

К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ  
А.Б. ЗЕЗИНА

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ДОЛИ И РАЗМЕРА ПОЛЯРНЫХ ГРУПП НА ФОРМИРОВАНИЕ  
КОМПАКТНЫХ КОНФОРМАЦИЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ  
С ВАРИРУЕМОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ В МАЛОПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

© 2019 г. Ю. Д. Гордиевская<sup>a,b</sup>, Е. Ю. Крамаренко<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1–2, Россия

<sup>b</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

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

Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 13.07.2019 г.

Принята к публикации 01.08.2019 г.

Изучено конформационное поведение одиночной полужесткой полимерной цепи с варьируемой долей полярных групп (диполей) методом молекулярной динамики. Диполи на цепи моделируются как два противоположно заряженных звена, одно из которых принадлежит основной цепи, а другое представляет собой боковую группу. Заряженное звено боковой группы может свободно вращаться вокруг основной цепи, размер бокового звена и расстояние между противоположно заряженными группами (длина диполя) варьируются. Основное внимание уделено изучению влияния жесткости основной цепи и конкуренции объемных и электростатических взаимодействий на конформационное поведение цепи и структуру мультиплетов, формирующихся за счет сильного электростатического притяжения в малополярных средах.

DOI: 10.1134/S2308113919060044

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию ионсодержащих полимеров на протяжении десятилетий связан с их важной ролью в процессах функционирования живых организмов, а также с их широким использованием в передовых технологиях. Примерами служат как многочисленные биополимеры (ДНК, белки, хитозан, желатин) и их модификации, так и синтетические полимеры (полиметакриловая кислота, полиакрилат натрия, полиэтиленминин).

Уникальные свойства ионсодержащих полимерных систем и разнообразие их поведения по сравнению с неионными определяются наличием дальнедействующих электростатических взаимодействий. В связи с этим ионсодержащие полимеры демонстрируют высокую чувствительность к изменению целого ряда дополнительных внешних факторов, влияющих на относительный вклад от электростатики, таких как, например, кислотность среды, ионная сила и полярность растворителя. Растворы и расплавы полиэлектролитных цепей [1, 2], привитые полимерные слои [3, 4], интерполиэлектролитные комплексы [5–7], мицеллярные агрегаты [8, 9], макро- и микрогели [10–14], полиионные жидкости [15–17] – это не полный перечень ионсодержащих систем, которые находят применение в многочисленных областях: медицине, косметологии, строитель-

стве, агропромышленном комплексе, пищевой и нефтегазовой индустриях, водоочистке. Особое место в данном ряду занимает фармацевтика, так как водорастворимые биосовместимые полимеры могут служить контейнерами для доставки лекарств, датчиками, материалом для матриц и покрытий [4, 18, 19].

Отдельный класс ионсодержащих полимерных систем образуют так называемые диэлектрические полимеры, звенья которых могут быть сильно поляризованы и, следовательно, обладают большим дипольным моментом. К ним можно отнести иономеры [20, 21], цвиттер-ионные полимеры [22–24], диэлектрические эластомеры [25–27]. Самые известные и используемые полицивиттер-ионы – это бетаины (поликарбоксибетаин, полисульфобетаин, полифосфобетаин). Они используются в качестве фунгицидов, огнестойких полимеров, присадок к смазочным маслам, эмульгаторов и смачивающих веществ, в индустрии очистки [28], они активно изучаются с целью создания покрытий, препятствующих обрастанию гидрофобными соединениями [29]. Кроме того, полимеры, структурные составляющие которых имеют дипольные моменты, являются электроактивными, поскольку приложение внешнего электрического поля вызывает ориентацию дипольных моментов, приводящую к изменению конформации

цепей, их реорганизации и, как следствие, к изменению размеров всего образца. Электромеханические преобразователи на основе диэлектрических полимеров эксплуатируются в областях автоматизации и робототехники, в протезировании и создании искусственных органов [30, 31].

Несмотря на практическую важность диэлектрических полимеров, внимание теоретическому изучению их поведения стало уделяться относительно недавно. В отличие от полиамфолитов, у которых заряды разных знаков входят в состав основной цепи, такие макромолекулы обычно содержат противоположно заряженные группы в рамках одного мономерного звена, образуя постоянный диполь на цепи. В связи с этим, особое внимание уделяется анализу влияния именно диполь-дипольных взаимодействий [32, 33]. Наличие полярных групп в составе цепи описывается в основном заданием дипольного момента мономерного звена. Учет парных диполь-дипольных взаимодействий в рамках таких моделей наряду с конформационной энтропией и объемными взаимодействиями приводит к выводу о том, что рост дипольного момента всегда способствует уменьшению размера цепи, а в ряде случаев — к ее коллапсу за счет эффективного ухудшения качества растворителя для звеньев цепи (перенормировки парных взаимодействий). Следует отметить, что данный вывод базируется на приближении, учитывающем вклад электростатических взаимодействий в рамках дипольного приближения, которое не может быть оправдано в глобулярном состоянии цепи, когда концентрация зарядов может быть большой, и вклад от многочастичных взаимодействий, а также от наличия исключенного объема заряженных звеньев полярных групп может оказаться существенным.

Действительно, в недавней работе [34] учет структуры полярных групп напрямую, а именно, в виде двух противоположно заряженных звеньев, одно из которых принадлежит основной цепи, а другое представляет собой боковую группу, позволил выявить влияние конкуренции электростатических и объемных взаимодействий заряженных звеньев на конформационное поведение цепи. В частности, было показано [34], что в отличие от основного вывода теоретических расчетов, пренебрегающих структурой диполей [32, 33, 35–37], увеличение дипольного момента за счет роста размера боковой группы приводит к разворачиванию цепи, все звенья которой представляют собой диполи, вследствие доминирующего вклада объемных взаимодействий.

В настоящей работе продолжается изучение конформационного поведения одиночной полимерной цепи, часть звеньев которой представляют собой полярные группы (постоянные диполи), методом молекулярной динамики. Проводимое исследование является обобщением предельного

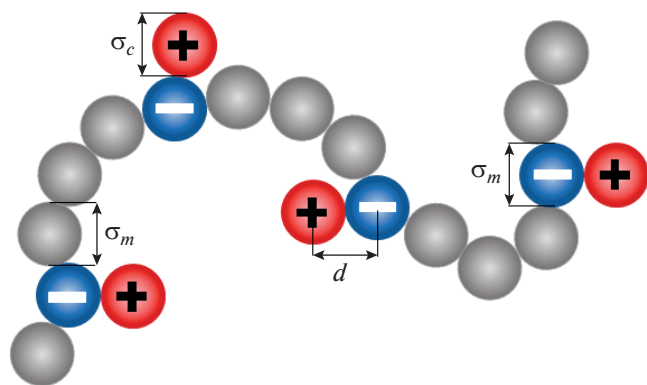
случая 100%-но дипольной цепи [34], в нем основное внимание уделяется изучению влияния доли полярных групп на коллапс цепи и на структуру ионных агрегатов, формирующихся в малополярных средах за счет электростатических взаимодействий. Один из основных вопросов, на который важно найти ответ, — является ли вывод, сформулированный в работе [34] для цепи, состоящей из одних диполей, верным в случае, если наряду с диполями цепь содержит неполярные сегменты, для которых растворитель является хорошим. Следует ожидать, что с уменьшением доли диполей в цепи, а, следовательно, уменьшением вклада электростатического притяжения, глобулярное состояние цепи должно стать невыгодным при некотором критическом значении доли диполей, которое должно зависеть от размера полярной группы и полярности среды. Кроме того, метод компьютерного моделирования позволяет детально изучить на микроскопическом уровне морфологию ионных ассоциатов, в частности проанализировать наличие ориентационных корреляций диполей в этих ассоциатах в зависимости от размера диполей, их доли в составе цепи и полярности растворителя. Такого рода анализ важен для дальнейшего развития теоретических моделей для описания поведения широкого круга полимеров, обладающих группами с большим дипольным моментом.

Кроме того, в работе изучается влияние жесткости основной цепи на формирование сколлапсированных конформаций дипольной цепи при усилении электростатического притяжения между полярными группами. Известно, что наличие изгибной жесткости существенно влияет на морфологию глобулярного состояния цепи. Как для нейтральных, так и для заряженных жесткоцепных макромолекул наблюдались экспериментально [38–40], изучались теоретически [41–43] и методами компьютерного моделирования [44–46] тороидальные глобулы. В основном рассматривался случай, когда движущей силой для коллапса цепи выступали короткодействующие взаимодействия звеньев в плохом растворителе. В настоящей работе предполагается, что растворитель является хорошим для цепи, а формирование сколлапсированных конформаций осуществляется за счет электростатического притяжения заряженных звеньев в составе полярных групп.

## ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ И МЕТОДА

Мы изучаем конформационное поведение дипольной полимерной цепи в рамках крупнозернистой модели методом молекулярной динамики. Цепь состоит из 256 звеньев, среди которых есть полярные группы (диполи). Доля регулярно распределенных полярных групп полимера  $f$  варьируется от 1 до 1/16. Каждая полярная группа

представляет собой связанную пару – звено в основной цепи, имеющее заряд  $-qe$ , и боковую группу с зарядом  $qe$ . Боковые группы могут свободно вращаться вокруг соответствующих заряженных звеньев цепи. Остальные звенья в основной цепи не имеют зарядов, система является электронейтральной. Схематическая модель полимерной цепи с полярными группами представлена ниже.



Синие и красные шарики – отрицательно заряженные звенья основной цепи и положительно заряженные боковые группы соответственно; они образуют полярную группу с длиной дипольного момента  $d$ ; серые шарики – незаряженные звенья основной цепи (цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии).

Компьютерное моделирование полимерной цепи с полярными группами основано на модели “бусинок на нити” [47]. Потенциальная энергия системы включает в себя объемные взаимодействия между всеми частицами и электростатические взаимодействия между заряженными группами, а также она учитывает жесткость цепи и связанность звеньев вдоль по цепи и в составе полярных групп.

Объемные взаимодействия задаются с использованием потенциала Леннард-Джонса (12–6):

$$U_{LJ} = \begin{cases} 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}^c} \right)^{12} + \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}^c} \right)^6 \right]; & r < R_{\alpha\beta}^c \\ 0; & r \geq R_{\alpha\beta}^c \end{cases}$$

Здесь  $r$  – расстояние между центрами двух частиц типов  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $R_{\alpha\beta}^c$  – радиус обрезки. Параметр потенциала Леннард-Джонса  $\epsilon_{LJ} = 1.0$  в единицах  $k_B T$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана и  $T$  – абсолютная температура,  $R_{\alpha\beta}^c = 2^{1/6} \sigma_{\alpha\beta}$  для моделирования условий хорошего растворителя для полимерной цепи. Параметр  $\sigma_{\alpha\beta}$  потенциала Леннард-Джонса определяется как полусумма размеров взаимодействующих частиц  $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2$ , где индексы  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают либо боковую группу, либо звено основной цепи. Одна из задач исследования – изучение влияния размера и длины дипольного момента полярных групп на конформационное поведение цепи и образующиеся мультиплеты в системе. Для ее реализации размер звена основной цепи  $\sigma_m$  задается постоянным и выступает в качестве единицы измерения длины, а размер боковой группы  $\sigma_c$  варьируется. Длина дипольного момента определяется как  $|d| = (\sigma_m + \sigma_c)/2$  и изменяется в диапазоне 0.75–1.50.

Связь между мономерными звеньями вдоль по цепи дается потенциалом FENE (Finite Extensible Nonlinear Elastic – конечно растяжимая нелинейная пружина):

$$U_{FENE} = -\frac{1}{2} k R_0^2 \ln \left( 1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right),$$

где  $k$  – жесткость пружины, а  $R_0$  – ее максимальное растяжение. В проведенном компьютерном моделировании значения параметров потенциала фиксированы:  $k = 20$  и  $R_0 = 2.0$ , данный выбор задает равновесную длину связи равной 1.0, флуктуации длины не превышают 10%.

Средняя длина дипольного момента определяется комбинацией потенциалов FENE и Леннард-Джонса между противоположно заряженными звеньями полярной группы:

$$U_{bond} = -\frac{1}{2} k_d R_d^2 \ln \left( 1 - \frac{r^2}{R_d^2} \right) + 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \epsilon_{LJ},$$

где жесткость  $k_d = 100.0$ , а параметры  $\sigma$  и  $R_d$  варьируются в зависимости от моделируемой длины дипольного момента.

Жесткость цепи задается следующим условием на потенциальную энергию деформации при изгибе:

$$U_{bend}(\theta) = k(1 - \cos \theta)$$

( $\theta$  — угол между направлениями двух соседних звеньев основной цепи). В случае полностью вытянутой конформации (стержня) все углы  $\theta$  равны нулю, это состояние характеризуется наименьшей потенциальной энергией деформации при изгибе. Параметр  $k$  является характеристикой жесткости, в наших компьютерных экспериментах его величина варьируется от 0 до 15 в единицах  $k_B T$ , соответственно мы рассматриваем цепи от гибкой до жесткой с персистентной длиной  $\tilde{l} \sim k$  для  $k \gg 1$ .

Электростатические взаимодействия между заряженными частицами в составе полярных групп цепи в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  учитываются с использованием кулоновского потенциала

$$U_{\text{Coul}} = \frac{Z_{ij} q^2 e^2}{\epsilon r},$$

где  $Z_{ij} = 1$  и  $Z_{ij} = -1$  для одноименно и разноименно заряженных частиц  $i$  и  $j$ .

Величина электростатических взаимодействий характеризуется безразмерным параметром  $\lambda$

$$\lambda = \frac{q^2 l_B}{\sigma_m},$$

где  $l_B$  — длина Бьеррума, т.е. расстояние, на котором электростатическая энергия двух частиц, несущих единичные заряды, сравнима с тепловой энергией,  $l_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T}$ . Параметр  $\lambda$  изменяется в диапазоне от 1 до 16, мы рассматриваем случаи наличия как слабых, так и сильных кулоновских сил в системе.

Цепь помещается в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями объемом  $300^3$ . Размер ячейки превышает контурную длину полимера, таким образом исключаются объемные взаимодействия цепи со своим образом, что соответствует моделированию разбавленного полимерного раствора. Растворитель задается неявным образом с указанием диэлектрической проницаемости среды.

Компьютерное моделирование проводится с использованием пакета LAMMPS. Термостат Ланжевена применяется для поддержания постоянной температуры ( $k_B T = 1.0$ ) системы, коэффициент трения одинаковый для всех частиц  $\xi = \tau^{-1}$ , где  $\tau = \sqrt{m \sigma_m^2 / \epsilon_L}$  единица времени в компьютерном моделировании, все частицы имеют одинаковую безразмерную массу  $m = 1.0$ . Для расчета кулоновских взаимодействий использовался метод PPPM — particle-particle/particle-mesh (частица—частица/частица—сетка) с точностью  $10^{-4}$ . Шаг интегрирования был выбран равным 0.005. Все ве-

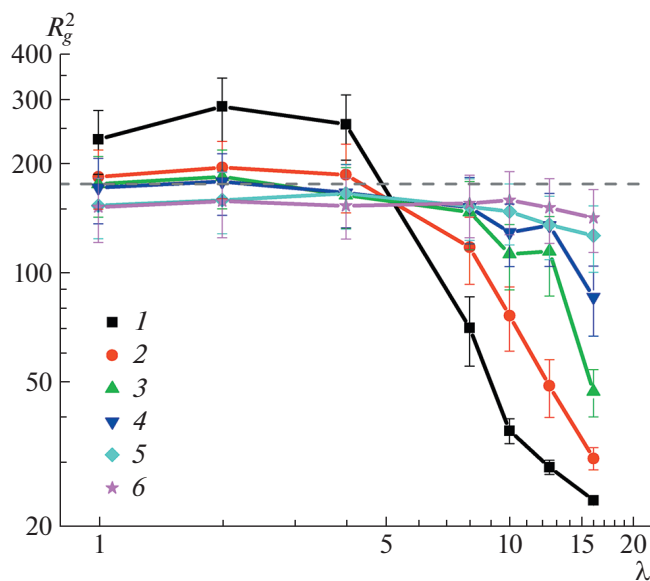
личины указаны в безразмерных единицах. Система достигала равновесия в течение  $(5-10) \times 10^6$  шагов в зависимости от доли заряженных звеньев на цепи и величины параметра  $\lambda$ . Представленные ниже результаты получены путем усреднения по независимым реализациям, полученным для предварительно уравновешенной системы на протяжении  $20 \times 10^6$  шагов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Размер и особенности структуры гибкой цепи с разной долей полярных групп*

Хорошо известно, что степень заряженности как полиэлектролитной, так и полиамфолитной цепей существенно влияет на характер увлечений, связанных с их конформационным поведением, а также на структуру ионных агрегатов в случае малой доли заряженных звеньев [48, 49]. Полимерная цепь, в состав которой входят диполи, несмотря на сходство с описанными выше системами, имеет свои особенности конформационного поведения. В частности, в отличие от полиэлектролитов, в которых присутствуют подвижные противоионы, в дипольной цепи все заряды иммобилизованы на цепи. Различие в поведении цепи диполей и статистических полиамфолитов состоит в фиксации расстояния между противоположно заряженными группами в составе диполя и изменении характера корреляционных эффектов. Особенность структуры диполя, состоящего из заряженного звена основной цепи и противоположно заряженной боковой группы, вносит существенные отличия в поведение моделируемой цепи от полиамфолитов, заряды которых чередуются вдоль по цепи. Эти отличия должны особенно проявляться при формировании ионных ассоциатов в малополярных средах в случае небольшой доли заряженных групп в составе цепи.

Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции  $R_g^2$  гибкой ( $k_B = 0$ ) цепи с разной долей  $f$  полярных групп от величины параметра электростатических взаимодействий  $\lambda$  представлена на рис. 1. В случае слабых кулоновских сил ( $\lambda < 5$ ) размер цепи незначительно увеличивается с ростом доли полярных групп, это связано с повышением вклада исключенного объема за счет увеличения числа боковых групп. В случае большой величины параметра электростатических взаимодействий ( $\lambda > 5$ ) возрастает роль эффективного притяжения за счет наличия противоположно заряженных частиц: чем больше  $\lambda$  и доля полярных групп, тем более компактная конформация цепи реализуется. Формирование глобулярного состояния при усилении электростатических взаимодействий характерно как для полиэлектролитных цепей [50, 51], так и для полиамфолитов [52]. Движущей силой коллапса цепи является электр-



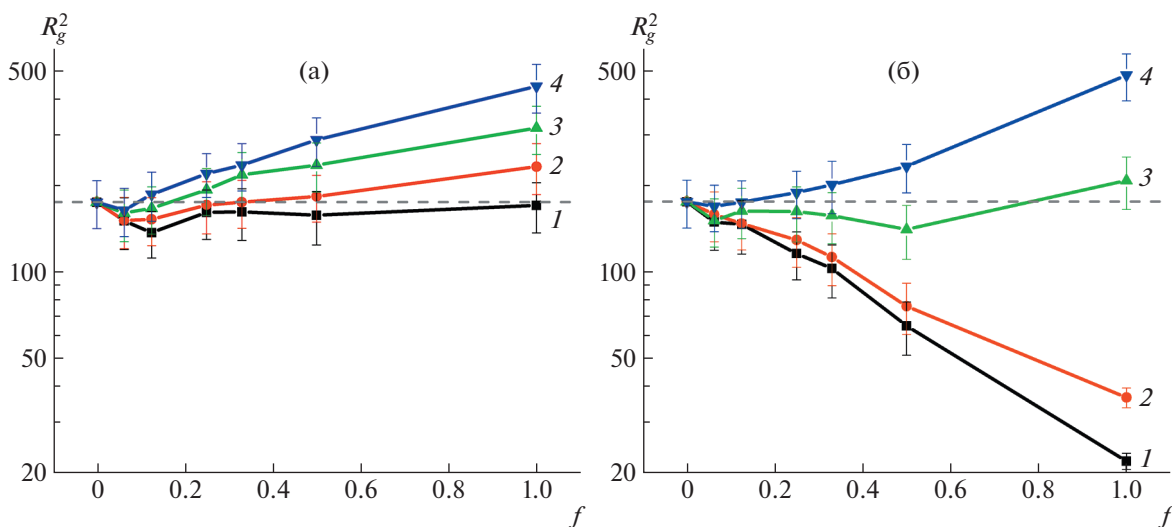
**Рис. 1.** Квадрат радиуса инерции  $R_g^2$  гибкой ( $k = 0$ ) цепи с разной долей полярных групп  $f$  как функция величины параметра электростатических взаимодействий  $\lambda$ .  $f = 1$  (1),  $1/2$  (2),  $1/3$  (3),  $1/4$  (4),  $1/8$  (5) и  $1/16$  (6). Штриховая горизонтальная линия показывает значение  $R_g^2 = 175$  для нейтральной полимерной цепи без полярных групп.

тростатическое притяжение корреляционной природы. При малой доле диполей ( $f = 1/8$  и  $1/16$ ) притяжение слишком мало, чтобы преодолеть отталкивание за счет объемных взаимодействий

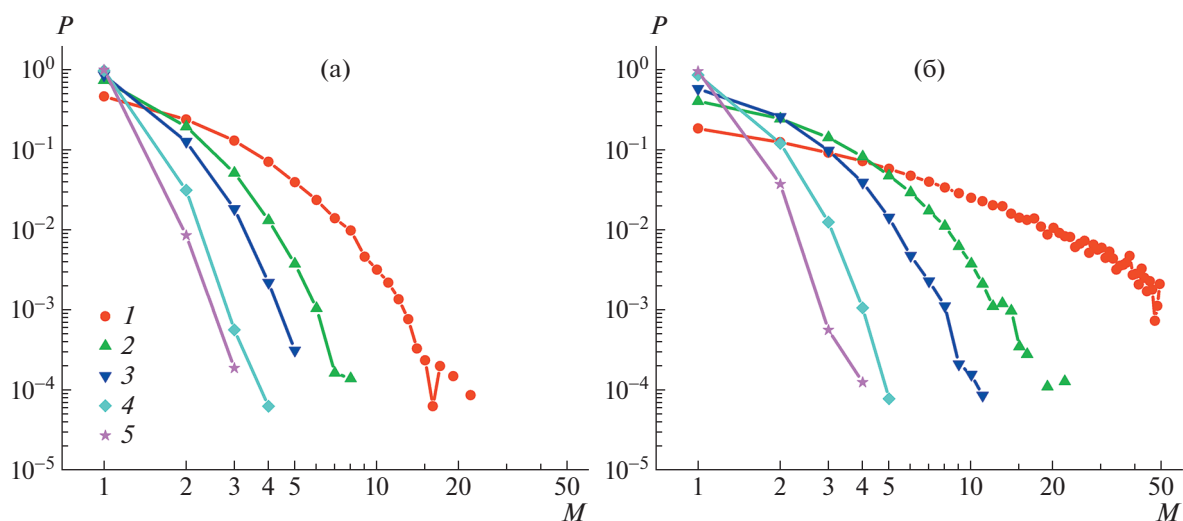
звеньев, и цепь остается в набухшем состоянии в исследуемом диапазоне значений  $\lambda$ .

Исключенный объем и дипольный момент боковых групп также влияют на размер полимерной цепи (рис. 2). Если кулоновские силы слабые ( $\lambda = 1$ ), то цепь вытягивается по стерическим причинам при существенной доле боковых групп: чем крупнее боковая группа, тем значительнее набухание цепи с ростом  $f$  (рис. 2а). Интересен случай  $\lambda = 10$ , когда конформация цепи определяется конкуренцией отталкивания между звеньями за счет наличия у боковых групп исключенного объема, который увеличивается с ростом  $d$ , и притяжения за счет электростатических взаимодействий, также зависящих от величины дипольного момента  $d$ . С повышением  $f$  первый фактор доминирует для  $d > 1.25$ , размер цепи увеличивается, второй фактор превалирует для  $d \leq 1.0$ , что приводит к коллапсу цепи (рис. 2б). Следует отметить, что дестабилизация глобулярного состояния дипольной цепи в случае массивных боковых групп аналогична отсутствию коллапса полиэлектролитов (одиночных цепей и гелей) с массивными противоионами [13, 48, 53, 54].

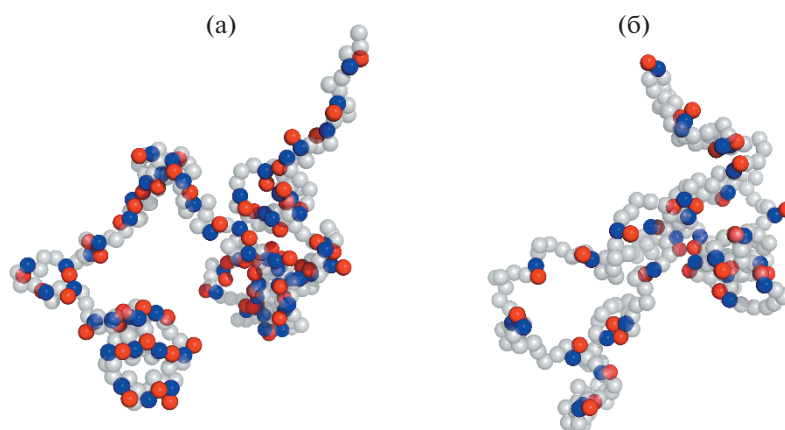
Как отмечалось выше, коллапс цепи с полярными группами осуществляется за счет электростатического притяжения между заряженными звеньями основной цепи и противоположно заряженными боковыми группами. При малых  $f$  полярные группы объединяются в ионные кластеры. На рис. 3 показана зависимость вероятности  $P$  нахождения полярной группы в кластере из  $M$  полярных групп при величине параметра электростатических взаимодействий  $\lambda = 10$  и 16



**Рис. 2.** Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции  $R_g^2$  гибкой ( $k = 0$ ) цепи от доли  $f$  полярных групп при размере дипольного момента  $d = 0.75$  (1),  $1.0$  (2),  $1.25$  (3) и  $1.50$  (4).  $\lambda = 1$  (а) и  $10$  (б). Штриховая горизонтальная линия показывает значение  $R_g^2 = 175$  для нейтральной полимерной цепи без полярных групп.



**Рис. 3.** Вероятность  $P$  нахождения полярной группы в кластере из  $M$  полярных групп при величине параметра электростатических взаимодействий  $\lambda = 10$  (а) и  $16$  (б) для гибкой ( $k = 0$ ) цепи с долей полярных групп  $f = 1/2$  (1),  $1/3$  (2),  $1/4$  (3),  $1/8$  (4) и  $1/16$  (5).



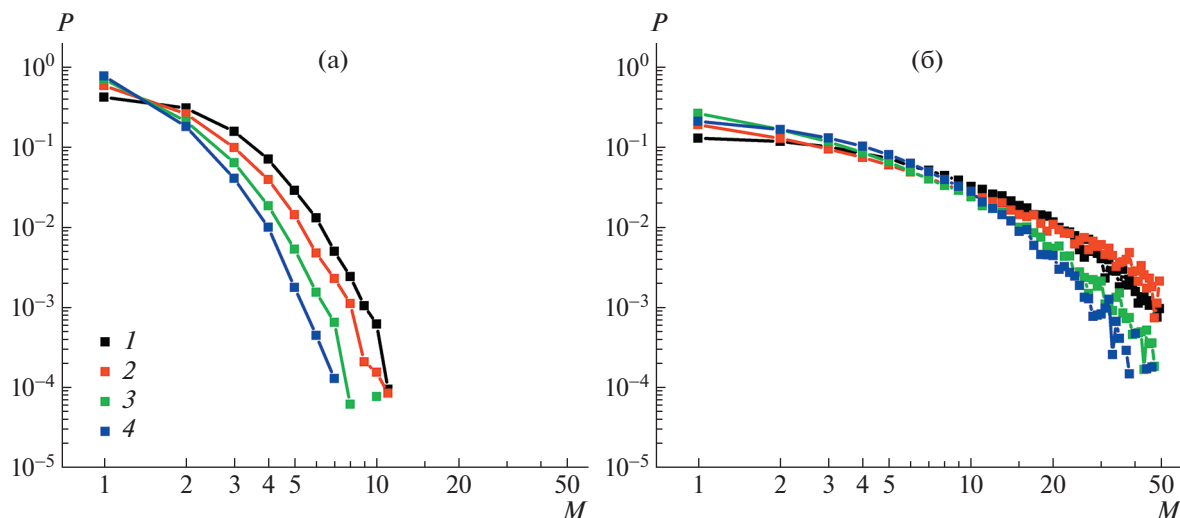
**Рис. 4.** Снимки конформации цепи с долей полярных групп  $f = 1/4$  (а) и  $1/8$  (б) при  $\lambda = 16$ . Серые шарики – нейтральные звенья, синие – заряженные звенья основной цепи, красные – противоположно заряженные боковые звенья (цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии).

для гибкой цепи с разной долей полярных групп  $f$ . Одиночная полярная группа (диполь) характеризуется агрегационным числом  $M = 1$ , агрегат из двух диполей –  $M = 2$  и т.д. Как при росте доли полярных групп  $f$ , так и при увеличении  $\lambda$  повышается максимальное значение агрегационного числа. Стоит отметить, что в случае  $f = 1/2$  у исследуемой цепи 64 полярные группы, и при  $\lambda = 16$  существует вероятность образования кластера из 40 и более полярных групп. Большие значения агрегационного числа также наблюдаются у цепей с долей полярных групп  $f = 1/3$  и  $1/4$ . Это связано с тем, что при больших  $f$  формируются мгновенные цепи, состоящие из чередующихся между собой заряженных звеньев основной цепи и боковых групп (рис. 4а) – диполи стремятся вы-

строиться друг за другом в цепь. Подобные цепочечные агрегаты наблюдались в полиэлектролитных цепях при больших значениях  $\lambda$ , однако только с противоионами, диаметр которых был значительно меньше размера мономерного звена [48].

При малом количестве полярных групп формируются агрегаты, состоящие из двух–шести полярных групп, на рис. 4б можно явно обнаружить несколько квадруполов.

Вероятность нахождения полярной группы  $P$  в кластере убывает с ростом агрегационного числа  $M$  (рис. 3). Но в малополярных средах распределения довольно широкие, особенно, в случае не слишком маленьких  $f$ , так что, например, для  $f = 1/2$  общее количество агрегатов превышает ко-



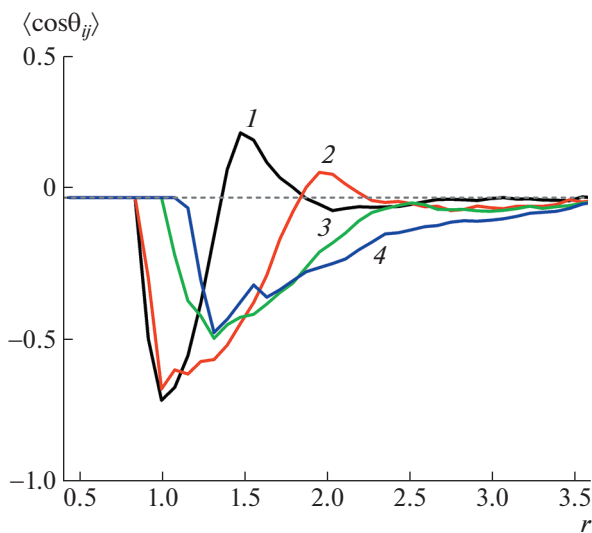
**Рис. 5.** Вероятность нахождения  $P$  полярной группы в кластере из  $M$  полярных групп при  $\lambda = 16$  для гибкой ( $k = 0$ ) цепи с долей полярных групп  $f = 1/4$  (а) и  $1/2$  (б) при  $d = 0.75$  (1), 1.0 (2), 1.25 (3) и 1.50 (4).

личество одиночных диполей как при  $\lambda = 16$ , так и при  $\lambda = 10$ .

Формирование кластеров из полярных групп также зависит от размеров последних. На рис. 5 видно, что с увеличением размера диполя повышается вероятность нахождения его в одиночном состоянии и соответственно уменьшается вероятность формирования кластеров, что на первый взгляд кажется контринтуитивным. Действительно, увеличение дипольного момента должно приводить к усилению электростатических взаимо-

действий, способствующих агрегированию. Однако напомним, что увеличение размера диполя происходит за счет роста размера боковой группы, что оказывается очень существенным. Учет собственного объема бокового звена в составе диполя позволяет выявить режим, в котором преобладающую роль играет исключенный объем боковых групп, препятствующий сближению звеньев.

Анализ ориентационных корреляций диполей цепи в пространстве показывает, что на расстояниях порядка размера мономерного звена диполи в основном ориентируются антипараллельно друг другу (рис. 6), эта ориентация характерна для ионных агрегатов, состоящих из двух полярных групп. Для цепи с крупными боковыми звеньями ориентационные корреляции спадают до нуля на расстояниях, превышающих размер полярной группы. Однако в случае малого размера бокового звена ( $d = 0.75$  и 1.0) наблюдается максимум косинуса угла между направлениями диполей, соответствующий преимущественно сонаправленным диполям в агрегатах, отражающий факт формирования цепочек диполей.



**Рис. 6.** Распределение среднего косинуса  $\langle \cos \theta_{ij} \rangle$  между диполями полярных групп от расстояния между мономерными звеньями соответствующих полярных групп.  $k = 0$ ;  $\lambda = 16$ ;  $f = 1/4$ ;  $d = 0.75$  (1), 1.0 (2), 1.25 (3) и 1.50 (4).

*Влияние жесткости цепи с разной долей полярных групп на ее конформационное поведение*

Увеличение жесткости полимерной цепи, описываемой параметром  $k$  в нашей модели, существенно влияет на конформационное поведение полимерной цепи. В случае слабых электростатических взаимодействий ( $\lambda < 5$ ), именно значение параметра  $k$  определяет величину радиуса инерции полимерной цепи, который при  $k \gg 1$  перестает зависеть от доли полярных групп. При доминировании кулоновских сил в системе ( $\lambda > 5$ ) жесткая цепь с  $k = 5$  и 10 коллапсирует в глобулу

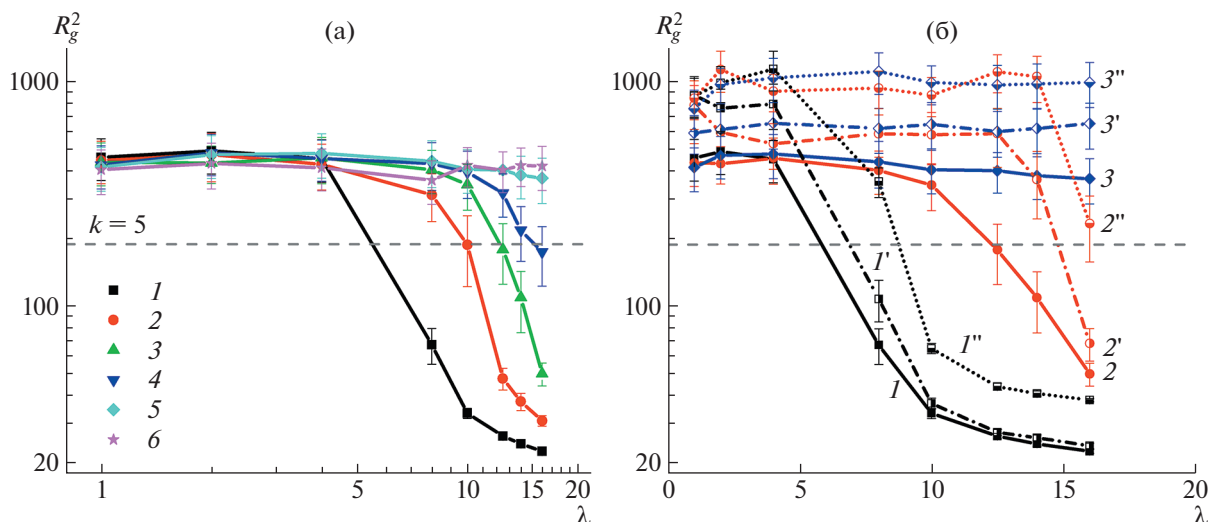


Рис. 7. Среднеквадратичный радиус инерции  $R_g^2$  жесткой цепи  $k = 5$  (а) и  $k = 5, 10, 15$  (б) с разной долей полярных групп  $f$  как функция параметра электростатических взаимодействий  $\lambda$ . а:  $f = 1$  (1),  $1/2$  (2),  $1/3$  (3),  $1/4$  (4),  $1/8$  (5) и  $1/16$  (6); б:  $k = 5$  ( $I-3$ ),  $10$  ( $I'-3'$ ) и  $15$  ( $I''-3''$ );  $f = 1$  (1,  $I'$ ,  $I''$ ),  $1/3$  (2,  $2'$ ,  $2''$ ) и  $1/8$  (3,  $3'$ ,  $3''$ ).

аналогично гибкой цепи (рис. 7). С повышением  $k$  переход клубок–глобула смещается в область больших значений  $\lambda$ , что связано с конкуренцией между выигрышем в электростатических взаимодействиях и проигрышем в потенциальной энергии деформации цепи при изгибе (рис. 7б).

Качественно другая компактная структура – тор, реализуется при жесткости цепи  $k = 15$ . Ранее образование торообразной глобулы за счет электростатического притяжения было обнаружено для жесткоцепного полимера с содержанием полярных групп 100% [55].

В данной работе показано, что тор существует и в случае уменьшения доли полярных групп, а именно, для  $f = 1/2$ . Формирование торообразной глобулы хорошо видно на графике распределения плотностей звеньев основной цепи относительно ее центра масс (рис. 8). При  $k < 13$  плотность равномерна в центре компактной структуры и затем спадает по мере увеличения расстояния от центра, такое поведение соответствует обычной сферической глобуле. Графики для более жестких цепей с  $k \geq 13$  качественно отличаются от аналогичных для гибких: звенья цепи располагаются в слое на некотором расстоянии от центра масс структуры, а в центре их плотность спадает практически до нуля, данное распределение соответствует конформации тора (рис. 9а). Обратите внимание, так как полярные группы распределены регулярно вдоль цепи, тор представляет собой несколько витков цепи, скрепленных “стяжками” – кластерами из полярных групп. Это особенно ярко продемонстрировано на снимках метастабильных конформаций, тороидной и цилиндрической структур, в случае  $f = 1/3$  (рис. 9б).

Наличие нескольких метастабильных состояний дипольной цепи с долей полярных групп  $f = 1/3$  хорошо видно на гистограмме распределения ее радиуса инерции при  $\lambda = 16$  и  $k = 15$  (рис. 10б), которая в отличие от случая  $f = 1/2$  (рис. 10а) имеет несколько пиков. Пик в области малых значений  $R_g$  соответствует тору, средние значения – цилиндрической структуре, большие значения – вытянутой конформации. Ранее [55] было пока-

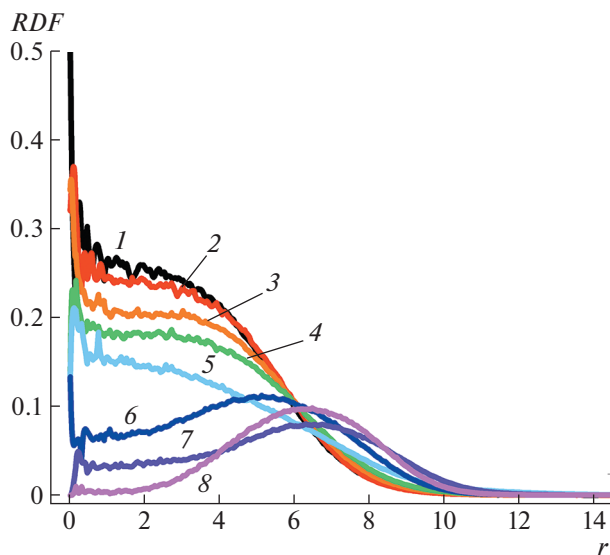
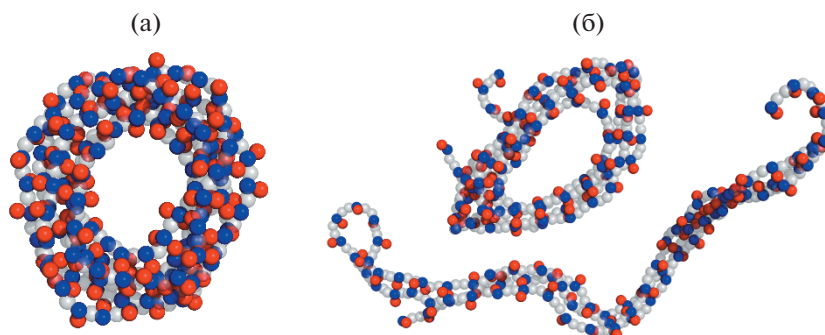
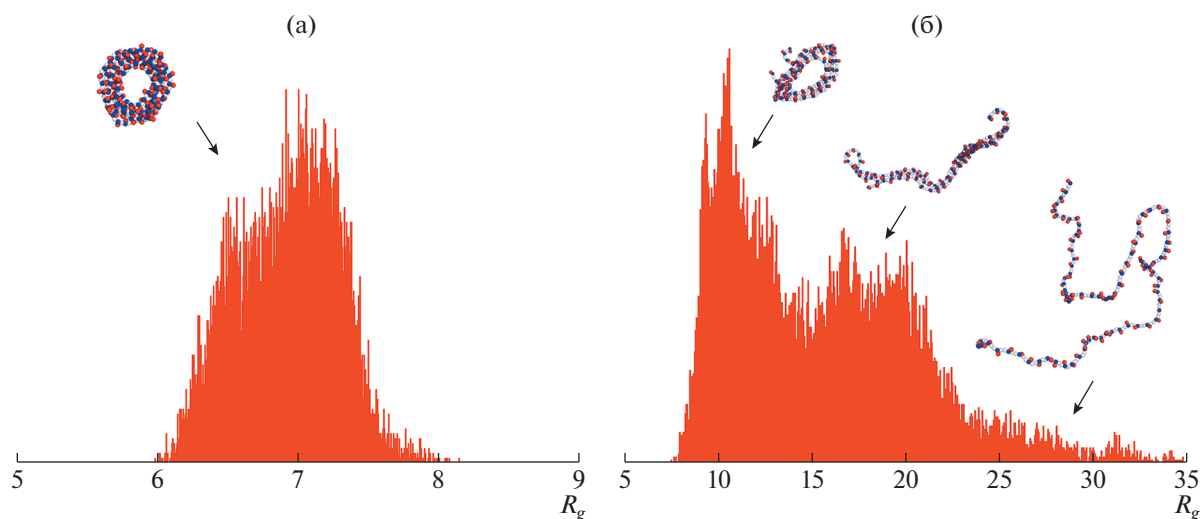


Рис. 8. Радиальная функция распределения (RDF) звеньев цепей разной жесткости  $k$  с долей полярных групп  $f = 1/2$  при  $\lambda = 16$ .  $k = 0$  (1), 5 (2), 10 (3), 11 (4), 12 (5), 13 (6), 14 (7) и 15 (8).





**Рис. 9.** Снимки конформаций цепи с долей полярных групп  $f = 1/2$  (а) и  $1/3$  (б) при  $\lambda = 16$  и  $k = 15$ . Серые шарики – нейтральные звенья, синие – заряженные звенья основной цепи, а красные – противоположно заряженные боковые группы. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.



**Рис. 10.** Гистограмма распределения среднеквадратичного радиуса инерции цепи  $R_g$  с долей полярных групп  $f = 1/2$  (а) и  $1/3$  (б) при  $\lambda = 16$  и  $k = 15$ . Снимки конформации цепи показаны в соответствии с наблюдаемыми пиками.

зано, что жесткая цепь из 256 звеньев, каждое из которых является диполем, образует стабильную торообразную конформацию в случае значительных электростатических взаимодействий. Однако наличие нескольких метастабильных состояний характерно для более коротких цепей ( $N = 128, 64$  и  $32$ ) с долей полярных групп 100%. Таким образом, уменьшение доли диполей в составе жесткоцепного полимера аналогично уменьшению длины цепи приводит к дестабилизации торообразной глобулы и возникновению метастабильных состояний. Следует отметить, что сосуществование нескольких метастабильных состояний наблюдалось ранее для коротких жестких нейтральных цепей в условиях плохого растворителя [46], для блок-сополимеров с чередующимися гибким и жестким блоками [56], а также для полиэлектролитных цепей с мультивалентными ионами

[57]. В последнем случае движущей силой коллапса цепи выступали электростатические взаимодействия аналогично случаю, рассмотренному в настоящей работе. Несмотря на некую общность поведения жесткоцепных незаряженных полимеров, полиэлектролитов и дипольных макромолекул в малополярных средах, детальная структура образующихся глобулярных конформаций определяется как особенностями строения цепей, так и природой внутримолекулярных взаимодействий [41–46, 55, 57].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было изучено конформационное поведение одиночной полужесткой полимерной цепи с варьируемой долей полярных групп (диполей) методом молекулярной динамики. Диполи

моделировались непосредственно в виде двух противоположно заряженных звеньев, одно из которых принадлежало основной цепи, а другое представляло собой боковую группу. Предложенная модель дипольной цепи может служить для описания таких реальных систем, как полиэлектролиты в малополярных растворителях, макромолекулы с цвиттер-ионными группами и диэлектрические эластомеры.

Главное направление исследования – анализ влияния жесткости основной цепи и конкуренции объемных и электростатических взаимодействий на конформационное поведение цепи и структуру ионных агрегатов, формирующихся за счет сильного электростатического притяжения зарядов в малополярных средах.

Персистентная длина  $\tilde{l}$  основной цепи определялась параметром жесткости  $k$  потенциала изгибной деформации,  $\tilde{l} \sim k$  при  $k \gg 1$ , моделировались цепи от гибких ( $k = 0$ ) до жестких ( $k = 15$ ). Доля регулярно распределенных полярных групп полимера  $f$  варьировалась от 1 до  $1/16$ , а длина их дипольного момента  $|d|$  изменялась в диапазоне от 0.75 до 1.50. Были рассмотрены случаи наличия как слабых ( $\lambda = 1$ ), так и сильных ( $\lambda = 16$ ) электростатических взаимодействий в системе.

В полярных средах гибкая полимерная цепь набухает с увеличением доли полярных групп за счет исключенного размера боковых звеньев. В малополярном растворителе при  $\lambda \gg 1$  конформационное поведение дипольной цепи существенно зависит от размера полярных групп. В случае, когда размер боковой группы оказывается порядка или меньше размера мономерного звена основной цепи, рост доли полярных групп приводит к коллапсу цепи за счет электростатических взаимодействий заряженных звеньев. Если боковые группы достаточно большие, то вклад от их исключенного объема превалирует над электростатическим притяжением, и цепь остается набухшей даже при  $\lambda \gg 1$ .

Коллапс цепи сопровождается формированием ионных агрегатов. Было показано, что наибольшее возможное агрегационное число при фиксированном значении параметра  $\lambda$  уменьшается с убыванием доли полярных групп. Характерная морфология ионных агрегатов для  $f = 1/2$  – это мгновенные цепи диполей, включающие практически все полярные группы цепи, в то время как для цепей с малой долей диполей  $f = 1/16$  превалируют агрегаты, содержащие две полярные группы, объединенные в квадруполь.

С повышением жесткости цепи область перехода клубок–глобула смещается в сторону больших величин параметра электростатических взаимодействий, что связано с усилением конкуренции между выигрышем в электростатических

взаимодействиях и проигрышем в потенциальной энергии деформации при изгибе. В случае жестких цепей ( $k = 15$ ) и значительной доли полярных групп ( $f = 1/2 - 1/3$ ) реализуется компактная конформация тора вместо сферической глобулы. Показано, что при фиксированном значении  $\lambda \gg 1$  уменьшение доли диполей в цепи приводит к дестабилизации тороидальной глобулы. В частности, в то время как при  $\lambda = 16$  жесткие цепи из 256 звеньев основной цепи с долей диполей  $f = 1$  и  $f = 1/2$  образуют стабильные торы, для цепи с долей полярных групп  $f = 1/3$  обнаружено сосуществование нескольких метастабильных состояний – тора, цилиндрической глобулы и вытянутой конформации. Дальнейшее уменьшение доли полярных групп ( $f \leq 1/4$ ) приводит к тому, что цепь не коллапсирует вовсе.

Проведенное исследование конформационного поведения одиночной полимерной цепи с варьируемой жесткостью, а также с разной долей и размером полярных групп в малополярных средах закладывает основы для более глубокого понимания микроскопической картины ионных агрегатов, формируемых диэлектрическими полимерами, имеющими в своем составе группы с постоянным дипольным моментом.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант Правительства Российской Федерации № 14.W03.31.0018). Ю.Д. Гордиевская благодарит Фонд развития теоретической физики и математики “БАЗИС”. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oosawa F.* Polyelectrolytes. New York: Marcel Dekker, 1971.
2. *Muthukumar M.* // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 24. P. 9528.
3. *Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б., Борисов О.В.* // *Высокомолек. соед. А*. 1996. Т. 38. № 4. С. 657.
4. *Zhulina E.B., Borisov O.V., Birshtein T.M.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 24. P. 8189.
5. *Zejin A.B., Kabanov V.A.* // *Uspekhi Khimii*. 1982. T. 51. № 9. С. 1447.
6. *Kabanov V.A., Zejin A.B.* // *Pure Appl. Chem*. 1984. T. 56. № 3. С. 343.
7. *Pergushov D.V., Remizova E.V., Feldthusen J., Zejin A.B., Müller A.H., Kabanov V.A.* // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. № 32. P. 8093.
8. *Förster S., Abetz V., Müller A.H.E.* Polyelectrolyte Block Copolymer Micelles. Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture II.: Berlin; Heidelberg: Springer, 2004.

9. *Lysenko E.A., Kulebyakina A.I., Chelushkin P.S., Rummyantsev A.M., Kramarenko E.Yu., Zezin A.B.* // *Langmuir*. 2012. V. 28. № 49. P. 17108 ; № 34. P. 12663.
10. *Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
11. *Kramarenko E.Yu., Philippova O.E., Khokhlov A.R.* // *Polymer Science C*. 2006. V. 48. № 1. P. 1.
12. *Philippova O.E.* // *Polymer Science C*. 2000. V. 42. № 1. C. 208.
13. *Philippova O.E., Rummyantsev A.M., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R.* // *Macromolecules*. 2013. V. 46. № 23. P. 9359.
14. *Schimka S., Gordievskaya Yu.D., Lomadze N., Lehmann M., von Klitzing R., Rummyantsev A.M., Kramarenko E.Yu., Santer S.* // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. № 3. P. 031101.
15. *Mecerreyes D.* // *Progr. Polym. Sci.* 2011. V. 36. № 12. P. 1629.
16. *Green O., Grubjesic S., Lee S., Firestone M.A.* // *Polym. Revs.* 2009. V. 49. № 4. C. 339.
17. *Yu H., Ho T.D., Anderson J.L.* // *TrAC Trends Analyt. Chem.* 2013. V. 45. P. 219.
18. *Boudou T., Crouzier T., Ren K., Blin G., Picart C.* // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. № 4. P. 441.
19. *De Geest B.G., De Koker S., Sukhorukov G.B., Kreft O., Parak W.J., Skirtach A.G., Hennink W.E.* // *Soft Matter*. 2009. V. 5. № 2. P. 282.
20. *Eisenberg A., Hird B., Moore R.B.* // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 18. P. 4098.
21. *Pineri M., Eisenberg A.* Structure and Properties of Ionomers. New York: Springer Science & Business Media, 2012.
22. *Kudaibergenov S., Jaeger W.A., Laschewsky A.* Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers. New York: Springer, 2006.
23. *Lowe A.B., McCormick C.L.* // *Chem. Revs.* 2002. V. 102. № 11. P. 4177.
24. *Laschewsky A.* // *Polymers*. 2014. V. 6. № 5. P. 1544.
25. *Huang X., Jiang P., Tanaka T.* // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. 2011. V. 27. № 4. P. 8.
26. *Bar-Cohen Y., Bar-Cohen Y.* Electroactive polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges. Bellingham: SPIE Press, 2004. V. 136.
27. *O'Halloran A., O'malley F., McHugh P.* // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. № 7. P. 9.
28. *Singh P.K., Singh V.K., Singh M.* // *e-Polymers*. 2007. V. 7. № 1.
29. *Singh M., Tarannum N.* Polyzwitterions. Engineering of Biomaterials for Drug Delivery Systems. Woodhead Publ., 2018.
30. *Ariano P., Accardo D., Lombardi M., Bocchini S., Draghi L., De Nardo L., Fino P.* // *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 2015. V. 13. № 1. P. 1.
31. *Brochu P., Pei Q.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. № 1. P. 10.
32. *Kumar R., Fredrickson G.H.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. № 10. P. 104901.
33. *Cherstvy A.G.* // *J. Phys. Chem. B*. 2010. V. 114. P. 5241.
34. *Gordievskaya Y.D., Budkov Y.A., Kramarenko E.Y.* // *Soft Matter*. 2018. V. 14. № 17. P. 3232
35. *Budkov Y.A., Kalikin N.N., Kolesnikov A.L.* // *Eur. Phys. J. E*. 2017. V. 40. № 4. P. 47.
36. *Schiessel H., Pincus P.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 7953.
37. *Kumar R., Sumpter B.G., Muthukumar M.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 18. P. 6491.
38. *Gosule L.C., Schellman J.A.* // *Nature*. 1976. V. 259. № 5541. P. 333.
39. *Noguchi H., Saito S., Kidoaki S., Yoshikawa K.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 261. № 4–5. P. 527.
40. *Iwaki T., Makita N., Yoshikawa K.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. № 6. P. 08B605.
41. *Ubbink J., Odijk T.* // *Biophys. J.* 1995. V. 68. № 1. P. 54.
42. *Stukan M.R., An E.A., Ivanov V.A., Vinogradova O.I.* // *Phys. Rev. E*. 2006. V. 73. № 5. P. 051804.
43. *Hoang T.X., Giacometti A., Podgornik R., Nguyen N.T., Banavar J.R., Maritan A.* // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. № 6. P. 02B612\_1.
44. *Ou Z., Muthukumar M.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. № 7. P. 074905.
45. *Zierenberg J., Marenz M., Janke W.* // *Polymers*. 2016. V. 8. № 9. P. 333.
46. *Martemyanova J.A., Stukan M.R., Ivanov V.A., Müller M., Paul W., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 17. P. 174907.
47. *Kremer K., Grest G.S.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. № 8. P. 5057.
48. *Gordievskaya Yu.D., Kramarenko E.Yu.* // *Polymer Science C*. 2018. V. 60. № 2. P. 37.
49. *Wang Z., Rubinstein M.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 17. P. 5897.
50. *Brilliantov N.V., Kuznetsov D.V., Klein R.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 1433.
51. *Winkler R., Gold M., Reineker P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 3731.
52. *Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2004. V. 42. № 19. P. 3513.
53. *Gordievskaya Yu.D., Gavrillov A.A., Kramarenko E.Yu.* // *Soft Matter*. 2018. V. 14. P. 1474.
54. *Rummyantsev A.M., Pan A., Roy S.G., De P., Kramarenko E.Yu.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 6630.
55. *Gordievskaya Yu.D., Kramarenko E.Yu.* // *Soft Matter*. 2019. V. 15. P. 6073.
56. *Maltseva D., Zablotskiy S., Martemyanova J., Ivanov V., Shakirov T., Paul W.* // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 757.
57. *Stevens M. J.* // *Biophys. J.* 2001. V. 80. № 1. P. 130.