепи, и наведённой жёсткости, обусловленной

взаимным отталкиванием привитых цепей. Для описания изгибной жёсткости мембран и полимерных щёток, в целом, используются одинаковые характеристики и методы исследования. Поэтому ниже в обзоре будет дано определение изгибной жёсткости мембран и её характеристик, затем рассмотрены основные подходы, используемые при измерении изгибной жёсткости. Также будут обсуждены основные работы, которые показывают, как прививка полимерных цепей к мембране влияет на её изгибную жёсткость.

### 1.2.1. Характеристики изгибной жёсткости мембран

На масштабах много больше толщины мембраны, её можно рассматривать как геометрическую поверхность, которая может быть согнута в трёх измерениях. Для количественной оценки энергии изгибной деформации рассмотрим квадратный участок мембраны с длиной $L$, который изогнут в одном направлении с радиусом кривизны $R$. Внешняя часть мембраны при изгибе растянута, а внутренняя часть сжата. В середине мембраны можно выделить область, которая не испытывает напряжения – так называемая нейтральная поверхность. Энергия растяжения в случае изгибной деформации невозмущённого участка объёмом $V_0$ до объёма $V$ описывается выражением:

$$E_{stretch} = \frac{1}{2} k_Y \frac{(V - V_0)^2}{V_0}, \tag{14}$$

где $k_Y$ – модуль Юнга одноосного растяжения/сжатия.

Если мембрана имеет толщину $d$, то изменение свободной энергии $\Delta F_{bend}$, приходящейся на единицу площади поверхности плоской недеформированной мембраны, при цилиндрическом изгибе определяется как:

$$\Delta F_{bend} = \frac{1}{L^2}\int_0^L\int_0^L\int_{-d/2}^{d/2}\frac{1}{2}k_Y\frac{\left(\left(1+\frac{z}{R}\right)dxdydz - dxdydz\right)^2}{dxdydz} = \frac{1}{24}k_Y\frac{d^3}{R^2} \quad (15)$$

Модуль одноосной деформации Юнга $k_Y$ может быть выражен через модуль растяжения $K_{stretch}$:

$$k_Y = \frac{K_{stretch}}{d}, \quad (16)$$

что позволяет переписать уравнение (15) в виде:

$$\Delta F_{bend} = \frac{1}{24}K_{stretch}\left(\frac{d}{R}\right)^2 \quad (17)$$

Данное выражение справедливо для изотропных (однородных) однослойных мембран, если мембрана состоит из нескольких слоёв или распределение вещества в мембране неоднородно, то в общем случае плотность свободной энергии цилиндрического изгиба имеет форму:

$$\Delta F_{bend} = \beta K_{stretch}\left(\frac{d}{R}\right)^2, \quad (18)$$

где $\beta$ – коэффициент, зависящий от структуры и химической природы мембраны.

Цилиндрический изгиб мембраны является простейшим случаем изгибной деформации. В общем случае деформация мембраны носит более сложный характер. Согласно теореме Эйлера [41], в каждой точке произвольной поверхности всегда существуют две касательные прямые $l_1$ и $l_2$, в направлении которых нормальная кривизна поверхности принимает наибольшее и наименьшее значения $c_1 = 1/R_1$ и $c_2 = 1/R_2$. Если в выбранной точке поверхности провести произвольную касательную прямую $l(\alpha)$, образующую угол $\alpha$ с прямой $l_1$, то нормальная кривизна $c(\alpha) = 1/R(\alpha)$ в направлении $l(\alpha)$ вычисляется по формуле Эйлера:

$$c(\alpha) = c_1\cos^2\alpha + c_2\sin^2\alpha \quad (19)$$

Экстремальные кривизны $c_1$ и $c_2$, отвечающие заданной точке поверхности, называют главными кривизнами, набор таких кривизн в каждой точке поверхности полностью описывает её кривизну. Произведение главных

кривизн $G = c_1 \cdot c_2$ в дифференциальной геометрии называется гауссовой кривизной, а их полусумма $C = (c_1 + c_2)/2$ – средней кривизной. Гауссова и средняя кривизны однозначно определяют характер изгиба поверхности в точке.

В работе Хельфриха [42] было предложено использовать для оценки изменения свободной энергии мембраны, приходящейся на единицу её площади при малой деформации, два модуля $\kappa_C$ и $\kappa_G$:

$$\Delta F = 2\kappa_C C_C^2 + \kappa_G C_G = \frac{1}{2}\kappa_C \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2 + \kappa_G \frac{1}{R_1 R_2} \tag{20}$$

Эти модули $\kappa_C$ и $\kappa_G$, стоящие в уравнении (20) перед средней и гауссовой кривизнами, принято называть средним и гауссовым модулями изгибной жёсткости, соответственно, или модулями Хельфриха.

Основной вклад в энергию мембраны площадью $S$, деформированной на масштабах много больших её толщины, может быть представлен в виде следующего интеграла по поверхности, задающей форму мембраны:

$$\mathcal{F}_m = \int_S \Delta F_m dS = \int_S \left[\frac{1}{2}\kappa_C \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2 + \frac{\kappa_G}{R_1 R_2}\right] dS, \tag{21}$$

Здесь $R_1$ и $R_2$ – локальные радиусы кривизны мембраны.

Теорема Гаусса-Бонне утверждает, что для замкнутой (односвязной) поверхности справедливо соотношение:

$$\int_S \frac{dS}{R_1 R_2} = 4\pi(1 - \gamma) \tag{22}$$

где $\gamma$ – род поверхности (генус), который может принимать целочисленные значения $\gamma = 0, 1, 2\ldots$ Для сферы $\gamma = 0$. Точно такой же генус ($\gamma = 0$) соответствует поверхностям, которые можно получить непрерывной деформацией из сферы, таким как, например, эллипсоид. Тор имеет род $\gamma = 1$, сдвоенный тор – $\gamma = 2$ и т.д. В ходе непрерывной деформации (без разрыва) нельзя перейти от одной формы поверхности к другой, если генусы этих форм различны.

В силу теоремы Гаусса-Боне [41] для замкнутых поверхностей второй

вклад в энергию Хельфриха не изменяется при непрерывных деформациях поверхности, не затрагивающих её топологию. Таким образом, энергия, связанная с гауссовой кривизной мембраны, не играет роли при непрерывных деформациях.

Если знак гауссового модуля изгибной жёсткости отрицателен $\kappa_G < 0$, то мембрана стремится принять форму, близкую к элипсоиду. Если гауссов модуль изгибной жёсткости положителен $\kappa_G > 0$, то энергетически выгодным является образование поверхностей, состоящих из связанных каналов. При этом мембрана может образовывать биконтинуальную фазу с упорядоченной структурой, в которой она делит пространство на две несвязанные области, взаимно пронизывающие друг друга. Из-за тепловых флуктуаций периодическая структура поверхности сильно нарушается, и мембранная система существует в виде пористой «губки».

Отношение гауссова и среднего модулей Хельфриха, как правило, являются постоянной величиной, которая зависит только от химического состава мембраны и окружающего мембрану растворителя. Для изотропных мембран в работе [43] было показано, что отношение модулей $\kappa_G$ к $\kappa_C$ связано с коэффициентом Пуассона $\mathcal{P}$ следующим соотношением:

$$\frac{\kappa_G}{\kappa_C} = \mathcal{P} - 1 \qquad (23)$$

Коэффициент Пуассона является характеристикой упругих свойств материала и представляет собой отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению при деформации. Для абсолютно хрупких материалов коэффициент Пуассона равен нулю, для абсолютно несжимаемых пластичных материалов $\mathcal{P} = 0.5$. Таким образом, значение отношения $\kappa_G/\kappa_C$ должно лежать в пределах от −1.0 до −0.5.

### 1.2.2. Методы исследования изгибной жёсткости мембран

Наиболее распространёнными в природе мембранами, чья изгибная

жёсткость сопоставима с тепловыми флуктуациями среды, являются липидные бислойные мембраны. В частности, фосфолипидные мембраны составляют оболочку клеток живого организма, а также применяются для создания искусственных оболочек для доставки в организм лекарственных веществ. Поэтому большая часть экспериментальных работ по измерению изгибной жёсткости мембран относится к исследованию липидных везикул или отдельных биологических клеток.

Существуют различные подходы для определения жёсткости мембран при изгибе. Их можно разделить на две категории: (I) методы, основанные на анализе тепловых флуктуаций мембран; (II) методы, основанные на отклике мембраны на внешнюю приложенную силу.

Наиболее популярным методом измерения жесткости мембраны на изгиб является метод флуктуационной спектроскопии, основанный на обработке микрофотографий везикул, при этом отслеживается отклик формы везикул на контролируемые тепловые флуктуации в системе. Впервые метод был применён для исследования эритроцитов [44] и в настоящее время активно применяется для исследования изгибной жёсткости мембран цилиндрических [45], вытянутых [46] и квазисферических везикул [47–53]. Метод флуктуационной спектроскопии постоянно совершенствуется в последние десятилетия [54–56]. Последовательность развития этого метода в хронологическом порядке приводится в работе [57]. Один из способов модификации метода флуктуационной спектроскопии основан на обнаружении флуктуаций мембраны с использованием флуоресцентной микроскопии [58], но этот подход требует присутствия в мембране флуоресцентного красителя в относительно высоких концентрациях.

К первой категории методов можно также отнести диффузное рентгеновское рассеяние [59–64] и интерференционную контрастную микроскопию в комбинации с динамическим светоотражением [65, 66].

Другой категорией методов исследования изгибной жёсткости мембран являются подходы, основанные на механической деформации. Эта категория

методов наиболее разнообразна с точки зрения инструментов, применяемых для приложения силы к мембране и её деформации. Одним из популярных подходов является метод аспирации микропипетки, введенный Эвансом и Нидхемом [67–69], который также широко используется в наши дни в качестве техники, обеспечивающей измерения натяжения тонких липидных мембран [70–73]. В этом методе для определения натяжения мембран используется внешнее механическое натяжение, создаваемое давлением всасывания в капилляре аспирационного стекла. По изменению радиуса кривизны везикулы, приложенному внешнему давлению всасывания и количеству вещества мембраны, втянутому в пипетку, определяют модули эластического растяжения мембраны. Возможные трудности, которые необходимо преодолеть при использовании данного подхода, связаны с потенциальной адгезией мембраны к пипетке, которая иногда может быть преодолена соответствующими специальными покрытиями.

Другой метод, предложенный Хелфрихом и др. [74, 75], основан на измерении деформации везикулы, индуцированной воздействием электромагнитных полей. Везикула фиксируется на электроде и подвергается воздействию электрического поля переменного тока, при этом варьируется сила тока и регистрируется индуцированная деформация формы везикул. Недостатком метода является его неприменимость к мембранам, содержащим заряженные частицы, поскольку они могут проявлять неоднородное распределение по поверхности везикулы в приложенном электрическом поле.

Ещё один популярный метод состоит в вытягивании сферических везикул в агрегаты цилиндрической формы под воздействием прикреплённого к мембране буртика, который осаждается под действием силы тяжести [76–78]. Также вытяжка может осуществляться при воздействии на буртик электромагнитного поля [79] или посредством оптического пинцета [80]. В методе дифференциальной конфокальной микроскопии везикулы подвергаются вытяжке под воздействием двух

лазерных пучков [81,82]. Измерение поперечного диаметра вытянутой везикулы в зависимости от приложенной осевой силы позволяет рассчитать изгибную жёсткость мембраны. Техника вытягивания везикул получила широкое распространение при анализе изгибной жёсткости мембран, декорированных белками [83–86].

Методы компьютерного моделирования мембран по своему принципу воспроизводят экспериментальные подходы исследования. Расчет изгибной жёсткости липидных мембран проводился в различных работах по молекулярно-динамическому моделированию. Наиболее часто используемый метод, предложенный впервые в работе [87], основан на выборке спектра флуктуаций толщины липидного бислоя в отсутствии натяжения из траекторий молекулярной динамики [88–90]. Другой подход основан на измерении изгибной жёсткости по отклику формы мембраны на деформирующую силу [91], или по изменению свободной энергии, необходимой для деформирования мембраны [92]. Еще один метод, имитирующий экспериментальный подход по вытяжке везикул, основан на измерении силы, необходимой для фиксации цилиндрической формы мембраны [93].

Исчерпывающий обзор работ по методам исследования изгибной жёсткости мембран представлен в статье Р. Димовой [94].

В обзоре Д. Марша [95] наиболее полно представлены значения модулей изгибной жёсткости для ряда фосфолипидных мембран, полученные с применением большинства перечисленных методов. Обобщая экспериментальные результаты, представленные в обзоре [95], можно утверждать, что средний модуль изгибной жёсткости составляет порядка $\kappa_C \approx 10k_BT$ для монослойных фосфолипидных мембран и порядка $\kappa_C \approx 20k_BT$ для бислойных, при этом отношение гауссового и среднего модулей изгибной жёсткости $\kappa_G/\kappa_C$ лежат в интервале от −0.7 до −0.9.

### 1.2.3. Наведённая изгибная жёсткость полимерных щёток

Для улучшения биорезорбируемости, трибологических, адгезионных и других свойств тонких плёнок, различных коллоидных наночастиц, липосом и везикул их поверхность в ряде конкретных приложений подвергается модификации за счёт прививки водорастворимых полимеров. Как показывают экспериментальные исследования, такая прививка существенно влияет на стабильность модифицируемых объектов.

Известно, что химическая адсорбция различных полиамфолитных макромолекул на внешней поверхности фосфолипидных липосом и везикул при покрытии порядка 10 − 20% липидов приводит к спонтанному искривлению мембран с образованием «почек» [96], слиянию отдельных агрегатов с образованием «ожерелий» [97] или изменению их размера и формы [98] (Рисунок 2). Односторонняя прививка макромолекул негативно сказывается на стабильности наночастиц, поэтому предпринимаются попытки двухсторонней прививки с помощью осуществления сшивки макромолекул с липидами на стадии их самосборки [99–101].

Лидером среди модифицирующих полимерных агентов является полиэтиленгликоль [102–104]. До настоящего времени продолжается поиск более эффективных соединений, которые могли бы быть использованы для протекции и пространственной стабилизации липосом и везикул. Разработаны способы стабилизации мембран с применением таких полимеров как поли[N-(2-гидроксипропил)метакриламид [105], поли-N-винилпирролидон [106], декстран, пектин и поливиниловый спирт [107].

Хорошую термодинамическую стабильность в водном растворе показывают полимеросомы на основе полиэтиленоксид-полибутадиенового и полиэтиленоксид-полиэтитиленового блок-сополимеров. В работах [108, 109] методом микропипеточной осмометрии в комбинации с флуоресцентной микроскопией показано, что при степени полимеризации гидрофобной и гидрофильной частей блок-сополимеров порядка ста, средний модуль

изгибной жёсткости $\kappa_C$ принимает значение около $500k_BT$, что более чем на порядок превышает изгибную жёсткость фосфолипидных мембран.

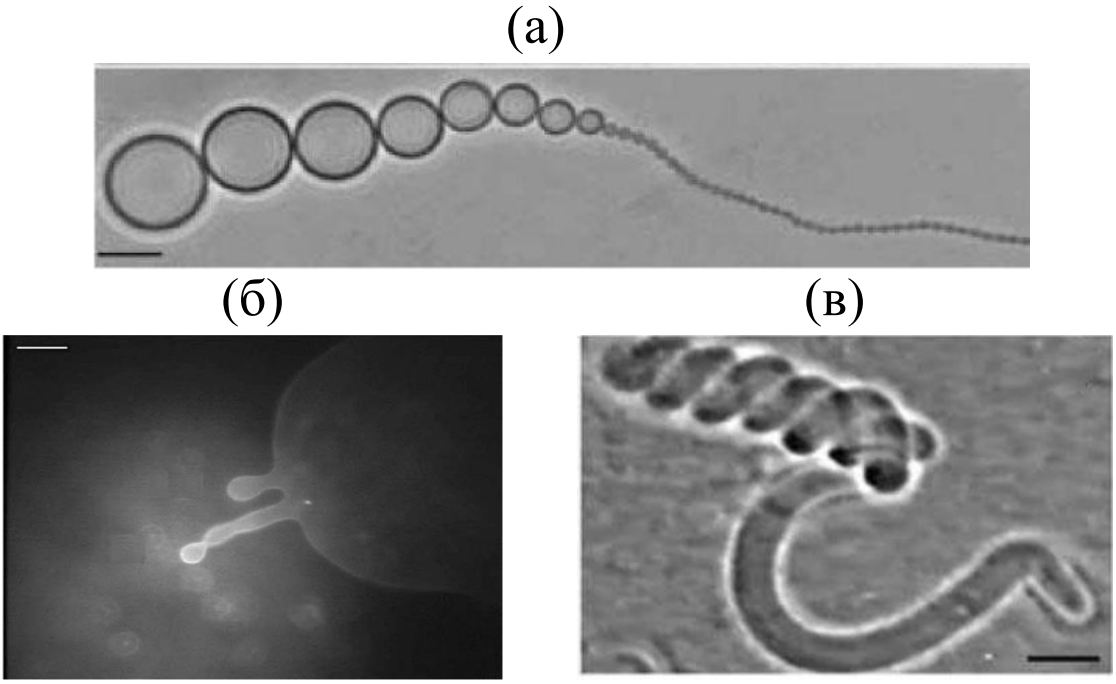


Рисунок 2 – Виды спонтанных деформаций поверхности фосфолипидов, индуцированных адсорбцией полиамфолитов: (а) «ожерелья» [97], (б) «почки» [96], (в) «coiling» – капиллярообразование с последующим закручиванием в спираль [98].

Экспериментальные данные, указывающие, как конкретно двухсторонняя прививка полимерных цепей влияет на упругие свойства мембран, отсутствуют. Однако, существует большое количество теоретических работ, посвященных данному вопросу.

Изменение свободной энергии привитого полимерного слоя при изгибной деформации мембраны было впервые количественно описано в работах Т.М. Бирштейн и Е.Б. Жулиной [110, 111]. В этих работах на основе блобной модели Дауда-Коттона [112] было проанализировано конформационное поведение щёток, построенных из линейных гомополимерных цепей, привитых как к выпуклой, так и вогнутой стороне мембраны. В условиях атермического растворителя рассматривались два режима деформации мембраны: цилиндрический и сферический. Анализ

двух этих геометрий мембраны в последующей работе [113] позволил рассчитать вклад прививки полимера в среднюю и гауссову изгибную жёсткости. Следует отметить, что этот подход использует приближение фиксированных концов, которое заключается в предположении, что свободные концы привитых цепей равноудалены от поверхности прививки. Благодаря этому, все цепи оказываются растянутыми одинаково, но при этом неоднородно. В пределе бесконечного радиуса кривизны мембраны это приближение соответствует модели Александера-де Жена [28] для щёток в плоской конфигурации.

Модель Дауда-Коттона даёт адекватные асимптотические зависимости для средней толщины щётки и её свободной энергии при изгибе, эта модель не может точно предсказать профили плотности полимера и степень растяжения привитых цепей в изогнутых щётках. Более точный расчёт этих характеристик возможен путём непосредственной минимизации свободной энергии растяжения привитых цепей и их объёмных взаимодействий.

В работе Милнера [37] в рамках теории самосогласованного поля и приближении сильного растяжения привитых цепей также исследовалась реакция двухсторонних полимерных щёток на изгибную деформацию, но уже при условии свободных (не фиксированных в одном слое) концевых сегментов и параболического профиля плотности.

В обоих случаях, для блобной модели и модели самосогласованного поля, свободная энергия $F_{\pm}(R)$, приходящаяся на единицу площади поверхности прививки с вогнутой ($F_{-}$) и выпуклой ($F_{+}$) стороны мембраны может быть представлена в виде разложения в ряд Маклорена по малому параметру – относительной кривизне изгиба поверхности $H/R$:

$$F_{\pm}(R) = F_1\left(1 \mp a_1\frac{H}{R} + a_2\left(\frac{H}{R}\right)^2 \mp \cdots\right) \tag{24}$$

где $F_1$ – свободная энергия монослойной щётки в плоской конфигурации, $H$ – толщина щётки, $a_{\pm}$ и $b_{\pm}$ – коэффициенты разложения, которые зависят от распределения мономерной плотности в щётке, т.е. от выбранной модели.

При условии, что с каждой стороны мембраны привито одинаковое число цепей, ввиду симметрии щётки в недеформированном состоянии при сложении свободных энергий щёток с вогнутой и выпуклой стороны линейный член разложения по $H/R$ сокращается. После пренебрежения членами разложения выше второй степени получается, что изменение свободной энергии при изгибе пропорционально произведению свободной энергии недеформированной однослойной щётки на квадрат относительной кривизны поверхности:

$$\Delta F(R) = F(R) - F_1 \sim F_1 \left(\frac{H}{R}\right)^2 \tag{25}$$

С учётом формулы Хельфриха (20), средний модуль $\kappa_C$, характеризующий наведённую изгибную жёсткость, обязан подчиняться скейлинговой зависимости:

$$\kappa_C \sim F_1 H^2 \tag{26}$$

Как было показано в работе [37], гауссов модуль жёсткости $\kappa_G$ пропорционален по абсолютному значению среднему модулю $\kappa_C$, но противоположен по знаку.

После подстановки в последнее выражение (26) скейлинговых зависимостей (6 и 4), полученных в рамках различных моделей в работах [37, 113] имеем:

$$\begin{aligned} \kappa_C \sim -\kappa_G \sim N^3 \sigma^{7/3}, \quad & \textit{атермический растворитель} \\ \kappa_C \sim -\kappa_G \sim N^3 \sigma^3, \quad & \textit{тета растворитель} \end{aligned} \tag{27}$$

В работе [113] результаты, полученные Милнером были подтверждены с применением более точного численного метода самосогласованного поля (описание обоих методов см. в Главе 2).

Таким образом, модули наведённой жёсткости, обусловленной прививкой гомополимерных линейных цепей к непроницаемой мембране, пропорциональны кубу степени полимеризации привитых полимеров, а также являются степенными функциями плотности прививки, показатель которых увеличивается с ухудшением качества растворителя.

Несмотря на то, что транспортировка различных полипептидов через клеточную мембрану является на сегодняшний день установленным фактом [95], в научной среде до сих пор не существует единого мнения, являются ли липидные мембраны проницаемыми для достаточно густо привитых к их поверхности полимерных цепей. С одной стороны, перераспределение цепей при изгибе мембраны с вогнутой на выпуклую сторону согласно теоретическим представлениям [113] должно противодействовать увеличению плотности полимера на вогнутой стороне и минимизировать свободную энергию системы. В этом случае выгодна сферическая деформация поверхности прививки, мембраны становятся менее упругими на изгиб и нестабильными. С другой стороны, перестройка липидов, декорированных массивными макромолекулами сильно стерически затруднена, особенно в условиях плотной прививки, что приводит скорее к латеральноему растяжению мембраны или даже её разрыву, чем к перестройке цепей при сильной изгибной деформации [114]. В любом случае даже при наличии перераспределения цепей, модель полимерной щётки с непроницаемой мембраной описывает мгновенную изгибную жёсткость, когда время деформации мембраны существенно ниже времени релаксации (перераспределения) привитых цепей.

Все перечисленные теоретические исследования наведённой изгибной жёсткости описывают свойства щёток, образованных линейными цепями. Но, как уже было указано выше, привитые цепи могут быть не только линейного, но и разветвлённого строения. Замена полимерных цепей на разветвлённые является перспективной во многих приложениях.

### 1.3. Цилиндрические/молекулярные щётки

Так же, как и в случае плоских полимерных щёток, основными структурными параметрами цилиндрических щёток являются: плотность прививки боковых цепей $\sigma$ и их степень полимеризации $N$. Для

молекулярных щёток, когда субстратом является линейная полимерная цепь, к которой привиты боковые цепи, плотность прививки определяется как $\sigma = a/h$, где $h$ – число мономерных звеньев между точками прививки боковых цепей. Также может варьироваться функциональность точек прививки (т.е число боковых цепей, присоединенных к одному и тому же мономерному звену в основной цепи) и степень полимеризации основной цепи $N_B$. При этом должно выполняться условие $N_B/N \gg 1$, в противном случае пространственную структуру такой молекулярной щётки можно будет отнести к классу звездообразных полимеров. С другой стороны, в случае слишком низкой плотности пришивки и/или при малых $N$, влияние на конформационные свойства основной цепи, связанное с перекрыванием соседних ветвей, не существенно и свойства молекулярных щёток с гибкоцепным остовом не будет отличаться от свойств линейных полимерных цепей. Поэтому далее всегда будем полагать, что размер привитых ветвей и плотность их прививки достаточно велики, и, в то же время, значение $N$ пренебрежимо мало по сравнению со значением $N_B$.

Конформационные свойства молекулярных щёток с гибкой и полужёсткой основной цепью сильно отличаются. Следует различать режимы гибкости молекулярных щёток, когда толщина щётки $H$ сопоставима по масштабам с элементарным жёстким участком $p$ основной цепи и, когда основная цепь обладает достаточной собственной жёсткостью, т.е. величина статистического сегмента основной цепи много больше толщины щётки. Оба предельных случая более подробно рассмотрены ниже.

### 1.3.1. Молекулярные щётки с гибкой основной цепью

Для описания конформационных свойств молекулярных щёток с гибкой основной цепью с привитыми линейными боковыми цепями Т.М. Бирштейн и др. [115] была предложена блобная теория. Согласно этой теории, молекулярную щётку, как в хорошем, так и в тета-растворителе,

можно представить в виде червеобразной цепи, построенной из $N_D$ последовательно соединенных непроницаемых блобов с эффективным диаметром $D$. Для среднеквадратичного расстояния между концевыми блобами в молекулярной щётке применимо скейлинговое выражение, справедливое для набухшего полимерного клубка с размером звена $D$:

$$R \sim D N_D^{3/5}, \quad \textit{атермический растворитель}$$
$$R \sim D N_D^{1/2}, \quad \textit{тета растворитель} \tag{28}$$

В рамках предложенной блобной модели величина эффективного жёсткого участка в молекулярной щётке определяется толщиной блоба $p = D$. Поэтому авторами было высказано предположение, что, гибкоцепной остов щётки способен проявлять жёсткость на масштабе не больше, чем её толщина. То есть анизотропия сегмента $p/D$ примерно равна единице и не зависит от степени полимеризации привитых цепей.

Многочисленные работы по компьютерному моделированию и экспериментальным исследованиям конформационных свойств ряда гребнеобразных полимеров с гибкой основной цепью подтверждают, что их толщина растёт пропорционально наведённой жёсткости основной цепи при увеличении длины привитых цепей [116–127].

Часто длину жёсткого участка называют персистентной длиной. Однако, использование персистентной длины для характеристики наведённой жёсткости молекулярных щёток является условным. Персистентная модель предполагает, что косинус угла между ориентациями звеньев убывает по экспоненциальному закону с ростом расстояния между звеньями по цепи:

$$\langle \cos \eta_{i,i+k} \rangle = \exp\left(-\frac{s_{i,i+k}}{l_p}\right) \tag{29}$$

где $s_{i,i+k}$ – контурное расстояние, а $\eta_{i,i+k}$ – угол между $i$-м и $(i+k)$-м звеньями, $l_p$ – персистентная длина.

Соотношение (29) должно приводить к линейной зависимости

$\ln\langle\cos\eta_{i,i+k}\rangle$ от $s_{i,i+k}$, по наклону которой может быть определена величина персистентной длины. Результаты моделирования [117, 118] показывают, что данная зависимость не является линейной применительно к основной цепи молекулярных щёток (Рисунок 3а). Квазилинейный участок на зависимости $\ln\langle\cos\eta_{i,i+k}\rangle$ от $s_{i,i+k}$ начинается при значениях $\langle\cos\eta_{i,i+k}\rangle$, существенно меньше единицы, т.е. при малых $s_{i,i+k}$ происходит резкий спад данной функции [117, 118]. Это означает, что на малых масштабах основная цепь полимерных щёток остается гибкой, а на больших масштабах щётка в целом лишь плавно изгибается и таким образом проявляет жёсткость (Рисунок 3б).

(а) (б)

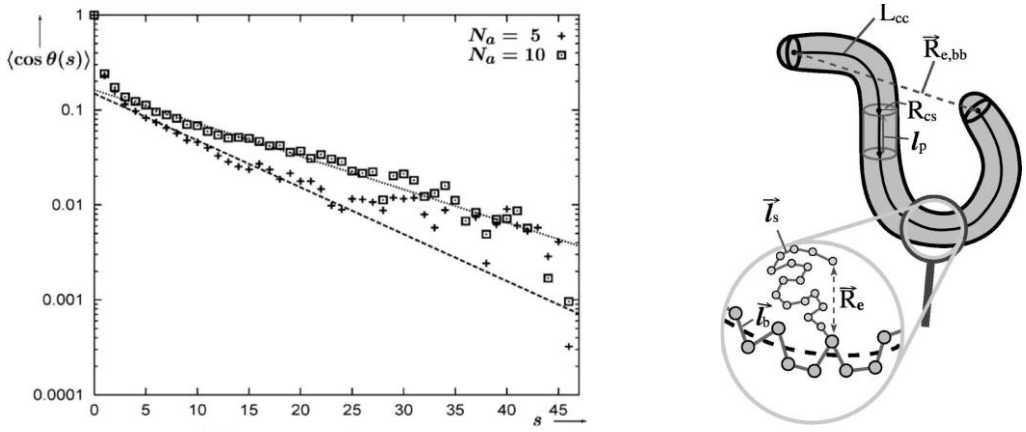


Рисунок 3 – (а) Косинус угла между ориентациями звеньев как функция расстояния между звеньями по цепи. Результаты компьютерного моделирования методом Монте-Карло [117] для гребнеобразных полимеров в хорошем растворителе с длинной основной цепи $N_B = 48$, плотностью прививки $\sigma = 1$ и длиной боковых цепей $N = 5$ и $N = 10$ (ось ординат приведена в логарифмическом масштабе). (б) Схематическое представление щётки на разных пространственных масштабах [116].

Таким образом, изгибная жёсткость гибкой основной цепи в составе молекулярной щётки не описывается персистентной моделью. Несмотря на это, мнимая персистентная длина используется в разных работах [116–118], как качественная характеристика изгибной жёсткости. Так, например, в

статье [118] методами ланжевеновой динамики и Монте-Карло моделировались гребнеобразные полимеры с различной контурной длиной основной цепи вплоть до $L = 200$, степенью полимеризации боковых цепей от $N = 5$ до $N = 40$ с плотностью прививки $\sigma = 1.0$ и $\sigma = 0.5$. Для определения мнимой персистентной длины $l_p^{eff}$ использовалась формула Кратки-Порода, связывающая среднеквадратичное расстояние между концами основной цепи $\langle R \rangle$ с её контурной длиной $L$:

$$\langle R \rangle = 2 l_p^{eff} L \left\{ 1 - \frac{l_p^{eff}}{L} \left[ 1 - \exp\left( - \frac{L}{l_p^{eff}} \right) \right] \right\}, \tag{30}$$

где среднеквадратичное расстояние $\langle R \rangle$ рассчитывалось из полученных равновесных траекторий моделируемых молекулярных щёток.

Было показано, что в области рассмотренных параметров щёток мнимая персистентная длина $l_p^{eff}$ растёт как степенная функция с увеличением степени полимеризации привитых цепей с показателем близким к 0.66 в случае хорошего растворителя и 0.7 в тета-условиях. При этом величина $l_p^{eff}$ при одних и тех же структурных параметрах щётки в тета растворителе меньше, чем в хорошем.

Другим распространённым способом определения эффективной персистентной длины является анализ зависимости структурного фактора $S(q)$ от волнового вектора $q$:

$$S(q) = \frac{1}{N_B} \langle \sum_{k=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} \exp\left[ i\vec{q}\left( \vec{r}_j - \vec{r}_k \right) \right] \rangle, \tag{31}$$

где $\vec{r}_{j,k}$ – координаты $j, k$-го звеньев основной цепи макромолекулы.

Для персистентной модели полимерной цепи структурный фактор определяется формулой [120]:

$$S(q) = \frac{36}{L l_p q^2} \left( \frac{1}{6} - \frac{\exp\left[ - \frac{L l_p q^2}{3} \right]}{2 L l_p q^2} \right), \tag{32}$$

где $L$ – контурная длина цепи.

С другой стороны, для абсолютно жёсткого стержня структурный фактор имеет другой вид:

$$S(q) = \frac{36}{Ll_p q^2}\left(\int_0^{Lq} \frac{\sin z}{z} dz - \frac{1-\cos(Lq)}{Lq}\right) \quad (33)$$

В общем случае произведение структурного фактора $S(q)$ на модуль волнового вектора $q$ для жёсткого стержня при достаточно больших значениях $q$ стремится к постоянной величине: $qS(q) \to \pi/L$. Начиная с некоторого значения волнового вектора $q^*$, профиль данной функции $qS(q)$ для основной цепи молекулярных щёток перестаёт подчиняться уравнению (32) и повторяет форму функции для жесткого стержня (33). При этом интегральная зависимость $qS(q)$ выходит на так называемое «плато Хольцера» [120] (Рисунок 4а). Значение $l_p^* = 1/q^*$ в работе [120] было предложено использовать в качестве характеристики эффективного жёсткого участка основной цепи щётки.

Экспериментально зависимость $S(q)$ может быть получена методом малоуглового рассеяния нейтронов, если основная цепь дейтерирована, а боковые цепи – протонированы. Ряд экспериментальных работ по малоугловому рассеянию нейтронов [121–126], выполненных для органо- и водорастворимых молекулярных щеток с линейными привитыми цепями, показывают хорошее согласие с данными по компьютерному моделированию [116–118,127] (Рисунок 4б). Приведённые экспериментальные работы и результаты моделирования также подтверждают гипотезу Т.М. Бирштейн [115] о том, что толщина гребнеобразных полимеров с гибкой основной цепью растёт пропорционально эффективному жёсткому участку этой цепи.

Большая часть работ по исследованию конформационных свойств молекулярных щёток в растворе посвящена гребнеобразным полимерам. Имеется небольшое число работ [117, 129], где проводилось компьютерное моделирование молекулярных щёток с гибкой основной цепью и разветвлёнными боковыми цепями – дендронами. В работе [129] методом

компьютерного моделирования определялась эффективная персистентная длина дендронных молекулярных щёток в условиях хорошего растворителя. Варьировалось число поколений в привитых дендронах при сохранении контурной длины спейсеров. Таким образом, при переходе от поколения к поколению изменялась степень полимеризации привитых цепей.

(а) (б)

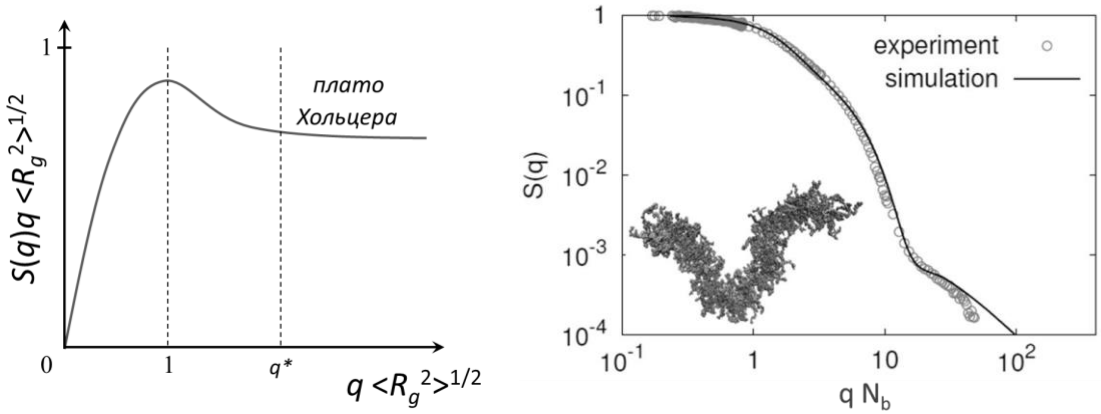


Рисунок 4 – (а) Схематическое изображение графика функции $qS(q)$ от волнового вектора $q$ для основной цепи молекулярной щётки (значения по осям нормированы по радиусу инерции основной цепи). (б) Сравнение структурного фактора, полученного при моделировании методом Монте-Карло на решеточной модели [118], с данными эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов [119] для гребнеобразного полимера со схожими структурными данными ($N_B = 259$, $N = 48$, $\sigma = 1$) в приведённых координатах.

На Рисунке 5 представлена зависимость эффективной персистентной длины от степени полимеризации боковых цепей $N$, построенная по данным двух различных работ, в которых использовались схожие методы моделирования, для гребнеобразных полимеров [116,129] и дендронных щёток. Видно, что все точки, независимо от разветвлённости боковых цепей, ложатся на одну прямую в двойном логарифмическом масштабе с наклоном равным 0.7.

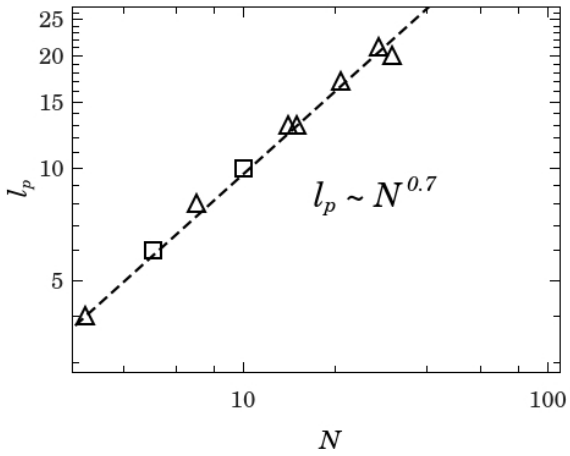


Рисунок 5 – Зависимость наведённой персистентной длины от степени полимеризации боковых цепей молекулярных щеток, образованных линейными цепями (квадраты) и дендронами первого-четвертого поколений (треугольники). График построен по данным моделирования [116, 129].

Прямое сопоставление наведённой жёсткости молекулярных щёток, образованных привитыми цепями с одинаковой степенью полимеризации, но различной разветвлённостью (от линейной цепи до дендрона третьего поколения) было проведено в работе [130] по моделированию дендронных щёток методом броуновской динамики в условиях хорошего и тета растворителей. Боковые цепи различались числом поколений при сохранении полного числа мономерных звеньев $N = 15$. Эффективная персистентная длина определялась всеми вышеперечисленными способами. Было показано, что величина $l_p^{eff}$ (а также $l_p^*$) практически не изменяется с ростом разветвлённости в условиях хорошего растворителя и слабо растёт в тета-условиях.

Существует довольно большое число работ по компьютерному моделированию так называемых дендронизированных полимеров (dendronized polymers). Эти полимеры синтезируются не путем прививки дендронов к основной цепи, а путем сополимеризации заранее синтезированных дендронов [131]. Такие макромолекулы показывают более сильную степенную зависимость эффективной персистентной длины от

степени полимеризации образующих щётку дендронов. В работе О. Бертрана [129] с помощью метода Монте-Карло анализировались подобного рода дендронизированные молекулярные щётки. Было показано, что в хорошем растворителе в случае достаточно плотно привитых дендронов третьего и выше поколений образуется спиралевидное закручивание основной цепи. Такой эффект вызван слабой взаимной проницаемостью соседних ветвей. Привитые соседние дендроны, отталкиваясь друг от друга, тянут за собой точки прививки, тем самым деформируют основную цепь, закручивая её в спираль, что придаёт молекулярной щётке дополнительную жёсткость.

### 1.3.2. Молекулярные щётки с полужёсткой основной цепью

В качестве основной цепи молекулярной (цилиндрической) щётки могут выступать жёсткоцепные макромолекулы, молекулы ДНК или даже металлические нанопроволоки [12] и другие агрегаты органического и неорганического строения. В этом случае собственная изгибная жёсткость основной цепи достаточно велика и основная цепь оказывается растянутой на масштабах, больших по сравнению с толщиной щётки. В результате этого, молекулярная щётка приобретает локальную цилиндрическую симметрию, т.е. может лишь плавно радиально изгибаться на масштабах, сопоставимых или больших, чем эффективный размер боковых цепей (Рисунок 6а). Поэтому молекулярные щётки с полужёсткой основной цепью в растворе могут рассматриваться как персистентные цепи.

Персистентная длина молекулярной щётки $l_{p,brush}$ состоит из собственной персистентной длины $l_{p,0}$ основной цепи и наведённой персистентной длины $l_p$, обусловленной взаимодействием привитых дендронов:

$$l_{p,brush} = l_{p,0} + l_p \tag{34}$$

Как уже было отмечено выше, персистентная длина $l_p$ является

коэффициентом экспоненциального затухания ориентации между звеньями основной цепи, расположенными друг от друга по цепи через $s$ единичных сегментов (см. уравнение (29)).

Отрезок основной цепи молекулярной щётки можно представить в виде упругого стержня длины $\Delta s$ (Рисунок 6(б)). Согласно классической статистической механике, энергия $\Delta F_{bend}$, необходимая для того, чтобы изогнуть такой стержень с радиусом кривизны $R = \Delta s/\Delta\eta$, определяется выражением:

$$\Delta F_{bend} = \frac{1}{2}\Delta s\kappa\frac{1}{R^2} = \frac{1}{2}\,\Delta s\kappa\left(\frac{\Delta\eta}{\Delta s}\right)^2, \qquad (35)$$

где $\kappa$ – модуль изгибной жёсткости, $\Delta\eta$ – радиальный угол, соответствующий дуге $\Delta s$.

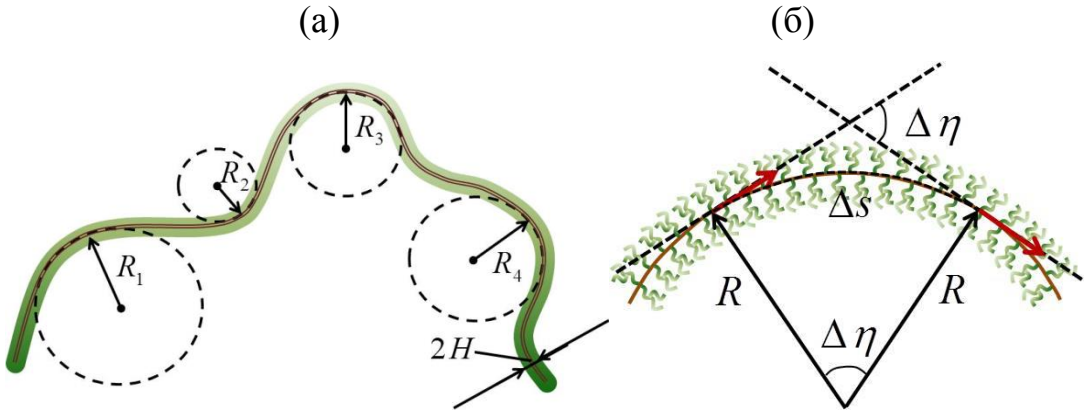


Рисунок 6 – (а) Представление молекулярной щётки в виде однородного стержня плавно изогнутого с локальными радиусами кривизны, превышающими толщину щётки $R_i \gg 2H$. (б) Отрезок молекулярной щётки, согнутой с радиусом кривизны $R$. Основная цепь при этом образует дугу $\Delta s$, описываемую углом $\Delta\eta$.

При достаточно больших радиусах кривизны, когда $\Delta\eta \ll 1$, и длине дуги много меньше персистентной длины $\Delta s \ll lp$, разложение левой и правой частей уравнения (35) по малым параметрам $\Delta\eta$ и $\Delta s$ соответственно, после пренебрежения членами разложения высших степеней, позволяет преобразовать это уравнение к виду:

$$\langle \Delta\eta^2 \rangle = 2\frac{\Delta s}{l_p} \tag{36}$$

Термодинамически равновесное значение $\langle \Delta\eta^2 \rangle$ также можно рассчитать по формуле:

$$\langle \Delta\eta^2 \rangle = \frac{2\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\eta^2 \exp\left(\frac{-\Delta F_{bend}}{k_B T}\right) d(\Delta\eta)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-\Delta F_{bend}}{k_B T}\right) d(\Delta\eta)} \tag{37}$$

Границы интегрирования от $-\infty$ до $+\infty$ используются для удобства вычислений. Большие значения $\Delta\eta$, не имеющие физического смысла, сильно подавляются экспоненциальными весовыми коэффициентами. Наличие в числителе коэффициента «2» учитывает тот факт, что изгиб может происходить в двух взаимоперпендикулярных координатных плоскостях.

С учётом уравнений (35) и (37) имеем:

$$\langle \Delta\eta^2 \rangle = 2k_B T\frac{\Delta s}{\kappa}, \tag{38}$$

откуда, согласно выражению (36), следует:

$$l_p = \frac{\kappa}{k_B T} \tag{39}$$

Таким образом, персистентную длину можно определить как модуль изгибной жёсткости, по изменению свободной энергии на единицу длины основной цепи $\Delta F = \Delta F_{bend}/\Delta s$ молекулярной щётки при её изгибе вблизи прямой конфигурации, т.е. с радиусом кривизны, стремящимся к бесконечности:

$$l_p = \frac{\Delta F R^2}{k_B T} = \frac{(F(R) - F_1)R^2}{k_B T}, \qquad R \to \infty, \tag{40}$$

где $F_1$ и $F(R)$ – свободные энергии на единицу длины основной цепи, обусловленные взаимодействием привитых дендронов, при условии локально вытянутой и локально согнутой с радиусом кривизны $R$ основной цепи молекулярной щётки соответственно.

В большинстве теоретических работ по исследованию изгибной жёсткости молекулярных щёток с полужёсткой основной цепью в качестве

привитых цепей рассматривались линейные гибкоцепные полимеры.

В работе Фредриксона [132] использовалась блобная модель Дауда-Коттона [113]. Предполагалось, что все концы цепей находятся на переферии щётки, а вогнутая и выпуклая сторона изогнутой щётки плотно заполняется блобами. При изгибе щётки боковые цепи могут переходить с вогнутой стороны на выпуклую. Из условия минимизации свободной энергии было получено выражение для доли цепей, находящихся на выпуклой ($p_+$) и вогнутой ($p_-$) сторонах щётки:

$$p_\pm = \frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{8}{7\pi}\frac{H}{R} + \cdots\right) \tag{41}$$

Изменение свободной энергии на единицу основной цепи при изгибе описывается выражением:

$$\Delta F(R) = \frac{k_B T}{a}\sigma^{13/8}N^{3/8}\left(1 + \frac{113}{190\pi^2}\frac{H^2}{R^2} + \cdots\right) \tag{42}$$

Откуда следует степенная зависимость наведённой персистентной длины от степени полимеризации и плотности прививки боковых цепей:

$$l_p = a\sigma^{17/8}N^{15/8} \tag{43}$$

При выводе данного выражения использовался ряд достаточно грубых приближений, в частности, пренебрегалось изменением трансляционной энтропии привитых цепей и изменением толщины изогнутой щётки при переходе с одной стороны изгиба на другую.

В работе [133] была рассмотрена модель, сходная с моделью Александера [27]. Предполагалось, что все привитые цепи одинаково растянуты и их концевые звенья находятся на одном равновесном расстоянии от основной цепи. Но при этом привитые полимеры могут перераспределяться при изгибе и менять свою «траекторию» – конфигурации привитых цепей при условии фиксированного положения концов. Для данной модели в условиях атермического растворителя зависимость наведённой персистентной длины от $N$ и $\sigma$ имеет вид:

$$l_p = 0.042(N\sigma)^2 \quad (44)$$

В работе [127] численным методом самосогласованного поля Схойтенса-Флира были проведены расчёты энергии изгибной деформации гребнеобразных полимеров в условиях хорошего и тета растворителей. При этом длина линейных боковых цепей менялась в пределах трёх декад, а плотность прививки варьировалась от 1 до 0.1. Моделирование показало, что изгиб молекулярной щётки сопровождается перераспределением цепей с вогнутой стороны на выпуклую. Такое перераспределение снижает локальную плотность мономерных звеньев, что способствует уменьшению свободной энергии при изгибе. Было показано, что наведённая персистентная длина в хорошем растворителе действительно является степенной функцией произведения $N\sigma$, но с показателем близким к 1.8, что несколько ниже предсказанного в теории [133] показателя, равного 2. При этом численный коэффициент оказался в четыре раза меньше, чем в формуле (44).

### 1.3.3. Теория изгибной жёсткости дендронных молекулярных щёток

В работах [131, 134] в рамках приближения среднего поля впервые были рассмотрены молекулярные щётки, образованные привитыми дендронами. В рассмотренной модели основная и боковые цепи состояли из одинаковых мономерных звеньев.

Для расчета энергии изгибной деформации молекулярной щётки использовалась модель сжимаемого стержня, т.е. предполагалось, что при изгибе толщина щётки не изменяется и привитые дендроны не могут перераспределяться вокруг основной цепи. При этих допущениях плотность мономерных звеньев растёт на вогнутой стороне изгиба и уменьшается на выпуклой. Исходя из разложения в ряд изменения свободной энергии по параметру $H/R$ при малых изгибах основной цепи ($H/R \ll 1$) было показано, что наведённая персистентная длина определяется следующим скейлинговым соотношением:

$$l_p \sim F H^2, \tag{45}$$

где $H$ и $F$ – эффективная толщина и свободная энергия на единицу длины основной цепи молекулярной щётки в прямой конфигурации.

Для расчёта свободной энергии в прямой конфигурации пренебрегалось неоднородностью распределения мономерных звеньев. Свободная энергия щётки в расчёте на один дендрон представлялась в виде суммы двух вкладов:

$$F(H) = F_{int}(H) + F_{conf}(H) \tag{46}$$

Первый (осмотический) вклад учитывает взаимодействия исключённого объёма и определяется выражением:

$$\begin{aligned} &F_{int}(H) \cong \nu H^{-2}(N\sigma)^2, && \textit{хороший растворитель} \\ &F_{int}(H) \cong w H^{-4}(N\sigma)^3, && \textit{тета растворитель} \end{aligned} \tag{47}$$

где $\nu$ и $w$ – второй и третий вириальные коэффициенты соответственно.

Второй (конформационный) вклад описывает потери конформационной энтропии, вызванные растяжением привитых полимерных цепей в щётке. В случае привитых дендронов для его оценки в работе [134] были предложены два возможных предельных сценария растяжения. Первый сценарий предполагает, что в каждом дендроне растянут только один «длинный путь», соединяющий точку прививки с одним из концевых звеньев. Таким образом, число растянутых спейсеров оказывается минимальным, а все спейсеры, не входящие в «длинный путь», остаются нерастянутыми. Второй сценарий соответствует равномерному растяжению всех спейсеров в дендронах. Выражение для конформационного вклада имеет вид:

$$F_{conf}(H) \cong \sigma \frac{H^2}{P} \left(\frac{N}{\mathrm{P}}\right)^{\beta-1}, \quad \beta \in (1,2), \tag{48}$$

где $P$ – контурная длина «длинного пути», показатель степени $\beta$ принимает значение, которое зависит от сценария растяжения спейсеров в дендронах: $\beta = 1$ отвечает растяжению одного «длинного пути», а $\beta = 2$ отвечает растяжению всех спейсеров.

Из условия минимизации свободной энергии были получены следующие выражения для равновесной толщины щётки:

$$H \cong \left(\frac{\nu}{\sigma^2}\right)^{1/4} (N\sigma)^{3/4} \left(\frac{N}{P}\right)^{-\beta/4}, \qquad \textit{хороший растворитель}$$
$$H \cong \left(\frac{w}{\sigma^2}\right)^{1/6} (N\sigma)^{2/3} \left(\frac{N}{P}\right)^{-\beta/6}, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{49}$$

Таким образом, наведённая персистентная длина дендронных щёток с учётом уравнений (45,47,48,49) должна подчиняться следующим зависимостям:

$$l_p \cong \nu (N\sigma)^2, \qquad \textit{хороший растворитель}$$
$$l_p \cong w^2 N^{5/3} \sigma^{7/3} \left(\frac{N}{P}\right)^{\beta/3}, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{50}$$

Безразмерное соотношение $N/P$ в приведённых формулах является параметром, характеризующим разветвлённость боковых цепей. Этот параметр увеличивается с ростом числа поколений в привитых дендронах. Таким образом, теория [134] предсказывает независимость наведённой персистентной длины от разветвлённости привитых цепей в хорошем растворителе и слабое увеличение в тета растворителе.

Следует отметить, что приведённые выше скейлинговые соотношения между наведённой персистентной длиной и структурными параметрами щётки были получены при условии ряда достаточно грубых приближений. Численный коэффициент в выражении (50) не может быть определён в рамках рассмотренной модели. Её главный недостаток состоит в том, что модель не предусматривает возможность перераспределения привитых цепей при изгибе. Альтернативой приближенному среднеполевому аналитическому подходу является более точный аналитический метод самосогласованного поля и прямое численное моделирование. Однако, такого рода теоретические исследования изгибной жёсткости дендронных щёток ранее не проводились.

## 1.4. Заключительные замечания и постановка задач диссертации

Обзор литературы свидетельствует о важности работ по изучению влияния характера прививки макромолекул на изгибную жёсткость плоских мембран, цилиндрических агрегатов и полимерных цепей линейного строения в растворе. Эти работы представляют большое значение не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения.

Для плоских полимерных щёток изгибная жёсткость является одной из наиболее важных характеристик. Она определяется изменением свободной энергии привитых макромолекул на единицу площади прививки при изгибе и характеризуется модулями изгибной жёсткости Хельфриха. Несмотря на то, что исследованиям зависимости модулей Хельфриха от структурных параметров щёток, построенных из линейных цепей, посвящено большое количество работ, зависимость изгибной жёсткости плоских дендронных щёток от топологии прививаемых дендронов остается на сегодняшний день неизученной областью.

Для молекулярных щёток изгибная жёсткость характеризуется наведённой персистентной длиной. Подавляющее большинство работ посвящено молекулярным щёткам, боковые ветви которых являются линейными цепями. Существует ряд теорий, предсказывающих, что в условиях хорошего растворителя наведённая персистентная длина дендронных молекулярных щёток не зависит от топологии привитых дендронов при условии постоянства произведения их степени полимеризации и плотности прививки. Имеется небольшое число работ по моделированию дендронных молекулярных щёток с гибкой основной цепью и относительно короткими боковыми цепями. Существующие работы по исследованию наведённой персистентной длины дендронных молекулярных щёток с полужёсткой основной цепью носят скейлинговый характер и получены в приближении достаточно грубых среднеполевых моделей. В то же время, работы, где бы влияние архитектуры боковых цепей на

наведённую персистентную длину дендронной молекулярной щётки с полужёсткой основной цепью изучалось методами прямого моделирования, в научной литературе практически отсутствуют.

Из отмеченного выше следует, что исследование изгибной жёсткости плоских дендронных щёток и молекулярных щёток, образованных привитыми дендронами, на сегодняшний день является актуальной проблемой. Поэтому в число задач настоящей диссертации включены вопросы по установлению связи структуры и изгибной жёсткости плоских двухсторонних дендронных полимерных щёток и молекулярных щёток с полужёсткой основной цепью, образованных привитыми дендронами в условиях разбавленного раствора при вариации качества растворителя с применением теоретических методов исследования.

# ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данном разделе представлены основы метода самосогласованного поля, который является главным инструментом настоящей работы для исследования изгибной жёсткости плоских и молекулярных щёток.

Свойства полимерных щёток определяются взаимодействиями макромолекул в системе. Большой трудностью является учёт всех возможных взаимодействий, каждое из которых описывается определённым набором расчётных уравнений. В том случае, если рассматриваемое число взаимодействующих частиц и времена релаксационных процессов, способных повлиять на статистику, относительно невелики, для вычисления термодинамических свойств системы могут применяться классические методы моделирования, например, метод Монте-Карло, броуновская и молекулярная динамика или метод диссипативной динамики частиц. Однако, расчёт свойств больших полимерных систем, таких как густо привитые щётки, состоящие из макромолекул со степенью полимеризации порядка $10^3$, даже с учётом современных вычислительных мощностей требует недопустимо большое расчётное время.

В методе самосогласованного поля все различные взаимодействия между частицами системы заменяются средним или эффективным одиночным взаимодействием. Это сводит многокомпонентную задачу к однокомпонентной задаче, которую довольно легко решить. Таким образом, определенное понимание поведения системы достигается при относительно низких вычислительных затратах. Недостатком аппроксимации среднего поля является неспособность учитывать флуктуации в системе в направлении пространства, в котором применяется среднеполевая аппроксимация, вследствие замены всех взаимодействий эффективным полем. Однако данный недостаток при определённых условиях слабо влияет на крупномасштабные статистические свойства системы.

Преимуществом метода самосогласованного поля над другими

методами моделирования является высокая вычислительная эффективность в сочетании с точностью воспроизводимости результатов. Кроме того, в рамках метода самосогласованного поля упругие свойства полимерных щёток, такие как модуль изгибной жёсткости, могут быть непосредственно вычислены, исходя из точно определённой свободной энергии системы, тогда как в методах молекулярной динамики и Монте-Карло расчёт свободной энергии системы доступен лишь косвенно, и его точность зависит от набора статистических данных. Таким образом, метод самосогласованного поля позволяет исследовать упругие свойства полимерных щёток с высокой плотностью прививки достаточно длинных полимерных цепей и по масштабам системы существенно выходить за рамки других классических методов компьютерного моделирования.

## 2.1. Метод самосогласованного поля

Главное предположение приближения самосогласованного поля к неоднородным системам состоит в возможности рассматривать свободную энергию системы $F$ как функционал локальной плотности, и представлять его как совокупность энтропии системы $S_{conf}$ невзаимодействующих макромолекул с усреднённым профилем плотности и энергии близкодействующих объёмных взаимодействий $F_{int}$, вычисленной в приближении локальной однородности системы.

В системе невзаимодействующих макромолекул во внешнем эффективном поле, описываемом потенциалом $u$, энтропия может быть вычислена по формуле:

$$S_{conf}[u] = \int u(\vec{q}) \frac{\delta F[u]}{\delta u(\vec{q})} d\vec{q} - F[u], \tag{51}$$

где $F[u]$ – свободная энергия системы, $\vec{q}$ – обобщённая координата, а вариация $\delta F[u]/\delta u(\vec{q})$ определяет обобщённый профиль плотности $\varphi(\vec{q})$ в системе:

$$\frac{\delta F[u]}{\delta u(\vec{q})} = \varphi(\vec{q}) \tag{52}$$

Свободная энергия, как функция координат, в теории самосогласованного поля определяется выражением:

$$F[\vec{q}] = F_{int}[\varphi(\vec{q})] - S_{conf}[u(\vec{q})] = \int f_{int}[\varphi(\vec{q})]dq - S_{conf}[u(\vec{q})], \tag{53}$$

где $f_{int}$ – плотность энергии объмных взаимодействий в приближении локальной однородности системы, $u(\vec{q})$ – эффективный обменный химический потенциал:

$$u(\vec{q}) = \frac{\delta f_{int}[\varphi(\vec{q})]}{\delta \varphi(\vec{q})} \tag{54}$$

Приведённые выражения (51–54) образуют замкнутую систему уравнений для самосогласованного вычисления профиля плотности $\varphi(\vec{q})$ и профиля химического потенциала $u(\vec{q})$, отвечающего минимуму свободной энергии.

Чтобы вычислить свободную энергию системы, находящейся в термодинамическом равновесии, необходимо установить самосогласованную связь между, профилем плотности мономерных звеньев $\varphi[u(\vec{q})]$ и эффективным полем $u[\varphi(\vec{q})]$, действующим на эти мономерные звенья. Для установления такой связи нужно определить плотность энергии объёмных взаимодействий $f_{int}(\vec{q})$ мономерных звеньев и энтропию невзаимодействующих макромолекул $S_{conf}[u]$, как функции $\varphi(\vec{q})$ и $u[\varphi(\vec{q})]$ соответственно.

Плотность свободной энергии объёмных взаимодействий в элементарном единичном объёме, занимаемом раствором полимера, можно рассчитать как плотность свободной энергии смешения $f_{mix}(\varphi)$ мономерных звеньев полимера с объёмной долей $\varphi$ и частиц растворителя [26] за вычетом плотности свободной энергии смешения при бесконечном разбавлении:

$$\Delta f_{int}(\varphi) = \Delta f_{mix}(\varphi) - \Delta f_{mix}(\varphi \to 0) \tag{55}$$

В свою очередь, с учётом пренебрежения связностью мономерных звеньев и

сжимаемостью раствора (т.о. при объёмной доле мономерных звеньев $\varphi$ объёмная доля растворителя в том же объёме составляет $\varphi_s = 1 - \varphi$), локальная плотность свободной энергии смешения, согласно теории Флори-Хаггинса [26], определяется уравнением:

$$\frac{a^3 \Delta f_{mix}(\varphi)}{k_B T} = \frac{\varphi}{N} \ln \frac{\varphi}{N} + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi (1 - \varphi), \qquad (56)$$

где $a^3$ – единичный объём, занимаемый одним мономерным звеном, $\varphi$ – безразмерная объёмная доля мономерных звеньев в единице объёма. Первый член в данном уравнении соответствует трансляционной энтропии макромолекул, в рассматриваемом случае полимерных щёток этот член отсутствует, так как макромолекулы прикреплены одним концом к плоскости прививки и, следовательно, в целом трансляционно неподвижны. Второй член соответствует трансляционной энтропии молекул растворителя. Третий член отвечает за энергию взаимодействия полимер-растворитель, которая определяется параметром Флори-Хаггинса:

- $\chi = 0$ – условие атермического растворителя,
- $\chi < 0.5$ – условие хорошего растворителя,
- $\chi = 0.5$ – условие тета-растворителя,
- $\chi > 0.5$ – условие плохого растворителя.

С учётом уравнений (55) и (56) выражение для $\Delta f_{int}(\varphi)$ имеет вид:

$$\frac{a^3 \Delta f_{int}(\varphi)}{k_B T} = (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi (1 - \varphi) - (\chi - 1)\varphi \qquad (57)$$

В случае достаточно низкой локальной плотности мономерных звеньев ($\varphi \ll 1$), плотность осмотической части свободной энергии $\Delta f_{int}(\varphi)$ удобнее представлять в виде разложения в ряд Маклорена с пренебрежением членами выше третьего порядка:

$$\frac{a^3 \Delta f_{int}(\varphi)}{k_B T} = v\varphi^2 + w\varphi^3 + \cdots, \qquad (58)$$

где $v = (1 - 2\chi)/2$, $w = 1/6$ – второй и третий вириальные коэффициенты соответственно.

Энтропия невзаимодействующих макромолекул в системе может быть рассчитана либо с помощью аналитического метода, который основан на ряде допущений, ограничивающих область применимости метода, однако, даёт точное аналитическое решение, либо с помощью численного метода, в частности, решёточного метода Схойтенса-Флира [33], в котором статистическая сумма ансамбля невзаимодействующих макромолекул расчитывается в ходе итеративной процедуры – блуждании одиночной макромолекулы на решётке с использованием, так называемого, формализма пропагаторов.

## 2.2. Аналитический метод самосогласованного поля

Применение метода самосогласованного поля предполагает однородность и симметрию распределения плотности мономерных звеньев полимерных щёток. Это означает, что в любой из точек, равноудаленных от поверхности прививки на расстояние $x$, объёмная доля мономерных звеньев $\varphi(x)$ считается постоянной и является функцией только одной координаты $x$, нормальной к поверхности прививки, что позволяет рассматривать одномерную задачу блуждания привитых цепей (Рисунок 7).

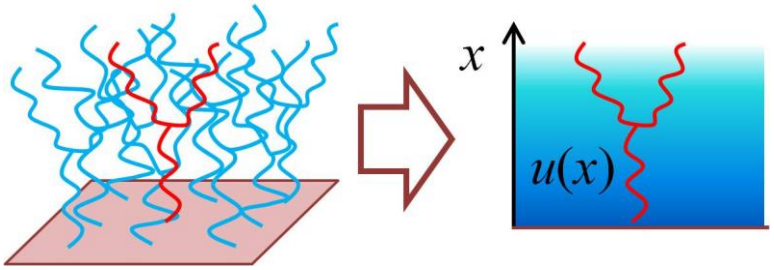


Рисунок 7 – Иллюстрация замены ансамбля привитых дендронов в полимерной щётке одиночным дендроном во внешнем эффективном поле $u(x)$, создаваемом окружающими дендронами.

Как уже было отмечено, свободная энергия полимерной щётки состоит из осмотического вклада $F_{int}$, связанного с объёмными взаимодействиями

мономерных звеньев, и конформационного вклада $F_{conf} = -S_{conf}/k_B$, обусловленного потерей конформационной энтропии $S_{conf}$ при деформации невзаимодействующих макромолекул:

$$\Delta F = \Delta F_{int} + \Delta F_{conf} \tag{59}$$

При расчёте $\Delta F_{conf}$ используется гауссово приближение конформационной свободной энергии [26], т.е. предполагается, что для каждого произвольно малого участка цепи $\delta x$ выполняется условие:

$$\delta f_{conf} = \frac{3}{2}\frac{\delta x^2}{\delta n}, \tag{60}$$

где $\delta f_{conf}$ – локальный конформационный вклад в свободную энергию щётки. Это позволяет описывать конформацию цепи в виде траектории $x(n)$, где $x$ – расстояние $n$-го звена цепи от поверхности прививки, причём растяжение $\delta x/\delta n \geq 0$. Данное приближение было впервые предложено в работе А.Н. Семёнова [35] для описания конформационных свойств блок-сополимеров в расплаве и в последствии было распространено в работах [36, 37] на область растворов полимерных щёток, состоящих из линейных цепей. Было показано, что при этих предположениях профиль эффективного обменного химического потенциала имеет параболическую форму [36, 37]:

$$u(x) = \frac{3\pi^2}{8a^2N^2}(H^2 - x^2) \tag{61}$$

Рассматривая плоские полимерные щётки из привитых дендронов Гален Пикет [38, 39] провёл аналогию между выражением для профиля потенциала (61) и выражением для потенциала гармонического осциллятора. Он предложил рассчитывать профиль химического потенциала таких щёток, как потенциал совокупности гармонических осцилляторов – линейных спейсеров, входящих в разные субпоколения дендрона:

$$u(x) = \frac{3}{2a^2}\cdot\frac{\omega^2}{n^2}(H^2 - x^2), \tag{62}$$

где $\omega$ – топологический параметр, который зависит только от числа поколений в привитых дендронах, может принимать значения от 0 до $\pi/2$ и

служит аналогом собственной частоты совокупности гармонических осциляторов, $n$ – контурная длина спейсера (число мономерных звеньев между точками ветвления).

Траектория дендрона-осцилятора разбивается на несколько гладких участков по числу субпоколений в дендроне, каждый из которых определяется выражением:

$$x_m(x_0, t) = A_m \cos \omega \frac{t}{n} + B_m \sin \omega \frac{t}{n} \tag{63}$$

Здесь $x_m(x_0, t)$ траектория мономерного звена, расположенного через $t$ звеньев по цепи от любого из концевых звеньев $x_0$ в направлении точки прививки. Нижний индекс $m$ обозначает принадлежность мономерного звена к субпоколению $m$, номер которого отсчитывается от концевых групп дендронов, $A_m$ и $B_m$ – некоторые коэффициенты. В случае линейной привитой цепи имеется всего одно субпоколение $m = 1$, при этом исходя из условия отсутствия натяжения в концевых точках ($dx(x_0, n)/dt|_{t=0} = 0$) следует, что

$$A_1 = x_0, \quad B_1 = 0. \tag{64}$$

Если в дендроне содержится несколько субпоколений $m > 1$, то каждая концевая точка спейсера $m$-го субпоколения, расположенного через $t = mn$ мономерных звеньев по цепи от концевой точки по направлению к точке прививки дендрона, является одновременно и начальной точкой спейсера $(m + 1)$-го субпоколения, поэтому для таких точек ветвления выполняется условие:

$$A_m \cos \omega m + B_m \sin \omega m = A_{m+1} \cos \omega m + B_{m+1} \sin \omega m \tag{65}$$

Кроме того, в точках ветвления должно выполняться условие равновесия натяжения спейсеров:

$$n_s(m + 1) \frac{dx_{m+1}}{dt} = n_s(m) \frac{dx_m}{dt}, \tag{66}$$

где $n_s(m)$ – число спейсеров в субпоколении $m$ (заметим, что при этом всегда $n_s(m) > n_s(m + 1)$).

Так, например, если в каждой точке ветвления спейсер ветвится на два с ростом дендрона, то $n_s(m)/\, n_s(m\, +\, 1) = 2$ и, согласно уравнениям (63) и (66), всегда будет выполняться следующее соотношение:

$$\frac{B_{m+1}\cos\omega m - A_{m+1}\sin\omega m}{B_m\cos\omega m - A_m\sin\omega m} = \frac{n_s(m)}{n_s(m+1)} = 2 \qquad (67)$$

Выражения (64), (66) и (67) позволяют составить соответствующую систему тригонометрических уравнений и рассчитать топологический параметр $\omega(g)$ для заданного числа поколений в привитых дендронах, и, тем самым, определить профиль эффективного химического потенциала $u(x)$, для дендронных полимерных щёток.

Профиль химического потенциала $u(x)$ является ключевой функцией, из которой может быть определён профиль плотности мономерных звеньев $\varphi(x)$ и значения свободной энергии $F$ молекулярных щёток.

## 2.3. Численный метод самосогласованного поля

### 2.3.1. Термодинамические основы расчёта свободной энергии полимерных щёток

Также как и в случае аналитического подхода, основной задачей численного метода самосогласованного поля является поиск минимума свободной энергии $F$ ансамбля привитых макромолекул.

В большом каноническом ансамбле:

$$\frac{F}{k_B T} = -\ln Z - (-\ln Z_0) \qquad (68)$$

где $Z_0$ и $Z$ – большие канонические статистические суммы системы макромолекул без объёмных взаимодействий (без запрета самопересечений) и системы взаимодействующих макромолекул, соответственно.

Для монодисперсных полимерных щёток большая каноническая статистическая сумма определяется выражением:

$$Z = \sum_{M} \Omega_M \cdot \exp\left(\frac{-F_{int,M} + \sum_C \mu_C^{(M)} x_C^{(M)}}{k_B T}\right) \quad (69)$$

где $\Omega_M$ – статистический вес $M$-й конфигурации полимерной щётки, т.е. число микросостояний – ансамблей привитых макромолекул, реализующих конкретное макросостояние, $F_{int,M}$ – энергия объёмных взаимодействий в макросостоянии $M$, $\mu_C = dF_{int,M}/dx_C$ – фиктивный химический потенциал (работа по преодолению энергии объёмных взаимодействий, которую необходимо совершить, чтобы добавить в систему макромолекулу в конформации $C$), $x_C^{(M)}$– числовая доля макромолекул в конформации $C$ от общего числа макромолекул во всех микросостояниях, отвечающих макросостоянию $M$.

Согласно стандартному предположению равновесной статистической термодинамики, в системе всегда можно выделить макросостояние $M_E$, которое энергетически намного более выгодно всех остальных макросостояний. Суммирование по всем возможным конфигурациям в таком случае можно заменить наибольшим членом суммы, т.е. вычислить сумму в уравнении (69) методом перевала:

$$Z \cong \max[Z(M)] = Z[M_E] = \Omega_{M_E} \cdot \exp\left(\frac{-F_{int,M_E} + \sum_C \mu_C^{(M_E)} x_C^{(M_E)}}{k_B T}\right) \quad (70)$$

где $\Omega_{M_E}$ – статистический вес равновесной конфигурации, отвечающей глобальному максимуму большой канонической статистической суммы. Такое допущение значительно упрощает механизм вычисления свободной энергии. Далее в тексте для простоты записи будем опускать индексы «$M_E$», подразумевая каждый раз, что речь идёт о параметрах системы в равновестном состоянии, отвечающем минимуму свободной энергии.

В случае отсутствия объёмных взаимодействий $F_{int} = 0$, поэтому все возможные конформации привитых макромолекул равновероятны и большая каноническая статистическая сумма равна статистическому весу:

$$Z_0 = \Omega_0 \quad (71)$$

Исходя из предположения (70) выражение (68) для свободной энергии принимает вид:

$$\frac{F}{k_B T} = -\ln\frac{\Omega}{\Omega_0} + \frac{F_{int}}{k_B T} - \frac{\sum_C \mu_C x_C}{k_B T} \tag{72}$$

### 2.3.2. Метод Схойтенса-Флира. Решёточная модель полимерной щётки

Для того чтобы определить первое слагаемое в уравнении (72), необходимо найти статвеса $\Omega$ и $\Omega_0$. Решение задачи поиска статистических весов упрощается, если перейти от континуального пространства к дискретному. В теории Схойтенса-Флира [33] конформации привитых макромолекул представляются в виде блуждания по дискретной решётке, состоящей из элементарных ячеек. При этом объём каждой ячейки соответствует объёму одного мономерного звена $a^3$.

В случае плоских полимерных щёток макромолекулы привиты к некоторой поверхности. Для определённости положим, что на единицу площади поверхности прививки $a^2$ приходится $\sigma$ макромолекул. Поверхность прививки представляет собой либо бесконечную плоскость в случае недеформированных щёток, либо цилиндр бесконечной длины или сферу в зависимости от геометрии деформации в случае изогнутой щётки. Рассмотрим эти случаи по отдельности.

В случае плоской недеформированной щётки все слои расположены параллельно поверхности прививки и эквивалентны между собой. Поэтому достаточно рассматривать элементарый участок поверхности прививки площадью $Aa^2$, где $A$ – некоторая безразмерная величина.

В случае цилиндрически изогнутой щётки в качестве элементарного участка площади прививки можно выделить кольцо шириной $a$ с площадью поверхности прививки $Aa^2 = 2\pi Ra$, где $R$ – радиус цилиндра (радиус кривизны изгиба поверхности прививки).

В случае сферически изогнутой щётки имеет смысл рассматривать всю

площадь поверхности сферы $Aa^2 = 4\pi R^2$, где $R$ – радиус сферы.

Во всех случаях на безразмерную площадь поверхности прививки $A$ приходится $\sigma A$ привитых макромолекул, каждая из которых содержит $N$ мономерных звеньев. Таким образом, на площадь $A$ приходится в среднем $\theta = A\sigma N$ мономерных звеньев. Заметим, что параметр $\theta$ является также нормировкой профиля плотности.

В рассмотренных трёх случаях существует градиент плотности мономерных звеньев $\varphi(r)$ только по одному направлению $r$. Другими словами, система привитых макромолекул представляет собой последовательность дискретных слоёв ширины $\Delta r = a$. В пределах каждого слоя плотность мономерных звеньев считается постоянной. Будем рассматривать элемент объёма щётки, в котором содержится $\theta$ мономерных звеньев. Тогда из этих соображений будет соблюдаться равенство:

$$\sum_r \varphi(r)L(r) = \theta \tag{73}$$

где $L(r)$ – число ячеек в $r$-м слое, которое пропорционально объёму $r$-го слоя и рассчитывается в соответствии с геометрией системы:

$$\begin{aligned} L(r) &= 1, && \textit{в плоской геометрии} \\ L(r) &= \pi(2r - 1), && \textit{в цилиндрической геометрии} \\ L(r) &= \frac{4}{3}\pi(3r^2 - 3r + 1), && \textit{в сферической геометрии} \end{aligned} \tag{74}$$

Не все полимерные системы можно описать одноградиентным распределением профиля плотности. В некоторых случаях система имеет два или более направления градиента, то есть различных направлений, по которым изменяется распределение мономерных звеньев. Далее без потери общности будем считать, что распределение профиля плотности и других параметров являются функцией, не одной переменной, а вектора $r \equiv \vec{r}$.

Для определения статистического веса $\Omega$ ансамбля макромолекул в теории Схойтенса-Флира рассматривается блуждание $\Theta$ макромолекул на дискретной решётке, состоящей из $N_L$ слоёв по $L$ ячеек в каждом. В общем

случае статистический вес $\Omega$ является числом возможных различимых способов разместить на решётке $\Theta$ макромолекул [33]:

$$\Omega = (L!)^{N_L} \cdot \left(\frac{Z}{L}\right)^{(N-1)\Theta} \cdot \prod_C \frac{\omega_C^{\Theta_c}}{\Theta_C!}, \tag{75}$$

где $\omega_C$ – вероятность встретить макромолекулу в конформации $C$ среди общего числа макромолекул во всех микросостояниях, отвечающих данной конфигурации щётки, $\Theta_C$ – число макромолекул в конформации $C$, $Z$ – координационное число решётки (например, $Z = 6$ для кубической решётки, $Z = 12$ для гексагональной решётки и т.д.).

Первые два множителя в уравнении (75) отвечают числу способов расположить $\Theta$ макромолекул на заданной решётке. Правый множитель в уравнении (75) является по своему физическому смыслу вероятностью встретить все макромолекулы во всех различимых конформациях.

В отсутствии объёмных взаимодействий нас интересуют только те ячейки, в которых расположен полимер, следовательно: $L \cdot N_L = \Theta \cdot N$. Так как все конформации привитых цепей в этом случае эквивалентны по пространственному расположению, разбиение по слоям теряет смысл, и без потери общности можно положить $N_L = 1$. Также следует учитывать, что без объёмных взаимодействий вероятность встретить все макромолекулы во всех различимых конформациях равна $1/\Theta!$, поэтому:

$$\Omega_0 = \frac{(\Theta N)!}{\Theta!} \cdot \left(\frac{Z}{\Theta \mathrm{N}}\right)^{(N-1)\Theta} \tag{76}$$

Заметим, что формула (76) повторяет результат, полученный Флори [26] для системы полимерных цепей без объёмных взаимодействий.

Отрицательный логарифм отношения $\Omega$ и $\Omega_0$ является конформационной частью свободной энергии $\mathcal{F}_{conf}$, связанной с конформационными перестройками в системе при введении объёмных взаимодействий. Опираясь на формулы (75) и (76) после соответствующих математических преобразований с использованием формулы Стирлинга для

разложения факториалов, выражение для $F_{conf}$ можно записать в виде:

$$\mathcal{F}_{conf} = -\ln\frac{\Omega}{\Omega_0} \approx -\sum_C \Theta_C \ln\frac{L\omega_C}{\Theta_C N} \tag{77}$$

Если отнести полученное выражение к общему числу ячеек в рассматриваемой решётке, можно записать формулу для конформационной энергии $f_{conf}$, приходящейся на единицу объёма $a^3$:

$$f_{conf} = -\frac{k_B T}{a^3 L}\sum_C \Theta_C \ln\frac{L\omega_C}{\Theta_C N} \tag{78}$$

Для решения основных задач диссертации интерес представляет вычисление свободной энергии $F$ на единицу площади поверхности прививки макромолекул, а не на систему в целом. Ввиду симметрии распределения плотности мономерных звеньев в полимерных щётках, пространство блуждания привитых макромолекул можно разбить на слои и выразить свободную энергию $F$ как интегрирование по слоям плотности свободной энергии:

$$F = \int_{\vec{r}} f(\vec{r})\, d\vec{r} \tag{79}$$

Выражение для конформационной части свободной энергии $F_{conf}$ можно записать в виде интеграла по объёму $V$, приходящемуся, в среднем, на одну макромолекулу:

$$F_{conf} = f_{conf} V = \frac{k_B T}{a^3}\int_V \frac{\varphi(\vec{r})}{N} \cdot \ln\frac{\theta}{q}\, d\vec{r} \tag{80}$$

где $q$ – статсумма одиночной макромолекулы, усреднённая по всем возможным конформациям.

Можно показать, что полученный результат справедлив для разных геометрий и разных степеней свободы макромолекул [33].

Каждое макросостояние $M$ ансамбля привитых макромолекул однозначно определяется распределением в пространстве $\vec{r}$ объёмной доли мономерных звеньев $\varphi_M(\vec{r})$.

Химический потенциал, приходящийся, в среднем, на одну макромолекулу определяется выражением:

$$\bar{\mu} = \int_V \varphi(\vec{r}) \cdot u[\varphi(\vec{r})] d\vec{r} = a^3 \int_V \varphi(\vec{r}) \cdot \frac{\delta f_{int}[\varphi(\vec{r})]}{\delta \varphi(r)} d\vec{r}, \qquad (81)$$

где $u[\varphi(\vec{r})]$ – химический потенциал на одно мономерное звено, $f_{int}[\varphi(\vec{r})]$ – плотность энергии объёмных взаимодействий, $V$ – усреднённый объём, приходящийся на одну макромолекулу, $a^3$ – объём мономерного звена.

Заменяя в уравнении (70) сумму по конформациям химических потенциалов $\mu_C^{(M_E)}$на усреднённое $\bar{\mu}$, с учётом уравнений (81) и (72) выражение (68) для свободной энергии $\tilde{F}$ на одну привитую макромолекулу можно переписать в виде:

$$\sigma\tilde{F} = \int_V f_{conf}(\vec{r})\, d\vec{r} + \int_V f_{int}(\vec{r})\, d\vec{r} - \int_V u(\vec{r})\, \varphi(\vec{r}) d\vec{r} \qquad (82)$$

где $V$ – объём, приходящийся в среднем на одну привитую макромолекулу, $\sigma$ – плотность прививки, $a^3$ – объём одного мономерного звена, $f_{int}(\varphi)$ – плотность свободной энергии объёмных взаимодействий:

$$\frac{a^3 f_{int}(\varphi)}{k_B T} = (1-\varphi)\ln(1-\varphi) + \chi\varphi(1-\varphi) - \varphi(\chi - 1) \qquad (83)$$

В итоге свободную энергию на макромолекулу можно представить в виде:

$$\sigma\tilde{F} = k_B T \int_V \frac{\varphi(\vec{r})}{N} \ln\frac{\theta}{q} d\vec{r} + a^3 \int_V \varphi(\vec{r}) f_{int}[\varphi(\vec{r})]\, d\vec{r} - a^3 \int_V \varphi(\vec{r}) u[\varphi(\vec{r})]\, d\vec{r} \qquad (84)$$

или

$$\sigma\tilde{F} = \frac{k_B T}{a^3} \int_V \left[ a^3 \frac{\varphi(\vec{r})}{N} \ln\frac{\theta}{q} + \ln\big(1 - \varphi(\vec{r})\big) + \chi\varphi^2(\vec{r}) + \varphi(\vec{r}) \right] d\vec{r} \qquad (85)$$

Распределение плотности мономерных звеньев $\varphi(\vec{r})$ и статистическая сумма $q$ одиночной макромолекулы во внешнем поле $u(\vec{r})$, создаваемом окружающими макромолекулами, отвечающие минимуму свободной

энергии, находятся в ходе итерационной процедуры. Прежде чем мы перейдём к описанию этой процедуры, покажем связь между $\varphi(\vec{r})$ и $q$.

### 2.3.3. Статистическая сумма свободно-сочленённой цепи во внешнем поле. Формализм пропагаторов

Как было отмечено выше, статистическая сумма одиночной макромолекулы в каноническом ансамбле может быть получена суммированием по всем возможным конформациям $C$:

$$q = \sum_{C} \omega_C \cdot \exp(-u_C) \tag{86}$$

где $u_C$ – безразмерный потенциал молекулы в конформации $C$, и $\omega_C$ – нормированное вырождение $C$-й конформации.

Проиллюстрируем способ определения $q$ на примере линейных гомополимерных цепей на дискретной решётке.

Очевидно, что число различных конформаций цепи огромно. Но при этом можно отметить, что полное число конформаций несамопересекающихся цепей по порядку величины не сильно отличается от числа конформаций самопересекающихся цепей. Перебор всех блужданий цепи без самопересечений весьма затруднителен. Для упрощения расчётов можно остановиться на рассмотрении случайного блуждания, которое порождает свободно-сочленённую (фантомную) цепь (ССЦ), т.к. для модели ССЦ существует эффективный способ оценки статистической суммы, который будет описан далее.

В ССЦ два последовательных сегмента вдоль цепи занимают соседние положения решётки. В отсутствии поля соседние связи вдоль цепи располагаются в произвольных направлениях. На кубической решётке вероятность перехода в любом направлении составляет 1/6. Вероятность того, что цепь повернётся на 90 градусов, составляет 4/6. В одном из шести

случаев, цепь «загибается» сама на себя. ССЦ представляет собой цепь Маркова. Марковская цепь является случайным процессом: каждое последующее состояние зависит только от текущего, но не зависит от последовательности состояний, предшествовавших данному. В ССЦ данное свойство заставляет цепь свободно распространяться вперёд или назад на решётке: цепь не помнит, по какому направлению она пришла. Цепь должна знать только расположение $s$-го сегмента, чтобы предсказать расположение $(s+1)$-го сегмента, при этом позиции сегментов $1, 2, \ldots, (s-1)$ оказываются забыты.

Итак, наша цель – найти статистическую сумму одиночной цепи в поле. Поиск статистической суммы вытекает из марковского процесса. Допустим, что марковский процесс, начиная с сегмента $s = 1$, после $(N-1)$ марковских шагов, достигает сегмента $s = N$, причем расположение каждого последующего сегмента определяется некоторой вероятностью. Статистический вес определенной конформации представляет собой произведение таких вероятностей. Суммирование статистических весов всех возможных и допустимых конформаций ССЦ и будет по определению её статистической суммой.

В качестве примера рассмотрим одноградиентную систему. Допустим, что система обладает центральной симметрией, тогда можно использовать только одну координату $r = 1, 2, \ldots, M$. Примем, что потенциальное поле $u(r)$ определено для каждой точки (в дискретном случае – ячейки) пространства с координатой $r$.

Случайное блуждание можно описать на языке матриц переходов – пропагаторов.

Прямым пропагатором будем называть матрицу, каждый элемент $G_f(s, r)$ которой представляет собой вероятность того, что $s$-й сегмент цепи окажется в $r$-м слое в ходе случайного блуждания, начиная с $s = 1$ сегмента.

Обратным пропагатором будем называть матрицу, каждый элемент

$G_B(s,r)$ которой представляет собой вероятность того, что $s$-й сегмент цепи окажется в $r$-м слое в ходе случайного блуждания, начиная с конца цепи $s = N$.

Вероятность найти какое-либо звено в координате $r$, описывется уравнением Больцмана:

$$G_B(r) = \exp(-u[r]) \tag{87}$$

Вероятность обнаружить в слое $r$ звено с номером $s$ при прямом блуждании равно произведению вероятности $G_B(r)$ найти какое-либо звено в этом слое на вероятность $\langle G_f(s-1,r)\rangle$ того, что цепь перешла из $(s-1)$-го в $s$-й сегмент в $r$-м слое:

$$G_f(s,r) = G_B(r) \cdot \langle G_f(s-1,r)\rangle \tag{88}$$

С другой стороны, эту же вероятность при обратном блуждании от конца цепи можно определить как произведение $G_B(r)$ на вероятность $\langle G_b(s+1,r)\rangle$ того, что цепь перешла из $(s+1)$-го в $s$-й сегмент в $r$-м слое:

$$G_b(s,r) = G_B(r) \cdot \langle G_b(s+1,r)\rangle \tag{89}$$

Здесь квадратные скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по соседним слоям:

$$\begin{gathered}\langle G_f(s,r)\rangle = \lambda_{-1}(r)G_f(s,r-1) + \lambda_0(r)G_f(s,r) + \lambda_{+1}(r)G_f(s,r+1)\\ \langle G_b(s,r)\rangle = \lambda_{-1}(r)G_b(s,r-1) + \lambda_0(r)G_b(s,r) + \lambda_{+1}(r)G_b(s,r+1)\end{gathered} \tag{90}$$

где $\lambda_{-1}$ – вероятность перехода из слоя $(r-1)$ в слой $r$, $\lambda_{+1}$ – вероятность перехода из слоя $(r+1)$ в слой $r$, $\lambda_0 = 1 - \lambda_{-1} - \lambda_{+1}$ – вероятность остаться в слое $r$.

Вероятности переходов в случае кубической решётки рассчитываются в соответствии с геометрией системы:

$$\begin{gathered}\lambda_{-1} = \frac{1}{6}\frac{A(r-1)}{L(r)}\\ \lambda_{+1} = \frac{1}{6}\frac{A(r)}{L(r)}\end{gathered} \tag{91}$$

где $A(r-1)$ – безразмерная площадь поверхности между $(r-1)$-м и $r$-м

слоем, $A(r)$ – безразмерная площадь поверхности между $r$-м и ($r$ + 1)-м слоем, $L(r)$ – число ячеек в $r$-м слое.

В плоской геометрии:

$$L(r) = 1$$
$$A(r) = 1 \tag{92}$$

В цилиндрической геометрии:

$$L(r) = \pi(2r - 1)$$
$$A(r) = 2\pi r \tag{93}$$

В сферической геометрии:

$$L(r) = \frac{4}{3}\pi(3r^2 - 3r + 1)$$
$$A(r) = 4\pi r^2 \tag{94}$$

Для того, чтобы сегмент цепи с номером $s$ оказался в слое $r$, необходимо и достаточно, чтобы две цепи, одна блуждающая от точки прививки, а другая от концевой точки до $s$-го сегмента, встретились в этом $r$-м слое. Поэтому вероятность такого события и, следовательно, статистический вес $q(s,r)$ всех конформаций, у которых $s$-й сегмент расположен в $r$-м слое, находится как:

$$q(s,r) = \frac{G_f(s,r)G_b(s,r)}{G_B(r)} \tag{95}$$

Данное уравнение также называют законом композиций. Произведение вероятностей $G_f(s,r)$ и $G_b(s,r)$ отнсено в уравнении (95) к больцмановскому весу $G_B$, т.к. он дважды входит в произведения в уравнениях (88) и (89).

Статистическая сумма одиночной цепи находится суммированием по всем слоям $r$ и номерам сегментов $s$:

$$q = \sum_r \sum_s q(s,r) \tag{96}$$

Распределение объёмной доли сегментов:

$$\varphi(r) = \frac{\vartheta}{L(r)} \sum_{s} q(s,r) \tag{97}$$

где $\vartheta$ – нормировочный множитель, который можно определить из условия нормировки профиля плотности $\sum_r \varphi(r)L(r) = \Theta$ и уравнения (96) как:

$$\vartheta = \frac{\theta}{q} \tag{98}$$

Таким образом, мы установили связь между статистической суммой одиночной ССЦ и распределением плотности мономерных звеньев в системе.

### 2.3.4. Алгоритм численного метода Схойтенса-Флира

В основе численного алгоритма Схойтенса-Флира лежит численное решение диффузионного уравнения Эдвардса [135]. Для статистической суммы $Z_N(\vec{r}', \vec{r})$ идеальной линейной полимерной цепи из $N$ сегментов, концы которой зафиксированы в точках $\vec{r}'$ и $\vec{r}$, находящейся во внешнем потенциальном поле $u(\vec{r})$, уравнение Эдвардса имеет вид:

$$\frac{\partial Z_N(\vec{r}', \vec{r})}{\partial N} = \frac{a^2}{6} \nabla^2_{\vec{r}} Z_N(\vec{r}', \vec{r}) - \frac{u(\vec{r})}{k_B T} Z_N(\vec{r}', \vec{r}) \tag{99}$$

Данное уравнение решается при заданных начальных условиях:

$$Z_{N\to 0}(\vec{r}', \vec{r}) = \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \tag{100}$$

и соответствующим набором граничных условий. Статистическая сумма цепи $Z_N(\vec{r}', \vec{r})$ определяет плотность вероятности нахождения свободного конца цепи в точке $\vec{r}$ при условии, что другой конец цепи зафиксирован в точке $\vec{r}'$.

Как было показано выше, подход Схойтенса-Флира позволяет связать через формализм пропагаторов статистическую сумму и распределение объёмной доли мономерных звеньев взаимодействующих цепей (97). Для численного решения уравнения (99) используется эффективный потенциал:

$$u(\vec{r}) \to u(\vec{r}) + u_{self-consistent}\{\varphi(\vec{r})\}, \tag{101}$$

в котором первый член описывает взаимодействие звеньев цепей с внешним полем, а второй – эффективно учитывает внутри- и межцепные взаимодействия.

Если функциональная форма зависимости самосогласованного потенциала $u_{self-consistent}\{\varphi(\vec{r})\}$ от локальной концентрации мономерных звеньев известна, то диффузионное уравнение (99), совместно с уравнением (97) образуют замкнутую систему уравнений для нахождения статистической суммы и распределения объёмной доли мономерных звеньев. Как правило, эта система не может быть решена аналитически и требуется использование численных итерационных процедур, суть которых заключается в следующем. После задания затравочного начального распределение концентрации $\varphi(\vec{r})$, рассчитывается величина эффективного потенциала $u(\vec{r})$:

$$\frac{u_{self-consistent}\{\varphi(\vec{r})\}}{k_B T} = \ln(1-\varphi(\vec{r})) - 2\chi\varphi(\vec{r}), \qquad (102)$$

Подстановка полученного распределения потенциала в уравнение (100) позволяет вычислить необходимые статистические суммы, после чего, используя уравнение (97), вычисляется новое распределение объёмной доли и т.д. Итерационная процедура повторяется, пока последовательность приближений для пространственного распределения самосогласованного потенциала не сходятся к устойчивому решению.

Описание численного метода самосогласованного поля, которому посвящён данный пункт, было приведено на примере щёток, образованных линейными цепями, в случае разветвлённых привитых цепей применим тот же алгоритм, отличие заключается только в способе расчёта соответствующих пропагаторов. Алгоритм составления матриц-пропагаторов для случая разветвлённых макромолекул подробно изложен в книге [33].

# ГЛАВА 3. ИЗГИБНАЯ ЖЁСТКОСТЬ ПЛОСКИХ ДЕНДРОННЫХ ЩЁТОК

В данной главе представлены результаты теоретического исследования упругих свойств двухсторонней полимерной щётки, образованной разветвленными полимерами регулярного строения – дендронами.

Как уже было показано выше, изгибная жесткость полимерных щёток характеризуется двумя модулями Хельфриха [42]: средним модулем изгибной жёсткости $\kappa_{\mathrm{C}}$ и гауссовым модулем $\kappa_G$. Эти модули можно определить по изменению свободной энергии $\Delta F$ на единицу площади поверхности прививки при её изгибе.

При достаточно больших значениях радиусов кривизны изгиба $R$ (существенно превышающих толщину щётки) модули определяются изменениями свободной энергии $F$ на единицу площади прививки при деформации плоской поверхности прививки в цилиндр

$$\Delta F_2 = F_2 - F_1 = \frac{1}{2}\kappa_C \frac{1}{R^2} \tag{103}$$

и деформации в сферу

$$\Delta F_3 = F_3 - F_1 = (2\kappa_C + \kappa_G)\frac{1}{R^2} \tag{104}$$

Нижние индексы при записи свободных энергий обозначают плоскую (1), цилиндрическую (2) и сферическую (3) геометрии поверхности прививки соответственно (Рисунок 8).

При слабом изгибе двухслойной щётки ($R/H_1$, где $H_1$ – толщина плоской щётки) изменение свободной энергии можно представить в виде ряда по параметру $H_1/R$. Учитывая симметрию системы и ограничиваясь первым ненулевым членом разложения, можно представить изменение свободной энергии при малых $H_1/R$ в виде

$$\Delta F_d = K_d F_1 \frac{H_1^2}{R^2} \tag{105}$$

и следовательно:

$$\kappa_C \sim \kappa_G \sim F_1 H_1^2 \tag{106}$$

где $K_d$ – некоторый коэффициент, индекс $d$ обозначает симметрию поверхности прививки ($d = 2$ –цилиндрическая, $d = 3$ – сферическая).

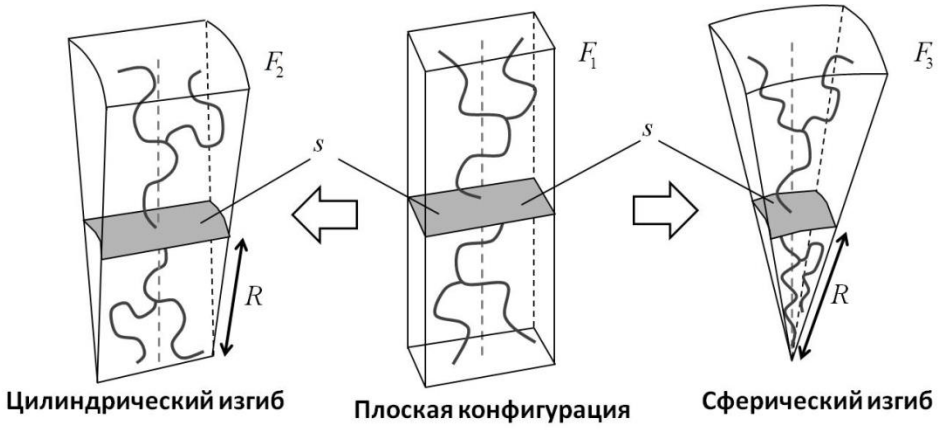


Рисунок 8 – Схематическое изображение дендронов, привитых к недеформированной плоской мембране (по центру), а также привитых к мембранам деформированным в цилиндр (слева) и сферу (справа) с радиусом кривизны $R$. При изгибе площадь поверхности прививки $s$ на одну цепь сохраняется.

Таким образом, задача определения изгибной жёсткости полимерных щёток сводится к определению изменения свободной энергии на единицу площади поверхности прививки щётки при цилиндрическом и сферическом изгибах этой поверхности.

## 3.1. Модель и методы

Используемая модель представляла собой тонкую мембрану, к которой с двух сторон регулярно были привиты дендроны (Рисунок 9). При этом полагалось, что толщина мембраны много меньше толщины щётки и в расчётах ею можно пренебречь.

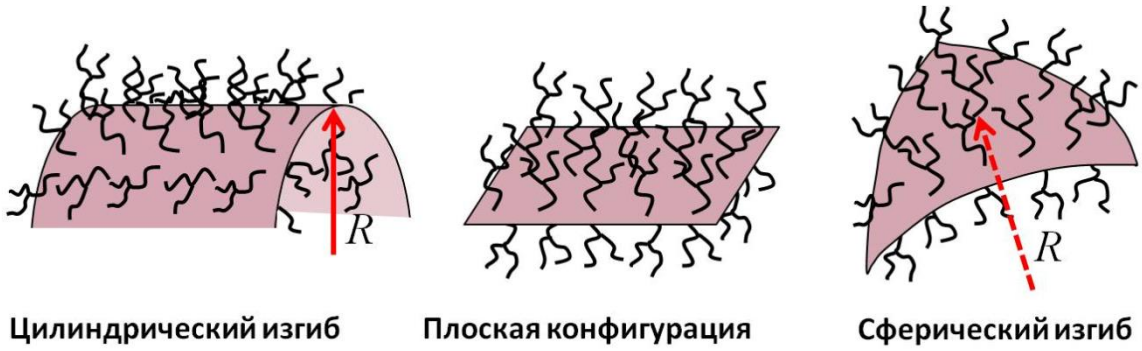


Рисунок 9 – Схематическое изображение двухсторонних дендронных щёток в плоской и в деформированных в цилиндр и сферу с радиусом кривизны $R$ конфигурациях поверхности прививки.

Рассматривались дендроны с функциональностью ветвления $q = 2$ (каждый спейсер ветвился на два) и с различным числом поколений $g = 0, 1, 2, 3, \ldots$ (Рисунок 10). Полное число мономерных звеньев в дендроне при этом составляло:

$$N = n\frac{q^{g+1} - 1}{g - 1}, \tag{107}$$

где $n \gg 1$ – число мономерных звеньев в спейсере (длина спейсера). Случай $g = 0$ соответствует линейной цепи. Предполагалось, что привитые дендроны различаются только числом поколений и (или) длиной спейсеров, т.е. все мономерные звенья, входящие в состав дендронов, полагались одинаковыми и занимающими единичный объем $a^3$. Каждый спейсер рассматривался как гибкая свободно-сочленная цепь с длиной статсегмента $a$. В качестве характеристики плотности прививки дендронов к поверхности использовалось безразмерное отношение $\sigma = a^2/s$, где $s$ – площадь поверхности прививки, приходящаяся на один дендрон. Плотность прививки $\sigma$ варьировалась в широком интервале значений, при которых межмолекулярные взаимодействия преобладают над внутримолекулярными, и привитый слой дендронов находится в «режиме щётки», когда каждый произвольно малый участок привитых дендронов, в среднем, растянут в направлении перпендикулярном к поверхности прививки по отношению к

своему невозмущенному размеру.

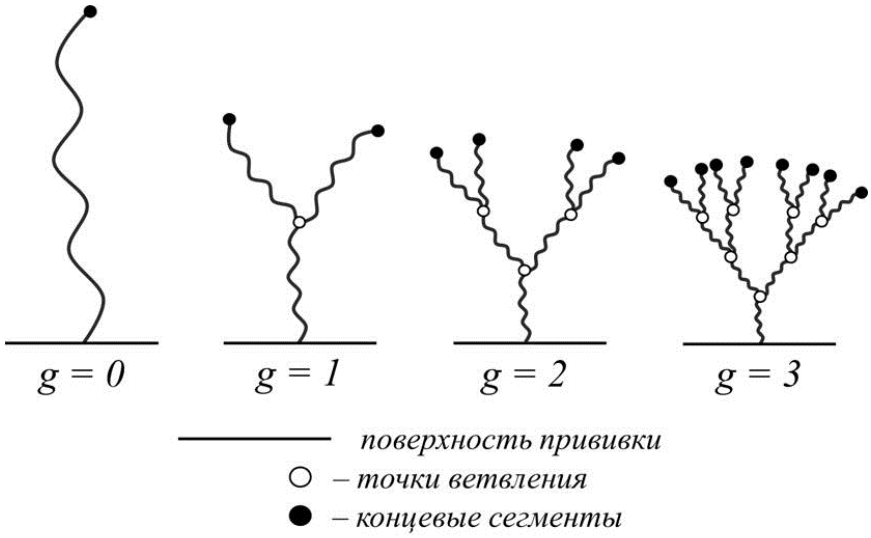


Рисунок 10 – Схематические изображения привитых дендронов с различным числом поколений $g$.

Соответствующие изменения свободной энергии при деформации поверхности прививки в цилиндр и сферу (Рисунок 9) (уравнения 103 и 104) рассчитывались с применением метода самосогласованного поля (СП).

В основе расчётов метода СП лежит предположение об однородности плотности мономерных звеньев в каждом слое. Иными словами, в любой из точек, равноудалённых от поверхности прививки на расстояние $r$, плотность мономерных звеньев $\varphi(r)$ считается постоянной. Такое допущение оправдано при условии, что поперечный размер прививаемых дендронов много больше расстояний между соседними точками прививки, соседние дендроны сильно перекрываются, чем сглаживают неоднородность распределения плотности. Распределение плотности мономерных звеньев $\varphi(r)$ (а также и другие характеристики щётки) считаются функцией только одной координаты $r$, нормальной к поверхности прививки, что позволяет рассматривать одномерную задачу блуждания сегментов привитых дендронов.

Для решения поставленной задачи были применены два метода самосогласованного поля: аналитический метод и решёточный численный

метод Схойтенса-Флира. Эти два метода применялись ранее для оценки изгибной жёсткости полимерных щёток с линейными привитыми цепями в работе [113]. В данной диссертационной работе они впервые применены для щёток, образованных разветвлёнными привитыми цепями – дендронами.

Дальнейшее изложение структурировано следующим образом.

В разделе **«Аналитическая теория»** используется аналитический метод, основанный на приближении самосогласованного поля. Этот метод применим при малых плотностях прививки и при условии, что растяжение спейсеров лежит в гауссовой области. При этих условиях профиль плотности мономерных звеньев плоской щётки имеет параболическую форму. Определена область параметров модели, при которых применим аналитический подход. Представлены полученные зависимости модулей изгибной жёсткости от числа поколений привитых дендронов, их молекулярной массы, плотности прививки и качества растворителя.

В разделе **«Результаты численного метода самосогласованного поля»** приведены результаты применения численного метода самосогласованного поля Схойтенса-Флира, позволяющего рассматривать более плотно привитые дендронные щётки без ограничения «гауссовости» растяжения спейсеров.

## 3.2. Аналитическая теория

### 3.2.1. Недеформированные щётки

В данном подразделе приведены основные зависимости профиля плотности, толщины и свободной энергии недеформированной щётки от структурных параметров $(\sigma, N, g)$, полученные аналитически в рамках теории самосогласованного поля. Данные зависимости являются отправными точками для построения теории для изогнутых полимерных щёток с привитыми дендронами. Предполагается, что свободная энергия щётки

$F_{brush}$ [26] состоит из двух частей: осмотического вклада $F_{int}$, который определяется объёмными взаимодействиями мономерных звеньев привитых дендронов, и конформационного $F_{conf}$, который определяется потерей конформационной энтропии дендронов при их деформации:

$$F_{brush} = F_{int} + F_{conf} \tag{108}$$

При этом соотношение между $F_{int}$ и $F_{conf}$ определяется выражениями:

$$\begin{aligned} F_{int} &= \frac{3}{2} \cdot F_{conf}, && \textit{атермический растворитель} \\ F_{int} &= F_{conf}, && \textit{тета растворитель} \end{aligned} \tag{109}$$

Полная свободная энергии щётки может быть выражена только через вклад объёмных взаимодействий:

$$\begin{aligned} F_{brush} &= \frac{3}{2} \cdot F_{int}, && \textit{атермический растворитель} \\ F_{brush} &= 2 \cdot F_{int}, && \textit{тета растворитель} \end{aligned} \tag{110}$$

Выражение для осмотической части свободной энергии в общем случае имеет вид:

$$F_{int} = \int_r f_{int}[\varphi(r)]\, L(r) dr, \tag{111}$$

где $f_{int}[\varphi(r)]$ – плотность энергии объёмных взаимодействий мономерных звеньев в -м слое, $L(r)dr$ – объём этого слоя.

Согласно теории Флори-Хаггинса [26] плотность энергии объёмных взаимодействий $f_{int}(\varphi)$ в растворе полимера связана с локальной плотностью мономерных звеньев $\varphi$ следующей формулой:

$$\frac{a^3 f_{int}(\varphi)}{k_B T} = \frac{\varphi}{N} \ln \frac{\varphi}{N} + (1 - \varphi) + \chi\varphi(1 - \varphi) - \varphi(\chi - 1), \tag{112}$$

где $\chi$ – параметр Флори-Хаггинса, который характеризует взаимодействие мономер-растворитель. Значение $\chi = 0$ отвечает условию атермического растворителя, $\chi < 0.5$ – область хорошего растворителя, $\chi = 0.5$ соответствует тета-условиям и $\chi > 0.5$ описывает область плохого растворителя. Первый член в уравнении (112) отвечает трансляционной

энтропии дендронов. Поскольку дендроны привиты к неподвижной поверхности, в рассматриваемом случае данный член уравнения отсутствует. Последний член уравнения (112) по физическому смыслу есть плотность энергии $f_{int}$ в условиях бесконечного разбавления полимерного раствора при $\varphi \to 0$.

При достаточно малой локальной плотности мономерных звеньев $\varphi \ll 1$ выражения для плотности энергии объёмных взаимодействий (112) раскладывается в степенной ряд по $\varphi$ с дальнейшим пренебрежением членами разложения ряда выше второй (в случае атермического растворителя) или выше третьей (в случае тета растворителя) степеней:

$$\frac{a^3 f_{int}(\varphi)}{k_B T} = v\varphi^2 + w\varphi^3, \qquad \varphi \ll 1, \tag{113}$$

где $v = 1/2 - \chi$ и $w = 1/6$ – второй и третий вириальные коэффициенты соответственно.

Как было показано в работах [36–40], при условии гауссовой деформации спейсеров в привитых дендронах профиль фиктивного химического потенциала $u(r) = \delta f_{int}[\varphi(r)]/\delta\varphi(r)$ плоской монослойной полимерной щетки имеет параболическую форму:

$$u(r) = \frac{a^3 \delta f_{int}[\varphi(r)]}{\delta\varphi(r)} = \frac{3k_B T}{2a^2} k^2(N, g) \cdot (H_1^2 - r^2) \tag{114}$$

где $H_1$ – толщина плоской щётки, т.е. расстояние от поверхности прививки, больше которого вероятность встретить какое-либо мономерное звено становится равной нулю. В случае функциональности ветвления спейсеров $q = 2$, параметр $k$ определяется соотношением:

$$k(N, g) = \frac{\omega(g)}{n} = \frac{(2^{g+1} - 1)}{N} \cdot \omega(g) \tag{115}$$

где $\omega(g)$ – топологический параметр, который при заданном $q$ зависит только от числа поколений $g$ в дендроне. Значения констант $\omega(g)$ были определены в работе [38] из условия равновесия сил натяжения спейсеров в точках ветвления. В дальнейшем для удобства в работе также будет

использоваться другой топологический параметр:

$$\lambda(g) = (2^{g+1} - 1) \cdot \omega(g). \tag{116}$$

Значения обоих топологических параметров для разного числа поколений в дендроне приведены в Таблице 1.

Из определения потенциала $u(r) = \delta f_{int}[\varphi(r)]/\delta\varphi(r)$ (114) и разложения в ряд по $\varphi$ плотности свободной энергии $f_{int}(\varphi)$ (113) следует выражение для профиля плотности мономерных звеньев:

$$\begin{aligned} &\varphi(r) = \frac{3}{2a^2} \cdot \frac{k^2(N,g)}{2v} \cdot (H_1^2 - r^2), \qquad v = \frac{1}{2}, \qquad \textit{атермический растворитель} \\ &\varphi(r) = \frac{k(N,g)}{a\sqrt{2w}} \cdot (H_1^2 - r^2)^{\frac{1}{2}}, \qquad w = \frac{1}{6}, \qquad \textit{тета растворитель} \end{aligned} \tag{117}$$

В свою очередь из условия нормировки профиля плотности

$$\int_{r=0r}^{r=H_1} \varphi(r)dr = N\sigma \tag{118}$$

определяется толщина $H_1$ недеформированной (плоской) монослойной полимерной щётки:

$$\begin{aligned} &\frac{H_1}{a} = \left(\frac{2a^2 vN\sigma}{k^2(N,g)}\right)^{\frac{1}{3}} = \\ &= \left(\frac{2a^2 v}{\lambda^2(g)}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot N\sigma^{\frac{1}{3}}, \qquad v = \frac{1}{2}, \qquad \textit{атермический растворитель} \\ &\frac{H_1}{a} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(2w)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{a^2 N\sigma}{k(N,g)}\right)^{\frac{1}{2}} = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}(2w)^{\frac{1}{4}} NN\left(\frac{a^2\sigma}{\lambda(g)}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad w = \frac{1}{6}, \qquad \textit{тета растворитель} \end{aligned} \tag{117}$$

Подстановка в уравнения (111) и (110) выражений для профилей плотности (117) позволяет записать свободную энергию $F_1$ на единицу площади поверхности прививки как функцию толщины монослойной щётки $H_1$:

$$\frac{F_1}{k_B T} = \frac{9}{20} \cdot \frac{k^4(N,g)}{va^5} \cdot H_1^5, \qquad v = \frac{1}{2}, \qquad \textit{атермический растворитель}$$
$$\frac{F_1}{k_B T} = \frac{3\pi}{16} \cdot \frac{k^3(N,g)}{a^4\sqrt{2w}} \cdot H_1^4, \qquad w = \frac{1}{6}, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{120}$$

Далее в ходе изложения работы в качестве единиц измерения длины всегда будет использоваться линейный размер мономерного звена $a$, а в качестве единицы измерения энергии – $k_B T$, при этом данные обозначения будут опускаться при записи формул.

Таблица 1 – Топологические параметры $\omega(g)$ [39] и $\lambda(g)$, характеризующие профили потенциала $u(r)$ дендронных щеток при разном числе поколений $g$ привитых дендронов ($q$ = 2).

| $g$ | $\omega(g)$ | $\lambda(g)$ |
|---|---|---|
| 0 | 1.571 | 1.571 |
| 1 | 0.615 | 1.846 |
| 2 | 0.340 | 2.379 |
| 3 | 0.211 | 3.164 |
| 4 | 0.139 | 4.294 |

### 3.2.2. Изогнутые щётки

В данном подразделе будет предложена аналитическая модель для деформированных дендронных щёток, позволяющая количественно описать зависимость модулей изгибной жёсткости от степени полимеризации, плотности прививки и числа поколений в привитых дендронах. Сначала будет приведена общая схема расчёта свободной энергии при изгибной деформации щётки, после чего последует конкретный вывод зависимостей модулей $\kappa_C$ и $\kappa_G$ от структурных параметров $N$, $\sigma$, $g$ для случаев «замороженной» (непроницаемая мембрана) и «размороженной» (проницаемая мембрана) прививки.

Основное отличие изогнутых щёток от плоских состоит в том, что

профили плотности, а также другие характеристики, для дендронов, привитых к вогнутой и выпуклой сторонам, различаются. В дальнейшем характеристики щётки с выпуклой и вогнутой сторон будем обозначать нижними индексами «+» и «−» соответственно.

Введем допущение, что при изгибе щётки с радиусом кривизны $R/H_1 \gg 1$ меняются только толщины щётки $H_+$ и $H_-$ (Рисунок 11), но при этом величина топологического параметра $k(g,N)$ не изменяется и форма профилей плотности с обеих сторон остаётся прежней:

$$\varphi_\pm(r) = \frac{3}{2} \cdot k^2(N,g) \cdot \left(H_\pm^2 - r^2\right), \qquad \textit{атермический растворитель}$$
$$\varphi_\pm(r) = \sqrt{3}k(N,g) \cdot \left(H_\pm^2 - r^2\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{121}$$

где $r$ – расстояние от поверхности прививки.

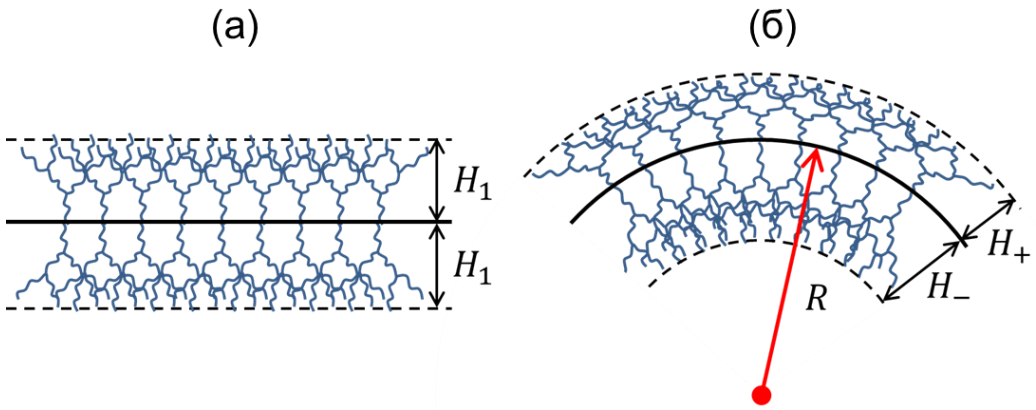


Рисунок 11 – Схематические изображения поперечного сечения двухслойных дендронных щёток: (а) плоская конфигурация поверхности прививки, (б) деформированная в цилиндр или сферу поверхность прививки с радиусом кривизны изгиба $R$. $H_1$ – толщина щётки в плоской конфигурации, $H_+$ и $H_-$ – толщины щётки при изгибе с выпуклой и вогнутой стороны соответственно.

Распределение объёмной доли мономерных звеньев подчиняется условию нормировки:

$$\int_0^{H_\pm} \varphi_\pm(r) \cdot s_\pm(r) dr = Na^3 \tag{122}$$

Площадь поверхности $s_\pm(r)$, которую, в среднем, пересекает одна цепь при

удалении от мембраны на расстояние $r$ (по направлению радиуса кривизны изгиба $s_+$ или в противоположном направлении $s_-$) определяется формулой:

$$s_\pm(r) = s \cdot \left(\frac{R \pm r}{R}\right)^{i-1}, \quad i = 1, 2, 3 \tag{123}$$

где $i = 1,\ 2,\ 3$ для плоской, цилиндрической и сферической геометрий поверхности прививки соответственно, $s \equiv s_\pm(r = 0) = a^2/\sigma$ – площадь поверхности прививки, приходящаяся на одну цепь.

Свободная энергия деформированной щётки, рассчитанная на одну привитую макромолекулу (далее будет обозначаться с помощью тильды), может быть представлена в виде двух слагаемых:

$$\tilde{F}^{(\pm)} = \tilde{F}_{int}^{(\pm)} + \tilde{F}_{conf}^{(\pm)} \tag{124}$$

где первое слагаемое

$$\tilde{F}_{int}^{(\pm)} = \int_0^{H_\pm} f_{int}\{\varphi_\pm(r)\} \cdot s_\pm(r) dr \tag{125}$$

является вкладом объёмных взаимодействий мономерных звеньев, а второе слагаемое

$$\tilde{F}_{conf}^{(\pm)} = \int_0^{H_\pm} f_{conf}(r) \cdot s_\pm(r) dr = \frac{1}{2}\int_0^{H_\pm} T^{(\pm)}(r) \cdot s_\pm(r) dr \tag{126}$$

является вкладом, обусловленным конформационной энтропией растяжения макромолекул в составе щётки по сравнению с их невозмущённым (гауссовым) размером. В приведённом уравнении как

$$f_{conf}(r) = \frac{1}{2} T(r) \tag{127}$$

обозначен конформационный вклад в свободную энергию, отнесённый к единице объёма (плотность конформационной энергии растяжения), $T(r)$ – сила натяжения, приходящаяся на единицу площади на расстоянии $r$ от поверхности прививки. Отметим, что линейная зависимость (127) выполняется только при условии гауссового растяжения привитых макромолекул при достаточно малых плотностях прививки.

Предполагая, что соотношение между силой натяжения $T(r)$ и

объёмной долей полимера $\varphi(r)$ для разветвлённых цепей то же, что и для цепей линейного строения,

$$\frac{T^{(\pm)}(r)}{k_B T} = \frac{3k^2}{a^5 s_\pm(r)} \int_0^{H_\pm} r' \varphi_\pm(r') s_\pm(r') dr', \tag{128}$$

а также подставляя (128) в уравнение (126), можно записать конечное выражение для конформационного вклада:

$$\frac{\tilde{F}_{conf}^{(\pm)}}{k_B T} = \frac{3k^2}{2a^2} \int_0^{H_\pm} \varphi_\pm(r) s_\pm(r) r^2 dr. \tag{129}$$

Таким образом, с помощью уравнений (124–129) может быть найдено изменение свободной энергии при деформации плоской щётки в цилиндр и сферу.

Нормировку профилей плотности в изогнутой конфигурации можно представить в виде:

$$\begin{aligned} &\int_0^{H_\pm} \frac{3}{2} k^2 \left(H_\pm^2 - r^2\right) \left(\frac{R \pm r}{R}\right)^{i-1} dr = N\sigma && \textit{атермический растворитель} \\ &\int_0^{H_\pm} \sqrt{3} k \sqrt{H_\pm^2 - r^2} \left(\frac{R \pm r}{R}\right)^{i-1} dr = N\sigma && \textit{тета растворитель} \end{aligned} \tag{130}$$

Выразим толщину щётки с вогнутой и выпуклой сторон изогнутой поверхности прививки, как функцию кривизны изгиба, приведённую к толщине щётки в прямой конфигурации $H_1/R$. Для этого представим отношение $H_{(i)\pm}/H_1$ в виде степенного ряда разложения по параметру $H_1/R$:

$$\frac{H_{(i)\pm}}{H_1} = 1 + a_{(i)\pm} \frac{H_1}{R} + b_{(i)\pm} \left(\frac{H_1}{R}\right)^2 + \cdots \tag{131}$$

Пренебрегая членами ряда выше второй степени, выразим значения коэффициентов $a_{(i)\pm}$ и $b_{(i)\pm}$ из условия нормировки профилей плотности. Для этого с учётом уравнения (120) представим записанное выражение (130) в виде:

$$\left(\frac{H_{(2)\pm}}{H_1}\right)^3 \cdot \left(1 \pm \frac{3}{8}\frac{H_{(2)\pm}}{R}\right) = 1$$
$$\left(\frac{H_{(3)\pm}}{H_1}\right)^3 \cdot \left(1 \pm \frac{3}{4}\frac{H_{(3)\pm}}{R} + \frac{1}{5}\frac{H_{(3)\pm}^2}{R^2}\right) = 1 \qquad (132)$$

для условий атермического растворителя и в виде:

$$\left(\frac{H_{(2)\pm}}{H_1}\right)^3 \cdot \left(1 \pm \frac{4}{3\pi}\frac{H_{(2)\pm}}{R}\right) = 1$$
$$\left(\frac{H_{(3)\pm}}{H_1}\right)^3 \cdot \left(1 \pm \frac{8}{3\pi}\frac{H_{(3)\pm}}{R} + \frac{1}{4}\frac{H_{(3)\pm}^2}{R^2}\right) = 1 \qquad (133)$$

для тета-условий.

Сделаем замену $h_{(i)\pm} = H_{(i)\pm}/H_1$ и $\rho = H_1/R$:

$$h_{(2)\pm}^3 \cdot \left(1 \pm \frac{3}{8}h_{(2)\pm}\rho\right) = 1$$
$$h_{(3)\pm}^3 \cdot \left(1 \pm \frac{3}{4}h_{(3)\pm}\rho + \frac{1}{5}h_{(3)\pm}^2\rho^2\right) = 1 \qquad \textit{атермический растворитель}$$
$$h_{(2)\pm}^2 \cdot \left(1 \pm \frac{4}{3\pi}h_{(2)\pm}\rho\right) = 1 \qquad (134)$$
$$h_{(3)\pm}^2 \cdot \left(1 \pm \frac{8}{3\pi}h_{(3)\pm}\rho + \frac{1}{4}h_{(3)\pm}^2\rho^2\right) = 1 \qquad \textit{тета растворитель}$$

Подставляя в уравнение (134) вместо $h_{(i)\pm}$ разложение (131) в виде:

$$h_{(i)\pm} = 1 + a_{(i)\pm}\rho + b_{(i)\pm}\rho^2 \qquad (135)$$

и пренебрегая членами выше второй степени по $\rho$, легко выразить искомые коэффициенты разложения $a_{(i)\pm}$ и $b_{(i)\pm}$. Значения данных коэффициентов приведены в Таблице 2.

Теперь, когда значения относительной толщины щётки $h_{(i)\pm} = H_{(i)\pm}/H_1$ с обоих сторон изгиба определены, как функции радиуса изгиба при малых $\rho = H_1/R$, перейдём к нахождению свободной энергии деформации.

С учётом уравнений (113, 121, 125, 129), а также введённых обозначений $h_{(i)\pm} = H_{(i)\pm}/H_1$ и $\rho = H_1/R$ выразим вклады в свободную энергию на единицу площади поверхности прививки щётки, как функции

относительной кривизны изгиба $\rho = H_1/R$:

С учётом уравнений (113, 121, 125, 129), а также введённых обозначений $h_{(i)\pm} = H_{(i)\pm}/H_1$ и $\rho = H_1/R$ выразим вклады в свободную энергию на единицу площади поверхности прививки щётки, как функции относительной кривизны изгиба $\rho = H_1/R$:

1) осмотический вклад:

$$F_{int(2)\pm} = \frac{2}{3}F_1 h_{(2)\pm}^5\left(1 \pm \frac{5}{16}h_{(2)\pm}\rho\right)$$

$$F_{int(3)\pm} = \frac{2}{3}F_1 h_{(3)\pm}^5\left(1 \pm \frac{5}{8}h_{(3)\pm}\rho + \frac{1}{7}h_{(2)\pm}^2\rho^2\right)$$

*атермический растворитель*

$$F_{int(2)\pm} = \frac{1}{2}F_1 h_{(2)\pm}^4\left(1 \pm \frac{16}{15\pi}h_{(2)\pm}\rho\right)$$

$$F_{int(3)\pm} = \frac{1}{2}F_1 h_{(3)\pm}^4\left(1 \pm \frac{32}{15\pi}h_{(3)\pm}\rho + \frac{1}{6}h_{(3)\pm}^2\rho^2\right)$$

*тета растворитель*

(136)

2) конформационный вклад:

$$F_{conf(2)\pm} = \frac{1}{3}F_1 h_{(2)\pm}^5\left(1 \pm \frac{5}{8}h_{(2)\pm}\rho\right)$$

$$F_{conf(3)\pm} = \frac{1}{3}F_1 h_{(3)\pm}^5\left(1 \pm \frac{5}{4}h_{(3)\pm}\rho + \frac{3}{7}h_{(2)\pm}^2\rho^2\right)$$

*атермический растворитель*

$$F_{conf(2)\pm} = \frac{1}{2}F_1 h_{(2)\pm}^4\left(1 \pm \frac{32}{15\pi}h_{(2)\pm}\rho\right)$$

$$F_{conf(3)\pm} = \frac{1}{2}F_1 h_{(3)\pm}^4\left(1 \pm \frac{64}{15\pi}h_{(3)\pm}\rho + \frac{1}{2}h_{(3)\pm}^2\rho^2\right)$$

*тета растворитель*

(137)

Таблица 2 – Коэффициенты разложения $h_{(i)\pm}(\rho)$ для цилиндрической геометрии ($i = 2$) и сферической геометрии ($i = 3$) поверхности прививки.

| | $a_{(2)+}$ | $a_{(2)-}$ | $b_{(2)+}$ | $b_{(2)-}$ | $a_{(3)+}$ | $a_{(3)-}$ | $b_{(3)+}$ | $b_{(3)-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *атерм. р-ль.* | $-\frac{1}{8}$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{3}{64}$ | $\frac{3}{64}$ | $-\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{29}{240}$ | $\frac{29}{240}$ |
| *тета р-ль* | $-\frac{2}{3\pi}$ | $\frac{2}{3\pi}$ | $\frac{10}{9\pi^2}$ | $\frac{10}{9\pi^2}$ | $-\frac{4}{3\pi}$ | $\frac{4}{3\pi}$ | $\frac{40}{9\pi^2}-\frac{1}{8}$ | $\frac{40}{9\pi^2}-\frac{1}{8}$ |

Полную свободную энергию, приходящуюся на единицу площади прививки, можно представить в виде:

$$F_2(\rho) = F_1\left[h_{(2)+}^5 + h_{(2)-}^5 + \frac{5}{12}\rho h_{(2)+}^6 - \frac{5}{12}\rho h_{(2)-}^6\right]$$

$$F_3(\rho) = F_1\left[h_{(3)+}^5 + h_{(3)-}^5 + \frac{5}{6}\rho h_{(3)+}^6 - \frac{5}{6}\rho h_{(3)-}^6 + \frac{5}{21}\rho^2 h_{(3)+}^7 - \frac{5}{21}\rho^2 h_{(3)-}^7\right]$$

*атермический растворитель*

$$F_2(\rho) = F_1\left[h_{(2)+}^4 + h_{(2)-}^4 + \frac{8}{5\pi}\rho h_{(2)+}^5 - \frac{8}{5\pi}\rho h_{(2)-}^5\right]$$

$$F_3(\rho) = F_1\left[h_{(3)+}^4 + h_{(3)-}^4 + \frac{16}{5\pi}\rho h_{(3)+}^5 - \frac{16}{5\pi}\rho h_{(3)-}^5 + \frac{1}{3}\rho^2 h_{(3)+}^6 - \frac{1}{3}\rho^2 h_{(3)-}^6\right]$$

*тета растворитель*

(138)

Заметим, что параметр $h_{\pm}$ также является функцией $\rho$, но для удобства записи формул, обозначения функциональной принадлежности опускаются. После подстановки в уравнение (138) зависимостей $h_{\pm}(\rho)$ в виде разложения в ряд по малому параметру $\rho$ (см. уравнение 135 и Таблицу 2) и пренебрежения членами уравнения выше второго порядка, имеем:

$$F_2(\rho) = F_1\left[2 + \frac{5}{32}\rho^2\right]$$

$$F_3(\rho) = F_1\left[2 + \frac{73}{168}\rho^2\right]$$

*атермический растворитель*

(139)

$$F_2(\rho) = F_1\left[2 + \frac{32}{9\pi^2}\rho^2\right]$$

$$F_3(\rho) = F_1\left[2 + \left(\frac{128}{9\pi^2} - \frac{1}{3}\right)\rho^2\right]$$

*тета растворитель*

Из полученного уравнения (139) вытекают следующие аналитические зависимости, характеризующие изгибную жёсткость двухсторонних плоских полимерных щёток:

• изменение свободной энергии при цилиндрическом изгибе:

$$\Delta F_2(R) = F_2(R) - F_1 = \frac{1}{2}\kappa_C \frac{1}{R^2}$$

$$\Delta F_2(R) = \frac{5}{32}\frac{F_1 H_1^2}{R^2} \approx 0.16\frac{F_1 H_1^2}{R^2} \quad \textit{атермический растворитель} \qquad (140)$$

$$\Delta F_2(R) = \frac{32}{9\pi^2}\frac{F_1 H_1^2}{R^2} \approx 0.36\frac{F_1 H_1^2}{R^2} \quad \textit{тета растворитель}$$

• изменение свободной энергии при сферическом изгибе:

$$\Delta F_3(R) = F_3(R) - F_1 = (2\kappa_C + \kappa_G)\frac{1}{R^2}$$

$$\Delta F_3(R) = \frac{73}{168}\frac{F_1 H_1^2}{R^2} \approx 0.43\frac{F_1 H_1^2}{R^2} \quad \textit{атермический растворитель} \qquad (141)$$

$$\Delta F_3(R) = \frac{64}{9\pi^2}\frac{F_1 H_1^2}{R^2} \approx 1.11\frac{F_1 H_1^2}{R^2} \quad \textit{тета растворитель}$$

• средний модуль изгибной жёсткости:

$$\kappa_C = \frac{5}{16}F_1 H_1^2 = \frac{9}{32}(N\sigma)^2 H_1 = \frac{9}{32}\lambda^{-\frac{2}{3}}(g)N^3\sigma^{7/3} \quad \textit{атермический растворитель}$$

$$\kappa_C = \frac{64}{9\pi^2}F_1 H_1^2 = \frac{256}{9\pi^2}(N\sigma)^3 \approx 0.29(N\sigma)^3 \quad \textit{тета растворитель} \qquad (142)$$

• гауссов модуль изгибной жёсткости:

$$\kappa_G = -\frac{64}{105}\kappa_C \approx -0.61\kappa_C \quad \textit{атермический растворитель}$$

$$\kappa_G = -\frac{3\pi^2}{64}\kappa_C \approx -0.46\kappa_C \quad \textit{тета растворитель} \qquad (143)$$

Таким образом, теория предсказывает, что степенные зависимости модулей дендронных щёток от степени полимеризации $N$ и плотности прививки $\sigma$ дендронов являются универсальными и не зависят от числа поколений в дендронах.

Число поколений дендронов в случае атермического растворителя влияет на величину $\kappa_C$ через топологический параметр $\lambda(g)$, который растёт с увеличением числа поколений (см. таблицу 1). Поэтому модуль изгибной жёсткости $\kappa_C$ уменьшается с увеличением разветвлённости дендронов при фиксированных степени полимеризации $N$ и плотности прививки $\sigma$. При

этом теория предсказывает, что модуль изгибной жесткости $\kappa_C$ и гауссов модуль $\kappa_G$, в условиях атермического растворителя связаны коэффициентом пропорциональности $-105/64$. В условиях тета-растворителя оба модуля определяются только полным числом сегментов $N$ и плотностью прививки дендронов $\sigma$, но не зависят от числа поколений $g$. При этом гауссов модуль $\kappa_G$ и средний модуль $\kappa_C$ также пропорциональны друг другу, но с несколько меньшим коэффициентом $-3\pi^2/64$.

### 3.3. Результаты численного метода самосогласованного поля

Аналитический подход применим в области достаточно малых плотностей при условии гауссова растяжения спейсеров. Для рассмотрения дендронных щеток в более широкой области параметров, а также для проверки корректности результатов, полученных аналитическим методом, был использован численный метод самосогласованного поля Схойтенса-Флира. Применимость этого метода не требует вышеуказанных ограничений.

Чтобы исследовать влияние разветвлённости привитых дендронов на изгибную жёсткость щёток, были рассмотрены дендроны с разным числом поколений ($g = 0, 1, 2, 3$) при одном и том же числе мономерных звеньев $N$ и одинаковой плотности прививки $\sigma$. Для выполнения условия постоянства числа мономерных звеньев $N$ в дендронах необходимо, чтобы $N$ было кратно 105. Поэтому для расчетов были выбраны значения $N = 105,\ 210,\ 420,\ 840$. Плотность прививки задавалась в интервале от $\sigma = 0.01$ до $\sigma = 0.08$. Значения $\sigma$ задавались в широком интервале значений так, чтобы привитые макромолекулы находились в «режиме щётки», т.е. чтобы высота щётки превышала расстояние между точками прививки.

На Рисунке 12 в качестве примера приведены профили плотности недеформированных плоских щёток и щёток на цилиндрически изогнутой поверхности.

При заданных параметрах рассчитывались свободные энергии как для

плоских щеток $F_1$, так и для щёток согнутых в цилиндр $F_2(R)$ и сферу $F_3(R)$ при вариации радиусов кривизны $R$. В качестве примера на Рисунке 13 показаны зависимости изменений свободной энергии $\Delta F_2(R) = F_2(R) - F_1$ от $1/R^2$.

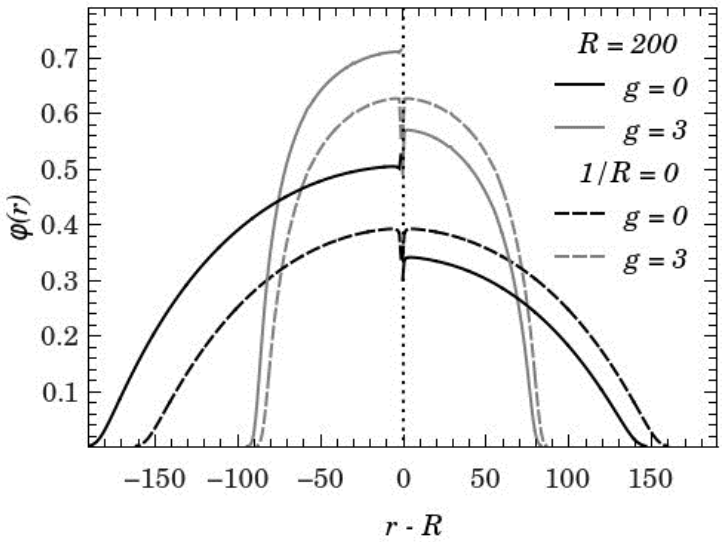


Рисунок 12 – Профили плотности двухслойной плоской щётки ($1/R = 0$) и двухслойной щётки на цилиндрической поверхности с радиусом кривизны $R = 200$. Приведены данные для щёток, состоящих из линейных цепей ($g = 0$) и дендронов третьего поколения ($g = 3$) при одинаковом полном числе мономерных звеньев $N = 420$ и плотности прививки $\sigma = 0.01$ в условиях атермического растворителя.

Значения модулей Хельфриха $\kappa_C$ и $\kappa_G$ согласно уравнениям (103) и (104) оценивались из наклонов приведённых зависимостей при условии $1/R \to 0$:

$$\kappa_C = \lim_{1/R\to 0}(2\Delta F_2(R)R^2)$$
$$\kappa_G = \lim_{1/R\to 0}(2\Delta F_3(R)R^2) - 2\kappa_C \qquad (144)$$

Для этого строились зависимости $2\Delta F_2(R)R^2$ и $\Delta F_3(R)R^2$ (Рисунок 14) от кривизны поверхности прививки $1/R$, которые затем экстраполировались к нулевому значению по оси абсцисс ($1/R = 0$).

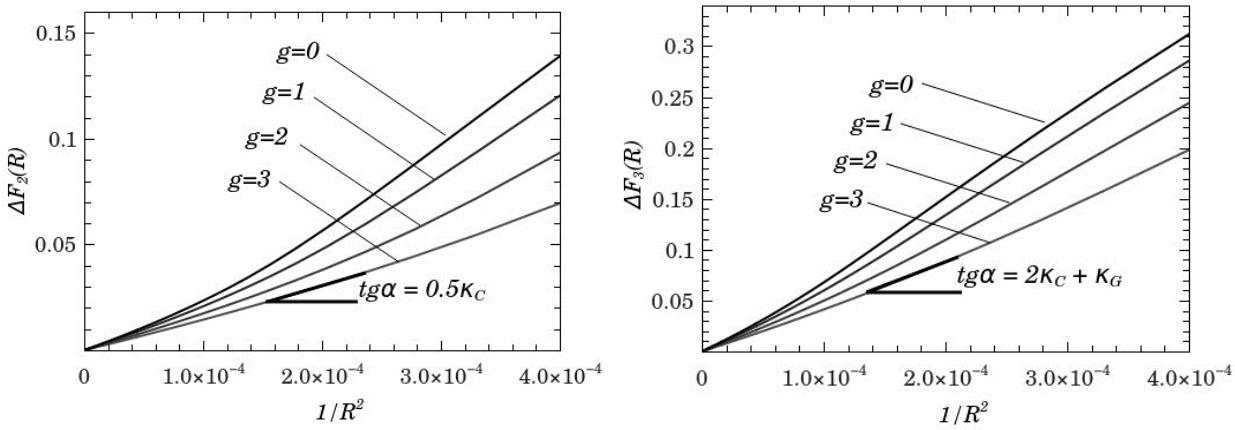


Рисунок 13 – Изменения свободной энергии при деформации поверхности прививки (а) в цилиндр $\Delta F_2(R)$ и (б) сферу $\Delta F_3(R)$, как функции кривизны $1/R$, полученные численным методом самосогласованного поля. Данные приведены для дендронных щёток, состоящих из дендронов с различным числом поколений ($g = 0, 1, 2, 3$), но одинаковым полным числом мономерных звеньев $N = 420$ и одинаковой плотностью прививки $\sigma = 0.01$. ($R$ – радиус кривизны изгиба поверхности прививки).

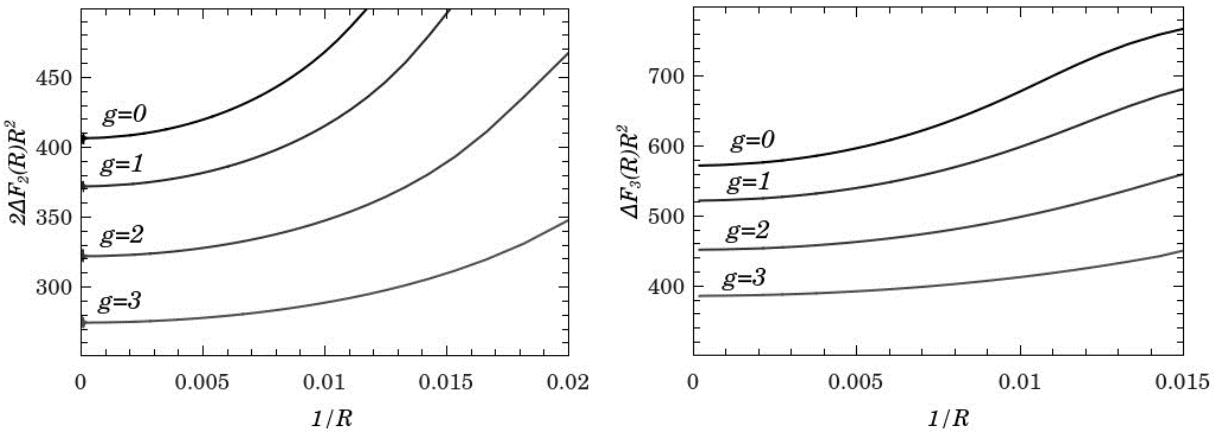


Рисунок 14 – Изменения величин $2\Delta F_2(R)R^2$ (а) и $\Delta F_3(R)R^2$ (б) при деформации поверхности прививки в цилиндр и сферу соответственно, как функции кривизны $1/R$. Данные приведены для дендронных щёток, состоящих из дендронов с различным числом поколений ($g = 0, 1, 2, 3$), но одинаковым полным числом мономерных звеньев $N = 420$, и одинаковой плотностью прививки $\sigma = 0.01$.

На Рисунке 15 представлена вся совокупность полученных значений модулей изгибной жёсткости $\kappa_C$ и $\kappa_G$ для всех рассмотренных структурных параметров щёток. Оба модуля меняются в широких пределах от $10^1$ до $10^6$.

(а) (б)

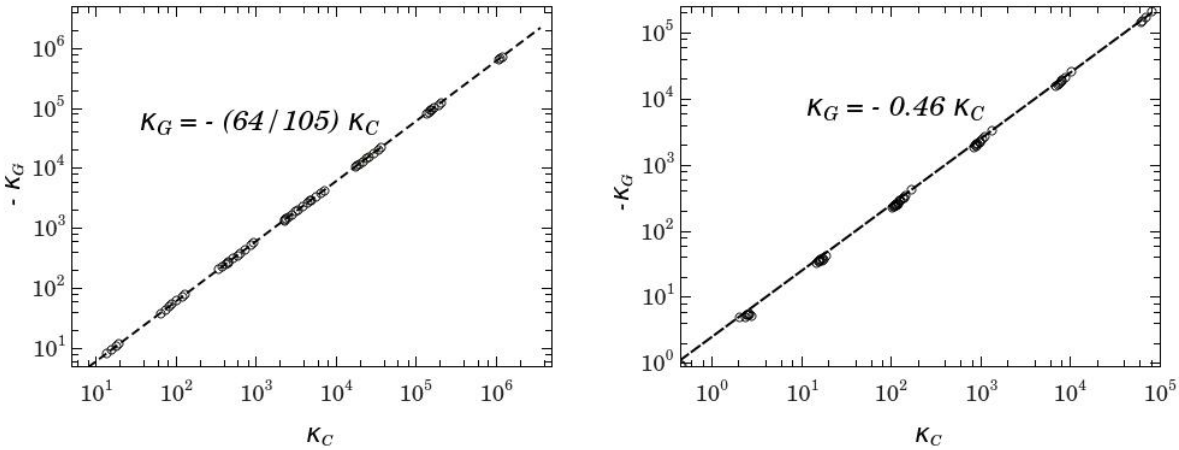


Рисунок 15 – Абсолютные значения гауссовых модулей $\kappa_G$, отложенные от средних модулей изгибной жёсткости $\kappa_C$ при различных параметрах моделируемых систем: числе мономерных звеньев $N = 105, 210, 420, 840$, числе поколений в дендронах $g = 0,\ 1,\ 2,\ 3$ и плотностях прививки $\sigma = 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$. Пунктирной линией показана зависимость, полученная аналитическим методом самосогласованного поля. Цифрами на графике отмечены значения $N\sigma$. Данные приведены для условий (а) атермического и (б) тета растворителей.

Видно, что имеется однозначная связь гауссова модуля $\kappa_G$ и модуля средней изгибной жесткости $\kappa_C$, более того, эта связь соответствует рассчитанной в предыдущем разделе теоретической зависимости $\kappa_G$ от $\kappa_C$ Модуль $\kappa_G$ во всех случаях отрицателен и его абсолютное значение линейно зависит от $\kappa_C$ с коэффициентом пропорциональности близким к $-0.61$ в случае атермического растворителя и с коэффициенто пропорциональности близким к $-0.46$ в случае тета растворителя, что согласуется с аналитически полученными значениями (143). Универсальные соотношения (143) сохраняются при всех выбранных параметрах.

Проведенные расчёты показали, что зависимости модулей $\kappa_C$ от $N$, $g$ и $\sigma$ при малых плотностях прививки ($\sigma \lesssim 0.1$) хорошо согласуются с теоретическими зависимостями (142) как в условиях атермического растворителя, так и в тета растворителе вплоть до согласия в численных коэффициентах (Рисунок 16). Однако, при росте плотности прививки $\sigma$ это согласие нарушается. Данная тенденция более наглядно отражена на графиках, изображенных на Рисунке 17, где приведены характерные примеры зависимости модуля $\kappa_C$ от плотности прививки дендронов с разным числом поколений.

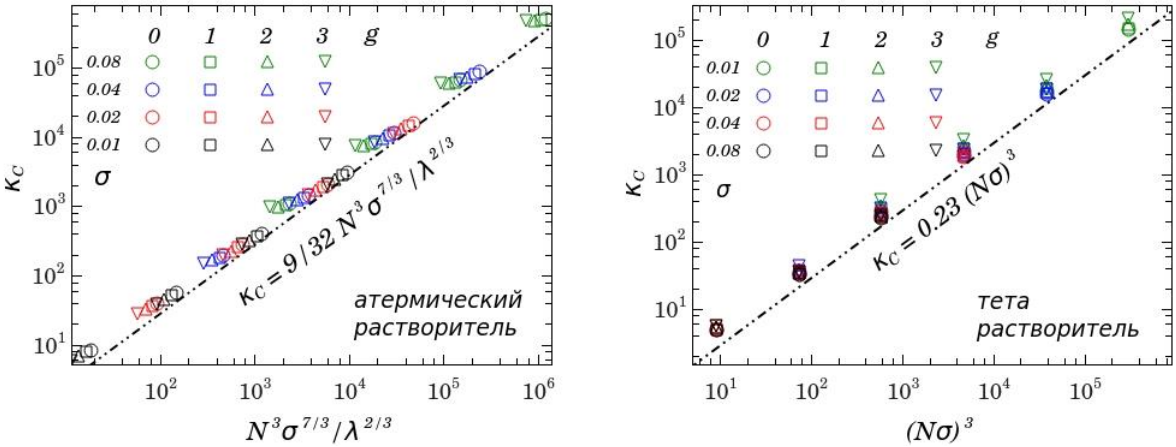


Рисунок 16 – Зависимости средних модулей изгибной жёсткости от степени полимеризации $N$, плотности прививки $\sigma$ и параметра разветвлённости привитых цепей $\lambda(g)$, отложенные в приведённых координатах, для удобства сравнения с теоретическими зависимостями (142).

Причины этих отклонений от предсказаний аналитической теории в области больших плотностей прививки связаны с отклонением от условий, приводящих к параболическому профилю плотности.

Условиями параболического профиля являются малая локальная плотность и гауссов режим деформации привитых цепей. При одинаковых значениях $N$ и $\sigma$ локальная плотность и деформация спейсеров выше для более разветвлённых дендронов, чем для линейных цепей, поэтому нарушение этих условий для дендронов наступает при меньших $\sigma$.

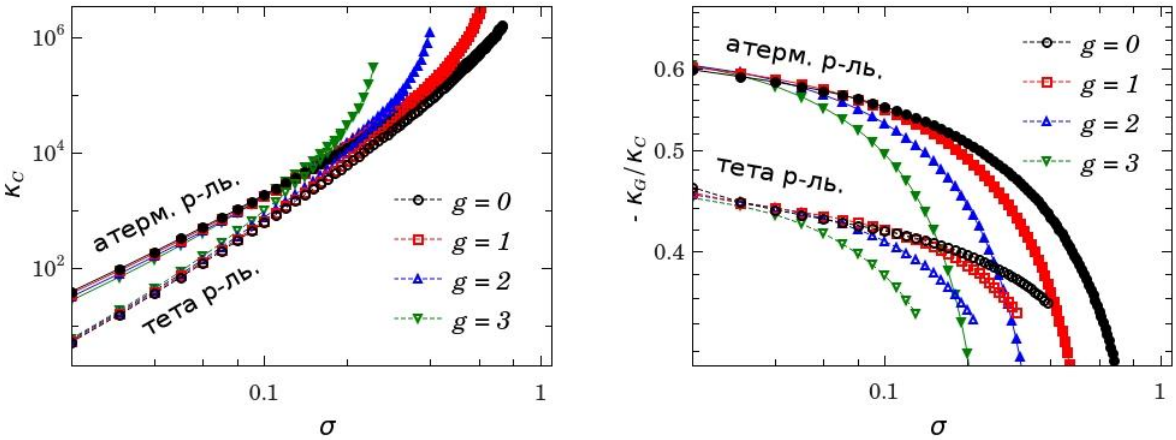


Рисунок 17 – Зависимости среднего модуля изгибной жёсткости (слева) и отрицательного значения отношения гауссового и среднего модулей (справа) от плотности прививки дендронов с разным числом поколений при $N = 105$.

Эти отклонения приводят к тому, что с ростом плотности прививки $\sigma$, изгибная жёсткость для щёток, образованных дендронами, становится даже больше, чем для щёток, построенных из линейных цепей (Рисунок 17). Однако, при реальном синтезе полимерных щёток такие высокие плотности прививки не достижимы. В частности, для липидных мембран, модифицированных с помощью прививки водорастворимых полимеров, значения $\sigma$ лежат в пределах $\sigma \lesssim 0.05$ [11]. Поэтому эти результаты имеют скорее теоретический, чем практический интерес.

### 3.4. Заключительные замечания

Аналитический подход предсказывает, что замена линейных привитых цепей дендронами при сохранении степени полимеризации в условиях атермического растворителя приводит к уменьшению абсолютных значений модулей Хельфриха, характеризующих изгибную жёсткость полимерной щётки. Как было показано в формуле (142), это уменьшение происходит пропорционально толщине $H_1$ недеформированных полимерных щёток:

$$\kappa_{\mathrm{C}} = \frac{9}{32}(N\sigma)^2 H_1 \tag{145}$$

Таким образом, если проводить сравнение изгибных жёсткостей полимерных щёток, состоящих из линейных цепей, и менее толстых (и соответственно более плотных) полимерных щёток, состоящих из дендронов, при одинаковых плотностях прививки и степени полимеризации, можно утверждать, что щётки из дендронов имеют меньшую жёсткость по сравнению со щётками из линейных цепей, поскольку при одних и тех же параметрах $N$ и $\sigma$ толщина щётки уменьшается с ростом разветвлённости. При этом зависимости модулей от параметров щётки (степени полимеризации и плотности прививки дендронов) остаются универсальными, а разветвлённость проявляется через топологические константы.

Однако, это уменьшение модулей не настолько велико, чтобы существенно повлиять на термодинамическую стабильность мембран. В частности, для уже упоминавшихся выше модифицированных липидных мембран при замене линейных привитых цепей из полиэтиленгликоля дендронами третьего поколения с аналогичной химической природой мономерных звеньев в условиях хорошего растворителя при сохранении степени полимеризации и плотности прививки, можно прогнозировать уменьшение модулей изгибной жёсткости не более, чем в два раза.

В тета растворителе при малых плотностях прививки молули изгибной жёсткости не зависят от толщины щётки и поэтому сохраняют свои значения при переходе от линейных цепей к разветвлённым дендронам при фиксированных $N$ и $\sigma$.

Численный метод самосогласованного поля, работающий в более широкой области значений локальной плотности, подтверждает универсальность молекулярно-массовой зависимости модулей Хельфриха. В то же время численный метод показывает, что зависимость модулей от плотности прививки не универсальна при высокой локальной плотности мономерных звеньев.

Следует также отметить, что результаты, полученные для щёток, образованных дендронами, можно полагать применимыми и для щёток, образованных макромолекулами другой архитектуры: нерегулярно разветвлёнными, гребнеобразными, циклическими и т.д. Архитектура привитых цепей будет отражаться только в значениях топологического коэффициента $\lambda$ и не влиять на вид функций (142) и (143). Результаты, представленные в данной главе, могут иметь важное значение для молекулярного дизайна мембран, модифицированных синтетическими полимерами [20–22], а также могут служить основой для понимания супрамолекулярной организации и наномеханических свойств биологических мембран с привитыми разветвлёнными полисахаридами [136].

# ГЛАВА 4. НАВЕДЁННАЯ ПЕРСИСТЕНТНАЯ ДЛИНА ДЕНДРОННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЁТОК С ПОЛУЖЁСТКОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ

В данной главе речь пойдёт об изгибной жёсткости дендронных молекулярных щёток с полужёской основной цепью в условиях разбавленного раствора. Отталкивание между соседними дендронами в условиях атермического или тета растворителей (за счёт парных или тройных взаимодействий мономерных звеньев соответственно) приводит к вытяжке привитых цепей в радиальном направлении и вызывает аксиальное (растягивающее) напряжение в основной цепи. В результате этого молекулярная щётка приобретает дополнительную наведённую жёсткость, которая характеризуется наведённой персистентной длиной $l_p$ (далее просто персистентной длиной).

Основная задача – установить зависимость $l_p$ от числа поколений $g$, степени полимеризации $N$ и плотности прививки $\sigma$ привитых дендронов при вариации качества растворителя. Собственную персистентную длину основной цепи, будем полагать во всех случаях превышающей толщину щётки $l_{p,0} > H$.

Как было показано в Главе 1, в этом случае наведённую персистентную длину можно определить по изменению свободной энергии $\Delta F$ на единицу длины основной цепи при её слабом изгибе:

$$l_p = 2\frac{\Delta F(R)R^2}{k_B T}, \quad R \to \infty \tag{146}$$

Для расчёта $\Delta F$, как и в случае плоских щёток, использовался метод самосогласованного поля.

Структура Главы 4 построена следующим образом. После описания модели излагается аналитическая теория, предсказывающая конформационное поведение щёток в прямой и изогнутой конфигурациях. Отдельно обсуждается влияние на свободную энергию перераспределения

привитых дендронов при изгибе. По ходу изложения аналитической теории её основные результаты, касающиеся изгибной жёсткости и других конформационных свойств щёток, сопоставляются с аналогичными результатами, полученными численным методом самосогласованного поля.

## 4.1. Описание модели

Используемая модель молекулярной щётки представляла собой тонкую основную цепь (толщина основной цепи считается много меньше толщины щётки и поэтому ей можно пренебречь), к которой через равные промежутки привиты дендроны.

Как и в предыдущей Главе 3, рассматривались дендроны с функциональностью ветвления $q = 2$ и числом поколений $g = 0, 1, 2, 3$ ($g = 0$ соответствует линейной цепи). Каждый спейсер в дендронах рассматривался как свободно-сочленная цепь с длиной статистического сегмента $a$ и состоял из $n$ одинаковых сегментов с объемом $a^3$. Плотность прививки дендронов к основной цепи характеризовалась безразмерным отношением $\sigma = a/h$, где $h$ – контурное расстояние между точками прививки соседних дендронов (Рисунок 18).

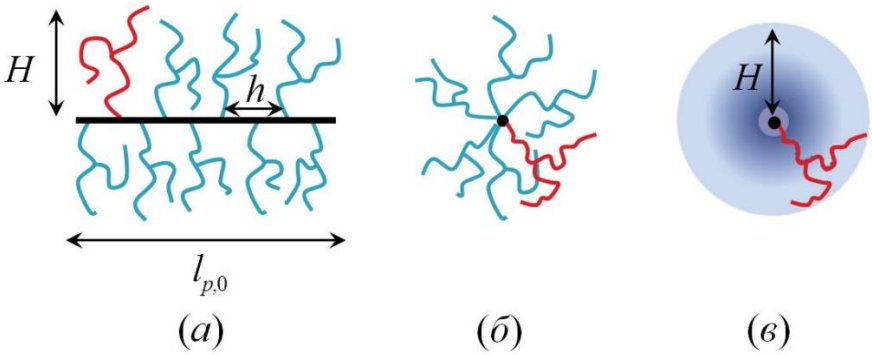


Рисунок 18 – Схематическое изображение отрезка молекулярной щётки на масштабе собственной персистентной длины основной цепи $l_{p,0}$ ((а) – вид с боку, (б) – вид в разрезе, перпендикулярном основной цепи, (в) – одиночный привитой дендрон во внешнем эффективном поле).

Плотность прививки $\sigma$ варьировалась в интервале значений, отвечающих «режиму щётки», когда распределение плотности мономерных звеньев однородно вдоль основной цепи. Область параметров молекулярной щётки, соответствующих данному режиму, будет подробно обсуждена далее в разделе 4.3.

## 4.2. Дендронные щётки в прямой конфигурации

В прямой конфигурации основной цепи молекулярной щётки плотность (объёмная доля) сегментов $\varphi(r)$ является функцией только расстояния $r$ от основной цепи. В этом случае молекулярная щётка может рассматриваться как частный случай плоской щётки, изогнутой в цилиндр с радиусом кривизны $R \to 0$.

Профиль плотности для цилиндрических щёток с привитыми линейными цепями рассматривался в работе [137]. Было показано, что при малых $R$ профиль плотности цилиндрических щёток состоит из двух частей. Вблизи поверхности прививки зависимость плотности от расстояния $r$ до центральной оси цилиндра описывается степенным законом. На расстояниях, превышающих некоторую величину $Z_0$, распределение объёмной доли мономерных звеньев описывается параболической функцией, которая характеризуется шириной $H$ и начальным значением $\varphi(Z_0) = \varphi_0$.

Существование двух различных режимов зависимости $\varphi(r)$ связано с различиями в укладке привитых цепей. Вблизи основной цепи плотность сегментов достаточно высока, поэтому в этой области все цепи вытянуты, и их концы находятся на границе области. При некотором удалении от основной цепи, когда плотность сегментов уменьшается до некоторого критического значения $\varphi_0$, цепи начинают «загибаться» и степенной спад $\varphi(r)$ сменяется параболической функцией.

Область щётки вблизи основной цепи называют в литературе

«мёртвой» зоной, поскольку в неё не проникают концы цепей. В оставшейся области щётки концы цепей распределены по всему пространству. В противоположность «мёртвой» зоне, будем называть эту зону «живой».

В работе [137] в качестве привитых цепей рассматривались только линейные полимерные цепи в условиях хорошего растворителя. В данной работе этот подход будет обобщён на случай разветвлённых привитых цепей не только в хорошем, но и в тета растворителях.

Предположим, что профиль плотности дендронных щёток также описывается с помощью двух режимов: режима степенной зависимости (в «мёртвой» зоне) и режима, отвечающего параболическому распределению объёмной доли сегментов (в «живой» зоне). При этом будем считать, что в «мёртвую» зону входят только мономерные звенья, принадлежащие корневым спейсерам привитых дендронов, т.е. отрезки линейных цепей в составе дендронов, которые исходят из точек прививки. Для описания зависимости $\varphi(r)$ в этой области, следуя работе [137], будем использовать модель «блобов». В этом случае профиль объёмной доли определяется выражением:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \left(\frac{\xi(r)}{a}\right)^{-4/3} = \left(\frac{2\pi}{\sigma}\right)^{-2/3}\left(\frac{r}{a}\right)^{-2/3} && \textit{атермический растворитель} \\ \varphi(r) &= \left(\frac{\xi(r)}{a}\right)^{-4/3} = \left(\frac{2\pi}{\sigma}\right)^{-2/3}\left(\frac{r}{a}\right)^{-2/3} && \textit{тета растворитель} \end{aligned} \tag{147}$$

Таким образом, профиль объёмной доли мономерных звеньев в рамках предложенной комбинированной модели растворителя является ступенчатой функцией вида:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \left(\frac{2\pi}{\sigma}\cdot\frac{r}{a}\right)^{-2/3}, & r \le Z_0, \\ \frac{3}{2a^2}\frac{\lambda^2}{N_L^2}[H_0^2 - (r - Z_0)^2], & Z_0 \le r \le (Z_0 + H_0), \\ 0, & r > (Z_0 + H_0) \end{cases} \tag{148}$$

в условиях атермического растворителя и аналогичной ступенчатой функцией

$$\varphi(r) = \begin{cases} \left(\frac{2\pi}{\sigma} \cdot \frac{r}{a}\right)^{-1/2}, & r \le Z_0, \\ \frac{\sqrt{3}}{a} \frac{\lambda}{N_L} [H_0^2 - (r - Z_0)^2]^{1/2}, & Z_0 \le r \le (Z_0 + H_0), \\ 0, & r > (Z_0 + H_0) \end{cases} \tag{149}$$

в условиях тета растворителя соответственно.

Ширина «мёртвой» и ширина «живой» зон $Z_0$ и $H_0$ определяются из двух условий:

1. Плавный (без скачка) переход от одного режима к другому в точке ($r = Z_0$):

$$\left(\frac{2\pi}{\sigma} \cdot \frac{Z_0}{a}\right)^{-2/3} = \frac{3}{2} \frac{\lambda^2}{N_L^2} \left(\frac{H_0}{a}\right)^2, \quad \textit{атермический растворитель}$$

$$\left(\frac{2\pi}{\sigma} \cdot \frac{Z_0}{a}\right)^{-1/2} = \sqrt{3} \frac{\lambda}{N_L} \frac{H_0}{a}, \quad \textit{тета растворитель} \tag{150}$$

2. Соблюдение нормировки распределения объёмной доли:

$$\frac{2\pi}{a^2} \int_0^{Z_0} \left(\frac{2\pi}{\sigma} \cdot \frac{r}{a}\right)^{-2/3} r dr = \frac{3\pi}{2} \left(\frac{2\pi}{\sigma}\right)^{-2/3} \left(\frac{Z_0}{a}\right)^{4/3} = N_Z \sigma, \quad \textit{атермический растворитель}$$

$$\frac{2\pi}{a^2} \int_0^{Z_0} \left(\frac{2\pi}{\sigma} \cdot \frac{r}{a}\right)^{-1/2} r dr = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\pi}{\sigma}\right)^{-1/2} \left(\frac{Z_0}{a}\right)^{3/2} = N_Z \sigma, \quad \textit{тета растворитель} \tag{151}$$

$$\int_{Z_0}^{Z_0+H_0} \varphi(r) 2\pi r dr = \frac{\pi}{4a^4} \frac{\lambda^2}{N_L^2} H_0^3 (3H_0 + 8Z_0) = N_L \sigma, \quad \textit{атермический растворитель}$$

$$\int_{Z_0}^{Z_0+H_0} \varphi(r) 2\pi r dr = \frac{2\sqrt{3}\pi}{a^3} \frac{\lambda}{N_L} H_0^2 \left(\frac{H_0}{3} + \frac{\pi Z_0}{4}\right) = N_L \sigma, \quad \textit{тета растворитель} \tag{152}$$

$$N_Z + N_L = N \tag{153}$$

Из этих условий получаем выражения для ширины «мёртвой» зоны:

$$\frac{Z_0}{a} = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{\sigma}{2\pi}\left(\frac{aN_L}{\lambda H_0}\right)^3, \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$\frac{Z_0}{a} = \frac{\sigma}{6\pi}\left(\frac{aN_L}{\lambda H_0}\right)^2, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{154}$$

и для ширины «живой» зоны:

$$\frac{H_0}{a} = \left(\frac{4}{3\pi}\cdot\frac{N_L^3\sigma}{\lambda^2}\right)^{1/4}\cdot\left(1-\left(\frac{2}{3}\right)^{3/2}\frac{1}{\lambda}\right)^{1/4}, \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$\frac{H_0}{a} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi}\cdot\frac{N_L^2\sigma}{\lambda}\right)^{1/3}\cdot\left(1-\frac{\pi}{4\sqrt{3}\lambda}\right)^{1/3}, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{155}$$

Отношение между шириной «живой» зоны и шириной «мёртвой» зоны:

$$\frac{H_0}{Z_0} = 2\sqrt{6}\lambda\left(1-\left(\frac{2}{3}\right)^{3/2}\frac{1}{\lambda}\right), \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$\frac{H_0}{Z_0} = 3\sqrt{3}\lambda\left(1-\frac{\pi}{4\sqrt{3}\lambda}\right), \qquad \textit{тета растворитель} \tag{156}$$

а также отношение между числом сегментов в этих зонах:

$$\frac{N_L}{N_Z} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}\lambda\frac{H_0}{Z_0} = 8\lambda^2\left(1-\left(\frac{2}{3}\right)^{3/2}\frac{1}{\lambda}\right), \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$\frac{N_L}{N_Z} = \frac{3\sqrt{3}}{2}\lambda\frac{H_0}{Z_0} = \frac{27}{2}\lambda^2\left(1-\frac{\pi}{4\sqrt{3}\lambda}\right), \qquad \textit{тета растворитель} \tag{157}$$

зависят только от топологии цепей.

В случае линейных привитых цепей отношения $N_Z/N_L$ и $Z_0/H_0$ существенно меньше единицы и не зависят от степени полимеризации $N$. Для случая привитых дендронов параметр $\lambda$ в рамках предложенной комбинированной модели зависит от отношения $N/N_L$, что приводит к незначительной поправке, которой можно пренебречь.

Число мономерных звеньев в обеих зонах прямо пропорционально полному числу мономерных звеньев в привитой цепи:

$$N_z = \frac{1}{1+W(\lambda)}N \tag{158}$$

$$N_L = \frac{W(\lambda)}{1 + W(\lambda)} N \tag{159}$$

где $W(\lambda)$ – вспомогательная функция:

$$W(\lambda) = 8\lambda^2 \left(1 - \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{1}{\lambda}\right), \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$W(\lambda) = 8\lambda^2 \left(1 - \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{1}{\lambda}\right), \qquad \textit{тета растворитель} \tag{160}$$

которая зависит только от разветвлённости привитых цепей и не зависит от степени полимеризации и плотности прививки.

На Рисунке 19 показана вся совокупность профилей объёмной доли, полученных численным методом самосогласованного поля для щёток, образованных привитыми дендронами ($g = 1, 2, 3$) и линейными цепями ($g = 0$) в условиях атермического и тета растворителей.

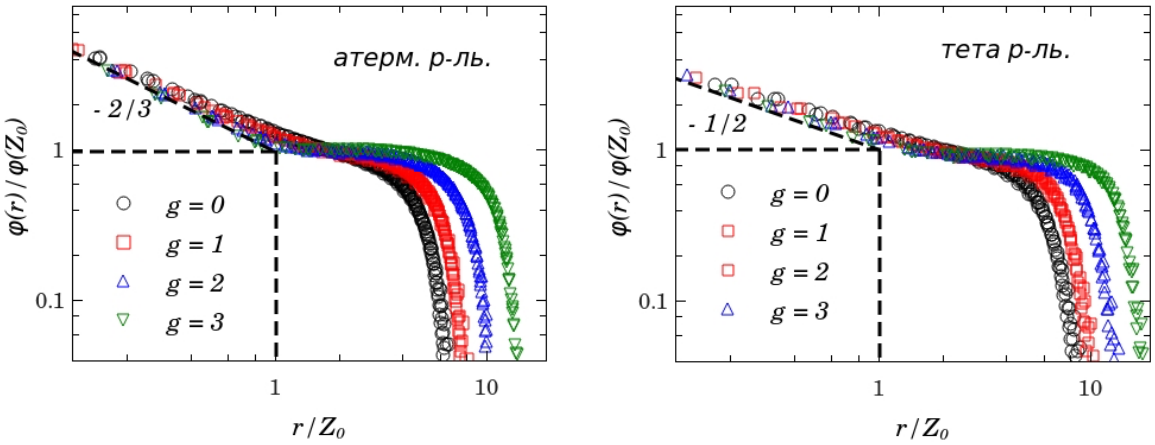


Рисунок 19 – Профили плотности мономерных звеньев в щётках, образованных дендронами с различным числом поколений $g = 0, 1, 2, 3$ при степенях полимеризации $N = 105, 210, 420, 840$ и плотностях прививки боковых цепей $\sigma = 0.2, 0.5, 1.0$. Графики показаны в двойных логарифмических координатах.

Для удобства сравнения профили объёмной доли построены в приведённых координатах $\varphi(r)/\varphi(Z_0)$ от $r/Z_0$. Результаты моделирования хорошо согласуются с теорией в случае сильно разветвлённых дендронов ($g = 3$).

Однако, с уменьшением разветвлённости, наблюдается некоторое уменьшение показателя $\alpha$ в степенной зависимости $\varphi(r) = (2\pi r/\sigma)^{-\alpha}$ и увеличение протяжённости «мёртвой» зоны. Для линейных цепей большая часть профиля плотности описывается степенной зависимостью.

С другой стороны для разветвлённых дендронов относительная ширина «мёртвой» зоны $Z_0/(Z_0 + H_0)$ уменьшается с ростом числа поколений. Поэтому для больших поколений ею можно пренебречь и полагать, что весь профиль плотности описывается параболической функцией. При этом выражение для толщины щётки вырождается до зависимости:

$$\frac{H_0}{a} = \left(\frac{4}{3\pi} \cdot \frac{N^3\sigma}{\lambda^2}\right)^{1/4}, \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$\frac{H_0}{a} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi} \cdot \frac{N^2\sigma}{\lambda}\right)^{1/3}, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{161}$$

А свободная энергия на единицу длины основной цепи в прямой конфигурации молекулярной щётки может быть рассчитана по аналогии с плоской щёткой, как функция $H_0$:

$$F_0 = \frac{3\pi}{4} \cdot \frac{\lambda^4}{N^4} H_0^6, \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$F_0 = \frac{3\sqrt{3}\pi}{5} \cdot \frac{\lambda^3}{N^3} H_0^5, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{162}$$

Далее это приближение будет использовано при построении аналитической теории для наведенной персистентной длины дендронных щёток.

## 4.3. Область применимости модели

Как уже упоминалось, «режим щётки» предполагает однородность распределения плотности сегментов в направлении, параллельном основной цепи. Для этого необходимо, чтобы размеры привитых дендронов и, соответственно, толщина щётки $H$ существенно превышали расстояние

между соседними точками прививки, т.е. соседние дендроны сильно перекрывались. Только в этом случае дендроны взаимодействуют друг с другом и влияют на изгибную жёсткость молекулярной щётки.

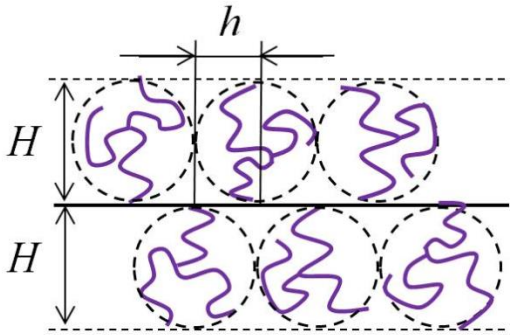


Рисунок 20 – Схематическое изображение отрезка молекулярной щётки в прямой конфигурации в случае, когда толщина щётки равна удвоенному расстоянию между соседними точками прививки $H = 2h$. При этих условиях соседние дендроны начинают перекрываться.

Если представить привитой дендрон, как шар диаметром $H$ (Рисунок 20), то условием перекрывания соседних дендронов является неравенство:

$$H > 2h \tag{163}$$

Используя зависимость (161) толщины $H$ молекулярных щёток от параметров $N$ и $\sigma$ неравенство (163) можно представить в виде:

$$\left(\frac{4}{3\pi}\frac{N^3\sigma}{\lambda^2(g)}\right)^{1/4} > \frac{2}{\sigma}, \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$\left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi}\frac{N^2\sigma}{\lambda(g)}\right)^{1/3} > \frac{2}{\sigma}, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{164}$$

Пороговое значение плотности прививки $\sigma_{over}$, выше которого соседние дендроны начинают перекрываться, определяется формулой:

$$\sigma_{over} = \left(12\pi\frac{\lambda^2(g)}{N^3}\right)^{1/5}, \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$\sigma_{over} = \left(\frac{32\pi}{\sqrt{3}}\frac{\lambda(g)}{N^2}\right)^{1/4}, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{165}$$

Соответствующие зависимости представлены на Рисунке 21.

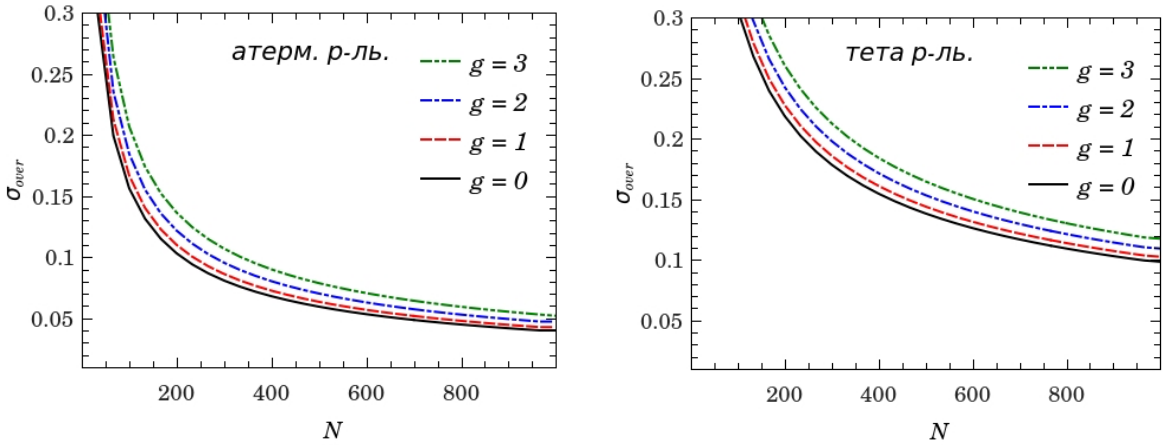


Рисунок 21 – Зависимость порогового значения плотности прививки $\sigma_{over}$ от степени полимеризации $N$ привитых дендронов с различным числом поколений $g$ в условиях атермического (а) и тета (б) растворителей.

Существует также верхнее ограничение на плотность прививки дендронов с заданным числом поколений $g$ в привитых дендронах. Согласно теореме Кеплера максимальная плотность гексагональной упаковки шаров единичного диаметра:

$$\varphi_{max} = \frac{\pi}{\sqrt{18}} \approx 0.73 \tag{166}$$

При этом максимальный путь от основной цепи до периферии щётки в условиях плотной гексагональной упаковки равен:

$$R_{max} = n(g+1)\cos\frac{\pi}{6} = \frac{\sqrt{3}}{2}n(g+1) \tag{167}$$

где $g$ – число поколений в дендроне, $n$ – контурная длина спейсера.

Полное число мономерных звеньев в дендроне определяется выражением:

$$N = n(2^{g+1} - 1) \tag{168}$$

Исходя из условия

$$\frac{N\sigma}{\pi R_{max}^2} < \varphi_{max}, \tag{169}$$

можно сделать оценку максимально возможного числа поколений $g_{max}$ в

дендроне при заданной контурной длине спейсеров $n$:

$$\frac{2^{g_{max}+1}-1}{(g_{max}+1)^2} \approx \frac{3\pi}{4} \cdot \frac{\varphi_{max} n}{\sigma} \tag{170}$$

Данная оценка является несколько (но не существенно) завышенной, т.к. пригодна, строго говоря, для описания укладки мономерных звеньев не объединённых химическими связями.

Зависимости параметра $g_{max}$ от контурной длины спейсера при разных значениях плотности прививки представлены на Рисунке 22.

В данной работе структурные параметры молекулярных щёток варьировались в интервалах, отвечающим «режиму щётки», который определяется неравенствами (22) и (27). Рассматривались значения плотности прививки от $\sigma = 0.2$ до $\sigma = 1.0$, степени полимеризации от $N = 105$ до $N = 840$ и числа поколений от $g = 0$ до $g = 3$.

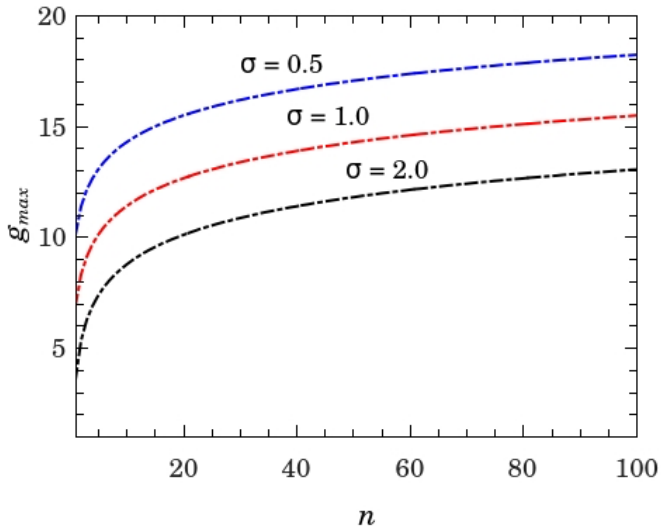


Рисунок 22 – Максимально возможное число поколений $g_{max}$ в привитых дендронах как функция контурной длины спейсеров $n$ при заданной плотности прививки $\sigma$.

## 4.4. Изгибная жёсткость молекулярных щёток

### 4.4.1. Аналитическая теория

В этом разделе приведён аналитический расчёт изменения свободной энергии при изгибе щётки и, соответственно, наведённой персистентной длины при условии, что в прямой и изогнутой конфигурациях щётки профиль плотности мономерных звеньев имеет параболическую форму.

Представим отрезок молекулярной щётки в изогнутой конфигурации в виде сегмента тора (Рисунок 23). Осью тора является основная цепь, к которой привиты боковые цепи. Сечения тора плоскостью нормальной к основной цепи в любом месте обладают одинаковым распределением плотности по поверхности.

Поскольку при заданном радиусе кривизны все сечения идентичны между собой, удобнее перейти к полярной системе координат $(r, \alpha)$ и рассматривать распределение плотности $\varphi(r, \alpha)$ в разрезе молекулярной щётки, как функцию расстояния от основной цепи $r$ и полярного угла $\alpha$. В случае изогнутой конфигурации условимся считать углом $\alpha$ угол между радиус-вектором кривизны изгиба $\vec{R}$ и осью введённых координат $\vec{r}$.

Доступный привитым цепям объём, приведённый на единицу длины основной цепи, не зависит от её радиуса кривизны изгиба $R$ при углах ориентации $\alpha = -\pi/2$ и $\alpha = \pi/2$. Поэтому число мономерных звеньев, приходящихся на одну цепь, в плоскости перпендикулярной к радиусу кривизны изгиба также не изменяется при изгибной деформации. В то же время, с выпуклой стороны щётки доступный объём увеличивается, а с вогнутой стороны уменьшается, что приводит к перераспределению цепей при изгибе – переходе их с вогнутой стороны на выпуклую. Однако, изменение числа мономерных звеньев с обеих сторон изгиба может быть не пропорционально изменению объёма, если это изменение соответствует минимуму свободной энергии системы.

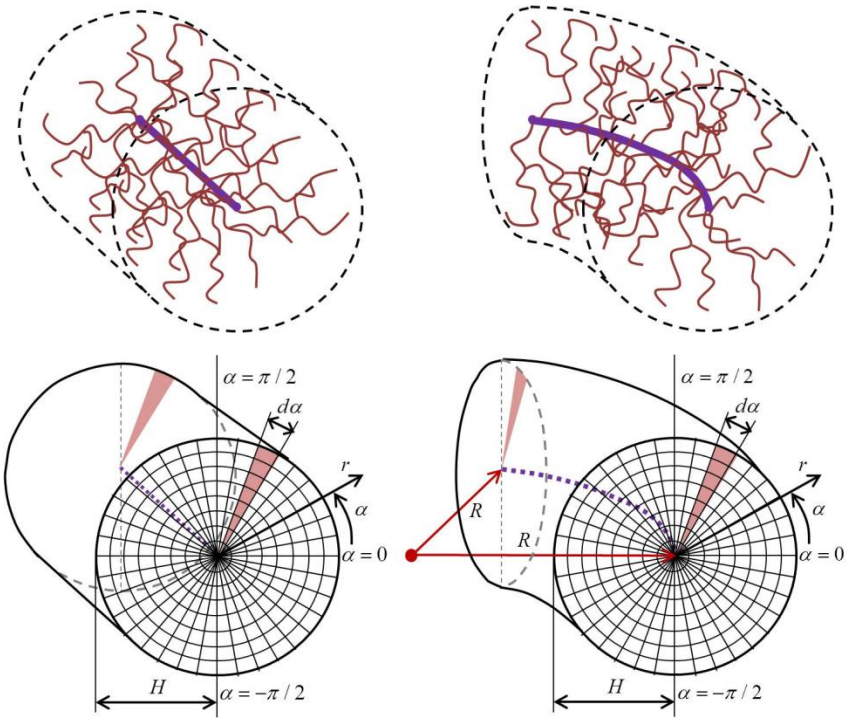


Рисунок 23 – (Сверху) Схематическая иллюстрация отрезка молекулярной щётки в прямой конфигурации основной цепи (слева) и в изогнутой с радиусом кривизны $R$ (справа). (Снизу) Представление отрезка молекулярной щётки в прямой (слева) и изогнутой (справа) конфигурациях основной цепи в виде цилиндра и сектора тора соответственно. Центр сечения является началом полярных координат $(r, \alpha)$, где $r$ – расстояние до центра, $\alpha$ – угол между радиус-векторами $\vec{r}$ и $\vec{R}$ в случае изогнутой конфигурации, в прямой конфигурации $\alpha$ – это полярный угол с произвольным началом отсчёта.

Перераспределение цепей уменьшает изменение энергии объёмных взаимодействий и эластического растяжения дендронов при изгибе, но приводит к дополнительному увеличению свободной энергии за счёт уменьшения их трансляционной энтропии. Баланс этих трёх вкладов определяет полное изменение свободной энергии при изгибе и, соответственно, значение наведённой персистентной длины.

Пусть $\theta_0$ – общее число привитых цепей в щётке, $\theta_+(\alpha)$ – число цепей ориентированных под углом $\alpha$ с выпуклой стороны изгиба, а величина

$\theta_-(\alpha) = \theta_+(\alpha + \pi)$ – соответствующее число цепей, ориентированных под углом $(\alpha + \pi)$ с вогнутой стороны. Тогда из условия нормировки:

$$\int_{\alpha=-\frac{\pi}{2}}^{\alpha=\frac{\pi}{2}} \theta_\pm(\alpha, R) d\alpha = \frac{\theta_0}{2}[1 \pm \psi(R)], \tag{171}$$

а также условия сохранения числа цепей, ориентированных перпендикулярно радиусу изгиба:

$$\theta_+\left(\alpha = \pm\frac{\pi}{2}\right) = \theta_-\left(\alpha = \pm\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\theta_0}{2\pi} \tag{172}$$

можно получить выражение для числа цепей ориентированных под углом α:

$$\theta_\pm(\alpha, R) = \frac{\theta_0}{2\pi}\left(1 \pm \frac{\pi}{2}\psi(R)\cos\alpha\right), \tag{173}$$

где $\psi$ – доля перераспределённых цепей:

$$\psi(R) = 2\frac{\int_{\alpha=-\frac{\pi}{2}}^{\alpha=\frac{\pi}{2}} \theta_+(\alpha, R) d\alpha - \frac{\theta_0}{2}}{\theta_0} \tag{174}$$

Энтропия перераспределения цепей, приходящаяся на одну привитую цепь, при изгибе щётки определяется как логарифм отношения числа перестановок цепей в прямой и изогнутой конфигурациях:

$$\Delta\tilde{S} = \ln\frac{\theta_0!}{\prod_{\alpha=-\frac{\pi}{2}}^{\alpha=\frac{\pi}{2}} \theta_+(\alpha)! \prod_{\alpha=-\frac{\pi}{2}}^{\alpha=\frac{\pi}{2}} \theta_-(\alpha)!} - \ln\frac{\theta_0!}{\prod_{\alpha=-\frac{\pi}{2}}^{\alpha=\frac{\pi}{2}} \left(\frac{\theta_0}{2\pi}\right)! \prod_{\alpha=-\frac{\pi}{2}}^{\alpha=\frac{\pi}{2}} \left(\frac{\theta_0}{2\pi}\right)!} \tag{175}$$

Используя формулу Стирлинга

$$\ln\theta! = \theta\ln\theta - \theta, \tag{176}$$

энтропию перераспределения цепей на единицу длины основной цепи можно представить в виде интеграла:

$$\Delta S = -\frac{1}{\pi}\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \left[\left(1 + \frac{\pi}{2}\psi\cos\alpha\right)\ln\left(1 + \frac{\pi}{2}\psi\cos\alpha\right) + \right.$$
$$\left. + \left(1 - \frac{\pi}{2}\psi\cos\alpha\right)\ln\left(1 - \frac{\pi}{2}\psi\cos\alpha\right)\right] d\alpha \tag{177}$$

Раскладывая в ряд подынтегральное выражение по малому параметру $\psi$ получаем конечное выражение для энтропии:

$$\Delta S = -\sigma \frac{\pi^2}{32} \psi^2. \tag{178}$$

Если распределение объёмной доли $\varphi(r, \alpha)$ сохраняется при изгибе молекулярной щётки, доля переброшенных цепей $\psi(R)$ линейно зависит от кривизны изгиба $1/R$ основной цепи. Таким образом, функцию $\psi(R)$ можно представить в виде:

$$\psi(R) = \frac{2}{\pi} K \frac{\langle H \rangle}{R}, \tag{179}$$

где $\langle H \rangle$ – первый момент распределения объёмной доли мономерных звеньев в прямой конфигурации щётки:

$$\langle H \rangle = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^H \varphi(r, \alpha) r^2 \, dr \, d\alpha}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^H \varphi(r, \alpha) r \, dr \, d\alpha} \tag{180}$$

Поправочный параметр $K$ определяет степень перераспределения цепей: $K = 1$, если профиль плотности и толщина не изменяются при изгибе, и $K = 0$, если перераспределение цепей при изгибе не происходит.

Далее будем обозначать все параметры щётки с вогнутой и выпуклой стороны индексами «+» и «−» соответственно, при этом для удобства записи формул в некоторых случаях будем опускать функциональную принадлежность параметров $(\alpha, R)$.

По аналогии со случаем плоских щёток предположим, что при изгибе молекулярной щётки профиль плотности остаётся параболическим, но в зависимости от угла ориентации привитых цепей меняется толщина щётки:

$$\varphi_{\pm}(r, \alpha) = \frac{3}{2a^2} \cdot \frac{\lambda^2(g)}{N^2} \left[ H_{\pm}^2(\alpha) - r^2 \right] \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$\varphi_{\pm}(r, \alpha) = \frac{\sqrt{3}}{a} \cdot \frac{\lambda(g)}{N} \left[ H_{\pm}^2(\alpha) - r^2 \right]^{1/2} \qquad \textit{тета растворитель} \tag{181}$$

Введём также следующие обозначения: $h_{\pm} = H_{\pm}(\alpha)/H_0$, $\rho = H_0/R$. Запишем выражения для эластического и осмотического вкладов в свободную энергию в зависимости от угла $\alpha$ ориентации цепи в щётке и радиуса кривизны изгиба $R$.

Эластический вклад:

$$F_{el\pm}(\alpha,R)=\frac{3}{2}\frac{\lambda^2(g)}{N^2}\int_0^{H_\pm}\varphi_\pm(r)r^2\frac{R\pm r\cos\alpha}{R}rdr=$$

$$=\frac{F_0}{2}\frac{h_\pm^6}{2\pi}\left(1\pm\frac{24}{35}\rho h_\pm\cos\alpha\right)$$

*атермический растворитель*

$$F_{el\pm}(\alpha,R)=\frac{3}{2}\frac{\lambda^2(g)}{N^2}\int_0^{H_\pm}\varphi_\pm(r)r^2\frac{R\pm r\cos\alpha}{R}rdr=$$

$$=\frac{2F_0}{3}\frac{h_\pm^5}{2\pi}\left(1\pm\frac{15\pi}{64}\rho h_\pm\cos\alpha\right)$$

*тета растворитель*

(182)

Осмотический вклад:

$$F_{int\pm}(\alpha,R)=\frac{1}{2}\int_0^{H_\pm}\varphi_\pm^2(r)\frac{R\pm r\cos\alpha}{R}rdr$$

$$=\frac{F_0}{2}\frac{h_\pm^6}{2\pi}\left(1\pm\frac{16}{35}\rho h_\pm\cos\alpha\right)$$

*атермический растворитель*

$$F_{int\pm}(\alpha,R)=\frac{1}{6}\int_0^{H_\pm}\varphi_\pm^3(r)\frac{R\pm r\cos\alpha}{R}rdr$$

$$=\frac{F_0}{3}\frac{h_\pm^5}{2\pi}\left(1\pm\frac{5\pi}{32}\rho h_\pm\cos\alpha\right)$$

*тета растворитель*

(183)

Значение функции $h_\pm(\rho)$ при $\rho\to 0$ (т.е. при бесконечно малой изгибной деформации) можно определить из разложения этой функции в спенной ряд:

$$h_\pm(\rho)=1+a_\pm\rho+b_\pm\rho^2+\cdots \tag{184}$$

с последующим пренебрежением членами разложения выше второй степени.

Коэффициенты разложения $a_\pm$ и $b_\pm$ рассчитываются из условия нормировки профиля плотности при заданном радиусе кривизны изгиба:

$$\int_0^{H_\pm}\varphi_\pm(r)\frac{R\pm r\cos\alpha}{R}rdr=\frac{N\sigma}{2\pi}\left(1\pm\frac{\pi}{2}\psi(R)\cos\alpha\right) \tag{185}$$

Значения рассчитанных коэффициентов приведены в Таблице 3.

С учётом полученных коэффициентов (Таблица 3), а также уравнений (182, 183) осмотический и эластический вклады в свободную энергию можно записать как квадратичные функции приведённой кривизны изгиба $\rho$

основной цепи молекулярной щётки:

$$F_{int}(\rho) = \frac{F_0}{2}\left[1 + \frac{4}{75}(1-K)(2-K)\rho^2\right]$$

$$F_{el}(\rho) = \frac{F_0}{2}\left[1 + \frac{4}{25}(K-1)K\rho^2\right]$$

*атермический растворитель*

$$F_{int}(\rho) = \frac{F_0}{3}\left[1 + \frac{5\pi^2}{2\cdot 16^2}(1-K)(2-K)\rho^2\right]$$

$$F_{el}(\rho) = \frac{2F_0}{3}\left[1 + \frac{5\pi^2}{4\cdot 16^2}(K-1)(2K-1)\rho^2\right]$$

*тета растворитель*

(186)

Таблица 3 – Коэффициенты разложения функции $h_{\pm}(\rho)$ по малому параметру $\rho$ при малой изгибной деформации молекулярных щёток.

| | $a_+ = -a_-$ | $b_+ = b_-$ |
|---|---|---|
| *атермический растворитель* | $-\frac{2}{15}(1-K)\cos\alpha$ | $\frac{2}{225}(1-K)(7+3K)cos^2\alpha$ |
| *тета растворитель* | $-\frac{\pi}{16}(1-K)\cos\alpha$ | $\left(\frac{\pi}{16}\right)^2(1-K)(3+K)cos^2\alpha$ |

Таким образом, изменение этих вкладов в свободную энергию имеет вид:

$$\Delta F_{int}(\rho) = \frac{F_0}{8}\cdot\frac{16}{75}(1-K)(2-K)\rho^2$$

$$\Delta F_{el}(\rho) = \frac{F_0}{8}\cdot\frac{16}{75}(K-1)K\rho^2$$

*атермический растворитель*

$$\Delta F_{int}(\rho) = \frac{F_0}{6}\cdot\frac{5\pi^2}{16^2}(1-K)(2-K)\rho^2$$

$$\Delta F_{el}(\rho) = \frac{F_0}{6}\cdot\frac{5\pi^2}{16^2}(K-1)(2K-1)\rho^2$$

*тета растворитель*

(187)

Изменение суммарной энергии определяется выражением:

$$\Delta F(R) = \Delta F_{int}(R) + \Delta F_{conf}(R) - \Delta S(R) \quad (188)$$

Равновесное значение параметра $K$, определяющего долю переброшенных цепей при заданных радиусе кривизны и толщине щётки, обязано отвечать минимуму суммарной энергии:

$$\frac{d}{dK}\Delta F(R,K) = 0 \tag{189}$$

Из этого условия следует выражение для параметра $K$:

$$K = \left(1 + \frac{\sigma}{3F_0}\right)^{-1} \approx 1 \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$K = \left(1 + \frac{9\sigma}{40F_0}\right)^{-1} \approx 1 \qquad \textit{тета растворитель} \tag{190}$$

Зная параметр $K$, наведённую персистентную длину можно рассчитать по изменению свободной энергии на единицу длины основной цепи:

$$l_p = 2\Delta F(R)R^2 = k_s(1-K)^2 F_0 H_0^2 + \frac{1}{4}\sigma K^2 \langle H \rangle^2 \,, \tag{191}$$

где $k_s$ – коэффициент, зависящий от качества растворителя, $F_0$ и $H_0$ – свободная энергия и толщина щётки в прямой конфигурации (см. уравнения 161 и 162).

При условии свободного перераспределения цепей ($K = 1$) главный вклад в изменение свободной энергии $\Delta F(R)$ вносит уменьшение трансляционной энтропии дендронов. Для наведённой персистентной длины выполняются соотношения:

$$l_p = 0.046\lambda^{-1}(g)(N\sigma)^{\frac{3}{2}}, \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$l_p = 0.037\,\lambda^{-2/3}(g)N^{4/3}\sigma^{5/3}, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{192}$$

При отсутствии перераспределения ($K = 0$) изменение энергии $\Delta F(R)$ определяется изменениями энергий объёмных взаимодействий и эластического растяжения дендронов. В этом случае величина персистентной длины существенно возрастает, а её зависимости от $N$ и $\sigma$ становятся более сильными:

$$l_p = 0.046\,(N\sigma)^2, \qquad \textit{атермический растворитель}$$

$$l_p = 0.062\,\lambda^{2/3}(g)N^{5/3}\sigma^{7/3}, \qquad \textit{тета растворитель} \tag{193}$$

Отметим, что для атермического расворителя персистентная длина не зависит от числа поколений в боковых дендронах. Найденные степенные

зависимости (193), согласуются с аналогичными скейлинговыми зависимостями, полученными методом среднего поля в работах [131–134].

### 4.4.2. Результаты численного моделирования

В развитой выше теории профиль плотности предполагался параболическим, что справедливо для достаточно разветвлённых дендронов. Для исследования изгибной жёсткости щёток в более широкой области разветвлённости дендронов использовался двухградиентный численный метод самосогласованного поля Схойтенса-Флира (см. Главу 2). В этом варианте метода блуждание привитых дендронов осуществляется на плоской квадратной решётке в координатах $r$ и $z$, где любой сегмент может занимать только одну ячейку единичного объёма $a^3$ в определённой дискретной области, описываемой целочисленной парой индексов $(r, z)$. Точке прививки разрешалось находиться в четырёх координатных областях $(r = -1, z = -1)$, $(r = -1, z = 1)$, $(r = 1, z = -1)$, $(r = 1\ , z = 1)$ (Рисунок 24).

Как и в работе [122], в использованной модели пренебрегалось взаимодействием между привитыми дендронами и основной цепью.

Рассматривались прямая и изогнутые конфигурации основной цепи. В случае прямой конфигурации число единичных ячеек во всех координатных областях считалось постоянным $L(r, z) = const$ (Рисунок 24а). В случае изогнутой конфигурации основной цепи, решётка, на которой происходит блуждание, представляет собой сечение тора (Рисунок 24б), каждой дискретной координате $(r, z)$ которого соответствует своё число единичных ячеек:

$$L(r, z) = \pi[2(R + r) - 1], \tag{194}$$

где $R$ – радиус кривизны изгиба основной цепи молекулярной щётки. В ходе самосогласованного численного решения рассчитывались значения свободной энергии, приходящейся на единицу длины основной цепи.

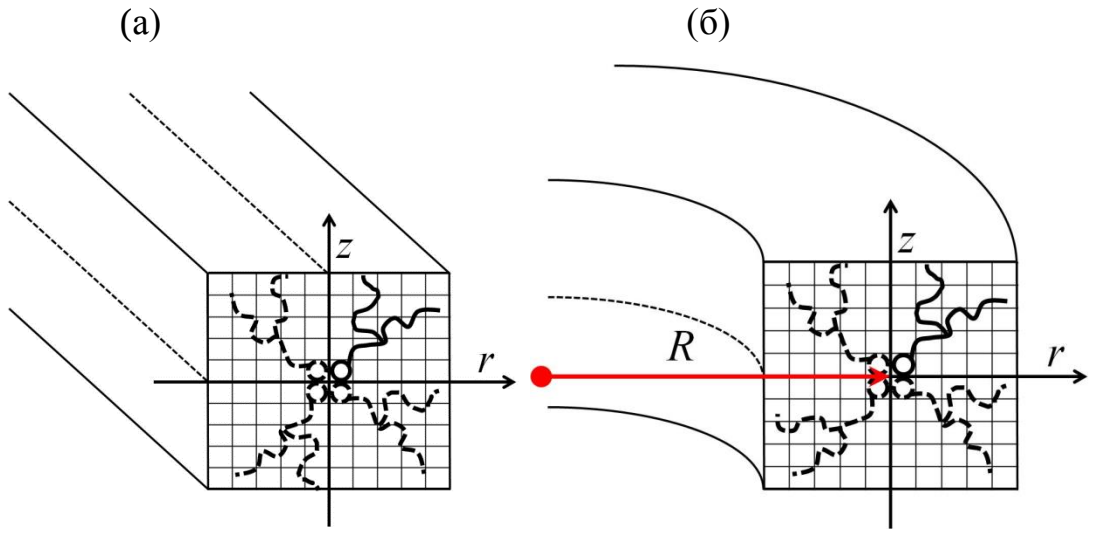


Рисунок 24 – Двумерная область блуждания $(r, z)$ привитых дендронов, которая является сечением молекулярной щётки в прямой (а) и изогнутой с радиусом кривизны $R$ (б) конфигурациях основной цепи.

На Рисунке 25 показаны зависимости изменения свободной энергии $\Delta F$ от $1/R^2$ для привитых цепей с различным числом поколений.

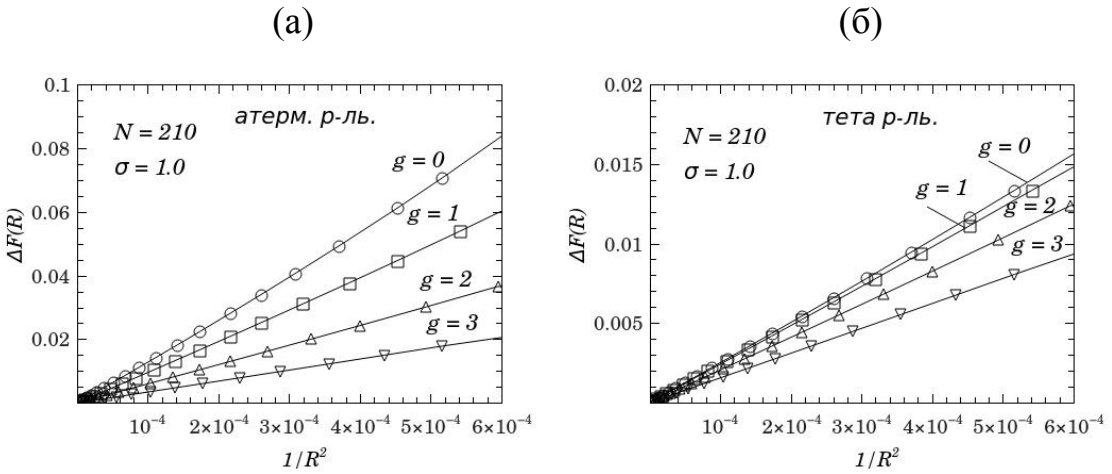


Рисунок 25 – Изменение свободной энергии $\Delta F$, приходящейся на единицу длины основной цепи, как функция обратного квадрата радиуса кривизны изгиба $1/R^2$. Данные приведены для молекулярной щётки, образованной дендронами с различным числом поколений $g$ в условиях атермического (а) и тета (б) растворителей при степени полимеризации привитых дендронов $N = 210$ и плотности прививки $\sigma = 1.0$.

Как видно из приведённых графиков, при одинаковом числе мономерных звеньев $N$ в составе дендронов и одинаковой плотности прививки $\sigma$, для изгибной деформации молекулярных щёток с боковыми цепями разветвлённой архитектуры ($g > 0$) требуется более высокая энергия $\Delta F$ по сравнению со случаем линейных привитых цепей $g = 0$. При одном и том же радиусе кривизны основной цепи значения $\Delta F(R)$ уменьшаются с ростом числа поколений $g$ в привитых дендронах при фиксированных значениях $N$ и $\sigma$. Данная тенденция наблюдается как в случае атермического, так и в случае тета растворителя. При ухудшении качества растворителя в общем случае зависимости $\Delta F(R)$ значительно ослабевают. Из наклонов зависимостей $\Delta F(R)$ определялись значения наведённой персистентной длины $l_p$.

На Рисунках 26 и 27 показаны зависимости наведённой персистентной длины от структурных параметров щётки $N$ и $\sigma$, полученные с помощью численного метода самосогласованного поля. В условиях атермического растворителя они, в соответствии с теорией, описываются степенной функцией $l_p \sim (N\sigma)^{\alpha}$ от произведения $N\sigma$ (см. Рисунок 26). Однако, показатель $\alpha$ уменьшается с ростом числа поколений (Таблица 4).

В тета растворителе зависимости наведённой персистентной длины $l_p$ от плотности прививки и степени полимеризации описываются разными степенными функциями: $l_p \sim N^{\beta}$ и $l_p \sim \sigma^{\gamma}$ (Рисунок 27). Как и для атермического растворителя, эти показатели уменьшаются с разветвлённостью привитых дендронов приближаясь к теоретическим значениям (Таблица 4).

Отличие показателей $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ для линейных цепей и слабо разветвлённых дендронов от теоретических значений связано с отклонением профиля плотности сегментов от параболического. Как было показано выше, для параболического профиля изменение свободной энергии при изгибе

определяется потерей трансляционной энтропии при перераспределении дендронов.

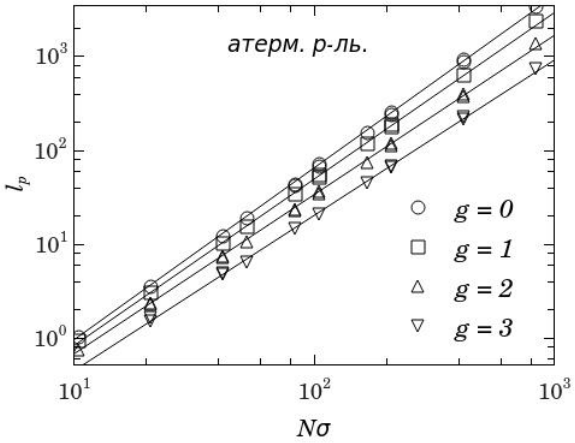


Рисунок 26 – Зависимости наведённой персистентной длины от произведения $N\sigma$ в атермическом растворителе.

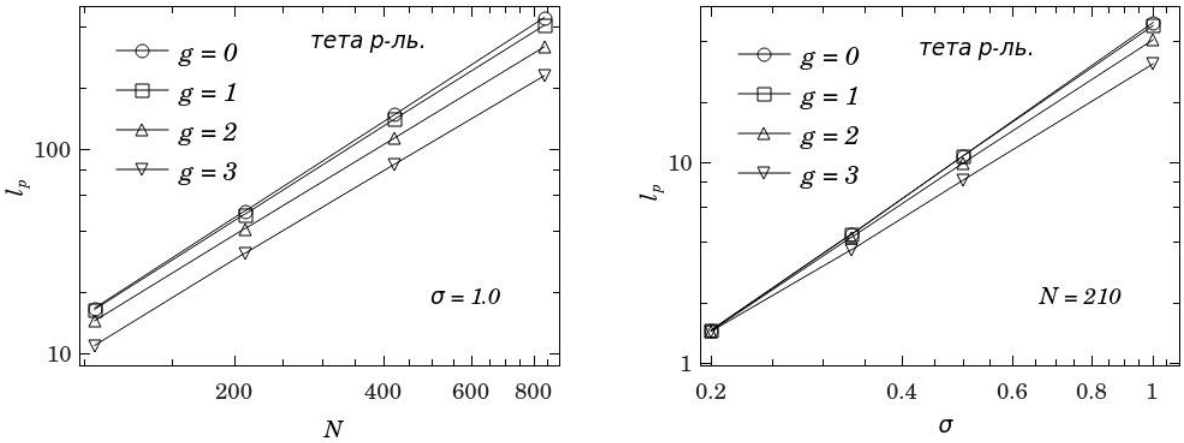


Рисунок 27 – Зависимости наведённой персистентной длины от степени полимеризации $N$ при $\sigma = 1.0$ (слева) и от плотности прививки $\sigma$ при $N = 210$ (справа) в условиях тета растворителя.

Это означает, что осмотический и эластический вклады в изменение свободной энергии близки к нулю, что в свою очередь означает, что локальное распределение плотности мономерных звеньев в области вокруг основной цепи не меняется. С другой стороны, если распределение плотности меняется, то изменение свободной энергии будет определяться не только уменьшением трансляционной энтропии, но и осмотическим и эластическим вкладами.

Таблица 4 – Показатели степенных зависимостей наведённой персистентной длины дендронных молекулярных щёток от степени полимеризации и плотности прививки дендронов с различным числом поколений.

| *Результаты численного моделирования* | *Атермический растворитель* | *Тета растворитель* | |
|---|---|---|---|
| | $l_p \cong (N\sigma)^{\alpha}$ | $l_p \cong N^{\beta}$ | $l_p \cong \sigma^{\gamma}$ |
| $g = 0$ | $\alpha = 1.85$ | $\beta = 1.57$ | $\gamma = 2.20$ |
| $g = 1$ | $\alpha = 1.79$ | $\beta = 1.54$ | $\gamma = 2.15$ |
| $g = 2$ | $\alpha = 1.71$ | $\beta = 1.48$ | $\gamma = 2.00$ |
| $g = 3$ | $\alpha = 1.66$ | $\beta = 1.46$ | $\gamma = 1.90$ |
| *Аналитическая зависимость* (192) | $\alpha = 1.50$ | $\beta = 1.33$ | $\gamma = 1.66$ |

Рисунок 28 демонстрирует, как меняется локальная плотность мономерных звеньев (в плоскости сечения щётки) при изгибе по сравнению с прямой конфигурацией щётки для дендронов с различным числом поколений $g$. Для линейных цепей и слабо разветвлённых дендронов, действительно, наблюдаются изменения локальной плотности при изгибе, которые исчезают с ростом $g$. Соответственно, можно ожидать, что число переброшенных цепей при изгибе для этих щеток будет меньше, чем предсказывает теория (см. уравнение 179). Численный метод позволяет определить число мономерных звеньев, находящихся по обе стороны щётки в различных конфигурациях и непосредственно рассчитать долю переброшенных цепей $\psi(R)$.

На Рисунке 29 показана зависимость $\psi(R)$ от приведённой кривизны $\langle H \rangle / R$. Для случая наиболее разветвлённых дендронов ($g = 3$) наклон этой зависимости близок к теоретическому значению и уменьшается с уменьшением $g$.

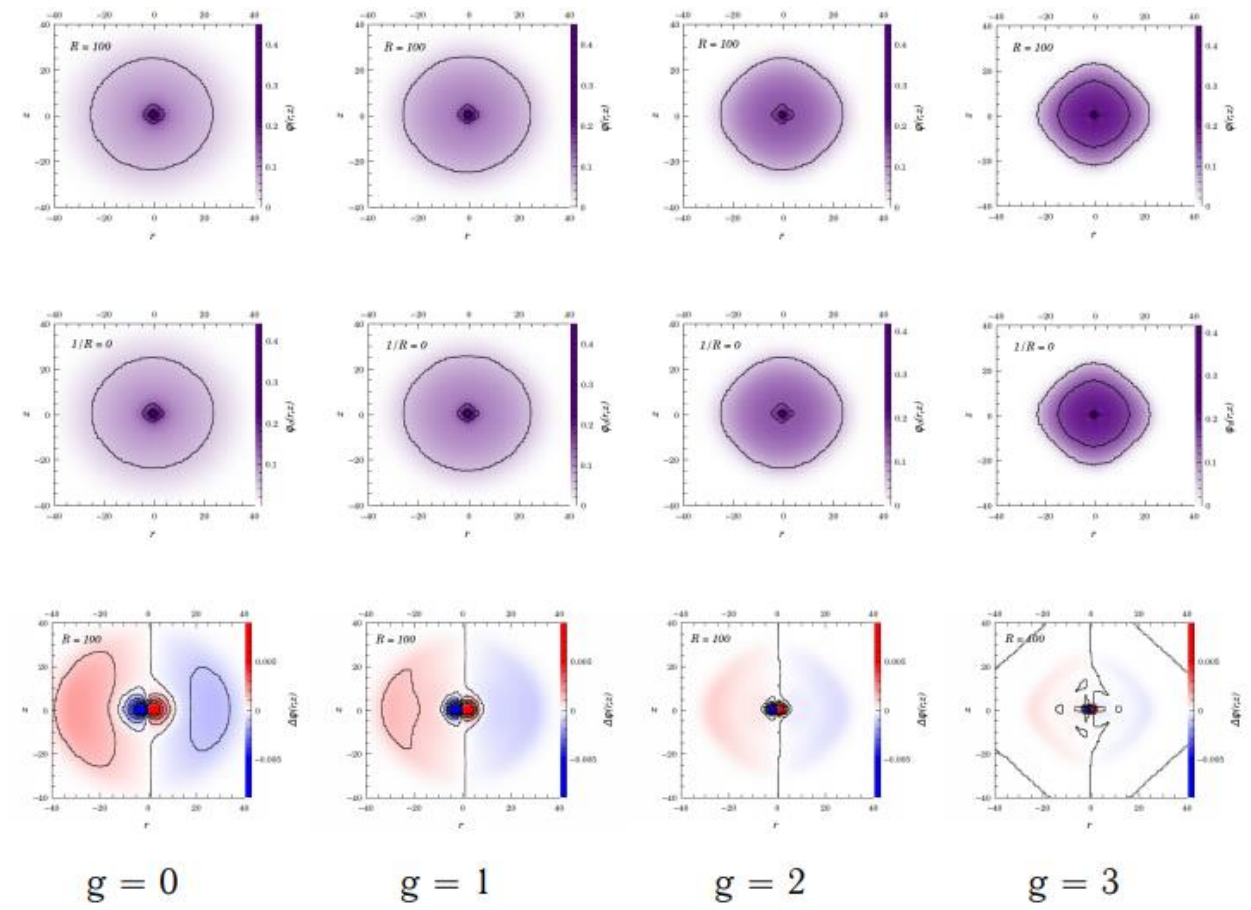


Рисунок 28 – Распределение объёмной доли мономерных звеньев $\varphi(r,z)$ в поперечном сечении молекулярной щётки в изогнутой с радиусом кривизны $R = 100$ (первая строка графиков) и в прямой конфигурации $\varphi_0(r,z)$ (вторая строка графиков), а также изменение локальной объёмной доли мономерных звеньев при изгибе $\Delta\varphi(r,z) = \varphi(r,z) - \varphi_0(r,z)$ (третья строка графиков). Изменения в локальной объёмной доле $\Delta\varphi(r,z)$ составляют доли процента от аналогичных значений $\varphi_0(r,z)$ в прямой конфигурации. Данные приведены для молекулярных щёток, образованных дендронами с различным числом поколений $g$, при постоянных степени полимеризации $N = 210$ и плотности прививки $\sigma = 1.0$ в условиях атермического растворителя.

Для демонстрации влияния переброски привитых цепей на наведённую персистентную длину, была рассмотрена модель, в которой внутренняя и внешняя области щётки разделены виртуальной непроницаемой стенкой (Рисунок 30). Значение $l_p$ как функции структурных параметров щётки

(плотности прививки $\sigma$ и степени полимеризации дендронов $N$) приведены на Рисунке 31 в двойных логарифмических координатах. Было показано, что в этом случае в условиях атермического растворителя персистентная длина не зависит от разветвлённости и определяется степенной зависимостью $l_p \sim (N\sigma)^2$. В условиях тета растворителя $l_p$ возрастает с увеличением числа поколений при постоянных $N$ и $\sigma$. Эти зависимости согласуются с предсказаниями построенной теории (уравнения 193).

(а) (б)

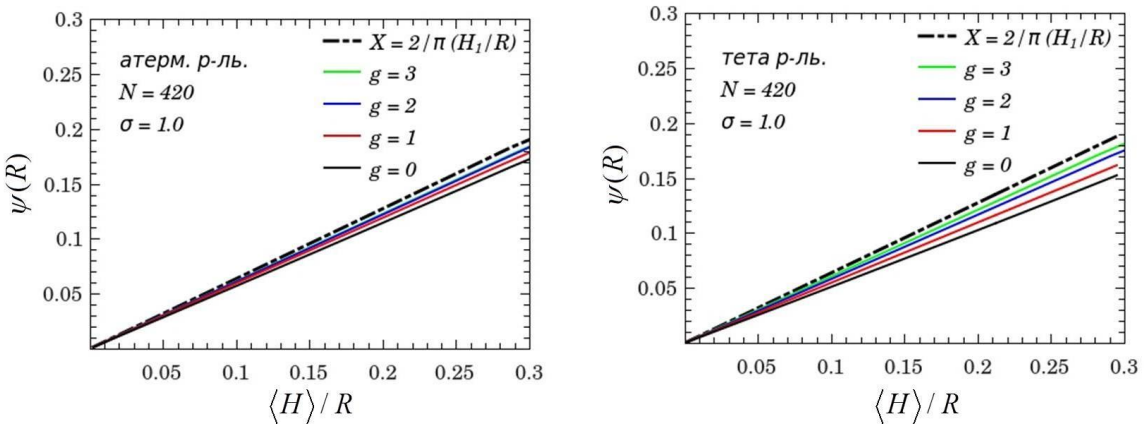


Рисунок 29 – Доля $\psi(R)$ мономерных звеньев, перешедших в результате изгиба молекулярной щётки с вогнутой на выпуклую сторону, как функция отношения первого момента распределения $\langle H \rangle$ плотности мономерных звеньев в прямой конфигурации к радиусу кривизны изгиба $R$. Данные приведены для молекулярных щёток образованных дендронами с различным числом поколений $g$ при одинаковых степени полимеризации $N = 420$ и плотности прививки $\sigma = 1.0$ в условиях атермического (а) и тета (б) растворителей. Жирной штрих-пунктирной линией показаны зависимости, отвечающие условию сохранения профиля плотности при изгибе щётки.

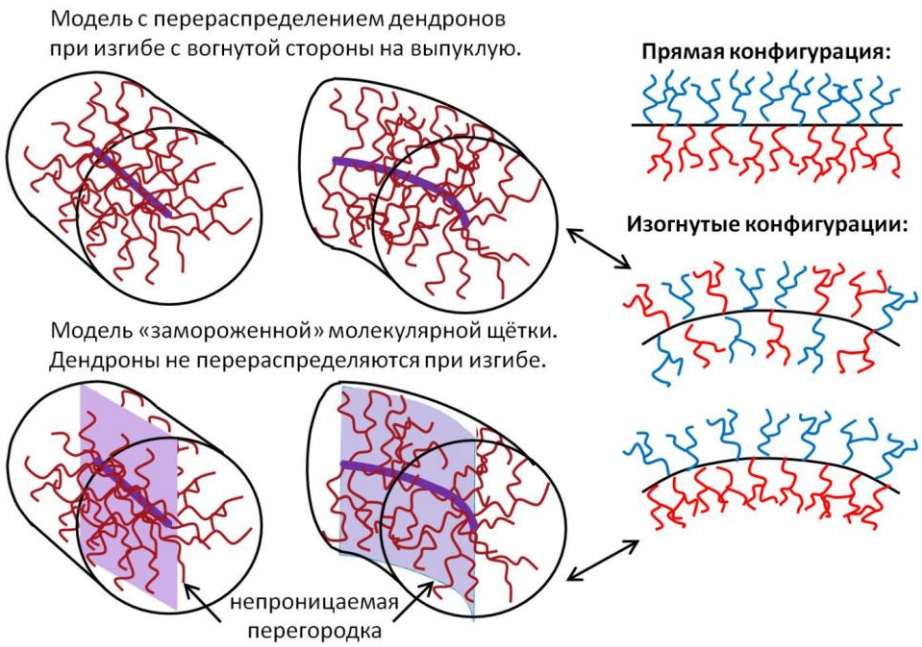


Рисунок 30 – Схематический рисунок, иллюстрирующий принцип модели «замороженной» щётки. В отличие от модели щётки, где привитые дендроны свободно перераспределяются при изгибе, в модели «замороженной» щётки между вогнутой и выпуклой сторонами изгиба введена непроницаемая перегородка.

Таким образом, переброска дендронов с вогнутой на выпуклую сторону щётки приводит к тому, что при одинаковых значениях плотности прививки $\sigma$ и степени полимеризации дендронов $N$ наведённая персистентная длина уменьшается с ростом их разветвлённости независимо от качества растворителя.

(а) (б)

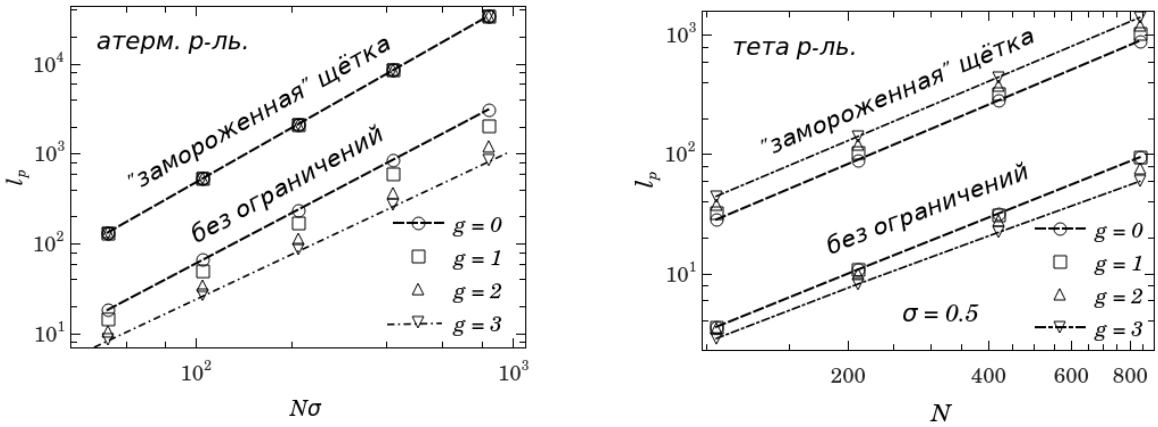


Рисунок 31 – (а) Наведённая персистентная длина $l_p$, как универсальная функция произведения степени полимеризации $N$ привитых дендронов на плотность прививки $\sigma$, с применением модели «замороженной щётки» (верхняя часть графика) и без ограничений на перераспределение дендронов при изгибе (нижняя часть графика) в условиях атермического растворителя. (б) Зависимость наведённой персистентной длины от степени полимеризации дендронов в тета растворителе при плотности прививки $\sigma = 0.5$. Данные также приведены для обеих рассмотренных моделей молекулярных щёток.

## 4.5. Заключительные замечания

Перераспределение дендронов с вогнутой на выпуклую сторону щётки приводит к тому, что при одинаковых значениях плотности прививки $\sigma$ и степени полимеризации дендронов $N$ наведённая персистентная длина уменьшается с ростом их разветвлённости независимо от качества растворителя.

Построенная в данной главе теория, подтверждённая численным моделированием, предсказывает различное поведение персистентной длины для двух крайних случаев: свободного и ограниченного перераспределения привитых дендронов при изгибе. Переход от одной модели к другой, может быть связан с изменением средней концентрации мономерных звеньев.

При плотной прививке дендронов с малой длиной спейсеров можно ожидать, что из-за барьеров внутреннего вращения, перераспределение дендронов при изгибной деформации основной цепи заторможено и реализуется механизм ограниченной переброски. Экспериментальные данные по исследованию изгибной жёсткости густо привитых дендронных щёток в хорошем растворителе показывают, что с ростом числа поколений в привитых дендронах при постоянной контурной длине достаточно коротких ($n \approx 3$) спейсеров наведённая персистентная длина растёт как квадрат молекулярной массы дендронов $l_p \sim N^2$ [131].

При редкой прививке и длинных привитых цепях можно ожидать реализацию другого механизма изгибной жёсткости, допускающего перераспределение цепей. В качестве примера такой щётки, образованной длинными линейными цепями, можно привести полиэлектролитные комплексы блоксополимеров с фрагментами молекул ДНК [138]. Данные малоуглового нейтронного рассеяния свидетельствуют о слабом росте наведённой персистентной длины ДНК от степени полимеризации привитых цепей при их малой плотности прививки. Однако, эта зависимость становится близка к квадратичной в области малых степеней полимеризации при увеличении плотности прививки.

Таким образом, построенная в данной главе, теория изгибной жёсткости дендронных молекулярных щёток качественно согласуются с экспериментальными данными других авторов.

# ВЫВОДЫ

1. В рамках аналитического и численного методов самосогласованного поля на основе крупнозернистых моделей установлено влияние макромолекулярной архитектуры, плотности прививки дендронов и качества растворителя на изгибную жёсткость плоских и молекулярных дендронных полимерных щёток.

2. Показано, что для двухслойных плоских щёток в условиях хорошего растворителя рост числа поколений в привитых дендронах при сохранении плотности прививки и степени полимеризации приводит к уменьшению абсолютных значений модулей изгибной жёсткости при малых плотностях прививки и её увеличению при больших плотностях прививки. В тета растворителе увеличение разветвлённости привитых дендронов не влияет на значения модулей при малых плотностях прививки и приводит к их росту в области больших плотностей прививки.

3. Ухудшение качества растворителя способствует уменьшению абсолютных значений модулей изгибной жёсткости плоских двухслойных полимерных щёток, но не меняет их зависимости от степени полимеризации привитых дендронов. Эта зависимость описывается степенной функцией с одним и тем же показателем для щёток с различной разветвлённостью привитых дендронов и плотностью прививки.

4. При малых плотностях прививки отношение среднего и гауссового модулей изгибной жёсткости не зависит от структуры привитых дендронов, а определяется только качеством растворителя. С ростом плотности прививки абсолютное значение этого отношения уменьшается.

5. Установлено, что в молекулярных щётках с полужёсткой основной цепью увеличение разветвлённости привитых дендронов ослабляет зависимость наведённой персистентной длины от их степени полимеризации и плотности прививки. Персистентная длина уменьшается с ростом числа

поколений в привитых дендронах в условиях постоянства прочих структурных параметров и качества растворителя.

6. В условиях ограничения перераспределения привитых дендронов с вогнутой на выпуклую сторону при изгибе щётки персистентная длина существенно возрастает. Её величина не зависит от числа поколений в привитых дендронах в хорошем растворителе и слабо увеличивается с ростом их разветвлённости в тета растворителе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xenidou, M. Synthesis of model multigraft copolymers of butadiene with randomly placed single and double polystyrene branches / M. Xenidou, N. Hadjichristidis // Macromolecules. – 1998. – V. 31. – № 17. – P. 5690–5694.

2. Schubert, U. Metallo-supramolecular graft copolymers: a novel approach toward polymer-analogous reactions / U. Schubert, H. Hohmeier // Macromolecular Rapid Communications. – 2002. – V. 23. – № 9. – P. 561–566.

3. Iyer, K. S. Polystyrene layers grafted to macromolecular anchoring layer / K. S. Iyer, B. Zdyrko, H. Malz, J. Pionteck, I. Luzinov // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – № 17. – P. 6519–6526.

4. Minko, S. Synthesis of adaptive polymer brushes via "grafting to" approach from melt / S. Minko, S. Patil, V. Datsyuk, F. Simon, K.-J. Eichhorn, M. Motornov, D. Usov, I. Tokarev, M. Stamm // Langmuir. – 2001. – V. 18. – №1. – P. 289–296.

5. Borner, H.G. Synthesis of molecular brushes with block copolymer side chains using atom transfer radical polymerization / H.G. Borner, K.L. Beers, K. Matyjaszewski, S.S. Sheiko, M. Moller // Macromolecules. – 2001. – V. 34. – № 13. – P. 4375–4383.

6. Liu, S. Syntheses of syndiotactic-polystyrene-graft-poly(methyl methacrylate), syndiotactic-polystyrene-graft-poly(methyl acrylate), and syndiotactic-polystyrene-graft-atactic-polystyrene with defined structures by atom transfer radical polymerization / S. Liu, A. Sen // Macromolecules. – 2001. – V. 34. – № 14. – P. 5106–5110.

7. Brittain, W. J. A structural definition of polymer brushes / W. J. Brittain, S. Minko // Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry. – 2007. – V. 45. – № 16. – P. 3505–3512.

8. Zhao, B. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules / B. Zhao, W. J. Brittain // Progress in Polymer Science. – 2000. – V. 25. – № 5. – P. 677–710.

9. Schulze, U. Synthesis of poly(propylene-g-styrene) graft copolymers by metallocene catalyzed copolymerization of propene with allylterminated polystyrene macromonomer obtained via quasiliving atom transfer radical polymerization and the effect of the grafts on blending polypropylene with polystyrene / U. Schulze, T. Fonagy, H. Komber, G. Pompe, J. Piontek, B. Ivan // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – № 13. – P. 4719–4726.

10. Pantazis, D. Anionic polymerization of styrenic macromonomers / D. Pantazis, I. Chalari, N. Hadjichristidis // Macromolecules. – 2003. – V. 36. – № 11. – P. 3783–3785.

11. Advincula, R.C. Polymer brushes / R.C. Advincula, W.J. Brittain, K.C. Caster, J. Ruhe. – Weinheim: WILEY-VCH, 2005. – 483 p.

12. Sheiko, S.S. Cylindrical molecular brushes: Synthesis, characterization and properties / S.S. Sheiko, B.S. Sumer, K. Matyjaszewski // Progress in Polymer Science. – 2008. – V. 55. – № 7. – P. 759–785.

13. Hong, J. Adhesion via connector molecules: the many-stitch problem / J. Hong, P. G. Degennes // Macromolecules. – 1993. – V. 26. – № 3. – P. 520–525.

14. Joanny, J. F. Lubrication by molten polymer brushes / J. F. Joanny // Langmuir. – 1992. – V. 8. – № 3. – P. 982–995.

15. Takei, Y. G. Dynamic contact angle measurement of temperatureresponsive surface properties for poly(N-isopropylacrylamide) grafted surfaces / Y. G. Takei, K. Aoki, T. Sanui, N. Ogata, Y. Sakurai, T. Okano // Macromolecules. – 1994. – V. 27. – № 21. – P. 6163–6166.

16. Clayfiel, E.J. A theoretical approach to polymeric dispersant action I. Calculation of entropic repulsion exerted by random polymer chains terminally adsorbed on plane surfaces and spherical particles / E.J. Clayfiel, E.C. Lumb // Journal of Colloid and Interface Science. – 1966. – V. 22. – № 3. – P. 269–284.

17. Tomita, N. Biomaterials lubricated for minimum frictional resistance / N. Tomita, S. Tamai, E. Okajima, Y. Hirao, K. Ikeuchi, Y. Ikada // Journal of Applied Biomaterials. – 1994. – V. 5. – № 2. – P. 175–181.

18. Gillich, T. Self-assembly of focal point oligo-catechol ethylene glycol dendrons on titanium oxide surfaces: adsorption kinetics surface characterization, and nonfouling properties / T. Gillich, E. M. Benetti, E. Rakhmatullina, R. Konradi, W. Li, A. Zhang, A. D. Schluter, M. Textor // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133. – № 28. – P. 10940–10950.

19. Yeh, P. Y. J. Self-assembled monothiol-terminated hyperbranched polyglycerols on a gold surface: a comparative study on the structure, morphology, and protein adsorption characteristics with linear poly(ethylene glycol) / P. Y. J. Yeh, R. K. Kainthan, Y. Zou, M. Chiao, J.N. Kizhakkedathu // Langmuir. – 2008. – V. 24. – № 9. – P. 4907– 4916.

20. Frey, H. Hyperbranched polymers: synthesis, properties and applications / H. Frey, C. Cao, D. Yan. – New Jersey: WILEY, 2011. – 480 p.

21. Schull, C. Grafting of hyperbranched polymers: From unusual complex polymer topologies to multivalent surface functionalization / C. Schull, H. Frey // Polymer. – 2013. – V. 54. – № 21. – P. 5443–5455.

22. Gillich, T. PEG-stabilized core-shell nanoparticles: impact of linear versus dendritic polymer shell architecture on colloidal properties and the reversibility of temperature-induced aggregation / T. Gillich, C. Acikgoz, L. Isa, A. D. Schlüter, N. D. Spencer, M. Textor // ACS Nano. – 2013. – V. 7. – № 1. – P. 316–329.

23. Yu, T. An amphiphilic dendrimer for effective delivery of small interfering RNA and gene silencing in vitro and in vivo / T. Yu, X. Liu, A.-L. BolcatoBellemin, Y. Wang, C. Liu, P. Erbacher, F. Qu, P. Rocchi, J.-P. Behr, L. Peng // Angewandte Chemie. – 2012. – V. 51. – № 34. – P. 8606–8612.

24. Liu, X. Adaptive amphiphilic dendrimer based nano-assemblies as robust and versatile sirna delivery systems / X. Liu, J. Zhou, T. Yu, C. Chen, Q. Cheng, K. Sengupta, Y. Huang, H. Li, C. Liu, Y. Wang, P. Pososso, M. Wang, Q. Cui, S. Giorgio, M. Fermeglia, F. Qu, S. Pricl, Y. Shi, Z. Liang, P. Rocchi, J.J. Rossi, L. Peng // Angewandte Chemie. – 2014. – V. 53. – № 44. – P. 12016–12021.

25. Liu, X. Promoting siRNA delivery via enhanced cellular uptake using an arginine-decorated amphiphilic dendrimer / X. Liu, C. Liu, J. Zhou, C. Chen, F. Qu, J. J. Rossi, P. Rocchi, L. Peng // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – № 9. – P. 3867–3875.

26. Flory, P.J. Principles of polymer chemistry / P.J. Flory. – Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953. – 672 p.

27. Alexander, S. Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description / S. Alexander // Journal de Physique. – 1977. – V. 38. – № 8. – P. 983–987.

28. de Gennes, P.G. Conformations of polymers attached to an interface / P.G. de Gennes // Macromolecules. – 1980. – V. 13. – № 5. – P. 1069–1075.

29. Бирштейн, Т.М. Полимерные щётки / Т.М. Бирштейн, В.М. Амосков // Высокомолекулярные соединения – Серия С. – 2000. – Т. 42. – № 12. – С. 2286–2327.

30. Polotsky, A.A. Dendritic versus linear polymer brushes: Self-consistent field modeling, scaling theory, and experiments / A.A. Polotsky, T. Gilich, O.V. Borisov, F.A.M. Leermakers, M. Textor, T.M. Birshtein // Macromolecules. – 2010. – V. 43. – № 22. – P. 9555–9566.

31. Skvortsov, A.M. Structure of densely grafted polymeric monolayers / A.M. Skvortsov, I.V. Pavlushkov, A.A. Gorbunov, E.B. Zhulina, O.V. Borisov, V.A. Pryamitsyn // Polymer Science U.S.S.R. – 1988. – V. 30. – № 8. – P. 1706–1715.

32. Cosgrove, T. Configuration of terminally attached chains at the solid/solvent interface: Self-consistent field theory and a Monte Carlo model / T. Cosgrove, T. Heath, B. van Lent, F.A.M. Leermakers, J. Scheutjens // Macromolecules. – 1987. – V. 20. – № 7. – P. 1692– 1696.

33. Fleer, G. Polymers at Interfaces / G. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent – Ithaca, New York: Chapman & Hall, 1998. – 496 p.

34. Wesley, R. D. Hydrodynamic layer thickness of a polybase brush in the presence of salt / R. D. Wesley, T. Cosgrove, L. Thompson, S. P. Armes, 53 N. C. Billingham, F. L. Baines // Langmuir. – 2000. – V. 16. – № 10. – P. 4467–4469.

35. Semenov, A N. Contribution to the theory of microphase layering in blockcopolymer melts / A N Semenov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1985. – V. 61. – № 4. – P. 733–742.

36. Жулина, Е.Б. Структура и конформационные переходы в слоях привитых полимерных цепей. Новая теория. / Е.Б. Жулина, В.А. Прямицын, О.В. Борисов // Высокомолекулярые соединения – Серия А. – 1989. – Т. 31. – № 1. – С. 185–194.

37. Milner, S. Theory of the grafted polymer brush / S. Milner, T. Witten // Macromolecules. – 1988. – V. 21. – № 8. – P. 2610 – 2619.

38. Pickett, G.T. Classical path analysis of end-grafted dendrimers: dendrimer forest / G.T. Pickett // Macromolecules. – 2001. – V. 34. – № 25. – P. 8784 – 8791.

39. Pickett, G.T. Flexible/branched block copolymer melts / G.T. Pickett // Macromolecules. – 2002. – V. 35. – № 5. – P. 1896–1904.

40. Zhulina, E.B. Theory of brushes formed by psi-shaped macromolecules at solid-liquid interfaces / E.B. Zhulina, F.A.M. Leermakers, O.V. Borisov // Macromolecules. – 2015. – V. 31. – № 23. – P. 6514–6522.

41. Kreyszig, E. Differential geometry / E. Kreyszig. – New York: Dover, 1991. – 352 p.

42. Helfrich, W. Elastic properties of lipid bilayers: theory and possible experiments / W. Helfrich // Zeitschrift für Naturforschung – Section C. – 1973. – V. 28. – № 11. – P. 693–703.

43. Southwell, R. V. An Introduction to the theory of elasticity for engineers and physicists / R. V. Southwell. – London: Oxford University Press, 1946. – 509 p.

44. Brochard, F. Frequency spectrum of the flicker phenomenon in erythrocytes / F. Brochard, J.F. Lennon // Journal de Physique. – 1975. – V. 36. – № 11. – P. 1035–1047.

45. Servuss, R.M. Measurement of the curvature-elastic modulus of egg lecithin bilayers / R.M. Servuss, V. Harbich, W. Helfrich // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes. – 1976. – V. 436. – № 4. – P. 900–903.

46. Dobereiner, H.G. Advanced flicker spectroscopy of fluid membranes / H.G. Dobereiner, G. Gompper, C.K. Haluska, D.M. Kroll, P.G. Petrov, K.A. Riske // Physical Review Letters. – 2003. – V. 91. – № 4. – P. 048301–1–4.

47. Engelhardt, H. Bilayer bending elasticity measured by Fourier analysis of thermally excited surface undulations of flaccid vesicles / H. Engelhardt, H.P. Duwe, E. Sackmann // Journal Physique Letters. – 1985. – V. 46. – № 8. – P. L–395–400.

48. Bivas, I. An application of the optical microscopy to the determination of the curvature elastic modulus of biological and model membranes / I. Bivas, P. Hanusse, P. Bothorel, Lalanne J., O. Aguerre-Chariol // Journal de Physique. – 1987. – V. 48. – № 5. – P. 855–867.

49. Faucon, J.F. Bending elasticity and thermal fluctuations of lipid membranes. Theoretical and experimental requirements / J.F. Faucon, M.D. Mitov, P. Meleard, Bivas I., Bothorel P. // Journal de Physique. – 1989. – V. 50. – № 17. – P. 2389–2414.

50. Duwe, H.P. Bending elastic moduli of lipid bilayers: modulation by solutes / H.P. Duwe, J. Kaes, Sackmann E. // Journal de Physique. – 1990. – V. 51. – № 10. – P. 945–962.

51. Meleard, P. Pulsed-light microscopy applied to the measurement of the bending elasticity of giant liposomes / P. Meleard, J.F. Faucon, M.D. Mitov, Bothorel P. // Europhysics Letters. – 1992. – V. 19. – № 4. – P. 267.

52. Pecreaux, J. Refined contour analysis of giant unilamellar vesicles / J. Pecreaux, H.-G. Dobereiner, J. Prost, J.-F. Joanny, P. Bassereau // European Physical Journal E. – 2004. – V. 13. – № 3. – P. 277–290.

53. Gracia, R.S. Effect of cholesterol on the rigidity of saturated and unsaturated membranes: fluctuation and electrodeformation analysis of giant vesicles / R.S. Gracia, N. Bezlyepkina, R.L. Knorr, Lipowskya R., R. Dimova // Soft Matter. – 2010. – № 6. – P. 1472–1482.

54. Henriksen, J.R. Thermal undulations of quasi-spherical vesicles stabilized by gravity / J.R. Henriksen, J.H. Ipsen // The European Physical Journal E. – 2002. – V. 9. – № 4. – P. 365–374.

55. Meleard, P. Advantages of statistical analysis of giant vesicle flickering for bending elasticity measurements / P. Meleard, T. Pott, H. Bouvrais, J.H. Ipsen // The European Physical Journal E. – 2011. – V. 34. – № 116. – P. 1–14.

56. Genova, J. Registration and analysis of the shape fluctuations of nearly spherical lipid vesicles / J. Genova, V. Vitkova, I. Bivas // Physical Review E. – 2013. – V. 88. – № 2. – P. 022707–1–9.

57. Bouvrais, H. Bending rigidities of lipid bilayers: Their determination and main inputs in biophysical studies / H. Bouvrais // Advances in planar lipid bilayers and liposomes. – 2012. – V. 15. – P. 1–75.

58. Loftus, A.F. Robust measurement of membrane bending moduli using light sheet fluorescence imaging of vesicle fluctuations / A.F. Loftus, S. Noreng, V.L. Hsieh, R. Parthasarathy // Langmuir. – 2013. – V. 29. – № 47. – P. 14588–14594.

59. Lyatskaya, Yu. Method for obtaining structure and interactions from oriented lipid bilayers / Yu. Lyatskaya, Yu. Liu, S. Tristram-Nagle, J. Katsaras, J.F. Nagle // Physical Review E. – 2000. – V. 63. – № 1. – P. 011907– 1–9.

60. Liu, Yu. Diffuse scattering provides material parameters and electron density profiles of biomembranes / Yu. Liu, J.F. John F. Nagle // Physical Review E. – 2004. – V. 69. – № 4. – P. 040901–1–4.

61. Pabst, G. Global properties of biomimetic membranes: perspectives on molecular features / G. Pabst // Biophysical Reviews and Letters. – 2006. – V. 1. – № 1. – P. 57–84.

62. Pabst, G. Entropy-driven softening of fluid lipid bilayers by alamethicin / G. Pabst, S. Danner, R. Podgornik, J. Katsaras // Langmuir. – 2007. – V. 23. – № 23. – P. 11705–11711.

63. Pan, J. Temperature dependence of structure, bending rigidity, and bilayer interactions of dioleoylphosphatidylcholine bilayers / J. Pan, S. Tristram-Nagle, N. Kucerka, J. F. Nagle // Biophysical Journal. – 2008. – V. 94. – № 1. – P. 117–124.

64. Pabst, G. Applications of neutron and X-ray scattering to the study of biologically relevant model membranes / G. Pabst, N. Kucerka, M.-P. Nieh, M.C.Rheinstadter, J.Katsaras // Chemistry and Physics of Lipids. – 2010. – V. 163. – № 6. – P. 460–479.

65. Zilker, A. Dynamic Reflection interference contrast (RIC) microscopy – a new method to study surface excitations of cells and to measure membrane bending elastic-moduli / A. Zilker, H. Engelhardt, E. Sackmann // Journal de Physique. – 1987. – V. 48. – № 12. – P. 2139–2151.

66. Zilker, A. Spectral analysis of erythrocyte flickering in the 0.3-4-microm-1 regime by microinterferometry combined with fast image processing / A. Zilker, M. Ziegler, Sackmann E. // Physical Review A. – 1992. – V. 46. – № 12. – P. 7998–8001.

67. Evans, E. Physical properties of surfactant bilayer membranes: thermal transitions, elasticity, rigidity, cohesion and colloidal interactions / E. Evans, D. Needham // The Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V. 91. – № 16. – P. 4219–4228.

68. Evans, E. Bending elastic modulus of red blood cell membrane derived from buckling instability in micropipet aspiration tests / E. Evans // Biophysical Journal. – 1987. – V. 43. – № 1. – P. 27–30.

69. Evans, E. Entropy-driven tension and bending elasticity in condensed-fluid membranes / E. Evans, W. Rawicz // Physical Review Letters. – 1990. – V. 64. – № 17. – P. 2094–2097.

70. Fournier, J.-B. Effective-area elasticity and tension of micromanipulated membranes / J.-B. Fournier, A. Ajdari, L. Peliti // Physical Review Letters. – 2001. – V. 86. – № 21. – P. 4970–4973.

71. Manneville, J.-B. Active membrane fluctuations studied by micropipet aspiration / J.-B. Manneville, P. Bassereau, S. Ramaswamy, J. Prost // Physical Review E. – 2001. – V. 64. – № 2. – P. 021908–1–10.

72. Portet, Th. Increasing membrane tension decreases miscibility temperatures; an experimental demonstration via micropipette aspiration / Th. Portet, S.E. Gordon, S.L. Keller // Biophysical Journal. – 2012. – V. 103. – № 8. – P. L35–37.

73. Sorre, B. Nature of curvature coupling of amphiphysin with membranes depends on its bound density / B. Sorre, A. Callan-Jones, J. Manzi, B. Goud, J. Prost, P. Bassereau, Roux A. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2012. – V. 109. – № 1. – P. 173–178.

74. Helfrich, W. Deformation of lipid bilayer spheres by electric-fields / W. Helfrich // Zeitschrift fur Naturforschung – Section C. – 1974. – V. 29. – № 3. – P. 182–183.

75. Niggemann, G. The bending rigidity of phosphatidylcholine bilayers – dependences on experimental-method, sample cell sealing and temperature / G. Niggemann, M. Kummrow, W. Helfrich // Journal de Physique II. – 1995. – V. 5. – № 3. – P. 413–425.

76. Bo, L. Determination of bilayer-membrane bending stiffness by tether formation from giant thin-walled vesicles / L. Bo, R.E. Waugh // Biophysical Journal. – 1989. – V. 55. – № 3. – P. 509–517.

77. Song, J. Bilayer-membrane bending stiffness by tether formation from mixed PC-PS lipid vesicles / J. Song, R.E. Waugh // Journal of Biomechanical Engineering. – 1990. – V. 112. – № 3. – P. 235–240.

78. Song, J. Bending rigidity of SOPC membranes containing cholesterol / J. Song, R.E. Waugh // Biophysical Journal. – 1993. – V. 64. – № 6. – P. 1967–1970.

79. Heinrich, V. A piconewton force transducer and its application to measurement of the bending stiffness of phospholipid membranes / V. Heinrich, R.E. Waugh // Annals of Biomedical Engineering. – 1996. – V. 24. – № 5. – P. 595–605.

80. Cuvelier, D. Coalescence of membrane tethers: experiments, theory, and applications / D. Cuvelier, I. Derenyi, P. Bassereau, P. Nassoy // Biophysical Journal. – 2005. – V. 88. – № 4. – P. 2714–2726.

81. Lee, C.H. Noninterferometric differential confocal microscopy with 2-nm depth resolution / C.H. Lee, J. Wang // Optics Communications. – 1997. – V. 135. – № 4. – P. 233–237.

82. Lee, C.H. All-optical measurements of the bending rigidity of lipid-vesicle membranes across structural phase transitions / C.H. Lee, W.C. Lin, J. Wang // Physical Review E. – 2001. – V. 64. – № 2. – P. 020901–1–4.

83. Sorre, B. Curvature-driven lipid sorting needs proximity to a demixing point and is aided by proteins / B. Sorre, A. Callan-Jones, J.-B. Manneville, P. Nassoy, J.-F. Joanny, J. Prost, B. Goud, P. Bassereau // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2009. – V. 106. – № 14. – P. 5622–5626.

84. Settles, E.I. The vesicle trafficking protein Sar1 lowers lipid membrane rigidity / E.I. Settles, A.F. Loftus, A.N. McKeown, R. Parthasarathy // Biophysical Journal. – 2010. – V. 99. – № 5. – P. 1539–1545.

85. Roux, A. Role of curvature and phase transition in lipid sorting and fission of membrane tubules / A. Roux, D. Cuvelier, P. Nassoy, J. Prost, P. Bassereau, B. Goud // The EMBO Journal. – 2005. – V. 24. – № 8. – P. 1537–1545.

86. Heinrich, M. Dynamic sorting of lipids and proteins in membrane tubes with a moving phase boundary / M. Heinrich, A. Tian, C. Esposito, T. Baumgart // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2010. – V. 107. – № 16. – P. 7208–7213.

87. Goetz, R. Mobility and elasticity of self-assembled membranes / R. Goetz, G. Gompper, R. Lipowsky // Physical Review Letters. – 1999. – V. 82. – №1. – P. 221–224.

88. Lindahl, E. Mesoscopic undulations and thickness fluctuations in lipid bilayers from molecular dynamics simulations / E. Lindahl, O. Edholm // Biophysical Journal. – 2000. – V. 79. – № 1. – P. 426–433.

89. Imparato, A. Shape fluctuations and elastic properties of two-component bilayer membranes / A. Imparato, J.C. Shillcock, R. Lipowsky // Europhysics Letters. – 2005. – V. 69. – № 4. – P. 650–656.

90. Watson, M.C. Determining biomembrane bending rigidities from simulations of modest size / M.C. Watson, E.G. Brandt, P.M. Welch, F.L.H. Brown // Physical Review Letters. – 2012. – V. 109. – № 2. – P. 028102–1–5.

91. Den Otter, W.K. The bending rigidity of an amphiphilic bilayer from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics / W.K. den Otter, W.J. Briels // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 118. – № 10. – P. 4712–4720.

92. Farago, O. Statistical mechanics of bilayer membrane with a fixed projected area / O. Farago, Ph. Pincus // The Journal of Chemical Physics. – 2004. – V. 120. – № 6. – P. 2934–2950.

93. Harmandaris, V.A. A novel method for measuring the bending rigidity of model lipid membranes by simulating tethers / V.A. Harmandaris, M. Deserno // The Journal of Chemical Physics. – 2006. – V. 125. – № 20. – P. 204905–1–6.

94. Dimova, R. Recent developments in the field of bending rigidity measurements on membranes / R. Dimova // Advanced in Colloid and Interface Science. – 2014. – V. 208. – P. 225–234.

95. Marsh, D. Elastic curvature constants of lipid monolayers and bilayers / D. Marsh // Chemistry and Physics of Lipids. – 2006. – V. 142. – № 2. – P. 146–159.

96. Tsafrir, I. Budding and tubulation in highly oblate vesicles by anchored amphiphilic molecules / I. Tsafrir, Y. Caspi, M Guedeau-Boudeville, T. Stavans, J. Arzi // Physical Review Letters. – 2003. – V. 91. – № 13. – P. 138102-1-138102-4.

97. Tsafrir, I. Pearling instabilities of membrane tubes with anchored polymers / I. Tsafrir, D. Sagi, T. Arzi, M. Guedeau-Boudeville, V. Frette, D. Kandel, J. Stavans // Physical Review Letters. – 2001. – V. 86. – № 6. – P. 1138–1141.

98. Frette, V. Coiling of cylindrical membrane stacks with anchored polymers / V. Frette, I. Tsafrir, M. Guedeau-Boudeville, L. Jullien, D. Kandel, J. Stavans // Physical Review Letters. – 1999. – V. 83. – № 12. – P. 2465–2468.

99. Beugin-Deroo, S. Bilayer stability and impermeability of nonionic surfactant vesicles sterically stabilized by PEG–cholesterol conjugates / S. Beugin-Deroo, M. Ollivon, S. Lesieur // Journal of Colloid and Interface Science. – 1998. – V. 202. – № 2. – P. 324–333.

100. Wagner, M. Tethered polymer-supported planar lipid bilayers for reconstitution of integral membrane proteins: silane-polyethyleneglycollipid as a cushion and covalent linker / M. Wagner, Tamm L. // Biophysical Journal. – 2000. – V. 79. – № 3. – P. 1400–1414.

101. Veneziano, R. Synthesis and characterization of tethered lipid assemblies for membrane protein reconstitution (Review) / R. Veneziano, C. Rossi, A. Chenal, C. Brenner, D. Ladant, J. Chopineau // Biointerphases. – 2017. – V. 12. – № 4. – P. 04E301–1–04E301–9.

102. Klibanov, A.L. Amphipathic polyethyleneglycols effectively prolong the circulation time of liposomes / A.L. Klibanov, K. Maruyama, V.P. Torchilin, L. Huang // FEBS Letters. – 1990. – V. 268. – № 1. – P. 235–237.

103. Goncalves, A. Phase I study of pegylated liposomal doxorubicin (Caelyx) in combination with carboplatin in patients with advanced solid tumors / A. Goncalves, A. Braud, F. Viret, D. Genre, G. Gravis, C. Tarpin, M. Giovannini, D. Maraninchi, P. Viens // Anticancer Research. – 2003. – V. 23. – № 4. – P. 3543–3548.

104. Wollina, U. Multicenter study of pegylated liposomal doxorubicin in patients with cutaneous T-cell lymphoma / U. Wollina, R. Dummer, N.H.

Brockmeyer, H. Konrad, J. Busch, Kaatz M., B. Knopf, H. Koch, A. Hauschild // Cancer. – 2003. – V. 98. – № 5. – P. 993–1001.

105. Whiteman, K.R. Poly(Hpma)-coated liposomes demonstrate prolonged circulation in mice / K.R. Whiteman, V. Subr, K. Ulbrich, V.P. Torchilin // J. Liposome Research. – 2001. – V. 11. – № 2. – P. 153–164.

106. Torchilin, V.P. Amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidones: synthesis, properties and liposome surface modification / V.P. Torchilin, T.S. Levchenko, K.R. Whiteman, A.A. Yaroslavov, A.M. Tsatsakis, A.K. Rizos, E.V. Michailova, M.I. Shtilman // Biomaterials. – 2001. – V. 22. – № 22. – P. 3035–3044.

107. Takeuchi, H. Evaluation of circulation profiles of liposomes coated with hydrophilic polymers having different molecular weights in rats / 63 H. Takeuchi, H. Kojima, H. Yamamoto, Y. Kawashima // Control Release. – 2001. – V. 75. – № 1. – P. 83–91.

108. Bermudez, H. Molecular weight dependence of polymersome membrane structure, elasticity, and stability / H. Bermudez, A.K. Brannan, F.S. Bates, D.A. Hammer, Discher D.E. // Macromolecules. – 2002. – V. 35. – № 21. – P. 8203–8208.

109. Bermudez, H. Effect of bilayer thickness on membrane bending rigidity / H. Bermudez, D.A. Hammer, Discher D.E. // Langmuir. – 2004. – V. 20. – № 3. – P. 540–543.

110. Zhulina, E.B. Curved polymer and polyelectrolyte brushes beyond the Daoud-Cotton model / E.B. Zhulina, T.M. Birshtein, O.V. Borisov // European Physical Journal. – 2006. – V. 20. – № 3. – P. 243–256.

111. Birshtein, T.M. Conformations of star-branched macromolecules / T.M. Birshtein, E.B. Zhulina // Polymer. – 1984. – V. 25. – № 10. – P. 1453–1461.

112. Daoud, M. Star shaped polymers: a model for the conformation and its concentration dependence / M. Daoud, J. P. Cotton // Journal de Physique. – 1982. – V. 43. – № 3. – P. 531–538.

113. Birshtein, T. M. On the Curvature Energy of a Thin Membrane Decorated by Polymer Brushes / T. M. Birshtein, P. A. Iakovlev, V. M. Amoskov,

F. A. M. Leermakers, E. B. Zhulina, O. V. Borisov // Macromolecules. – 2008. – V. 41. – № 2. – P. 478 – 488.

114. Hsu, H.-P. New development of monte carlo techniques for studying bottlebrush polymers / H.-P. Hsu // Physics Procedia – 2011. V. 15. P. 44–53.

115. Birshtein, T. M. Conformations of comb-like macromolecules / T. M. Birshtein, O. V. Borisov, Ye. B. Zhulina, A. R. Khokhlov, T. A. Yurasova // Polymer Science USSR. − 1987. – V. 29. − №6. − P. 1293−1300.

116. Hsu, H.-P. Standard definitions of persistence length do not describe the local intrinsic stifiness of real polymer chains / H.-P. Hsu, W. Paul, K. Binder // Macromolecules − 2010. − V. 43. − №6. − P. 3094−3102.

117. Connolly, R. “Intrinsic” and “Topological” stiffness in branched polymers / R. Connolly , G. Bellesia, E. Timoshenko, Y. Kuznetsov, S. Elli, F. Ganazzoli // Macromolecules. – 2005. V. 38. − №12. – P. 5288−5299.

118. Zhang, B. Conformation of cylindrical brushes in solution: Effect of side chain length / B. Zhang, F. Gröhn, J. S. Pedersen, K. Fischer, M. Schmidt // Macromolecules. − 2006. − V. 39. − №24. − P. 8440−8450.

119. Holtzer, A. J. Interpretation of the angular distribution of the light scattered by a polydisperse system of rods / A. J. Holtzer // Journal of Polymer Science. − 1955. − V. 17. − №85. − P. 432−434.

120. Rathgeber, S. On the shape of bottle-brush macromolecules: Systematic variation of architectural parameters / S. Rathgeber, T. Pakula, A. Wilk, K. Matyjaszewski, K. L. Beers, // Journal of Chemical Physics. − 2005. − V. 122. − №12. − P. 124901−124913.

121. Lecommandoux, S. Effect of dense grafting on the backbone conformation of bottlebrush polymers: Determination of the persistence length in solution / S. Lecommandoux, F. Checot, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, A. Brulet, J. P. Cotton // Macromolecules. − 2002. − V. 35. − №23 − P. 8878−8881.

122. Feuz, L. Conformation of poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) molecular brushes in aqueous solution studied by small-angle neutron scattering /

L. Feuz, P. Strunz, T. Geue, M. Textor, O. Borisov // European Physical Journal E. − 2007. −V. 23. − №3. − P. 237−245.

123. Bastardo, L. A. Soluble complexes in aqueous mixture of low charge density comb polyelectrolytes and oppositely charged surfactants probed by scattering and NMR / L. A. Bastardo, J. Iruthayaraj, M. Lundin, A. Dedinaite, A. Vareikis, R. Makuska, A. van der Wal, I. Furo, V. M. Garamus, P. M. Claesson // Journal of Colloid And Interface Science. − 2007. − V. 312. − № 1. − P. 21−33.

124. Cheng, G. Small angle neutron scattering study of conformation of oligo(ethylene glycol)-grafted polystyrene in dilute solutions: effect of the backbone length / G. Cheng, Y.B. Melnichenko, G.D. Wignall, F. Hua, K. Hong, J.W. Mays // Macromolecules. − 2008. − V. 41. − № 24. − P. 9831−9836.

125. Bolisetty, S. Interaction of cylindrical polymer brushes in dilute and semidilute solution / S. Bolisetty, S. Rosenfeld, C. Rochette, L. Harnau, P. Lindner, Y. Xu., A. H. E. Müller, M. Ballauff // Colloid Polymer Science. − 2009. − V. 287. − № 2. − P. 129−138.

126. Zhao, Y. Conformation of comb-like liquid crystal polymers in isotropic solution probed by small-angle neutron scattering / Y. Zhao, A.M. Jamieson, B.G. Olson, N. Yao, S. Dong, S. Nazarenko, X. Hu, J. Lal // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 2006. – V. 44. – P. 2412–2424.

127. Feuz, L. Bending rigidity and induced persistence length of molecular bottle brushes: A self-consistent field theory / L. Feuz, F.A.M. Leermakers, M. Textor, O.V. Borisov // Macromolecules. − 2005. −V. 38. − № 21. − P. 8891−8901.

128. Angelescu, D. Monte Carlo simulations of multigraft homopolymers in good solvent / D. Angelescu, P. Linse // Macromolecules – 2014. V. 47. − № 1. − P. 415−426.

129. Bertran, O. Computer simulation of dendronized polymers: organization and characterization at the atomistic level / O. Bertran, B. Zhang, D. Schlüter, A. Halperin, M. Krögerb, C. Aleman // Soft Matter. – 2013, V. 3. − № 1. − P. 126–140.

130. Михайлов, И.В. Влияние архитектуры боковых ветвей на конформационные свойства молекулярных щёток / И.В. Михайлов, А.А. Даринский // Высокомолекулярные соединения – Серия А. – 2015. – Т. 57. – № 2. – С. 185–196.

131. Guo, Y. Tuning polymer thickness: synthesis and scaling theory of homologous series of dendronized polymers. / Y. Guo, J.D. van Beek, B. Zhang, M. Colussi, P. Walde, A. Zhang, M. Kröger, A. Halperin, A.D. Schlüter // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – № 33. – P. 11841–11854.

132. Fredrickson, G.H. Surfactant-induced lyotropic behavior of flexible polymer solutions / G.H. Fredrickson // Macromolecules − 1993. − V. 26. – № 11. − P. 2825−2831.

133. Subbotin, A. Elasticity of comb copolymer cylindrical brushes /A. Subbotin, M. Saariaho, O. Ikkala, G. Ten Brinke // Macromolecules – 2000. – V. 33. – № 9. – С. 3447−3452.

134. Borisov, O.V. Persistence length of dendritic molecular brushes / O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein // ACS Macro Letters. –2012. – V. 1 – № 10. – P. 1166–1169.

135. Дой, М. Динамическая теория полимеров / М. Дой, С. Эдвардс – Мир: Москва, 1998. – 441 с.

136. Van der Vlist, J. Utilization of glycosyltransferases for the synthesis of a densely packed hyperbranched polysaccharide brush coating as artificial glycocalyx / J. van der Vlist, I. Schönen, K. Loos // Biomacromolecules. – 2011. – V. 12. – №10. – P.3728-3732.

137. Wijmans, C.M. Polymer brushes at curved surfaces / C. M. Wijmans, E. B. Zhulina //Macromolecules. – 1993. – V. 26. – №26. – P. 7214–7224.

138. Storm, I.M. Liquid crystals of self-assembled DNA bottlebrushes / M.I. Storm, M. Kornreich, A. Hernandez-Garcia, I.K. Voets, R. Beck, M.A. Cohen Stuart, F.A.M. Leermakers, R. de Vries // The Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – V. 119. – № 10. – P. 4084–4092.

# БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю д.ф-м.н. Даринскому Анатолию Анатольевичу за невероятное терпение, ценные наставления, организацию, помощь и поддержку на всех этапах работы. Особую признательность автор выражает соавторам совместных публикаций по теме диссертационной работы, а именно, д.ф-м.н. Бирштейн Татьяне Максимовне, д.ф-м.н. Жулиной Екатерине Борисовне, д.ф-м.н. Борисову Олегу Владимировичу и д.т.н. Леермакерсу Францискусу за неоценимую помощь и научные консультации при выполнении и интерпретации проведённого исследования, а также за знакомство с удивительным миром численного и аналитического методов самосогласованного поля. Автор благодарит всех своих коллег по работе – сотрудников лаборатории № 7 Теории и моделирования полимерных систем за тёплое отношение, плодотворную рабочую атмосферу и подробный критический анализ работы в рамках внутрилабораторных семинаров. Отдельную благодарность автор выражает своему другу Шавыкину Олегу Валерьевичу за всестороннюю помощь и активное участие в совместной разработке программного обеспечения. Автор выражает глубокую признательность за помощь и моральную поддержку своей семье, жене к.х.н. Ситниковой Вере Евгеньевне и родителям Михайлову Виктору Борисовичу и Михайловой Татьяне Николаевне.