

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

МАРКИНА

Анастасия Алексеевна

**САМООРГАНИЗАЦИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В
(СО)ПОЛИМЕРНЫХ И ЛИПИДНЫХ СИСТЕМАХ:
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., доцент

В.А. Иванов

Москва-2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ		5
ГЛАВА I	МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	11
I.1	Мезоскопическое компьютерное моделирование	11
I.2	Основы метода молекулярной динамики	13
I.3	Основы метода диссипативной динамики частиц	14
I.4.	Параметризация валентно-силового поля	18
I.5	Гибридная схема моделирования нанокомпозитов	20
I.6	Итоги Главы I	24
ГЛАВА II	РАСПЛАВ СЛУЧАЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ	25
II.1	Введение и обзор литературы	25
II.1.1	Сегрегация в расплавах блок-сополимеров	25
II.1.2	Обзор теоретических и экспериментальных работ	28
II.2	Модель и параметры системы	29
II.3	Результаты и обсуждение	31
II.3.1	Фазовая диаграмма случайных диблок-сополимеров	31
II.3.2	Характерный размер микроструктур	33
II.4	Итоги Главы II	36
ГЛАВА III	РАСПЛАВ ГОМОПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ	37
III.1	Введение и обзор литературы	37
III.1.1	Кристаллизация полимеров	37
III.1.2	Обзор теоретических и экспериментальных работ	38
III.2	Модель и параметры системы	41
III.2.1	Крупнозернистая модель	41
III.2.2	Параметры компьютерного эксперимента	44

III.3	Результаты и обсуждения	45
III.3.1	Степень кристалличности	45
III.3.2	Радиальная функция распределения	47
III.3.3	Параметры ориентационного порядка	49
III.3.4	Размер и ориентация цепей	53
III.3.5	Формирование кристаллических доменов	56
III.3.6	Роль углового потенциала жесткости	57
III.4	Итоги Главы III	59
ГЛАВА IV	МИЦЕЛООБРАЗОВАНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЛИПИДОВ	60
IV.1	Введение и обзор литературы	60
IV.1.1	Системы на основе поверхностно-активных веществ	60
IV.1.2	Обзор теоретических и экспериментальных работ	61
IV.2	Модель и параметры системы	63
IV.2.1	Крупнозернистая модель	63
IV.2.2	Параметризация валентно-силового поля	63
IV.2.3	Параметры компьютерного эксперимента	66
IV.3.	Результаты и обсуждения	66
IV.3.1	Морфология молекулярных агрегатов	66
IV.3.2	Кластерный анализ	68
IV.4	Итоги Главы IV	72
ГЛАВА V	МИЦЕЛООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЛИПИДОВ	73
V.1	Введение и обзор литературы	73
V.2	Модель и параметры системы	75
IV.2.1	Метод неявного учета низкомолекулярной соли	75
IV.2.1	Параметры компьютерного эксперимента	77

V.3	Результаты и обсуждения	78
V.3.1	Морфология молекулярных агрегатов	78
V.3.2	Кластерный анализ	80
V.3.3	Размер и форма молекулярных агрегатов	81
V.3.4	Механизм роста молекулярных агрегатов	85
V.4	Итоги Главы V	87
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	88
	СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ	90
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	92
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	105
	БЛАГОДАРНОСТИ	106

ВВЕДЕНИЕ

«Хорошая теория сложных систем должна представлять собой лишь хорошую «карикатуру» на эти системы, утрирующую те свойства их, которые являются наиболее типическими, и умышленно игнорирующую все остальные – несущественные — свойства».

Я.И. Френкель

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена исследованию связи макроскопической структуры и свойств полимерных материалов с их строением на молекулярном уровне, а также созданию обобщенных методик, позволяющих предсказывать макроскопические свойства полимерных материалов на основе их химической структуры с помощью методов компьютерного моделирования. В работе проведено исследование ключевых факторов, влияющих на процессы самоорганизации в (со)полимерных и липидных структурах, с помощью мезоскопического компьютерного моделирования и разработанных крупнозернистых (КЗ) моделей, способных адекватно описывать поведение системы на больших пространственных и временных масштабах, учитывая при этом особенности химического строения ее компонент. Понимание на молекулярном уровне универсальных закономерностей обратимого упорядочения молекулярных систем открывает широкие возможности для управления их эксплуатационными характеристиками. Виртуальный дизайн с помощью методов компьютерного моделирования позволяет снизить стоимость и время проектирования новых полимерных материалов.

Исследовать свойства молекулярных систем в компьютерном эксперименте можно с помощью микроскопических, мезоскопических (крупнозернистых) и макроскопических подходов, работающих на разных пространственных и временных масштабах. Для построения вычислительных моделей используют либо координаты и скорости атомов, молекул и модельных частиц (в микроскопических подходах), либо коллективные переменные, такие как функции распределения плотностей и положения фрагментов системы, применяемые при решении систем уравнений в частных производных (в макроскопических подходах).

К микроскопическим методам относятся методы квантовой химии и полноатомного моделирования. В квантовой химии используются различные методы приближенного решения уравнения Шредингера для атомных и молекулярных систем. Так как степень сложности расчетов сильно зависит от числа атомов и избранного метода решения уравнения

Шредингера, для построения моделей вещества используют не более $\sim 100 - 2000$ атомов. В атомистическом моделировании используются методы молекулярной динамики и Монте-Карло в сочетании с достаточно реалистичными валентно-силовыми полями (ВСП) для описания взаимодействия между атомами системы. Основная проблема заключается в том, что требуется строить очень большие системы из десятка, а то и сотни миллионов атомов. При этом необходимо использовать большое число шагов интегрирования разностной схемы в случае решения уравнений Ньютона или случайных блужданий в случае метода Монте-Карло. Это необходимо, чтобы выйти на реальные размеры исследуемых структур и характерные времена происходящих процессов.

На сегодняшний день важной и интересной задачей является предсказание физико-химических свойств вещества, возможно, ранее неизвестного, а также определение внешних условий, при которых это вещество имеет нужные свойства. Для решения такой задачи необходимо не только перебрать огромное число химических структур (макро)молекул, но и просканировать большое число различных моделей и наборов входных параметров для каждой из этих моделей, а это довольно ресурсоемкая задача в рамках микроскопических подходов. Использование макроскопических подходов значительно ускоряет вычислительный процесс, однако предсказательная сила расчетов может значительно снижаться.

Сохранить баланс между учетом особенностей химического строения вещества и временем компьютерного эксперимента позволяют мезоскопические подходы. Данная диссертационная работа посвящена именно мезоскопическому моделированию. При таком подходе для предсказания макроскопических свойств используются крупнозернистые модели, в которых отдельные частицы представляют собой не атомы, а целые группы атомов, например, одно или несколько мономерных звеньев полимерной цепи, ее статистический фрагмент, характерную часть молекулы или даже группу молекул. При этом потенциалы взаимодействия между такими «грубыми» частицами («крупными зёрнами») должны учитывать химическое строение реальной (макро)молекулы и атомистические ВСП. Сделать это можно с помощью, так называемого, многомасштабного моделирования, в рамках которого потенциал взаимодействия между «крупными зёрнами» аппроксимируется или табулируется на основе результатов расчета малых фрагментов исследуемой системы (или хорошо известной реперной системы) на «предыдущем» (более детальном) уровне, например, атомистическом или квантово-механическом.

В диссертационной работе проиллюстрировано применение гибридных (или многомасштабных) схем моделирования на примере двух задач: 1) изучение микроструктур, формируемых в расплавах сополимеров (Глава II и Глава III); 2) изучение морфологии

молекулярных агрегатов лецитина и солей желчных кислот в воде и в органических растворителях (Глава IV и Глава V). В работе показана методика аппроксимации потенциалов взаимодействия между сферическими частицами крупнозернистой (мезоскопической) модели с помощью атомистических ВСП.

Диссертационная работа организована следующим образом:

В *первой главе* описан подход к построению многомасштабных схем компьютерного моделирования, приведен обзор используемых в настоящей диссертационной работе методов компьютерного моделирования: молекулярной динамики (*molecular dynamics*, МД) и диссипативной динамики частиц (*dissipative particle dynamics*, ДДЧ), а также дана схема построения огрубленных моделей и параметризации ВСП. Заключительная часть первой главы содержит пример построения гибридной модели полимерных нанокомпозитов, использованной для апробации разработанной методики построения крупнозернистых моделей.

Во *второй главе* представлено исследование фазового поведения расплава случайных диблок-сополимеров с распределением длины блока по нормальному и экспоненциальному законам. В главе приведена рассчитанная в рамках компьютерного моделирования фазовая диаграмма, а также исследована зависимость размера доменов от параметра Флори-Хаггинса и особенности конформаций отдельных молекул внутри доменов.

Третья глава посвящена исследованию особенностей формирования кристаллических ламелей в полимерных расплавах в зависимости от жесткости и наличия структурных дефектов в полимерной цепи. Для нескольких модельных систем выполнен расчет параметров порядка микрофазного расслоения и степени кристалличности всей системы, а также конформационных характеристик отдельных молекул.

В *четвертой главе* представлена разработанная схема огрубления для органических растворов лецитина и солей желчной кислоты и приведены результаты исследования поведения системы при изменении состав раствора. Для удобства восприятия материала сделан общий обзор литературы для четвертой и пятой глав.

Пятая глава посвящена исследованию водных растворов лецитина и солей желчной кислоты. В главе разработана схема учета низкомолекулярной соли и показано ее влияние на морфологию молекулярных агрегатов в растворе.

Цель работы заключается в исследовании ключевых факторов, влияющих на процессы самоорганизации в (со)полимерных и липидных структурах, построении крупнозернистых моделей для мезоскопического компьютерного моделирования, способных адекватно описывать морфологию и динамику системы на больших пространственных и временных масштабах, сохраняя при этом информацию о химическом строении молекул.

Задачи. В диссертационной работе решались следующие основные задачи:

1. Исследование морфологии и равновесных микроструктур, формирующихся в расплавах блок-сополимеров с различной степенью полидисперсности.
2. Исследование механизмов кристаллизации и роли жесткости на начальных этапах роста кристаллических доменов в расплаве гетероциклических полимеров с применением многомасштабных (гибридных) схем моделирования.
3. Исследование морфологии супрамолекулярных агрегатов в органических и водных растворах лецитина и солей желчных кислот с применением многомасштабных (гибридных) схем моделирования.

Методы исследования. Основным инструментом для исследования структурных и динамических свойств на больших временных и пространственных масштабах является компьютерное моделирование методом диссипативной динамики частиц, атомистическая молекулярная динамика используется для параметризации разработанных крупнозернистых моделей.

Научная новизна:

- 1) Впервые показано, что для случайных диблок-сополимеров размер домена микроструктуры не зависит от параметра несовместимости Флори-Хаггинса в результате различной укладки коротких и длинных блоков внутри домена.
- 2) Впервые разработана крупнозернистая модель гетероциклических полимеров, позволяющая улавливать влияние особенностей химического строения на процесс кристаллизации.
- 3) Установлено, что жесткость полимерных цепей играет ключевую роль на первых этапах кристаллизации, при выравнивании и ориентации цепочек. Уменьшение жесткости цепи или включение гибких сегментов (структурных дефектов) в

полимерную цепь снижает ориентационный порядок в системе, что ведет к подавлению кристаллизации образца.

- 4) Впервые разработана крупнозернистая модель водного и органического раствора лецитина и соли желчной кислоты, учитывающая наличие низкомолекулярной соли и позволяющая проводить компьютерное моделирование на пространственных и временных масштабах, сравнимых с достижимыми в лабораторных условиях.
- 5) Впервые методами компьютерного моделирования установлено, что при увеличении концентрации соли желчной кислоты в органическом растворе лецитина наблюдается формирование цилиндрических структур за счет изменения эффективной геометрии молекулярных комплексов.
- 6) Впервые методами компьютерного моделирования показано, что при добавлении низкомолекулярной соли в водный раствор лецитина и соли желчной кислоты наблюдается формирование цилиндрических мицелл за счет экранирования электростатических взаимодействий в системе.

Вышеперечисленные пункты являются положениями, выносимыми на защиту.

Практическая значимость работы. Разработанные крупнозернистые модели позволяют изучать процессы самоорганизации в расплавах (со)полимеров, такие как микрофазное расслоение и кристаллизация, а также поведение липидных систем, в частности, описать структуру формируемых мицелл на пространственных и временных масштабах, сравнимых с достижимыми в лабораторных условиях. Разработанная схема многомасштабного моделирования, включающая создание и верификацию огрубленных моделей на основе атомистических моделей, может быть расширена для различного класса соединений для предсказания их макроскопических свойств с помощью мезоскопического моделирования при сохранении необходимых деталей химического строения (макро)молекул.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных, построении компьютерных моделей, разработке нового и модификации имеющегося программного обеспечения, проведении соответствующих компьютерных расчетов, обработке результатов компьютерного эксперимента, сопоставлении результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты работы изложены в 6 оригинальных статьях, в том числе в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, а также в 1 статье тематического сборника по суперкомпьютерному моделированию, и в 10 тезисах к докладам на российских и международных конференциях. Список публикаций приведен в конце диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы (180 наименований), списка сокращений. Полный объем диссертации составляет 106 страниц. Диссертационная работа включает 38 рисунков и 3 таблицы.

С развитием компьютерных технологий значительно увеличились возможности компьютерного эксперимента, размеры рассматриваемых систем и времена, достижимые при моделировании. При выборе методики моделирования важно соблюдать правильный баланс между деталями рассматриваемой системы и трудоемкостью расчетов. В данной главе описаны методы компьютерного моделирования, использованные в работе, а также приводится общая схема построения крупнозернистых моделей.

I.1. Мезоскопическое компьютерное моделирование

Одним из подходов к удешевлению разработки новых материалов с заданными свойствами является виртуальный дизайн с помощью методов компьютерного моделирования. Для исследования свойств молекулярных систем в компьютерном эксперименте можно использовать микроскопические, мезоскопические (крупнозернистые) и макроскопические подходы, описывающие исследуемые системы на различных пространственных и временных масштабах. В последнее время все эти методы часто используются совместно, чтобы построить гибридные (или многомасштабные) схемы компьютерного моделирования.

К микроскопическим методам относятся атомистическая МД [1], а также квантово-химические методы. В квантово-химическом подходе используются различные методы приближенного решения уравнений Шредингера для атомных и молекулярных систем. Здесь используется только один тип взаимодействия – электромагнитный. Так как степень сложности расчетов сильно зависит от числа атомов и избранного метода решения уравнения Шредингера, для построения моделей вещества используют не более ~100 – 2000 атомов. В атомистическом моделировании используются методы МД и Монте-Карло в сочетании с достаточно реалистичными ВСП для описания взаимодействия между атомами системы.

Мезоскопическое моделирование, такое как, например, ДДЧ [2-5], основано на численном решении уравнений Ланжевена (при наложении дополнительных условий на действующие силы) с применением КЗ моделей, в которых отдельные частицы представляют собой группы атомов, например, одно или несколько мономерных звеньев полимерной цепи, ее статистический фрагмент, характерную часть молекулы или даже группу молекул. Потенциалы взаимодействия между такими «грубыми» частицами («крупными зёрнами»)

подбираются таким образом, чтобы учесть наиболее важные особенности строения молекул реальных систем, обеспечивая вместе с тем возможность изучать систему на больших пространственных и временных масштабах [A1-A5].

В макроскопических подходах, например, в статистической теории поля, при расчетах используются не отдельные частицы, а функции распределения плотностей и положения фрагментов системы. В таком подходе осуществляется переход от дифференциальных уравнений в частных производных к интегральным уравнениям, решаемым методом разложения по малому параметру (метод возмущений).

Для компьютерного моделирования полимерных систем могут использоваться многомасштабные схемы моделирования, обеспечивающие комплексное изучение молекулярной системы сразу на нескольких пространственных масштабах, например, мезоскопические подходы могут комбинироваться с атомистическими. В этом случае потенциал взаимодействия между «крупными зернами» аппроксимируется или табулируется на основе результатов расчета малых фрагментов исследуемой системы (или хорошо известной реперной системы) на «предыдущем» (более детальном) уровне, например, атомистическом или квантово-механическом. Такие схемы позволяют учесть особенности химической структуры рассматриваемых систем и, в то же время, проводить моделирование на достаточно больших временных и пространственных масштабах.

Первый шаг к многомасштабному компьютерному моделированию заключается в разработке крупнозернистой модели, позволяющей проводить отображение атомистической модели конкретной полимерной системы на КЗ (огрубленную) модель. Данная процедура не является универсальной и требует большой аккуратности, чтобы при таком огрублении не потерять существенные особенности поведения системы. В диссертационной работе предложена такая процедура отображения атомистической модели на крупнозернистую модель для различных типов (co)полимерных и липидных структур, состоящая из нескольких этапов: 1) выбор оптимального разбиения атомистической модели на частицы огрубленной модели; 2) параметризация потенциалов взаимодействия с помощью атомистической МД, а также полуэмпирических подходов для расчета макроскопических параметров системы по заданному химическому строению; 3) проведение компьютерного эксперимента с помощью метода ДДЧ.

I.2. Основы метода молекулярной динамики

Метод МД позволяет получить информацию о процессах, происходящих на атомно-молекулярных масштабах и на временах порядка сотен наносекунд [1]. Метод МД основан на численном решении уравнений Ньютона, частица моделирования представляет собой отдельный атом (атомистическая МД) или, так называемый, объединенный атом, как правило, тяжелый атом и связанные с ним водороды (например, CH_2 или CH_3 группы, содержащие неполярные атомы водорода, могут представляться как один объединенный атом). В потенциальной энергии обычно выделяют вклад взаимодействия связей $U^{bond}(r)$, а также различных внутри- и межмолекулярных взаимодействий $U^{nonbond}(r)$:

$$U(r) = U^{bond}(r) + U^{nonbond}(r). \quad (I.1)$$

Значение силы, действующей на i частицу, может быть получено из потенциала взаимодействия согласно формуле:

$$\mathbf{f}_i = -\frac{1}{r_{ij}} \left[\frac{\partial}{\partial r_{ij}} U(r_{ij}) \right] \mathbf{r}_{ij}. \quad (I.2)$$

Потенциал $U^{bond}(r)$ можно разложить на потенциал внутримолекулярной связи, потенциал угловой связи и торсионный потенциал вращения вокруг одинарных связей:

$$U^{bond}(r) = \sum_{bonds} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals} k_\phi (1 + \cos(\Phi - \Phi_0)), \quad (I.3)$$

где первое слагаемое есть потенциал гармонической связи (k_b – параметр жесткости, b_0 – равновесная длина связи), второе слагаемое – потенциал валентной угловой (гармонической) связи (k_θ – параметр жесткости, θ_0 – равновесное значение валентного угла), третье слагаемое – потенциал торсионной косинусоидальной связи (k_ϕ – параметр жесткости, Φ_0 – равновесное значение торсионного угла). Основные вклады в ВСП отмечены на Рисунке I.1.

Энергия невалентных взаимодействий $U^{nonbond}(r)$ обычно представляется в виде электростатического потенциала и потенциала, описывающего невалентные короткодействующие парные взаимодействия:

$$U^{nonbond}(r) = \sum_{pairs} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{pairs} \frac{q_i q_j}{\varepsilon_m r_{ij}}, \quad (I.4)$$

где первое слагаемое представляет собой потенциал Леннард-Джонса (σ – эффективный диаметр атома, ε – глубина потенциальной ямы), второе слагаемое – электростатическая энергия взаимодействия двух точечных зарядов (q_i, q_j – заряды частиц, r_{ij} – расстояние между зарядами, ε_m – диэлектрическая проницаемость среды). Для расчета далекодействующих взаимодействий (например, электростатических полей) широко

используется метод суммирования Эвальда, потенциалы на дальних расстояниях суммируются в Фурье пространстве, а на близких – в прямом пространстве [6].

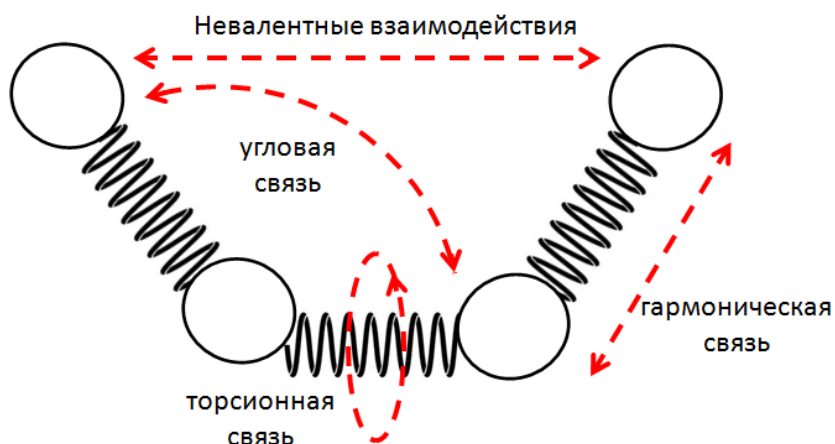


Рисунок I.1. Компоненты ВСП в МД: потенциал гармонической связи, потенциал валентной угловой связи, потенциал торсионной связи, потенциал внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Для метода МД существует набор разработанных ВСП, которые могут быть разделены по типу учета атомов системы: 1) полноатомные, такие как, например AMBER [7], OPLS-AA [8-9], PCFF [10-11]; 2) с объединенными атомами, например, GROMOS [12]; 3) с использованием КЗ представления, например, MARTINI [13-14], где группы из четырех тяжелых атомов заменяются на один эффективный атом. В частности, КЗ ВСП MARTINI было изначально разработано для изучения липидов и активно применяется в настоящее время для моделирования мембранных процессов методами МД [15-16]. Данный подход позволяет проводить расчеты на временных масштабах порядка 1 мкс (шаг по времени 20 фс) и пространственных – порядка 10 нм, однако, это все еще недостаточно для изучения больших систем из нескольких супрамолекулярных агрегатов.

I.3. Основы метода диссипативной динамики частиц

Существенно увеличить временные и пространственные масштабы, достижимые в компьютерном эксперименте, позволяет метод ДДЧ [2-5], зарекомендовавший себя весьма эффективно для моделирования концентрированных полимерных растворов и расплавов, имеющих большую вязкостью и большое время релаксации к термодинамическому равновесию [A1-A5]. Метод основан на численном решении уравнений Ньютона для системы молекул, состоящих из эффективных частиц, каждая из которых представляет собой группу малых молекул или фрагмент макромолекулы, то есть частицы представляют собой довольно

«крупные зерна» в сравнении с КЗ моделями, используемыми в методе МД (см. Рисунок I.2 а). Особенностью метода ДДЧ является использование «мягких» эффективных потенциалов (см. Рисунок I.2 б) межмолекулярного взаимодействия, что позволяет выбрать достаточно большой шаг по времени в разностной схеме решения уравнений Ньютона. Метод ДДЧ позволяет проводить моделирование на существенно больших, по сравнению с МД, пространственных (порядка 0.1 мкм) и временных (порядка 0.001 с) масштабах. Мезоскопическое компьютерное моделирование с использованием КЗ моделей позволит получить более полную картину процессов самоорганизации в (со)полимерных и липидных структурах за счет больших временных траекторий.

В методе ДДЧ система состоит из набора взаимодействующих сферических частиц, каждая из которых характеризуется диаметром σ (единица длины) и массой m_i , равной 1, для упрощения расчетов. На каждую частицу действует пять основных сил: упругости связи, упругости угловой связи, консервативная сила мягкого отталкивания, диссипативная и случайная. Суммирование проводится по всем ближайшим соседям, лежащим внутри радиуса обрезания $r_c = \sigma$.

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^b + \mathbf{F}_{ij}^a + \mathbf{F}_{ij}^c + \mathbf{F}_{ij}^d + \mathbf{F}_{ij}^r). \quad (I.5)$$

Консервативная сила действует между частицами i и j и соответствует отталкиванию (см. Рисунок I.2 б):

$$\mathbf{F}_{ij}^c = \begin{cases} a_{ij}(r_c - r_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (I.6)$$

$$\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij},$$

где a_{ij} (в единицах $\frac{k_B T}{\sigma}$) – параметр взаимодействия, соответствующий максимальной силе отталкивания между частицами i и j , r_{ij} – расстояние между двумя частицами i и j , $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ – единичный вектор, направленный вдоль оси, соединяющей центры масс частиц i и j . Параметр Флори-Хаггинса χ_{ij} может быть выражен через a_{ij} как $\chi_{ij} = 0.306 \Delta a_{ij}$ [4] (для численной плотности $\rho = 3\sigma$).

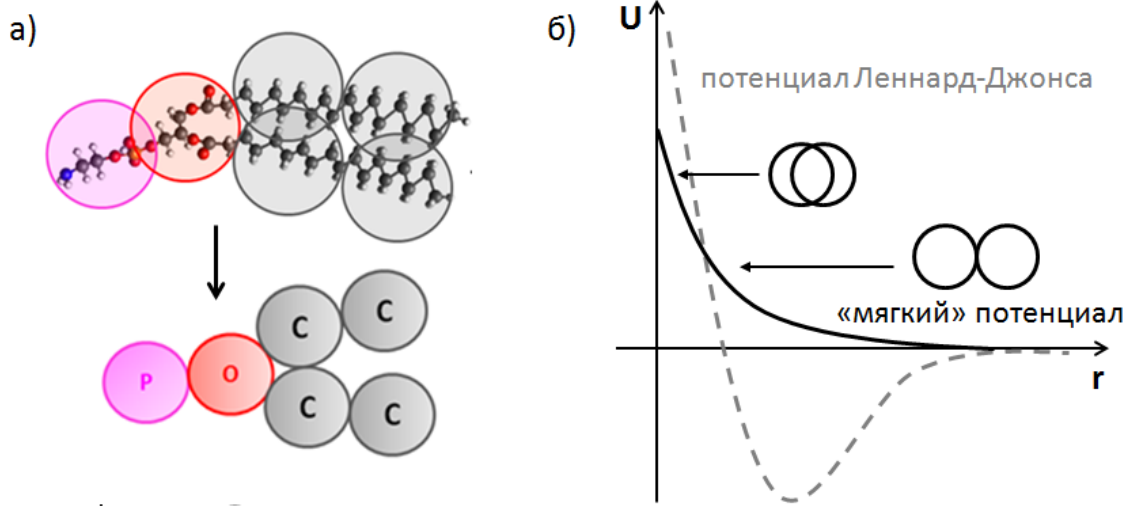


Рисунок 1.2. а) Схематическое представление ДДЧ частиц при отображения атомистической модели реального соединения на огрубленную; б) «мягкий» потенциал, используемый в методе ДДЧ (сплошная черная кривая), и потенциал Леннарда-Джонса (пунктирная серая кривая).

В модель включены еще две дополнительные консервативные силы F_{ij}^b (верхний индекс «b» означает «связь») и F_{ij}^a (верхний индекс «a» означает «угол») для учета соединения частиц в цепь (ковалентных химических связей) и описания конфигурационных особенностей соединения. Модуль силы упругости F_{ij}^b представляется следующим образом:

$$F_{ij}^b = K_b(|r_{ij}| - r_0), \quad (I.7)$$

где K_b (в единицах $\frac{k_B T}{\sigma^2}$) – коэффициент жесткости на длину связи, r_0 – равновесная длина связи. Если частицы i и j не соединены в цепь, то $F_{ij}^b = 0$. Для описания геометрических особенностей исследуемого химического соединения введена сила угловой связи F_{ij}^a :

$$F_{ij}^a = K_a(\varphi_{ijk} - \varphi_0), \quad (I.8)$$

где K_a (в единицах $\frac{k_B T}{\sigma \text{ rad}}$) – коэффициент жесткости на величину угла, φ_{ijk} – угол, образованный связями между частицами i, j и j, k , φ_0 – равновесный угол.

Для учета трения (рассеивания энергии в системе) в модель введена диссипативная сила F_{ij}^d , которая зависит от положения частиц i и j , а также от их относительных скоростей:

$$\mathbf{F}_{ij}^d = \begin{cases} -\gamma \omega^d(r_{ij})(\mathbf{v}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases}, \quad (I.9)$$

где γ – коэффициент трения, $\omega^d(r_{ij})$ – некоторая весовая функция, \mathbf{v}_{ij} – относительная скорость частиц i и j . Случайная сила F_{ij}^r характеризует тепловой шум в системе, являясь своеобразным источником, подводющим энергию в систему:

$$\mathbf{F}_{ij}^r = \begin{cases} \sigma \omega^r(r_{ij}) \zeta_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} , & r_{ij} < r_c \\ 0 , & r_{ij} > r_c \end{cases}, \quad (\text{I.10})$$

где σ – амплитуда теплового шума, $\omega^r(r_{ij})$ – некоторая весовая функция, ζ_{ij} – случайное число с нулевым средним $\langle \zeta_{ij}(t) \rangle = 0$. Диссипативная сила рассеивает энергию системы, в то время как случайная сила, наоборот, накачивает. Для поддержания баланса между утечкой и накачкой тепла (для выполнения в системе флуктуационно-диссипационной теоремы) необходима следующая связь функций ω^d и ω^r , а также параметров γ и σ :

$$\begin{aligned} \omega^d(r_{ij}) &= \left(\omega^r(r_{ij}) \right)^2, \\ \sigma^2 &= 2\gamma k_B T. \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

Функция $\omega^r(r_{ij})$ в общем случае может быть выбрана произвольно, но, как правило, используется следующее выражение:

$$\omega^r(r_{ij}) = \begin{cases} (1 - r_{ij}), & r_{ij} < r_c \\ 0 , & r_{ij} > r_c \end{cases}. \quad (\text{I.12})$$

Термостат ДДЧ описывает канонический (NVT) ансамбль, обеспечивая сохранение импульса и момента импульса в системе, что позволяет корректно воспроизводить гидродинамику растворителя (в отличии, например, от метода броуновской динамики, в котором для упрощения внешний растворитель заменяется на однородную среду, что приводит к неоднородному распределению импульса частиц по величине и направлению). Интегрирование уравнений движения проводится с помощью алгоритма Верле в скоростной форме с шагом $dt = 0.04\tau$, характерный масштаб времени в методе ДДЧ соответствует $\tau = \sigma(m/k_B T)^{1/2}$.

С развитием суперкомпьютеров алгоритмы численного решения дифференциальных уравнений движения могут быть эффективно распараллелены на большое количество процессоров, что существенно ускоряет вычислительный процесс. Реализация программы для расчетов методом ДДЧ основана на алгоритме распараллеливания *data-decomposition*, моделирование выполнено с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ. Для компьютерного моделирования используется метод ДДЧ и КЗ модели совместно с МД с применением полноатомных моделей, для параметризации разработанных схем огрубления.

1.4. Параметризация валентно-силового поля

Для предсказания растворимости вещества удобно использовать параметр растворимости Гильдебранда, равный плотности энергии когезии (энергии испарения единицы объема вещества):

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}}, \quad (I.13)$$

где V_m – молярный объем системы, ΔH_v – энергия испарения. Экспериментально определить величину δ можно только в случае низкомолекулярных жидкостей, испаряющихся без деструкции. Для полимеров, которые нельзя испарить без разложения, могут пользоваться косвенные методы расчета, например, по инкрементам энергии для отдельных атомов или групп атомов.

Согласно теории, предложенной Гильдебрандом [17-18], взаимная растворимость неэлектролитов возрастает с уменьшением разности их параметров растворимости ($\delta_\alpha - \delta_\beta$). В предельном случае, когда $(\delta_\alpha - \delta_\beta) = 0$, растворение определяется только энтропийным фактором. Наличие полярных (или заряженных) групп или водородных связей в растворителе или полимере может вызывать положительное взаимодействие между полимером и растворителем, так что энтальпийный член станет отрицательным (растворение будет наблюдаться даже тогда, когда разность $(\delta_\alpha - \delta_\beta)$ достаточно велика). Параметр Флори-Хаггинса, описывающий объемное взаимодействие между веществами типа α и β , может быть выражен через параметр растворимости Гильдебранда δ [19-20]:

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{V_{ref}(\delta_\alpha - \delta_\beta)^2}{RT} - \chi_s, \quad (I.14)$$

где R – газовая постоянная, V_{ref} – средний молярный объем соответствующий ДДЧ частице в КЗ представлении, χ_s – энтропийный вклад в свободную энергию смешения; как правило, $\chi_s \sim 0$ и может быть опущен. Параметр взаимодействия a_{ij} , равный максимальной силе отталкивания между частицами i и j в методе ДДЧ, в свою очередь, может быть выражен через параметр Флори-Хаггинса χ_{ij} , как $a_{ij} = 3.26\chi_{ij} + a_0$, где a_0 – параметр взаимодействия между частицами одного типа [4]. Таким образом, параметры растворимости молекулярных фрагментов δ_i позволяют параметризовать КЗ модель для метода ДДЧ.

Значения параметра δ могут быть рассчитаны, например, с помощью инкрементов энергии и мольного объема для отдельных атомов и групп атомов (полуэмпирический метод):

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{\sum_i \Delta V_i}, \quad (I.15)$$

где ΔE_i^* – вклад каждого атома i -го типа в энергию когезии, ΔV_i – ванн-дер-ваальсовы объемы атомов i -го типа. При разработке конкретной расчетной схемы специфические взаимодействия могут быть, например, учтены в ΔE_i^* . Такой подход реализован в методе групповых инкрементов Аскадского [21-22], используемом в работе для расчета молярных объемов и параметров растворимости молекулярных фрагментов δ_i , отвечающих КЗ частицам. Метод групповых инкрементов Аскадского позволяет предсказывать макроскопические свойства полимерных систем на основе только химического строения молекул, однако ошибка в предсказании свойств может оказаться довольно большой. В большинстве случаев для нужд материаловедения этого вполне достаточно. Для более точной параметризации ВСП нужно переходить на уровень микроскопических моделей.

В МД величина $E_{coh}^{(a)} = \Delta H_v - RT$ характеризует интенсивность меж- и внутримолекулярного взаимодействия и может быть вычислена как изменение потенциальной энергии единичного объема вещества при выключении невалентных взаимодействий. $E_{coh}^{(a)}$ показывает, как изменится потенциальная энергия системы при переходе молекул из конденсированного состояния в газовую фазу (то есть является удельной теплотой парообразования). Для оценки погрешностей вычислительной схемы был выполнен тестовый расчет параметров растворимости для воды. Моделирование воды проводилось с использованием ВСП PCFF в рамках атомистической МД. Можно отметить, что выполненные расчеты $\delta_{H_2O} = 46.5113 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$ для воды с достаточно хорошей точностью воспроизводят экспериментальное значение $\delta_{H_2O}^{\text{эксп}} = 47.5 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$, вычисленное по теплоте испарения [23]. Этот результат позволяет рассматривать ВСП PCFF как адекватное для описания параметра растворимости $\delta_a = \sqrt{E_{coh}^{(a)}/V}$.

Алгоритм расчета значения δ_i с помощью компьютерного моделирования методом МД приведен на Рисунке I.3. В данной работе для расчетов использовалось ВСП PCFF [10-11] и полноатомные модели каждого молекулярного фрагмента, согласно конкретному КЗ разбиению. Расчет энергии испарения проводился в три этапа:

- 1) Проводилось компьютерное моделирование системы, включающей 30 молекулярных фрагментов соответствующего типа. Потенциальная энергия содержала как вклад взаимодействия связей $U^{bond}(r)$, так и межмолекулярных

взаимодействий $U^{nonbond}(r)$. Рассчитывалась полная энергия системы $E^{жид}$ (см. Рисунок I.3 а).

- 2) Проводилось компьютерное моделирование той же самой системы, но вклад межмолекулярных взаимодействий выключался. Потенциальная энергия в этом случае содержала только вклад взаимодействия связей $U^{bond}(r)$ (что соответствует переходу от жидкости к газу). Рассчитывалась полная энергия системы $E^{газ}$ (см. Рисунок I.3 б).
- 3) Энергия испарения рассчитывалась как разница между $E^{жид}$ и $E^{газ}$. Параметр растворимости дальше рассчитывался согласно соотношению (I.13).

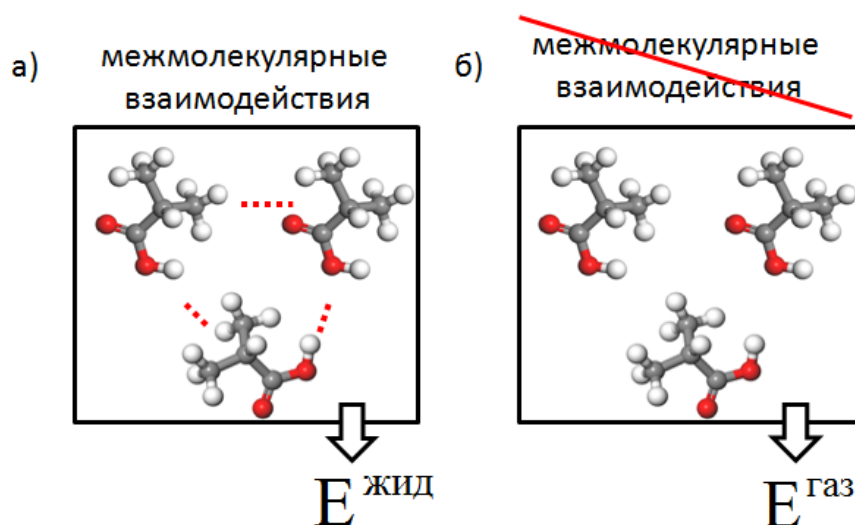


Рисунок I.3. Алгоритм расчета параметров растворимости молекулярных фрагментов δ_i с помощью метода МД.

I.5. Создание гибридной схемы моделирования нанокомпозитов

Для развития предложенного алгоритма создания гибридных схем компьютерного моделирования в качестве тестовых расчетов рассмотрено поведение нанокомпозитов на основе полимеров и алюмосиликатных нанотрубок. С помощью разработанных КЗ моделей и параметризованного ВСП предсказано пространственное распределение наполнителя на ранних стадиях формирования композиционного материала. Для верификации предложенного алгоритма разработки КЗ моделей и проведения тестовых расчетов была рассмотрена смесь мономеров эпоксидной смолы диэпоксида тетрагидробензилового эфира тетрагидробензойной кислоты и отвердителя гексагидро-4- метилфталевого ангидрида, в

качестве наполнителя выступали нанотрубки галлуазита (НТГ) с разной степенью модификации поверхности.

Галлуазит представляет собой наноматериал, состоящий из алюмосиликатных нанотрубок [24-26]. В отличие от углеродных нанотрубок НТГ являются более дешевым наполнителем, в силу широкой распространенности природных месторождений. Введением НТГ в композиционные материалы можно регулировать, например, прочность материала. Однако, из-за высокой поверхностной энергии НТГ легко агрегируют, снижая эксплуатационные характеристики материала. Для стабилизации в полимерной матрице поверхность НТГ может быть модифицирована, молекулы модификатора должны обладать высокой степенью сродства с мономерами матрицы, например, вследствие отрицательного заряда НТГ это могут быть различные катионные ПАВ [25].

В литературе отсутствуют систематические данные по моделированию нанокомпозитов на основе НТГ, в частности, это связано с отсутствием параметризованных ВСП для атомистической МД. Кроме того, довольно большие характерные размеры НТГ (диаметр ~ 100 нм, длина ~ 1 мкм) не позволяют исследовать композиционные материалы на их основе с помощью микроскопического моделирования (ячейка моделирования объемом ~ 1 мкм³ содержит $\sim 10^6$ частиц моделирования) вследствие высокой трудоемкости расчетов. Для решения такого класса задач целесообразно использовать крупнозернистые модели, позволяющие проводить моделирование больших объемов вещества.

Разработанная КЗ модель НТГ состояла из двух вложенных нанотрубок, соединенных связями для придания жесткости конструкции (см. Рисунок 1.4). Внешняя поверхность нанотрубок была построена из частиц типа S и P, а внутренняя из H. Частицы типа P соответствуют привитым молекулам модификатора, а частицы типа P – поверхности диоксида кремния. Для параметризации разработанной КЗ модели для метода ДДЧ были выполнены расчеты энергии адгезии тонких слоев смеси мономеров эпоксидной смолы и отвердителя на модифицированной и немодифицированной поверхности галлуазитных нанотрубок методом атомистической МД с ВСП PCFF.

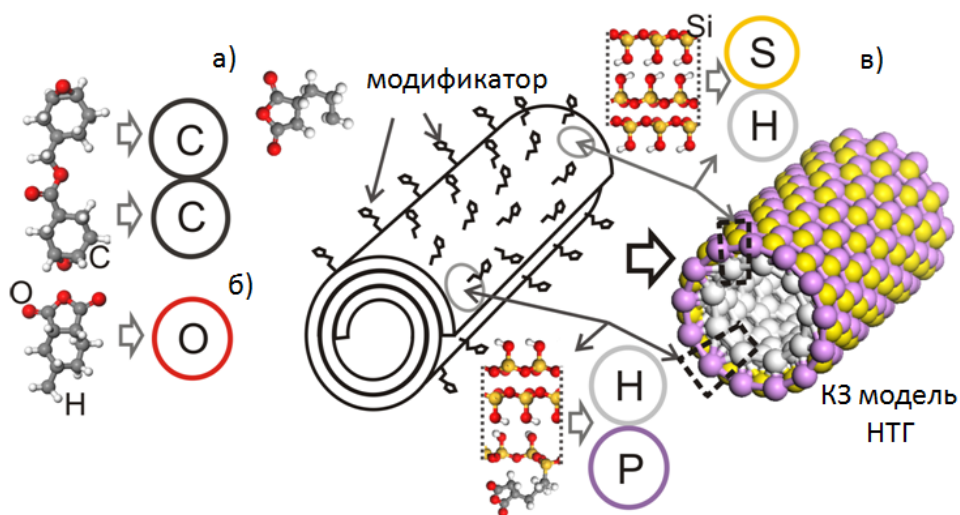


Рисунок I.4. Схема отображения атомистической модели основных компонентов нанокompозита на КЗ представление: а) мономер эпоксидной смолы, б) отвердитель, в) НТГ с различной степенью функционализации поверхности.

На Рисунке I.5 показана фазовая диаграмма состояний полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы с наполнителем НТГ. Структура смеси главным образом определяется степенью модификации поверхности, галлуазитные нанотрубки не агрегируют в конечном состоянии, сохраняя однородное распределение, только при степени функционализации поверхности более 90 %.

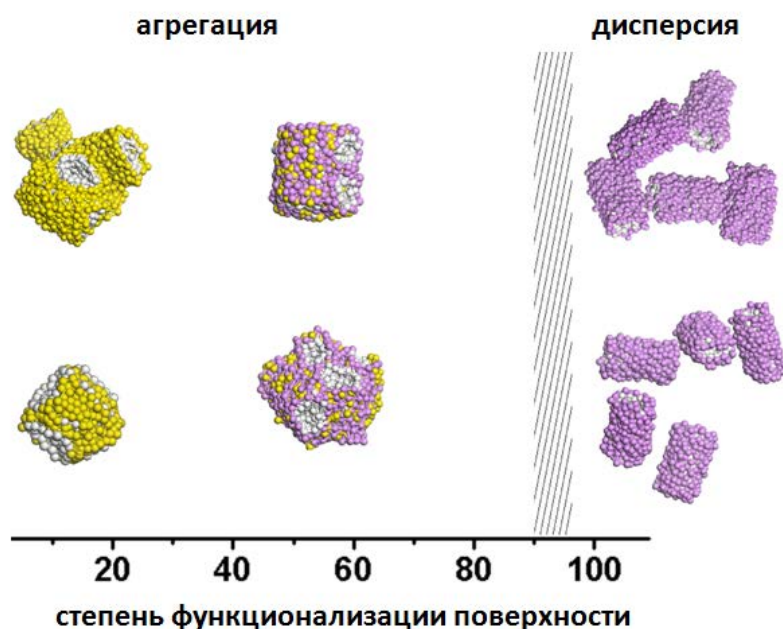


Рисунок I.5. Диаграмма состояний эпоксидной матрицы и НТГ с разной степенью функционализации поверхности.

В ряде экспериментальных работ изучалась роль функционализации поверхности НТГ при стабилизации в полимерной матрице [27-31]. В эксперименте довольно сложно точно контролировать значения степени функционализации, однако во всех работах отмечается, что при увеличении модификации поверхности диспергирование НТГ улучшается. На основе качественного сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными, можно заключить, что разработанная методика построения КЗ моделей позволяет описывать особенности поведения сложных полимерных систем. В Главах III – V приведено более подробное описание построения схем многомасштабного компьютерного моделирования для различных полимерных и липидных структур.

I.6. Итоги Главы I

- 1) Использование преобразований из атомистического представления системы в КЗ представление и обратно позволяет эффективно достигать равновесного состояния системы на мезоуровне (с помощью моделирования методом ДДЧ) и проводить уравнивание локальных степеней свободы (с использованием атомистической МД).
- 2) Переход от полноатомного представления к моделям с эффективными (КЗ) частицами значительно ускоряет процесс расчета, но требует аккуратности при подборе параметров ВСП, чтобы предсказательная сила не снижалась.
- 3) Разработанные в данной главе алгоритмы многомасштабного компьютерного моделирования совместно с современными суперкомпьютерными технологиями позволяют описывать основные особенности поведения сложных полимерных систем на пространственных (порядка 0.1 мкм) и временных (порядка 0.001 с) масштабах.

Разработанная в Разделе I.5 гибридная схема моделирования изложена в работе [A2].

В Главе II с помощью мезоскопического компьютерного моделирования методом ДДЧ проведено исследование расплава статистических диблок-сополимеров и построены фазовые диаграммы для случая нормального (Пуассона) и экспоненциального (Флори) распределения длин блоков. Для статистических диблок-сополимеров наблюдалось формирование упорядоченных микроструктур при увеличении параметра несовместимости Флори-Хаггинса даже в случае высокой полидисперсности. В главе проведено сравнение характерных размеров доменной структуры для полидисперсных и монодисперсных диблок-сополимеров и показано, что в случае распределения Флори размер доменов не изменяется при увеличении несовместимости в системе в результате переориентации коротких и длинных блоков.

II.1. Введение и обзор литературы

II.1.1. Сегрегация в расплавах блок-сополимеров. Блок-сополимеры – макромолекулы, включающие два и более чередующихся гомополимерных блока, различающихся по химическому составу или строению [32]. Как известно, вследствие малой энтропии смешения [33] для смесей гомополимеров даже незначительная несовместимость компонентов может приводить к фазовому расслоению расплава или раствора. Наличие ковалентной химической связи между участками молекул различной химической природы в блок-сополимерах приводит к образованию периодической доменной структуры (состоящей из блоков одного сорта) [34], тип и период которой зависят от строения и состава макромолекул. Простейшая система, в которой реализуется этот эффект – расплав молекул диблок-сополимера (состоящих из двух линейных полимеров, соединенных ковалентными связями) [35-41].

В рамках теории самосогласованного поля (*self-consistent field theory, SCFT*) [37] основными параметрами, определяющими тип микродоменной структуры, в расплаве АВ диблок-сополимеров являются: степень полимеризации N , соотношение длин блоков f , параметр Флори-Хаггинса χ_{AB} (взаимодействие звеньев сорта А и В). По сути, χ_{AB} является безразмерной энергетической мерой замены повторяющегося звена полимера А на повторяющееся звено В, имеющих одинаковый объем:

$$\chi_{AB} = \frac{1}{k_B T} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right), \quad (\text{II.1})$$

где ε_{AB} , ε_{AA} , ε_{BB} – энергии контактов звеньев A/B, A/A и B/B соответственно [8]. При $\chi_{AB} = 0$ звенья A и B равномерно распределены по всему объему системы, положительные значения χ_{AB} (отталкивание между звеньями A и B) приводит к расслоению на области, обогащенные звеньями одного сорта. Если между звеньями нет каких-либо особых взаимодействий, например, водородных связей для большинства полимеров параметр Флори-Хаггинса положителен и намного меньше единицы.

Согласно (II.1) χ_{AB} обратно пропорционален температуре, следовательно, при повышении температуры несовместимость блоков падает и происходит перемешивание блоков разного сорта (разрушение упорядоченных структур), то есть наблюдается переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное («порядок-беспорядок»). При описании микрофазового расслоения (упорядоченных структур) в зависимости от соотношения $\chi_{AB}N$ (N – длина полимерной цепи) выделяют случаи слабой ($\chi_{AB}N \sim 1$) и сильной сегрегации ($\chi_{AB}N \gg 1$). В первом случае вследствие слабого взаимодействия между блоками отсутствует четкая граница между доменами, и профиль концентрации звеньев может быть аппроксимирован синусоидой (см. Рисунок II.1 а). При сильной сегрегации формируются микроструктуры с четкой межфазной границей, толщина которой меньше периода структуры (см. Рисунок II.1 б). В работе [40] было показано, что границы областей доменов не зависят от параметра $\chi_{AB}N$ и определяются только соотношением длин блоков. В режиме сильной сегрегации размер домена D удовлетворяет соотношению [41]:

$$\frac{D}{N^{1/2}} \sim (\chi N)^{1/6}. \quad (\text{II.2})$$

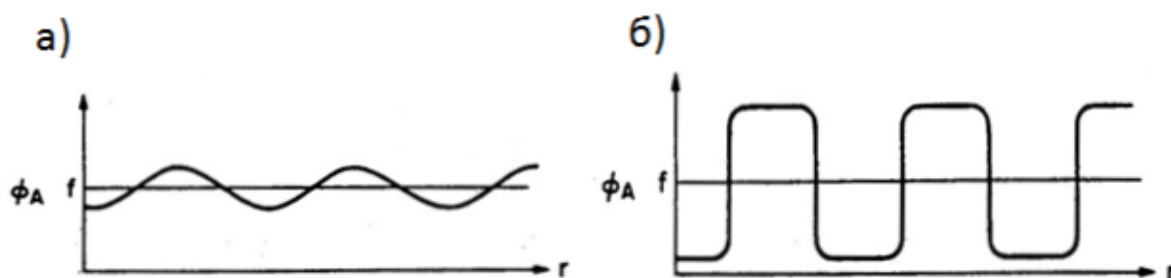


Рисунок II.1. Профили концентрации звеньев сорта A в расплаве диблок-сополимера AB в режиме а) слабой и б) сильной сегрегации (ϕ_A , f – локальная и средняя концентрация звеньев типа A в расплаве).

Для расплава регулярных диблок-сополимеров (распределение по длинам блоков описывается дельта-функцией) на Рисунке II.2 а приведена фазовая диаграмма, полученная теоретически в рамках метода *SCFT* [42]. В работе [42] обнаружены области стабильности

сферической (S), ламеллярной (L), цилиндрической (C) и гироидной (G) фаз (см. Рисунок II.2 в). В работах [43-44] проводилось уточнение полученной в работе [42] фазовой диаграммы методом *SCFT*, были дополнительно обнаружены области стабильности плотноупакованных сфер (фаза S – объемно центрированная упаковка сферических доменов) и фаза *Fddd* [45-46]. Для сравнения на Рисунке II.2 б приведена фазовая диаграмма, полученная экспериментально для диблок-сополимера полиизопрена-полистирола [47], согласующаяся с теоретическими предсказаниями [48], однако, включающая также область перфорированных ламелей (PL) над областью гироидной фазы (в теоретической работе [43] предсказывалось ограничение сверху по χN области гироидной фазы).

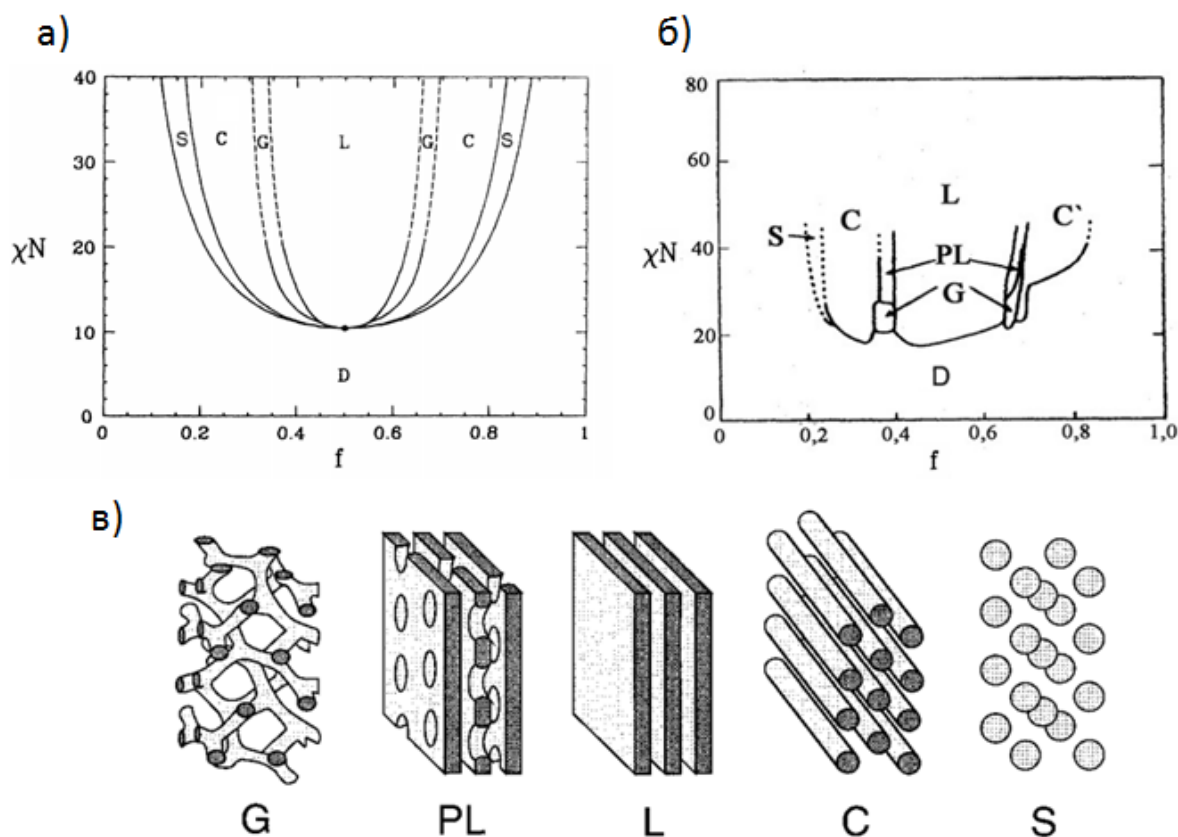


Рисунок II.2. Фазовые диаграммы расплава диблок-сополимеров: а) теоретическая, полученная в рамках *SCFT* [42], и б) экспериментальная для расплава диблок-сополимера полиизопрена-полистирола [47]. в) Морфологии в расплаве блок-сополимеров: сферическая (S), ламеллярная (L), цилиндрическая (C), перфорированные ламели (PL), гироидная (G).

Высокомолекулярные соединения независимо от способа их получения (радикальная полимеризация, поликонденсация и т.д.) характеризуются той или иной степенью неоднородности по молекулярным массам (полидисперсностью), оказывающей большое влияние на поведение полимера, в частности, на микрофазное расслоение. Широкое молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации, в общем случае,

обусловлено статистическими факторами (временем жизни растущей цепи и частотой обрыва цепи). На начальных стадиях радикальной полимеризации образуются более длинные полимерные цепи, но по мере уменьшения концентрации мономера и инициатора и увеличении вязкости реакционной смеси длина цепи уменьшается. Возможный путь получения узкого молекулярно-массового распределения связан с контролируемой («живой») радикальной полимеризацией [48], при которой отсутствует необратимый обрыв цепи, все полимерные цепи растут практически одновременно (если скорость инициирования значительно превышает скорость роста цепи).

Разброс молекулярных масс описывается коэффициентом полидисперсности (*polydispersity index, PDI*), определяемым как отношение средневесовой M_w к среднечисловой M_n молекулярной массе:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n},$$

$$M_n = \frac{\sum_i M_i n_i}{\sum_i n_i}, \quad M_w = \frac{\sum_i M_i^2 n_i}{\sum_i M_i n_i}, \quad (\text{П.3})$$

где n_i – число блоков с молекулярной массой M_i . Для монодисперсной системы – $PDI = 1$ и увеличивается по мере уширения молекулярно-массового распределения, максимальное значение $PDI = 2$ и достигается при случайном распределении длин цепей. В ряде экспериментальных работ [49-52] удалось наблюдать формирование упорядоченных структур с дальним порядком в расплаве случайных блок-сополимеров.

П.1.2. Обзор теоретических и экспериментальных работ. Самоорганизация в расплавах полидисперсных блок-сополимеров представляет интерес в связи со значительным прогрессом в области управляемого синтеза полимерных цепей [48]. «Живая» полимеризация позволяет получать довольно узкодисперсные полимеры ($PDI \sim 1.2$), а также блок-сополимеры заданной архитектуры и состава, однако на практике является весьма дорогостоящим подходом. Для снижения затрат при синтезе может применяться радикальная полимеризация дающая довольно широкое молекулярно-массовое распределение, что в значительной мере ограничивает дальнейшее использование полученных полимеров. Однако, недавно было показано, что даже высоко полидисперсные блок-сополимеры могут формировать упорядоченные структуры [53-55], а полидисперсность может быть полезна при контроле процессов самоорганизации [56].

Метод *SCFT* [37, 42-44] позволяет теоретически рассчитывать фазовые диаграммы для диблок-сополимеров. Исследование таких систем методами компьютерного моделирования, например Монте-Карло [57-58] и МД с использованием КЗ моделей довольно трудоемко, вследствие больших времен релаксации систем. В ряде работ можно найти исследование регулярных и полидисперсных диблок-сополимеров [55,59-62] методом ДДЧ, в частности построение фазовых диаграмм для случайных диблок сополимеров. В работе [63] была построена фазовая диаграмма для расплава случайных диблок-сополимеров ($PDI \sim 2$) и проведено сравнение с теоретической фазовой диаграммой для аналогичной системы, полученной методом *SCFT* [42], а также с данными компьютерного моделирования методом Монте-Карло [61]. Было обнаружено, что в режиме сильной сегрегации для полидисперсных диблок-сополимеров не выполняется теоретическое соотношение (II.2). В работе [64] исследовались микроструктуры, формируемые в расплавах диблок-сополимеров, а также конформации цепей внутри доменов, однако в исследованных системах только один блок был полидисперсный. В данной главе исследован расплав полидисперсных диблок-сополимеров с распределениями длин блоков по Пуассону и по Флори.

II.2. Модель и параметры системы

Для исследования влияния полидисперсности на тип формируемых микроструктур были исследованы системы диблок-сополимеров, состоящих из блоков сорта А и В, с тремя типами распределения длин блоков:

- 1) Регулярные (монодисперсные) диблок-сополимеры, распределение по длинам блоков описывается дельта-функцией ($PDI = 1$). Все полимерные цепи имели длину $N = 16$.
- 2) Статистические диблок-сополимеры с независимой длиной блока, подчиняющейся распределению Пуассона $p(x) = \lambda^x \exp(-\lambda)/x!$, где λ – математическое ожидание случайной величины ($PDI = 1.2$). Такое блочно-массовое распределение может быть достигнуто, например, в процессе синтеза полимерных цепей методом «живой» радикальной полимеризации.
- 3) Статистические диблок-сополимеры с независимой длиной блока, подчиняющейся распределению Флори $p(x) = \lambda \exp(-\lambda x)$ ($PDI \approx 2$). Такое блочно-массовое распределение характерно для обычной радикальной полимеризации.

Для статистических диблок-сополимеров сумма средних длин блоков равна 16 ($\langle N_A \rangle + \langle N_B \rangle = 16$, регулировалось параметром λ в распределениях выше). При этом количество

звеньев в каждом блоке сорта А и В равно, соответственно, fN и $(1-f)N$, где f – доля звеньев сорта А ($0 < f \leq 1$), а N – длина полимерной цепи. На Рисунке II.3 показаны блочно-массовые распределения диблок-сополимеров АВ по Флори и Пуассону, длины блоков А и В соответственно $\langle N_A \rangle = 6$ и $\langle N_B \rangle = 10$, сумма средних длин блоков была равна 16. В случае распределения по Флори в системе присутствуют длинные блоки, однако преобладают блоки малой длины.

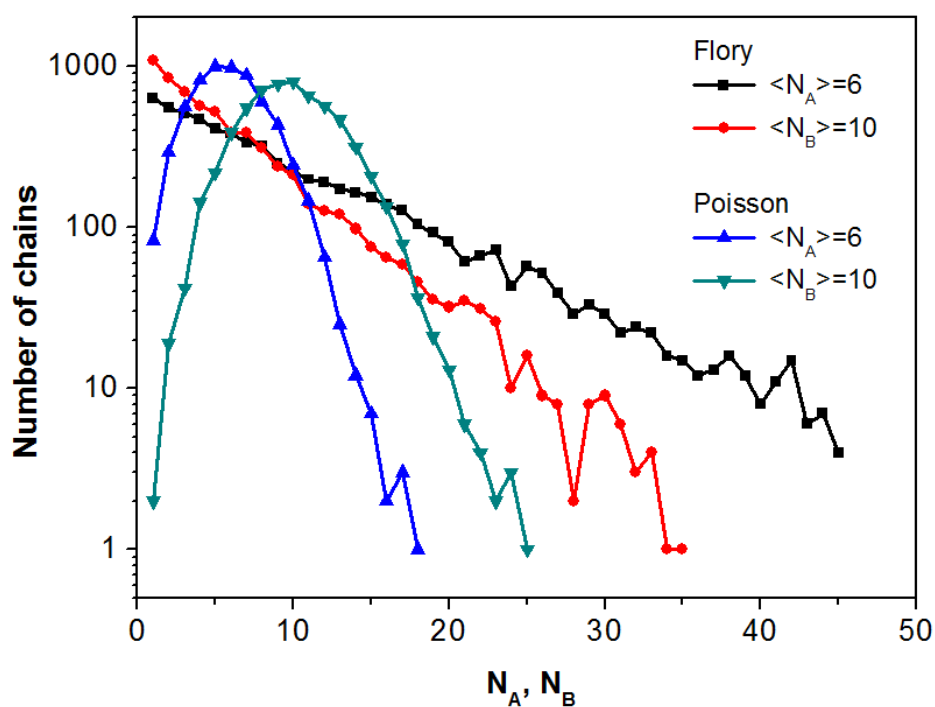


Рисунок II.3. Блочно-массовое распределение случайных АВ диблок-сополимеров с распределением по Флори (Flory) и Пуассону (Poisson) (средняя длина блоков А и В соответственно $\langle N_A \rangle = 6$ и $\langle N_B \rangle = 10$, средняя длина все молекулы $\langle N_A \rangle + \langle N_B \rangle = 16$).

Ячейка моделирования имела размеры $32 \times 32 \times 32 \sigma^3$ и содержала 98304 ($\sim 10^5$) частиц моделирования, были выбраны периодические граничные условия по всем трем направлениям. На расчет одной системы требовалось примерно 16 млн шагов. В результате моделирования строится фазовая диаграмма в координатах $\chi N (f)$. Такая диаграмма содержит 896 точек (параметр χ изменялся в диапазоне от 1 до 8.5 с шагом 0.1) для полидисперсных диблок-сополимеров и 384 – для монодисперсных. Это намного больше, чем описывалось в литературе для любого метода моделирования [55].

II.3. Результаты и обсуждение

II.3.1. Фазовая диаграмма случайных диблок-сополимеров. Для описания пространственных корреляций между частицами в образце используют статический структурный фактор, пропорциональный интенсивности, получаемой в опытах по свето-, рентгено-, электронному или нейтронному рассеянию:

$$S(q) = \frac{1}{n} \left\langle \left| \sum_{j=1}^n \exp(iqr_j) \right|^2 \right\rangle, \quad (\text{II.4})$$

где n – полное число частиц, q – волновой вектор рассеяния, усреднение проводится по набору волновых векторов $\{q_x, q_y, q_z\} = \{2\pi k/l_x, 2\pi m/l_y, 2\pi p/l_z\}$, где k, m, p – целые числа от 1 до 32, l_x, l_y, l_z – размеры ячейки моделирования. Как правило, для усреднения выбирались 50 конформаций, разделенных 10000 шагов моделирования. Анализируя графики структурного фактора, можно обнаружить, есть ли в системе дальний порядок (наличие спутных пиков) или ближний порядок, оценить характерный размер доменов (положение основного пика) и его дисперсию (ширина пика на полувысоте).

Визуальный анализ получившихся в результате моделирования равновесных конформаций, а также усреднение по многим независимым равновесным реализациям статического структурного фактора позволяет определить точки перехода порядок-беспорядок, а также смены микрофаз внутри расслоенной области. Полученные фазовые диаграммы для монодисперсных диблок-сополимеров и случайных с распределением по Флори и Пуассону приведены на Рисунке II.4 а. Заштрихованная область показывает области, в которых наблюдается соответствующий тип микроструктур, для обоих типов статистических блок-сополимеров. Точками на фазовой диаграмме отмечены значения, в которых наблюдался соответствующий тип микроструктур: $SD+BBC$ – сферические домены и сферические домены с объемно-центрированной кубической решеткой, CYL – гексально упакованные цилиндры, PL – перфорированные ламели, LAM – ламели. При малых значениях χN наблюдается неупорядоченная фаза (DIS). Штриховая линия показывает области, где для диблок сополимеров с распределением по Флори и Пуассону наблюдается формирование ламеллярных и цилиндрических доменов. Рисунок II.4 б показывает типичные статические структурные факторы для ламеллярной фазы (LAM , спутные пики 1, 2, 3, 4) и гексагонально упакованных цилиндров (CYL , спутные пики 1, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{5}$, 3).

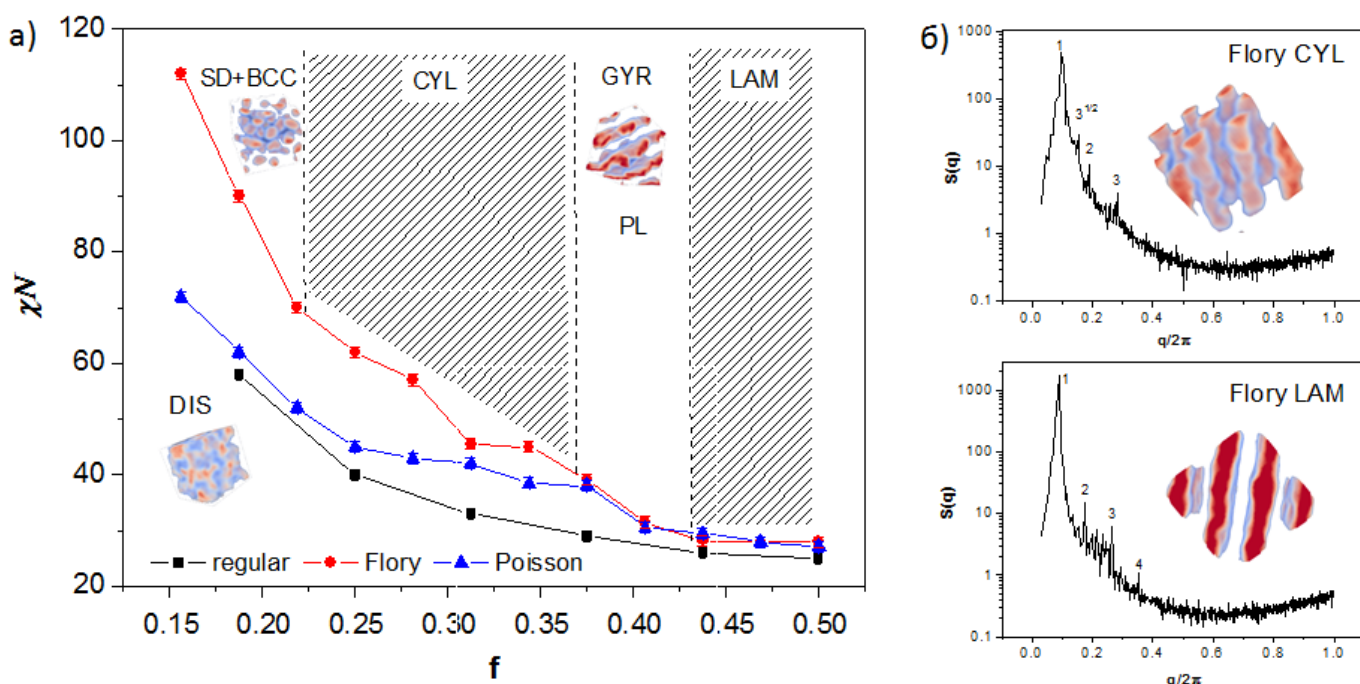


Рисунок II.4. а) Фазовые диаграммы для монодисперсных диблок-сополимеров (*regular*) и случайных с распределением по Флори (*Flory*) и Пуассону (*Poisson*). Точки соответствуют значениям, в которых впервые при увеличении χN наблюдался соответствующий тип микроструктур: *SD+BCC* – сферические домены и сферические домены с объемно-центрированной кубической решеткой, *CYL* – гексально упакованные цилиндры, *PL* – перфорированные ламели, *GYR* – 3d-биконтинуальные структуры, *LAM* – ламели (*DIS* – неупорядоченная фаза). б) Типичные морфологии ламелярной и цилиндрической фаз, а также соответствующие им структурные факторы $S(q)$ для распределения по Флори (*Flory*).

Нижние кривые на фазовых диаграммах (см. Рисунок II.4) соответствуют переходу «порядок-беспорядок» (спинодальному распаду). При симметричном составе переход происходит одновременно, с ростом полидисперсности в системе точка перехода «порядок-беспорядок» повышается, это может быть обусловлено большим количеством коротких блоков, создающих сильный тепловой шум, приводящий к повышению энтропии системы. Точками обозначены значение χN , при которых для каждого состава f впервые наблюдалась та или иная морфология. Изображения типичных микроструктур, наблюдаемых в моделировании, приведены на Рисунке II.5. В случае распределения по Флори не наблюдается биконтинуальная структура, только достаточно простые типы фаз, такие как ламели, перфорированные ламели, цилиндры и сферы, это может быть связано с наличием сильных флуктуаций в составе, которые «вымывают» сложные фазы и затрудняют переход «порядок-беспорядок» для сильно несимметричного состава. В случае распределения по Пуассону кроме простых типов фаз также присутствуют сложные 3d-биконтинуальные структуры (в

рамках данной работы определены как гироидная фаза). При расчетах такие 3d структуры наблюдаются только в области высоких значений χN . Вероятно, это связано с тем, что образование гироидной структуры происходит через гексагональную фазу, а не напрямую в результате спиnodального распада. В ранних теоретических работах [60,65] фаза перфорированных ламелл и гироидная структура считаются неустойчивыми, однако наблюдаются в экспериментальных условиях и могут быть получены в рамках компьютерного моделирования.

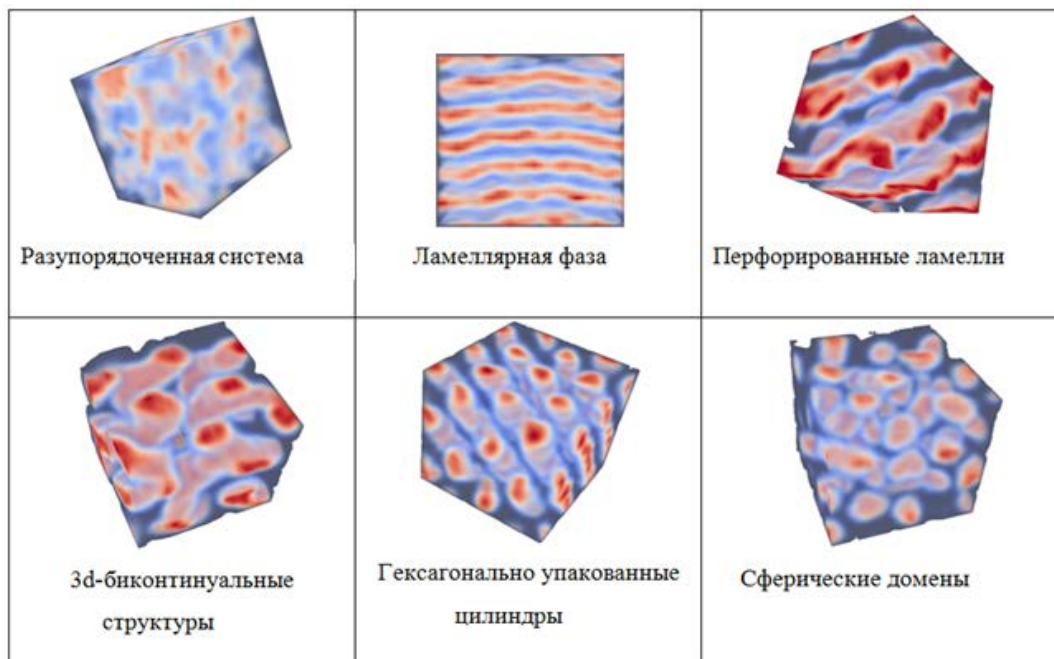


Рисунок П.5. Изображения наблюдаемых структур в расплаве случайных диблок-сополимеров с распределением длин блоков по Пуассону при различном соотношении длин блоков.

П.3.2. Характерный размер микроструктур. Характерные периоды D получаемых микроструктур (П.2) можно определить по положению первого пика на графике структурного фактора $S(q)$. Полученные зависимости характерного размера цилиндрических и ламеллярных доменов D от несовместимости χN изображены на Рисунке П.6. Для удобства сопоставления с выражением (П.2) полученные данные были построены в двойных логарифмических координатах, угол наклона полученной линейной зависимости описывает характер роста размера структуры от параметра несовместимости χN . В случае диблок-сополимеров с распределением по Пуассону (красные кривые) данные компьютерного эксперимента действительно могут быть аппроксимированы теоретической зависимостью (П.2). Однако, в

случае распределения по Флори (зеленые кривые) не наблюдается изменение доменного размера с ростом несовместимости χN . Это может быть связано с особенностью конформационного поведения длинных блоков внутри домена, при небольших значениях χN они распределены по всему объему домена. С ростом несовместимости энергетически выгодно становится нахождение на межфазной границе только сшивок между блоками А и В, и длинные цепи вынуждены перестраиваться, формируя «грибообразные» структуры. Вблизи межфазной границы длинные цепи, как и короткие, имеют вытянутые конформации, а ближе к центру домена свернутые (близкие к глобулярным).

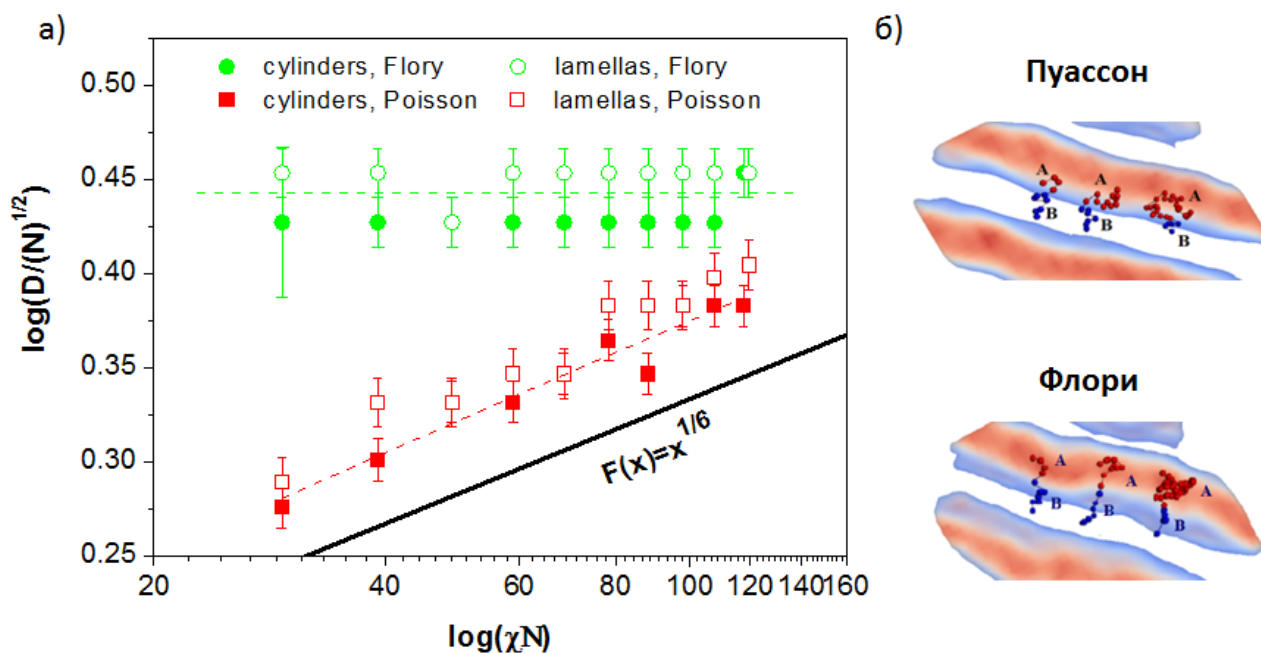


Рисунок II.6. а) Зависимость характерных размеров цилиндрических (*cylinders*) и ламеллярных (*lamellas*) структур от несовместимости χN для диблок-сополимеров с распределением по Флори (*Flory*) и Пуассону (*Poisson*). б) Типичные конформации цепей внутри ламеллярных доменов.

Для описания конформации отдельной полимерной цепи удобно использовать квадрат радиуса инерции R_g^2 :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j} (r_i - r_j)^2, \quad (\text{II.5})$$

где r_i – радиус вектор мономерного звена i . На Рисунке II.7 показана зависимость нормированного на длину блока N квадрата радиуса инерции R_g^2 блока от длины блока N для полидисперсных диблок-сополимеров. В таких координатах конформации гауссовых клубков отвечают горизонтальной линии. Для распределения Пуассона (см. Рисунок II.7 а) можно

наблюдать четкое вытягивание цепей при увеличении значения χN (смещение вверх черной кривой по отношению к красной для ламелярной и цилиндрической фаз), приводящее к увеличению размера домена, в то же время цепи сохраняют гауссовы конформации при всех N . В случае распределения по Флори при малых значениях χN квадрат радиуса инерции представляет, как и в случае распределения по Пуассону, горизонтальную линию, то есть конформации цепей являются гауссовыми. Однако при увеличении χN короткие блоки вытягиваются, а длинные блоки наоборот сворачиваются, уменьшая радиус инерции. Такие конформационные изменения длинных и коротких блоков являются главным фактором, определяющим стабильность размера домена (как цилиндрического, так и ламеллярного) при увеличении параметра несовместимости.

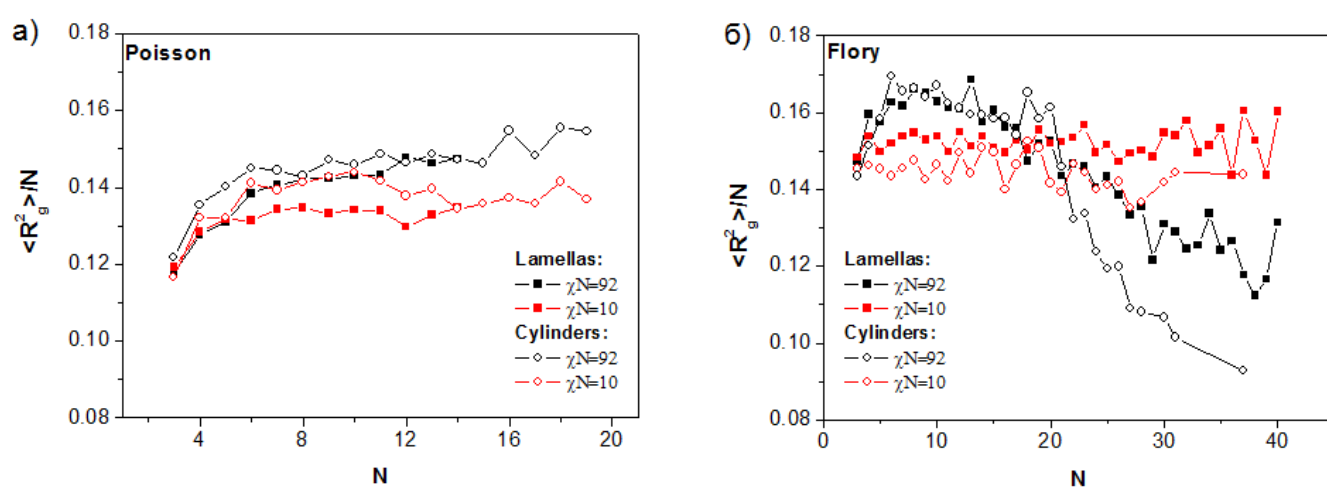


Рисунок II.7. Зависимость нормированного на длину блока N квадрата радиуса инерции блока R_g^2 от длины блока для распределений по а) Пуассону (*Poisson*) и б) Флори (*Flory*).

В данной главе было показано, что блок-сополимеры со случайным распределением длин блоков ($PDI \approx 2$) перестраиваются внутри домена при высоких значениях параметра несовместимости, что обеспечивает стабильный размер микроструктур в широком диапазоне χN . Такие конформационные особенности поведения цепей в расплаве случайных сополимеров с $PDI \approx 2$, а также низкая стоимость производства, по сравнению с узкодисперсными полимерами, полученными при «живой» полимеризации, делает их более привлекательными с точки зрения потенциальных технологических приложений.

II.4. Итоги Главы II

- 1) Было проведено исследование расплава полидисперсных АВ диблок-сополимеров с распределением длин блоков по Флори и Пуассону. Для всех исследованных систем наблюдалось формирование упорядоченных микроструктур при увеличении параметра несовместимости Флори-Хаггинса.
- 2) Исследование характерных размеров доменных структур показало, что ламели, формируемые случайными сополимерами, заметно шире образованных регулярными сополимерами.
- 3) Показано, что размер домена случайного сополимера типа Флори эффективно не зависит от параметра несовместимости, в отличие от монодисперсных или гауссовых диблок-сополимеров для которых наблюдается рост размера домена, согласующийся с теоретическими предсказаниями.
- 4) Показано, что в диблок-сополимерах типа Флори происходит перераспределение коротких и длинных блоков внутри домена при увеличении параметра несовместимости Флори-Хаггинса в системе. Короткие блоки вытягиваются и располагаются преимущественно в области межфазной границы, а длинные блоки занимают центральные области домена, формируя «грибообразные» конформации.

Результаты, изложенные в Главе II, опубликованы в работе [A1].

Глава III посвящена изучению особенностей формирования кристаллических ламелей в полимерных расплавах в зависимости от жесткости и наличия структурных дефектов в полимерной цепи с помощью мезоскопического компьютерного моделирования методом ДДЧ. В главе приведена разработанная КЗ модель для двух полиимидов P-СОД и P-ОДФО. Единственное различие в химической структуре этих полимеров заключается в присутствии дифенилсульфоновых фрагментов в мономерном звене полиимида P-СОД, что приводит к уменьшению персистентной длины и увеличению гибкости цепи. Было показано, что в случае полиимидов P-СОД и P-ОДФО способность кристаллизоваться может определяться именно различием локальной гибкости полимерных цепей.

III.1. Введение и обзор литературы

III.1.1. Кристаллизация полимеров. Микроструктура полимерных материалов может оказывать существенное влияние на процесс их производства и эксплуатационные характеристики. Кристаллизация полимеров играет важную роль при изготовлении различных композиционных материалов, высокотехнологичных волокон или пластмасс [66-68]. В отличие от низкомолекулярных соединений, полимеры не кристаллизуются полностью, образуя домены с кристаллической и аморфной (неупорядоченной) структурой, поэтому их принято называть аморфно-кристаллическими или частично кристаллическими. Способность полимеров к кристаллизации зависит от их химического строения, величины молекулярного веса, энергии межмолекулярного взаимодействия и ее соотношения с тепловыми флуктуациями. Все перечисленные факторы (химическое строение макромолекул, интенсивность межмолекулярного взаимодействия, физическая структура полимера) взаимосвязаны и, в общем случае, оказывают влияние на жесткость полимерной цепи.

Одним из основных параметров, характеризующим полимерную микроструктуру, является степень кристалличности, определяемая как объемная доля кристаллических областей в образце. Кристаллиты (см. Рисунок III.1 а) представляют собой ламели, состоящие из ориентированных параллельно участков макромолекул, соединенных петлями (упорядоченные структуры, сложенные наподобие лент см. Рисунок III.1 б). Из-за наличия участков, в которых собраны петли и потому отсутствует кристаллический порядок, степень кристалличности даже у отдельных полимерных монокристаллов не достигает 100%, например, у полиэтилена высокой плотности (низкого давления) степень кристалличности

~ 80 – 90%. При кристаллизации из расплава кристаллиты могут агрегировать, образуя сферолиты, в которых ламели радиально расходятся из общих центров. При деформации кристаллических образцов кристаллиты могут ориентироваться в пространстве, перестраиваясь из сферолитов в различные текстуры [69].

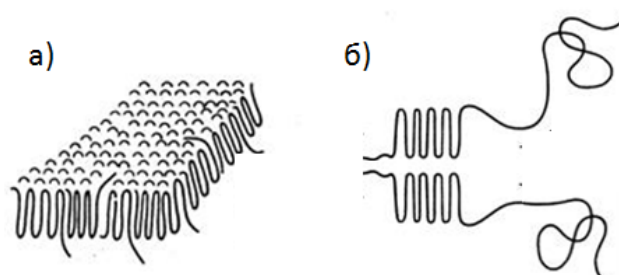


Рисунок III.1. а) Строение кристаллита, б) укладка полимерных цепей внутри кристаллической ламели.

Физические свойства (тепловые, механические и оптические) полимерных материалов зависят не только от степени кристалличности, но и от размера, формы и ориентации кристаллических доменов. В зависимости от полимерного материала, наличие кристаллических областей может как улучшать механические свойства (увеличение модуля упругости), так и приводить к ухудшению эксплуатационных характеристик (увеличению хрупкости) [70-71]. Понимание на молекулярном уровне универсальных закономерностей процессов кристаллизации и формирования упорядоченных структур в полимерных системах открывает широкие возможности для управления их эксплуатационными характеристиками, такими как, например прочность, износостойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред, однако при этом имели невысокий удельный вес и сохраняли свои свойства в широком интервале температур. Одним из примеров теплостойких полимеров являются ароматические полиимиды (ПИ), сочетающие высокую прочность с широким диапазоном рабочих температур [72-73].

III.1.2. Обзор теоретических и экспериментальных работ. Кристаллизация полимеров активно исследуется с момента открытия [74-76], однако, несмотря на значительный прогресс [70-71], до сих пор нет полного понимания механизмов кристаллизации полимеров на молекулярном уровне. Существует множество факторов, способных оказывать влияние на процесс кристаллизации, например, особенности строения цепи полимера (регулярность и гибкость цепей), специфические взаимодействия (водородная связь, π - π -взаимодействия), конфигурационные особенности молекул и т.д. [77-78]. В данной главе исследовано влияние жесткости цепи на начальные стадии процесса образования кристаллических доменов. За

основу взяты гетероциклические полимеры – соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы циклы (углеродные или с гетерозаместителями). Такие полимеры широко используются в различных технологических областях, например, полиимиды (содержащие имидные циклы) и полихиноксалины (содержащие хиноксалиновые циклы) являются основой большинства термостойких адгезивов [66, 67], полимеры на основе тиофена используются для органической электроники и фотоники [68]. Ароматические и гетероциклические полимеры могут быть аморфными [80], полукристаллическими [79-81] или жидкокристаллическими [80,82] в зависимости от химического строения, стереорегулярности, длины цепи и т.д. Гетероциклические полимеры имеют широкий диапазон молекулярной жесткости, в зависимости от взаимного расположения ароматических колец такие молекулы могут иметь преимущественно вытянутую или клубковую конформации.

Исследовать экспериментально процесс формирования кристаллических доменов довольно затруднительно, так как стадии роста являются неравновесными (метастабильными) состояниями системы, в то время как компьютерное моделирование успешно решает такого рода задачи. В последнее время опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию методом МД кристаллизации полимеров с простым строением цепи, таких как полиэтилен и поливиниловый спирт [83-94]. В этих работах можно найти исследование молекулярных механизмов роста кристаллов [86-88], влияние длины [93] и жесткости полимерной цепи [94] на процесс кристаллизации. Сценарии кристаллизации могут отличаться для различных типов полимеров, однако, некоторые общие особенности присутствуют. Например, при кристаллизации полиэтилена сначала происходит первичная ориентация цепей, затем выпрямление цепей и, наконец, формирование кристаллических доменов за счет увеличения локальной плотности и пространственного упорядочения мономерных звеньев [83]. В случае поливинилового спирта наблюдается двухстадийный путь кристаллизации через предварительное «ожестчение» полимерных цепей [89].

В данной главе предложена КЗ модель для полимеров с более сложным химическим строением (гетероциклических полимеров) для исследования роли первичной структуры цепи (гетерополимерной последовательности) и внутримолекулярной жесткости. Предложенная схема представления полимерной цепи «более крупнозернистая», чем используемые в работах [83-91] модели с объединенными атомами для полиэтилена и поливинилового спирта. В основу разработанной КЗ модели (см. Рисунок III.2) были положены полиимиды – представители гетероциклических полимеров, частично кристаллический Р-ОДФО и аморфный Р-СОД, разработанные в Институте Высокмолекулярных Соединений РАН [95-96]. Единственное различие в химической структуре этих полимеров заключается в присутствии шарнирной сульфоновой группы $-SO_2-$ в мономерном звене полиимида Р-СОД,

что приводит к уменьшению персистентной длины и увеличению гибкости цепи этого полимера [97-99]. Существенным отличием структурного поведения Р-ОДФО и Р-СОД является способность к кристаллизации [100-101]. Согласно экспериментальным исследованиям, Р-ОДФО хорошо кристаллизуется в диапазоне молярных масс от 15000 до 40000 г/моль, его температура плавления близка к 320 °С и незначительно уменьшается с уменьшением молярной массы. В то же время для олиго- и полиимидов Р-СОД образование кристаллической структуры не наблюдалось экспериментально при любых условиях.

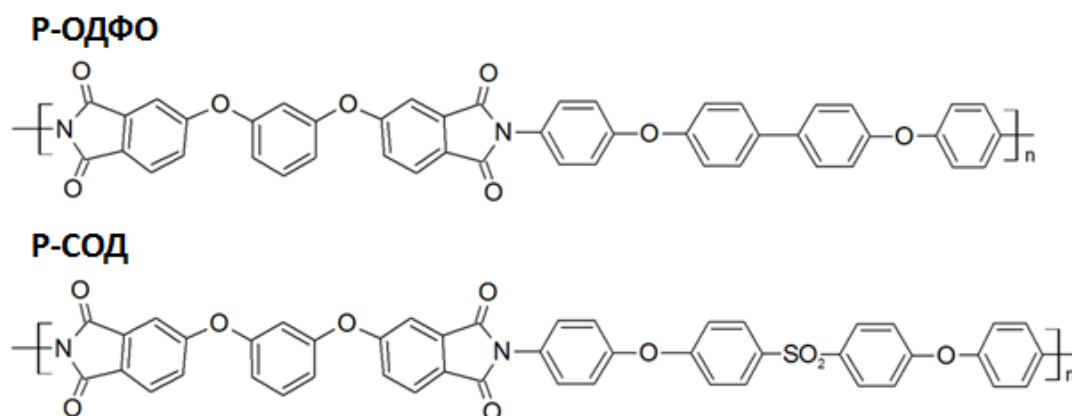


Рисунок III.2. Химическое строение частично кристаллического полиимида Р-ОДФО (1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензол 4,4'-бис(4''-аминофеноксид)дифенил) и аморфного Р-СОД (1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксид)бензол 4,4'-бис(4''-аминофеноксид)дифенилсульфон).

Компьютерное моделирование методом атомистической МД нанокompозитов на основе полиимидов Р-СОД и Р-ОДФО с углеродными нанотрубками и листами графена в качестве наполнителя позволило выявить причины различной кристаллизационной способности этих полиимидов [99,102-104]. В этих работах было показано, что в нанокompозитах на основе Р-ОДФО цепи образуют упорядоченную структуру вблизи поверхности углеродных нанотрубок или листов графена, это является первой стадией кристаллизации, инициированной примесями со схожим химическим строением (наличие карбоциклов), в то время как для композитов на основе Р-СОД наблюдалась случайная ориентация полимерных цепей вблизи частиц нанонаполнителя. Это различие в ориентационном поведении молекул связано с наличием последовательных довольно жестких и плоских фрагментов (карбоциклов) в цепи Р-ОДФО, тогда как в цепи Р-СОД такие фрагменты разделены шарнирными сульфоновыми фрагментами ($-SO_2-$ группы, см. Рисунок III.2). Кольцевые фрагменты в случае Р-ОДФО могут образовывать «плоские» структуры, способные выстраиваться параллельно поверхности нанотрубки или графена, что приводит к образованию упорядоченных (кристаллических) областей, то есть наночастицы играют роль

зародышей, стабилизирующих упорядочение. Дополнительные шарнирные группы в цепи Р-СОД приводят к увеличению гибкости и подвижности цепей, что препятствует образованию «плоских» структур, способных ориентироваться вдоль поверхности наночастиц. Таким образом, для полиимидов Р-ОДФО и Р-СОД ключевыми факторами в процессе кристаллизации является разница в локальной гибкости полимерных цепей, а также возможность формирования плоских структур, которые могут упорядочиваться, ориентируясь параллельно друг другу.

III.2. Модель и параметры системы

III.2.1. Крупнозернистая модель. Для исследования влияния жесткости полимерной цепи на процесс кристаллизации в рамках метода ДДЧ была предложена КЗ модель полиимидов Р-ОДФО и Р-СОД, показанная на Рисунке III.3. Мономерное звено Р-ОДФО состоит из четырех КЗ частиц $C_1-C_3-C_1-C_2$, а мономерное звено Р-СОД из четырех КЗ частиц $C_1-C_4-C_1-C_2$, степень полимеризации $n = 8$ (8 повторяющихся звеньев $C_1-C_3-C_1-C_2$ или $C_1-C_4-C_1-C_2$), то есть каждая полимерная цепь имеет длину $N = 32$ КЗ частицы. Согласно предложенной КЗ схеме разбиения, единственной разницей между КЗ моделями для Р-ОДФО и Р-СОД являются параметры потенциала жесткости: Р-ОДФО в КЗ представлении – жесткая молекула с равновесным углом между всеми связями $\varphi_0 = 180^\circ$ (параметры потенциала жесткости приведены в Таблице III.1).

Полиимид Р-СОД имеет сходное КЗ представление с Р-ОДФО, но отличные параметры угловой жесткости для частицы типа C_4 (коэффициент жесткости на величину угла $K_a = 0$), то есть углы, образованные связями с частицами типа C_4 , могут быть произвольными (см. Рисунок III.3). При таком представлении цепь Р-СОД может свободно вращаться вокруг частиц типа C_4 , которые являются таким образом своеобразными шарнирами. Суммируя вышесказанное, КЗ модели аморфного полиимида Р-СОД и частично кристаллического полиимида Р-ОДФО имеют одинаковые потенциалы объемных взаимодействий, но разные потенциалы жесткости для частиц C_3 и C_4 . Равновесный угол $\varphi_0 = 180^\circ$ показан на Рисунке III.3 сплошными линиями, пунктир соответствует произвольному углу изгиба. Параметры потенциала жесткости и объемных взаимодействий, рассчитанные по методу групповых инкрементов Аскадского и атомистической МД с СП РСFF (см. Раздел I.4), приведены в Таблице III.1. В предложенном КЗ разбиении все частицы одного типа имеют $a_{ii} = 25$, а различного – $a_{ij} = 35$, то есть испытывают небольшое отталкивание.

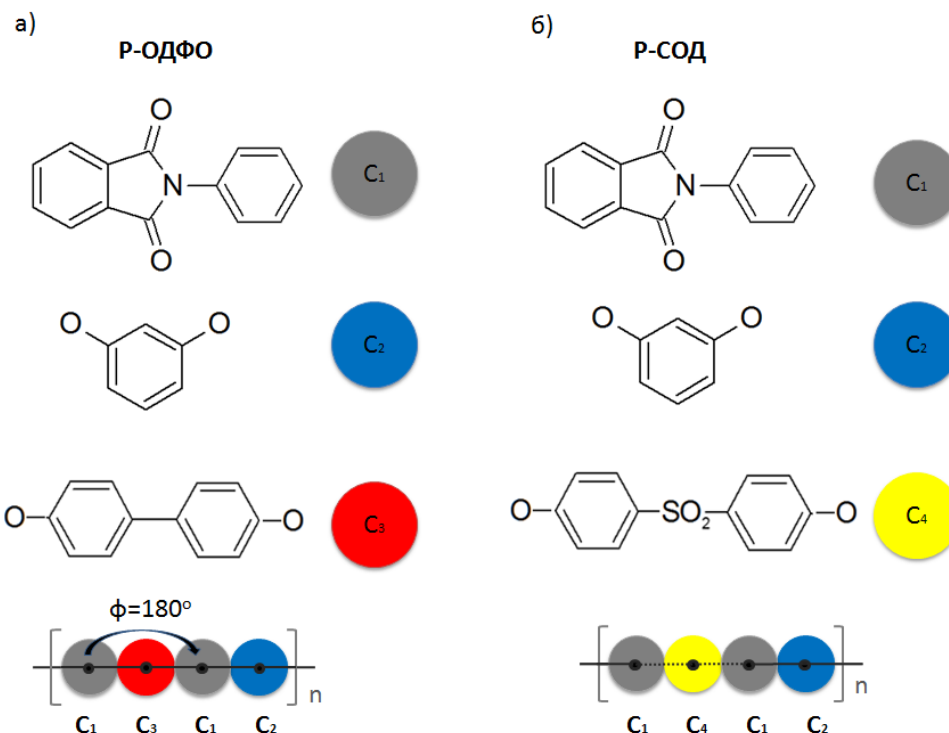


Рисунок III.3. Крупнозернистая модель, молекулярные фрагменты и соответствующие им условные обозначения подсистем из Таблицы III.1 для полиимидов а) Р-ОДФО, б) Р-СОД. Цветовая гамма для каждого компонента системы сохраняется на рисунках далее в Главе III.

Таблица III.1. Параметры моделирования для каждого типа ДДЧ частиц (C_1 - C_4). Используются следующие обозначения (см. Раздел I.3): a_{ij} – максимальная сила отталкивания между частицами i и j , K_b – коэффициент жесткости на длину связи, r_0 – равновесная длина связи, K_a – коэффициент жесткости на величину угла, φ_0 – равновесный угол.

	a_{ij}	K_b, r_0	K_a, φ_0
C_1	35 ($i \neq j$), 25 ($i = j$)	$K_b = 150 \text{ kT}/\sigma^2,$ $r_0 = 0.5\sigma$	$K_a = 5 \text{ kT}/(\sigma \cdot \text{rad}),$ $\varphi_0 = 180^\circ$
C_2			
C_3			
C_4			$K_a = 0, \varphi_0 = 180^\circ$

При выборе параметров потенциала жесткости было проведено отображение траекторий, полученных при моделировании атомистической МД [97-98,105], на КЗ представление полиимидов на Рисунке III.3. На Рисунке III.4 показаны рассчитанные на основе предложенной КЗ схемы разбиения распределения для углов полиимида Р-ОДФО, образованных связями C_1 - C_3 - C_1 и C_2 - C_1 - C_3 . Полученные распределения имеют максимум при

$\varphi = 160^\circ$, в предложенной КЗ модели были выбраны $\varphi_0 = 180^\circ$ и небольшой коэффициент жесткости $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot \text{rad})$, что позволяет получить сходное с представленным на Рисунке III.4 распределение углов. В случае $C_1-C_4-C_1$ (полиимид Р-СОД) распределение углов является более широким из-за наличия дифенилсульфоновых фрагментов, играющих роль шарниров.

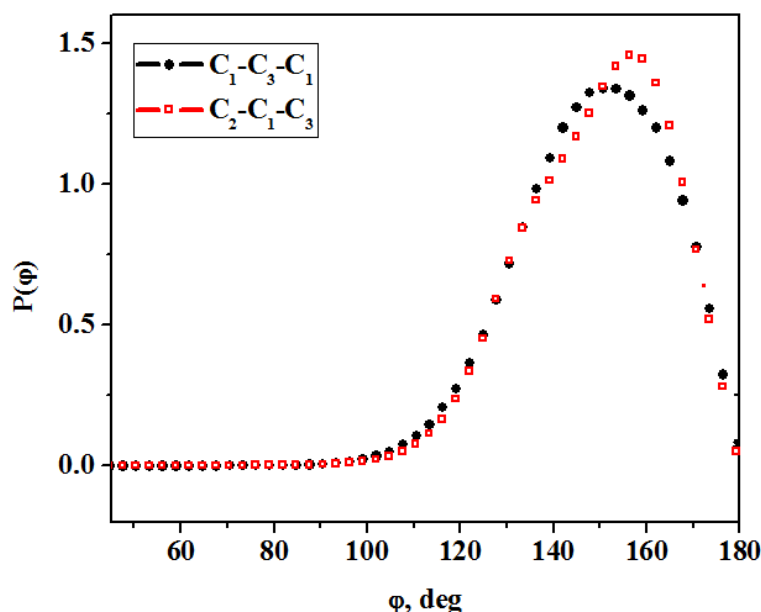


Рисунок III.4. Распределение углов для связей $C_1-C_3-C_1$ и $C_2-C_1-C_3$ для полиимида Р-ОДФО, полученные с использованием прямого отображения траектории атомистического моделирования на КЗ представление.

Предложенная КЗ модель способна улавливать основные факторы, определяющие процесс кристаллизации: 1) микрофазное разделение (несовместимость структурных элементов); 2) жесткость цепи; 3) «ожестчение» цепи при ориентационном упорядочении; 4) несоизмеримость локальной структуры молекул (группа $-SO_2-$ в полиимиде Р-СОД может препятствовать параллельной укладке фенольных групп строго друг над другом). Наличие группы $-SO_2-$ в полиимиде Р-СОД увеличивает гибкость цепи (уменьшает персистентную длину). Факторы (2) и (3) в совокупности отражают причины экспериментально наблюдаемой жесткости (демонстрируя корреляцию между одноцепочечными свойствами и ориентационным порядком) [106]. Полиимид Р-ОДФО в КЗ представлении является полугибким, то есть отдельные части цепей могут менять ориентацию и положение для вхождения в уже сформированные кристаллические домены. Разработанные КЗ модели верифицировались на основе экспериментальных данных о способности к кристаллизации полиимидов Р-ОДФО и Р-СОД [100-101].

III.2.2. Параметры компьютерного эксперимента. Кристаллизация полимеров, в общем случае, может зависеть от давления, плотности, размера системы и длины молекулы. В

данной главе не исследуется влияние давления и плотности на тип формируемых структур (вследствие ограничений метода ДДЧ), однако, уделено внимание эффекту размера ячейки моделирования (исследованы размеры $24 \times 24 \times 24 \sigma^3$, $32 \times 32 \times 32 \sigma^3$, $40 \times 40 \times 40 \sigma^3$, $60 \times 60 \times 60 \sigma^3$) и длины полимерной цепи ($N = 32$, $N = 64$ и $N = 96$). Рисунок III.5 показывает, что заметных изменений морфологии формируемых структур не наблюдается при изменении размера системы и длины цепи, в каждом случае происходит формирование ламеллярной структуры с постоянным периодом, однако, использование большой ячейки размером $60 \times 60 \times 60 \sigma^3$ значительно увеличивает время, требуемое для прихода системы к равновесию (до 10 раз). Таким образом, для моделирования была выбрана ячейка размером $24 \times 24 \times 24 \sigma^3$ (σ – диаметр частицы моделирования), содержащая 41472 частиц. Система включала 1296 цепей длиной $N = 32$ (степень полимеризации $n = 8$). Объемная доля полиимида в системе составляла $\varphi_{tot} = 1$ (растворитель отсутствует).

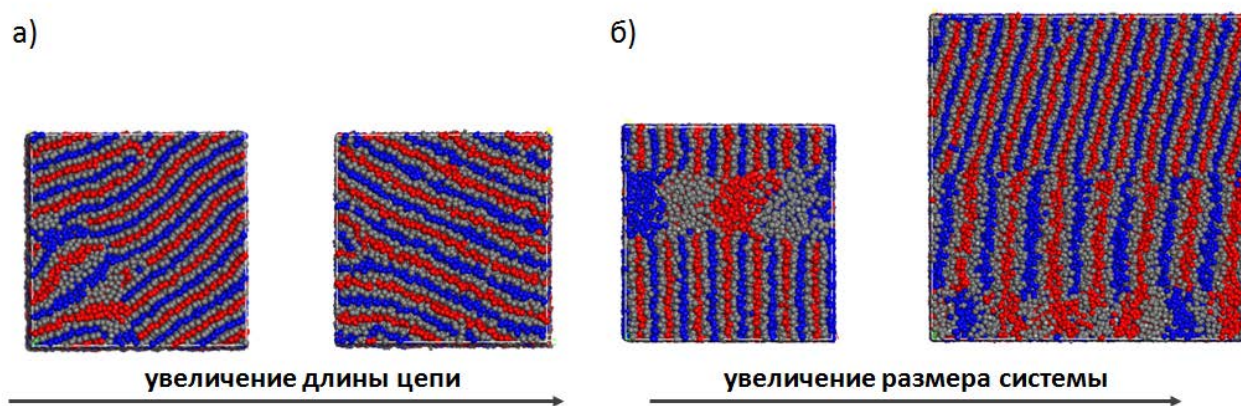


Рисунок III.5. Мгновенные снимки системы: а) при увеличении длины цепи с $N = 32$ до $N = 96$ (размер ячейки моделирования $24 \times 24 \times 24 \sigma^3$), б) при увеличении размера ячейки моделирования с $24 \times 24 \times 24 \sigma^3$ до $40 \times 40 \times 40 \sigma^3$ (длина цепи $N = 32$).

В данной главе исследовано влияние жесткости на процесс образования кристаллических доменов. Сначала в Подразделах III.3.1 – III.3.5 при фиксированном потенциале внутрицепных объемных взаимодействий (K_b , r_0 , K_a , φ_0 , см. Таблицу III.1) проварьирован состав полимерной цепи (рассмотрен ряд сополимеров из жестких и гибких блоков), что может соответствовать введению дефектов в основную цепь, приводящих к разрушению кристаллического порядка. Исследованы предельные случаи гибкого полимера Р-СОД и жесткого Р-ОДФО, а также случайных сополимеров: 1) Р-ОДФО-1 (все цепи состоят из 7 мономерных звеньев, составленных из КЗ частиц $C_1-C_3-C_1-C_2$, и 1 звена $C_1-C_4-C_1-C_2$); 2) Р-ОДФО-2 (все цепи состоят из 6 мономерных звеньев, составленных из КЗ частиц $C_1-C_3-C_1-C_2$, и 2 звеньев $C_1-C_4-C_1-C_2$). Далее в Подразделе III.3.6 для фиксированного состава полимерной цепи (полиимид Р-ОДФО) проварьирован параметр потенциала угловой

жесткости ($K_a \in [0; 5]$), где $K_a = 0$ соответствует гибкой цепи, а $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot rad)$ – жесткому полиимиду Р-ОДФО).

Температура в методе ДДЧ задается равной 300 К. Для контроля прихода системы к равновесию рассматривались временные ряды энергии системы (как правило, для уравнивания системы требовалось около 2 млн. шагов моделирования). Полное время моделирования составляло около 10 – 15 млн. шагов моделирования Δt для накопления статистических данных и усреднения временных рядов измеряемых параметров, а также при расчетах проводилось дополнительное усреднение по трем независимым реализациям системы, полученным из начального состояния. На основе выбранной схемы огрубления (см. Рисунок III.3) можно оценить реальные временные и пространственные масштабы, достижимые в рамках данного компьютерного эксперимента. Диаметр частицы моделирования $\sigma \sim 8 \text{ \AA}$, что позволяет оценить объем ячейки моделирования как $192 \times 192 \times 192 \text{ \AA}^3$. Согласно работе [107] $\Delta t \sim 41 \text{ пс}$, что соответствует общему времени моделирования $t \sim 410 \text{ мкс}$ для $10000000\Delta t$, что довольно трудно достичь с помощью атомистической МД для заданного размера системы.

III.3. Результаты и обсуждение

III.3.1. Степень кристалличности. Для описания начальных стадий кристаллизации используется модифицированный алгоритм кластерного анализа [1], учитывающий локальное выравнивание отдельных сегментов цепей. Кристаллические домены определялись в два этапа. На первом этапе выделялись кластеры, состоящие из «выровненных» частиц, на основе двух критериев: 1) расстояние между частицами i и j меньше радиуса обрезания ($r_{ij} < R_c$), 2) единичные вектора \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_j образуют угол меньше 10° :

$$\theta_{ij} = \arccos(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j), \tag{III.1}$$

$$\begin{cases} \theta_{ij} \leq 10^\circ \text{ "выровнены"} \\ \theta_{ij} > 10^\circ \text{ "не выровнены"} \end{cases}$$

где \mathbf{e}_i (\mathbf{e}_j) – единичный вектор, соединяющий положение частицы $i - 1$ ($j - 1$) и положение частицы $i + 1$ ($j + 1$), θ_{ij} – угол, образованный единичными векторами \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_j (см. Рисунок III.6 а). Частицы, удовлетворяющие критериям 1) и 2), определяются как принадлежащие одному кластеру (схематично изображены зеленым цветом на Рисунке III.6 а). Радиус обрезания $R_c = 1.2\sigma$ выбирается как положение первого максимума на радиальной функции распределения $g(r)$ (см. Рисунок III.7 б). На втором этапе частицы, имеющие 13 и более

соседей, принадлежащих одному «выровненному» кластеру, определяются как формирующие «кристаллический» кластер (схематично изображены красным цветом на Рисунке III.6 а). Степень кристалличности φ_{cr} вычисляется как объемная доля кристаллических кластеров (отношение числа частиц, входящих в «кристаллический» кластер, к общему числу частиц).

Как показано на Рисунке III.6 б-д, варьирование состава полимерной цепи, введение гибких блоков типа C_4 в основную цепь полиимида Р-ОДФО, приводит к разупорядочению в системе. Визуальный анализ мгновенных снимков системы и соответствующие значения степени кристалличности φ_{cr} образцов позволяют сделать вывод, что в системе наблюдается переход из частично кристаллического состояния в аморфное. На Рисунке III.6 б показана структура, формирующаяся в расплаве полиимида Р-ОДФО, причем псевдоаморфный домен, расположенный в середине ячейки моделирования, на самом деле также является упорядоченной структурой, но ориентированной в другой плоскости. В расплаве Р-ОДФО ($\varphi_{cr} = 66\%$) и Р-ОДФО-1 ($\varphi_{cr} = 58\%$) цепи преимущественно вытянуты и упакованы в ламеллярные структуры (микрофазное расслоение) (см. Рисунки III.6 б, в), что может рассматриваться как начальные стадии кристаллизации [83]. Добавление одного звена $C_1-C_4-C_1-C_2$ в цепь Р-ОДФО-1 не нарушает существенно упорядоченность системы, в то время как добавление двух звеньев $C_1-C_4-C_1-C_2$ уже приводит к нарушению ламеллярного порядка (характерный размер ламеллярных областей меньше размера ячейки моделирования) и уменьшению степени кристалличности ($\varphi_{cr} = 15\%$) (см. Рисунок III.6 г). Для расплава Р-СОД не наблюдается формирование ламеллярных доменов, кристаллические области отсутствуют ($\varphi_{cr} = 2\%$) (см. Рисунок III.6 д).

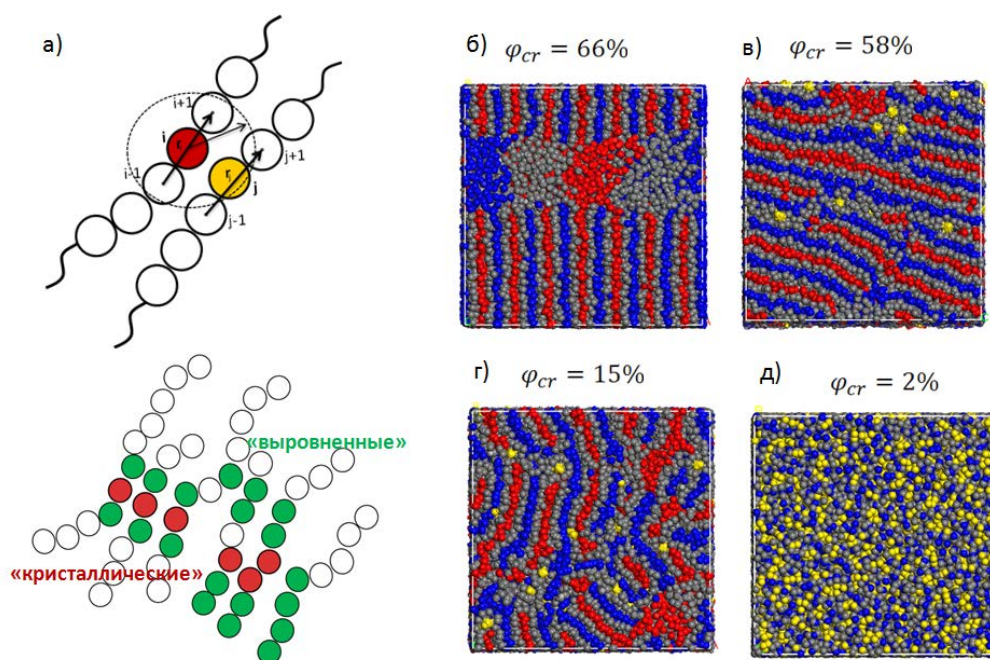


Рисунок III.6. а) Схематическое изображение процедуры определения кристаллических кластеров. Мгновенные снимки системы и степень кристалличности ϕ_{cr} четырех различных расплавов полиимидов: б) Р-ОДФО, в) Р-ОДФО-1, г) Р-ОДФО-2, д) Р-СОД.

III.3.2. Радиальная функция распределения. Для описания упорядоченности во взаимном расположении частиц использовалась радиальная функция распределения (*radial distribution function*) $g(r)$, усредненная по угловому распределению частиц:

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr}, \quad (\text{III.2})$$

где V – объем системы, N – число части, $n(r)$ – среднее число частиц в сферическом слое радиусом r и толщиной dr . Если ближний порядок в системе отсутствует, расположение каждой частицы не зависит от расположения соседей (идеальный газ), то $g(r) = 1$.

Для изучения процессов кристаллизации требуется введение эффективного исключенного объема звена для исключения «фантомности» цепей. Геометрическое условие отсутствия взаимопересечений цепей можно записать как $\sqrt{2} r_{min} > l_{max}$, где r_{min} – минимальное расстояние между несвязанными в цепь частицами, l_{max} – максимальная длина связи [108]. Это условие легко понять, посмотрев на Рисунок III.7 а, при рассмотрении теоремы Пифагора для треугольника ΔAOB . Если два звена не могут подойти друг к другу ближе, чем r_{min} , тогда каждое звено обладает эффективным исключенным радиусом $r_{min}/2$. На Рисунке III.7 б показано, что радиальная функция распределения $g(r)$ для всех частиц в системе и распределение длин связей, нормированное на полное число частиц, перекрываются только в малом интервале расстояний [0.4; 0.8]. Как видно на Рисунке III.7 б $l_{max} \sim 0.8\sigma$, а $r_{min} \sim 0.4\sigma$, то есть в системе возможно самопересечение цепей, но вероятность такого события довольно мала.

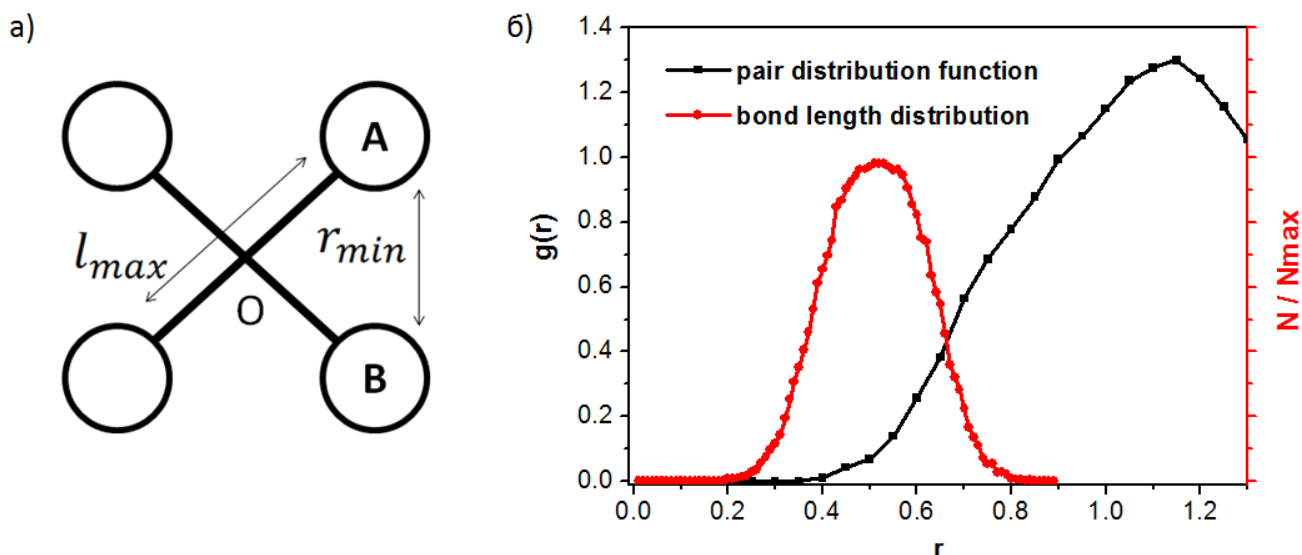


Рисунок III.7. а) Иллюстрация геометрического условия отсутствия взаимопересечений цепей (r_{min} – минимальное расстояние между несвязанными в цепь частицами, l_{max} – максимальная длина связи). б) Радиальная функция распределения (*pair distribution function*) $g(r)$ для всех частиц в системе (черная линия) и нормированное на полное число частиц распределение длин связей (*bond length distribution*) (красная линия) для полиимида Р-ОДФО.

На Рисунке III.8 показана радиальная функция распределения для полиимидов Р-ОДФО (R-ВАРВ) и Р-СОД (R-ВАРС). Высокая степень упорядочения в системе характеризуется появлением пиков на больших расстояниях, для Р-ОДФО (красная кривая) можно выделить, по крайней мере, четыре широких пика, а для Р-СОД (желтая кривая) – только два, что указывает на формирование более упорядоченных структур в случае Р-ОДФО. Сдвиг второго пика функции $g(r)$ от 2.0 до 1.7 для красной кривой по сравнению с желтой может соответствовать переходу из упаковки только с ближним порядком (с первой и второй координационными сферами для Р-СОД) в упаковку с кубической симметрией. Визуальный анализ мгновенного снимка системы Р-СОД (см. Рисунок III.6 д) в совокупности с функцией $g(r)$ (желтая кривая на Рисунке III.8) позволяет сделать вывод о формировании неупорядоченной (аморфной) структуры в расплаве Р-СОД. В случае Р-ОДФО можно говорить о наличии некоторой закономерности в расположении мономерных звеньев.

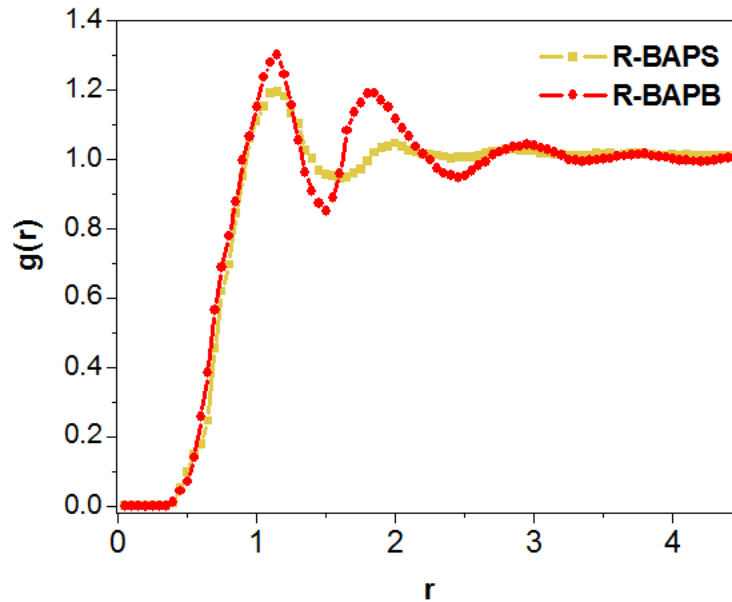


Рисунок III.8. Радиальная функция распределения $g(r)$ для полиимидов Р-ОДФО (R-BAPB) и Р-СОД (R-BAPS).

III.3.3. Ориентационные параметры порядка. Радиальная функция распределения определяет упорядоченность во взаимном расположении частиц, однако не отражает их пространственную ориентацию внутри первой координационной сферы (локальный порядок). Для исследования структуры ориентационного ближнего порядка может использоваться метод вращательных инвариантов [82, 109-112]. Локальный ориентационный параметр (*bond order parameter*), определенный в рамках этого подхода, позволяет определять симметрию ориентации связей (связь представляет собой вектор, соединяющий две соседние частицы):

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}^{(j)}(\theta(r), \varphi(r)), \quad (\text{III.3})$$

где $N_b(i)$ – число ближайших соседей частицы i (число связей), $Y_{lm}^{(j)}(\theta(r), \varphi(r))$ – сферические гармоники частиц j (соседей i), $\theta(r)$, $\varphi(r)$ – угловые координаты частиц j , r – вектор связи, соединяющий частицу i и j . Соседи частицы i (связи) определяются выбором радиуса обрезания дальнегодействующего ориентационного параметра. Частицы, находящиеся на расстоянии меньше радиуса обрезания, определяются как соседи и используются в дальнейшем в (III.3). Значения локального ориентационного параметра $q_{lm}(i)$ зависят от углового распределения ближайших соседей $\theta(r)$, $\varphi(r)$, то есть чувствительны к выбору списка соседей внутри радиуса обрезания R_c . Радиус обрезания может определяться различными способами [83], например, как положение минимума потенциала Леннарда-Джонса или первого максимума функции $g(r)$ (внутри первой координационной сферы). При

расчетах далее $R_c = 1.2\sigma$, что соответствует окрестности первого максимума $g(r)$ для Р-ОДФО и Р-СОД.

Значения усредненного (по всем частицам в системе) локального ориентационного порядка \bar{q}_{lm} зависят от выбора системы координат и плохо описывают ориентационный порядок, в отличие от вращательных инвариантов второго q_l и третьего w_l рода (l – ранг инварианта):

$$q_l \equiv \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{q}_{lm}|^2 \right]^{1/2}, \quad (\text{Ш.4})$$

$$w_l = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1+m_2+m_3=0}} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \times \bar{q}_{lm_1} \bar{q}_{lm_2} \bar{q}_{lm_3}, \quad (\text{Ш.5})$$

где $\begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ – вигнеровские $3j$ -символы. Определенные таким образом, вращательные инварианты q_l и w_l могут использоваться для определения локального ориентационного порядка, однако они сильно зависят от выбора радиуса обрезания (определения списка соседей) и процедуры усреднения. Более удобно использовать менее чувствительные к выбору начальных условий нормированные инварианты третьего рода W_l :

$$W_l = \frac{\sum_{m_1, m_2, m_3} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \times \bar{q}_{lm_1} \bar{q}_{lm_2} \bar{q}_{lm_3}}{(\sum_m |\bar{q}_{lm}|^2)^{3/2}}. \quad (\text{Ш.6})$$

Как правило, для определения типа кристаллической структуры используются инварианты четвертого и шестого ранга; q_4 и q_6 , W_4 и W_6 , в литературе можно найти их значения для идеальных кристаллических решеток, рассчитанные теоретически и в компьютерном эксперименте (см. Таблицу Ш.2). Для простой жидкости все ориентационные параметры порядка должны быть равны нулю.

Для расчета параметров q_4 , q_6 , W_4 и W_6 [83,111-112] использовалась усеченная ячейка моделирования размером $10 \times 10 \times 5\sigma^3$ ($N_{max} = 1500$ частиц), вырезанная из центра исходной ячейки моделирования. Для проверки утверждения [111], что нормированные инварианты третьего рода W_l менее чувствительны к радиусу обрезания, чем инварианты q_l и w_l , и более точно описывают локальный ориентационный порядок, были проведены расчеты для различных радиусов обрезания в интервале $R_c \in [0.7\sigma; 1.7\sigma]$. Полученные значения для параметров W_4 , W_6 были практически одинаковые, в то время как значения для параметров q_4 ,

q_6 сильно зависели от величины R_c . Таким образом, при использовании параметров q_l и w_l требуется особое внимание к выбору радиуса обрезания. Для более точного определения типа упорядочения (типа кристаллической решетки) в системе необходимо рассматривать совокупность параметров q_l, W_l .

На Рисунке III.9 показаны гистограммы ориентационных параметров порядка, полученные после усреднения по трем независимым расчетам (погрешность для всех гистограмм отмечена под легендой к рисункам). Для удобства восприятия гистограммы представлены в виде кривых. Параметры q_4, q_6, W_4 и W_6 для обоих полиимидов Р-ОДФО и Р-СОД отличны от нуля, что говорит о присутствии некоторого локального упорядочения в системе. В случае Р-ОДФО наблюдается широкое распределение q_6 в интервале $[0.1; 0.3]$, тогда как для Р-СОД распределение более узкое и имеет максимум распределения для q_6 в окрестности 0.1, а распределение q_4 для Р-ОДФО смещается в область больших значений по сравнению с Р-СОД. Распределения параметров W_4 и W_6 для Р-ОДФО и Р-СОД (см. Рисунок III.9 б) смещены в область положительных значений. Приведенные гистограммы позволяют заключить о большей упорядоченности структуры в расплаве Р-ОДФО, по сравнению с Р-СОД, однако, для определения типа формирующейся структуры нужно исследовать корреляцию между параметрами W_6, W_4 и q_6 .

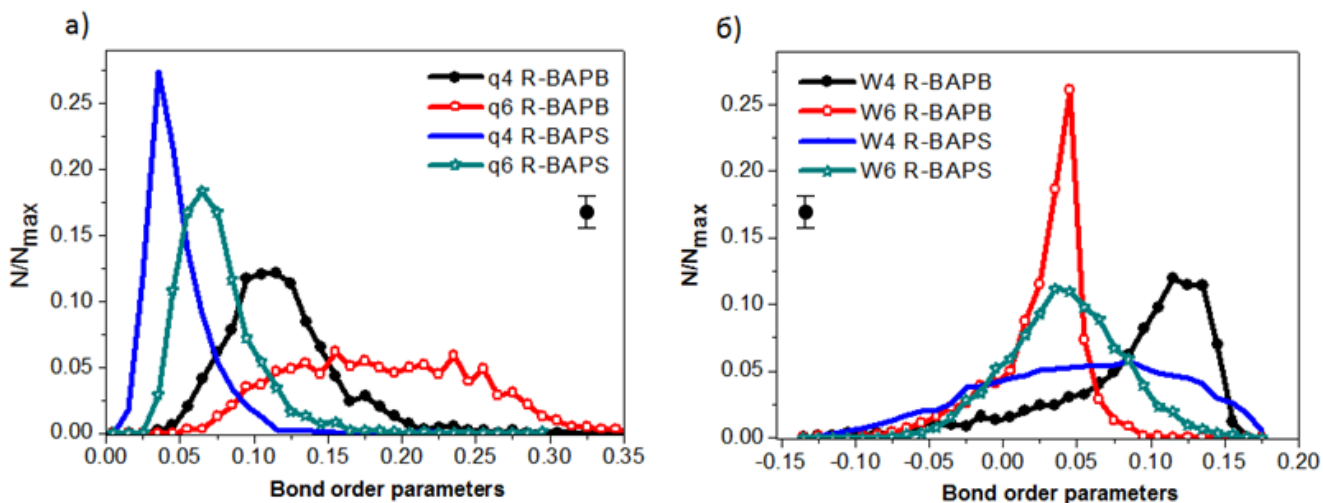


Рисунок III.9. Гистограммы ориентационных параметров порядка: а) q_4 и q_6 ; б) W_4 и W_6 для полиимидов Р-ОДФО (R-BAPB) и Р-СОД (R-BAPS), погрешность для всех гистограмм отмечена под легендой.

Таблица III.2. Ориентационные параметры порядка, рассчитанные численно для идеальных кристаллических решеток [109]. Для Р-ОДФО и Р-СОД приведено положение максимумов гистограмм на Рисунке III.9. Таблица содержит значения параметров порядка связи из работы [111].

Тип кристаллической решетки	q_4	q_6	W_4	W_6
Гранецентрированная кубическая (<i>fcc</i>)	0.19	0.57	-0.159	-0.013
Гексагональная плотная упаковка (<i>hcp</i>)	0.097	0.484	0.134	-0.012
Простая кубическая (<i>sc</i>)	0.763	0.353	0.159	0.013
Кубическая объемно центрированная (<i>bcc</i>)	0.08	0.5	0.159	0.013
Р-ОДФО	0.11	0.25	0.13	0.04
Р-СОД	0.04	0.07	0.08	0.04

На Рисунке III.10 показаны двумерные гистограммы локальных ориентационных параметров порядка [113], позволяющие лучше различить порядок формирующихся структур в Р-ОДФО и Р-СОД. Распределения на плоскостях (W_6, W_4) и (W_6, q_6) для Р-ОДФО (см. Рисунок III.10 а, б) довольно узкие и имеют максимум в области (0.05, 0.13) и (0.05, 0.25) соответственно. В случае Р-СОД распределения более широкие, максимумы для (W_6, W_4) и (W_6, q_6) располагаются примерно в области (0.04, 0.08) и (0.04, 0.07). Таблица III.2 содержит положение максимумов гистограмм на Рисунках III.9 и III.10 для Р-ОДФО и Р-СОД, а также ориентационные параметры порядка, рассчитанные численно для идеальных кристаллических решеток [109-111]. Сопоставляя данные компьютерного моделирования и значения параметров порядка для идеальных кристаллических решеток [109-111] можно заключить, что распределение для Р-ОДФО наиболее близко к значениям параметров для кубической объемно центрированной решетки, в то время как для Р-СОД – к простой жидкости (все ориентационные параметры порядка близки к нулю). Таким образом, анализ гистограмм, приведенных на Рисунках III.9 и III.10 позволяет сделать вывод, что система Р-ОДФО близка к кристаллической структуре с кубической объемно центрированной решеткой, однако не исключено наличие аморфных фаз или доменов с другими типами симметрии, например, с простой кубической.

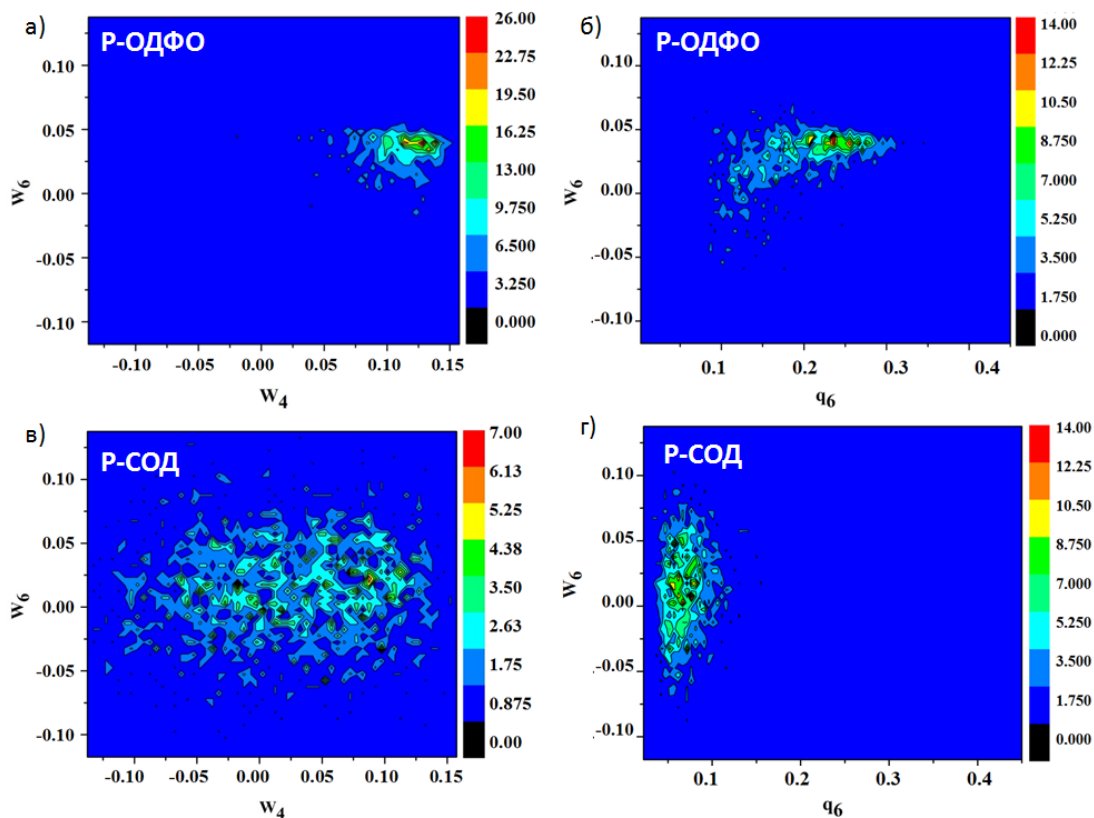


Рисунок III.10. Двумерные гистограммы локальных ориентационных параметров порядка а) (W_6, W_4) – плоскость для P-ОДФО; б) (W_6, q_6) – плоскость для P-ОДФО; в) (W_6, W_4) – плоскость для P-СОД; г) (W_6, q_6) – плоскость для P-СОД.

III.3.4. Размер и ориентация цепей. Для описания конформации полимерных цепей используются радиус инерции R_g и вектор расстояния между концами R_e :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N_b^2} \sum_{i,j} (r_i - r_j)^2 \quad (\text{III.7})$$

$$R_e^2 = (r_{N_b} - r_1)^2$$

где N_b – число мономерных звеньев (КЗ частиц в случае компьютерного моделирования), r_i – радиус-вектор мономерного звена i . При анализе распределений R_g и R_e следует учитывать, что средние флуктуации квадрата расстояния между концами цепи обычно больше, чем для квадрата радиуса инерции.

На Рисунке III.11 а, б показаны гистограммы среднего расстояния между концами цепей R_e и радиуса инерции цепей R_g . При построении гистограмм значения R_g^2 и R_e^2 усреднялись по всем цепям в ячейке для 10 реализаций системы и извлекался корень квадратный из полученных величин (погрешность для всех гистограмм, полученная при

усреднении, отмечена под легендой к рисунку). Для Р-ОДФО среднее расстояние между концами цепи больше, чем для Р-СОД (см. Рисунок III.102 а), то есть цепи в расплаве Р-ОДФО имеют преимущественно вытянутые конформации (однако, на гистограмме есть область соответствующая малым расстояниям между концами, что может соответствовать, например, сложенным пополам молекулам), в случае Р-СОД преобладают компактные глобулярные конформации. На Рисунке III.11 а показаны некоторые типичные конформаций цепей. На Рисунке III.11 б можно заметить, что радиус инерции цепей в системе Р-ОДФО больше чем в случае Р-СОД, однако распределение более широкое, что также может свидетельствовать о более вытянутых конформациях молекул в случае Р-ОДФО.

Момент инерции относительно произвольной оси, проходящей через центр масс, может быть записан, как $I = MR_g^2$ (R_g – радиус инерции). Компактный полимерный клубок или глобула могут быть аппроксимированы шаром радиуса R_{gl} с моментом инерции $I_{gl} = \frac{2}{5}MR_{gl}^2$. Таким образом, для $R_g = 2\sigma$ (наиболее вероятное значение радиуса инерции для Р-СОД) имеем радиус шара $R_{gl} = 3.3\sigma$. Вытянутые цепочки в случае Р-ОДФО могут быть аппроксимированы стержнем длины l с радиусом инерции относительно центра масс $I_{gl} = \frac{1}{12}Ml^2$. В этом случае, для $R_g = 5.25\sigma$ (наиболее вероятное значение радиуса инерции для Р-ОДФО) имеем длину стержня $l = 18\sigma$, что согласуется с величиной средней контурной длины цепи $L \sim 16\sigma$ (длины полностью вытянутых цепей различны, из-за гармонического потенциала на длину связи).

Для описания ориентационного упорядочения мономерных звеньев (4 КЗ частицы: $C_1-C_3-C_1-C_2$ для Р-ОДФО и $C_1-C_4-C_1-C_2$ для Р-СОД) был рассчитан нематический параметр порядка S :

$$S = \frac{\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle}{2}, \quad (\text{III.8})$$

где θ – угол между директором (среднее направление всех векторов расстояния между концами мономерных звеньев) и вектором расстояния между концами мономерного звена (скобки указывают на усреднение по всем мономерам ($n = 8$) одной цепи). Значения нематического параметра порядка варьируются от -0.5 (перпендикулярное расположение относительно выделенного направления) до 1 (идеальная укладка параллельно одной оси).

На Рисунке III.11 в показана гистограмма параметра нематического порядка S (нормированная на равномерное распределение по сфере). Гистограммы для Р-ОДФО и Р-

СОД довольно широкие и охватывают весь диапазон доступных значений S от -0.5 до 1 . В случае Р-СОД гистограмма «плоская», что соответствует изотропной ориентации мономерных единиц в системе, то есть неупорядоченному состоянию цепей в целом, что согласуется с данными гистограмм для R_g и R_e , которые указывают на свернутые конформации цепей в системе. В случае Р-ОДФО на гистограмме присутствует пик в окрестности $S \sim 0.7$, то есть в системе присутствует выделенное направление, вдоль которого ориентировано большинство цепей. Широкое распределение для Р-ОДФО может иметь место из-за различной ориентации ламеллярных доменов в системе (см. Рисунки III.5 и III.6). Таким образом, на начальных этапах кристаллизации происходит первичная ориентация цепей при микрофазном расслоении и вытяжка вдоль некоторого выделенного направления. Таким образом, можно сделать вывод, что начальные этапы кристаллизации в полиимидах аналогичны, например, сценарию кристаллизации в полиэтилене, где также сначала происходит вытяжка и ориентация цепей при образовании кристаллических зародышей.

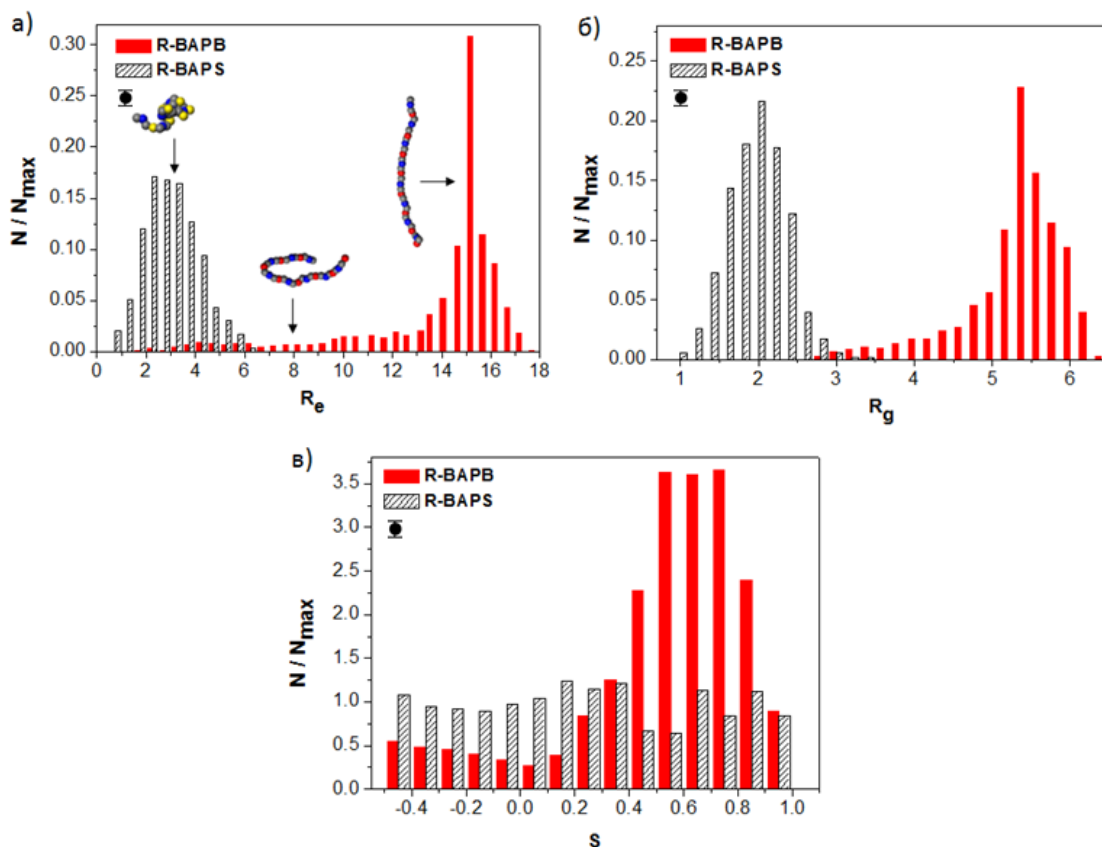


Рисунок III.11. Гистограммы, нормированные на общее число цепей в системе $N_{max}=1296$, для: а) расстояния между концами цепей R_e , а также типичные конформации цепей Р-ОДФО и Р-СОД при некоторых конкретных значениях R_e ; б) радиуса инерции цепей R_g ; в) ориентационного нематического параметра порядка S . Красные столбцы соответствуют Р-ОДФО (*R-BAPB*), черные – Р-СОД (*R-BAPS*), погрешность для всех гистограмм, полученная при усреднении, отмечена под легендой.

III.3.5. Формирование кристаллических доменов. Как было показано в Разделе III.3.4, на начальных этапах кристаллизации происходит первичная ориентация цепей через микрофазное расслоение и их вытяжка вдоль некоторого выделенного направления. Однако, вопрос о последовательности этих процессов во времени (вытяжки и ориентации цепей) требует более детального анализа. На Рисунке III.12 представлена эволюция во времени расстояния между концами цепей R_e , радиуса инерции цепи R_g и параметра порядка Λ (для количественного описания микрофазного расслоения). Параметр порядка Λ определяется как усредненное по объему системы V , отношение локальной плотности $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t)$ компонента α к плотности системы ρ, f_α –объемная доля компонента α [114]:

$$\Lambda(t) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \int (\rho_{\alpha}^2(\mathbf{r}, t) / \rho^2 - f_{\alpha}) dV . \quad (\text{III.9})$$

На Рисунке III.12 приведена иллюстрация расчета параметр порядка Λ для частиц типа А (Λ_A) и типа В (Λ_B) в случае простой решеточной модели. В случае равномерного распределения частиц типа А и В в системе параметр $\Lambda=0$, по мере увеличения степени упорядоченности параметр Λ растет.

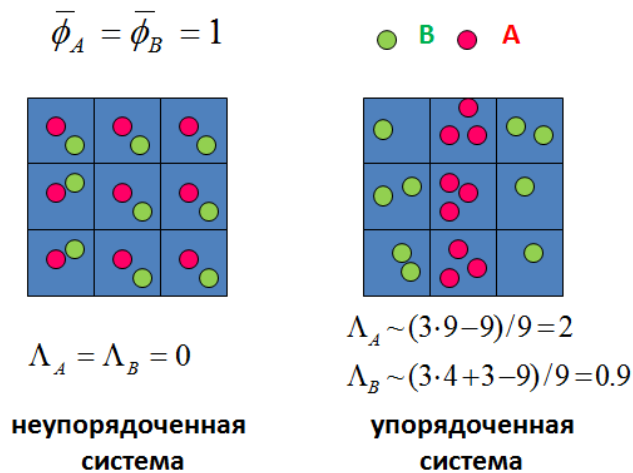


Рисунок III.12. Иллюстрация расчета параметра порядка Λ для частиц типа А (Λ_A) и типа В (Λ_B) в случае простой решеточной модели, $\bar{\phi}_A, \bar{\phi}_B$ – средние объемные доли.

На Рисунке III.13 а можно наблюдать две стадии микрофазного разделения: сначала наблюдается формирование ламеллярных доменов ($t < 2 \cdot 10^4 \tau$), а далее происходит упорядочение отдельных доменов и формирование ламеллярной структуры во всей системе ($t > 2 \cdot 10^4 \tau$). На Рисунке III.13 б представлены данные только для первой стадии (нормировка на значения наблюдаемых в момент времени $t_e = 1.75 \cdot 10^4 \tau$). Видно, что на начальном этапе параметр Λ растет немного быстрее, чем размер цепи. К концу первого этапа

происходит микрофазное расслоение в системе, формируются ламеллярные домены, вытяжка цепей максимальна (максимум на черной и красной кривой на Рисунке III.13 а). На втором этапе домены начинают сливаться, формируя единую ламеллярную структуру, в результате чего некоторые цепи могут сгибаться, уменьшая средние значения R_e и R_g . Таким образом, в системе сначала происходит микрофазное разделение, а затем параллельная укладка цепей.

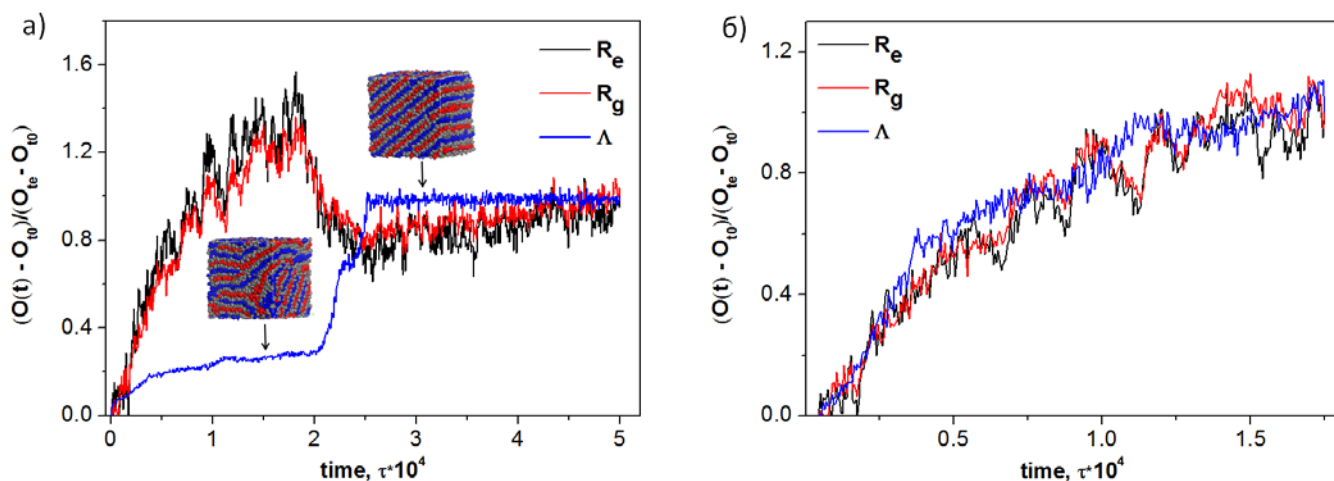


Рисунок III.13. Временная эволюция наблюдаемых $O(t)$: расстояния между концами цепи R_e (черная кривая), радиуса инерции цепи R_g (красная кривая), параметра порядка Λ (синяя кривая). а) Процесс уравнивания системы (от расплава до формирования упорядоченной структуры), время моделирования $5 \cdot 10^4 \tau$ (10^6 шагов моделирования), б) начальный этап процесса уравнивания, время моделирования $1.75 \cdot 10^4 \tau$ (10^6 шагов моделирования). Время t_0 соответствует началу процесса упорядочения, а t_e – достижению равновесной структуры, $t_e = 5 \cdot 10^4 \tau$ (а), $t_e = 1.75 \cdot 10^4 \tau$ (б). O_{t_0} – значение наблюдаемой в начальный момент времени t_0 , O_{t_e} – значение наблюдаемой в конечный момент времени t_e . Данные для системы Р-ОДФО, размер ячейки моделирования $16 \times 16 \times 16 \sigma^3$.

III.3.6. Роль углового потенциала жесткости. Как было показано выше, в случае полимеров Р-СОД и Р-ОДФО способность кристаллизоваться определяется именно различием локальной гибкости полимерных цепей. Разработанная КЗ модель для кристаллизующегося полиимида Р-ОДФО может быть расширена для различных гетероциклических полимеров (сходного химического строения, но различной жесткости) изменением параметра потенциала угловой жесткости K_a . Для исследования влияния жесткости цепи на тип формирующейся структуры параметр K_a проварьирован в интервале $[0; 5]$, где $K_a = 0$ соответствует гибкой цепи, а $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot \text{rad})$ – случаю полиимида Р-ОДФО. То есть в данной модели жесткость полиимида Р-ОДФО плавно меняется от своего первоначального значения $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot \text{rad})$ до нуля.

На Рисунке III.14 а показаны нормированные зависимости расстояния между концами цепи R_e , радиуса инерции цепи R_g (III.7), параметра порядка Λ (III.9) и степени кристалличности ϕ_{cr} от параметра жесткости K_a . В окрестности $K_a = 1.4k_B T / (\sigma \cdot rad)$ в системе происходит микрофазное расслоение, параметр порядка Λ увеличивается скачком. Мгновенные снимки системы при $K_a = 1.4k_B T / (\sigma \cdot rad)$ (до микрофазного расслоения в системе), $K_a = 1.5k_B T / (\sigma \cdot rad)$ (сразу после микрофазного расслоения в системе) и $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot rad)$ (вдали от точки перехода) приведены на Рисунке III.14 б. В области $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot rad)$ можно наблюдать систему с четко сформированной ламеллярной структурой. При $K_a = 1.5k_B T / (\sigma \cdot rad)$ в системе формируется ламеллярная структура, однако ламелли немного искривлены. Размеры цепей также испытывают небольшой скачок в области перехода ($K_a \sim 1.4k_B T / (\sigma \cdot rad)$), однако еще далеки от своих максимальных значений при $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot rad)$. Таким образом, в области микрофазного расслоения ($K_a = 1.5k_B T / (\sigma \cdot rad)$) цепи имеют клубковые конформации, образования кристаллических доменов не происходит. Это также подтверждается тем, что степень кристалличности растет медленнее, чем R_e , R_g и Λ , достигая максимального значения только в области больших значений K_a . Таким образом, для образования кристаллических доменов не достаточно только микрофазного расслоения в системе, требуется наличие достаточно жестких, вытянутых цепей.

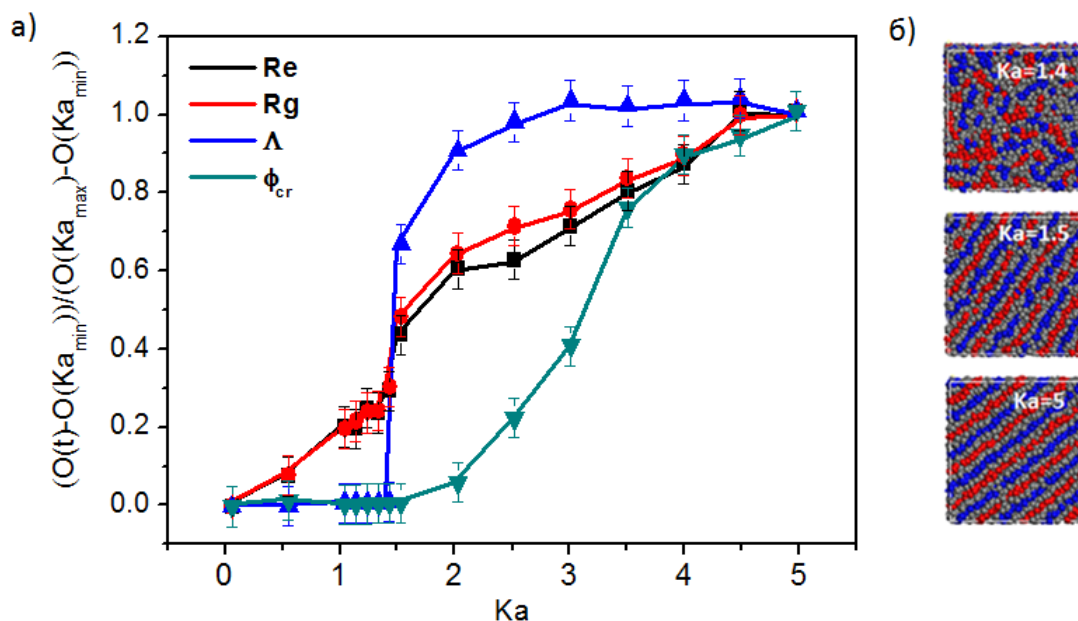


Рисунок III.14. а) Зависимости расстояния между концами цепи R_e (черная кривая), радиуса инерции цепи R_g (красная кривая), параметра порядка Λ (синяя кривая), степени кристалличности ϕ_{cr} (зеленая кривая) от коэффициента жесткости на величину угла K_a . б) Мгновенные снимки системы при $K_a = 1.4k_B T / (\sigma \cdot rad)$ (до микрофазного расслоения в

системе), $K_a = 1.5k_B T / (\sigma \cdot rad)$ (сразу после микрофазного расслоения в системе), $K_a = 5k_B T / (\sigma \cdot rad)$ (вдали от точки перехода).

III.4. Итоги Главы III

- 1) Разработаны и параметризованы КЗ модели для двух типов полиимидов: полукристаллического (Р-ОДФО) и аморфного (Р-СОД), позволяющие улавливать особенности поведения соответствующих реальных систем методами компьютерного моделирования на пространственных масштабах ~ 100 нм и временных масштабах ~ 50 мкс.
- 2) Установлено, что гибкость полимерных цепей играет ключевую роль на первых этапах кристаллизации при выравнивании и ориентации цепочек. Уменьшение жесткости цепи или включение гибких сегментов (структурных дефектов) в полимерную цепь снижает ориентационный порядок в системе, что ведет к подавлению кристаллизации образца.
- 3) Показано, что на начальных стадиях кристаллизации полиимидов происходит выравнивание цепей за счет ориентационного упорядочения и микрофазного расслоения, а затем – локальная вытяжка цепей.

Результаты, изложенные в Главе III, опубликованы в работе [A5].

В Главе IV предложена КЗ модель для изучения влияния соли желчной кислоты (СЖК) на органозоли лецитина методом компьютерного моделирования с использованием ДДЧ. Разработанная КЗ модель позволяет рассматривать систему на довольно больших пространственных и временных масштабах (до 100 мкс и 50 нм) и выявить механизмы экспериментально наблюдаемого увеличения вязкости при увеличении концентрации СЖК в органическом растворе лецитина. В главе показано, что увеличение молярного отношения СЖК к лецитину в органическом растворителе ведет к росту цилиндрических мицелл, за счет встраивания молекул СЖК янусоподобного типа в мицеллы лецитина эллипсоидальной формы. Образующиеся длинные цилиндрические мицеллы могут изгибаться, образуя физическую сетку зацеплений, что объясняет экспериментально наблюдаемое повышение вязкости в таких системах.

IV.1. Введение и обзор литературы

IV.1.1. Системы на основе поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – соединения, способные снижать межфазное (поверхностное) натяжение вследствие адсорбции на поверхности раздела. Молекулы ПАВ состоят из полярной гидрофильной «головой» и неполярного гидрофобного «хвоста». Важным параметром, характеризующим молекулу ПАВ, является соотношение между размерами и растворимостью гидрофильной и гидрофобной частей [115]. При малых концентрациях ПАВ формируют истинные растворы, представляющие собой молекулярный раствор, а дальнейшее повышение концентрации приводит к формированию мицелл различной формы (сферических, эллипсоидальных, цилиндрических и т.д.). Мицеллы, формирующиеся в воде, называются прямыми (корона сформирована полярными группами, а ядро – гидрофобными), а в неполярной среде – инвертированными (гидрофобные части ориентированы наружу, ядро сформировано полярными группами). В общем случае, морфология агрегатов определяется как молекулярной структурой ПАВ, так и свойствами раствора, например, концентрацией, температурой, ионной силой.

Можно выделить два основных класса биологических ПАВ: фосфолипиды и желчные кислоты. Типичный представитель фосфолипидов (лецитинов) – фосфатидилхолин (см. Рисунок IV.1 а), цвиттерионный ПАВ, имеющий положительный заряд на холиновой группе и

отрицательный на фосфатной группе, является необходимым для организма веществом как основной компонент клеточной мембраны. Как правило, фосфолипиды не растворимы в воде и формируют бислои или везикулы, в органических растворителях образуют небольшие инвертированные мицеллы. СЖК (см. Рисунок IV.1 б, в) относятся к классу стероидов, являются амфифильными молекулами янусоподобного типа за счет наличия трёх конденсированных циклогексановых и одного циклопентанового колец (гидрофобная часть) и гидроксильных групп в α -положении (гидрофильная часть). СЖК нерастворимы в органических соединениях, в водных растворах формируют мицеллы с большой кривизной поверхности и малым агрегационным числом (порядка 5-10) [116-122]. Желчные кислоты играют важную роль в ряде физиологических процессов, таких как выведение избытков холестерина, эмульгирование жиров и солюбилизация липидов в кишечнике; наиболее распространенной в организме человека является холевая кислота.

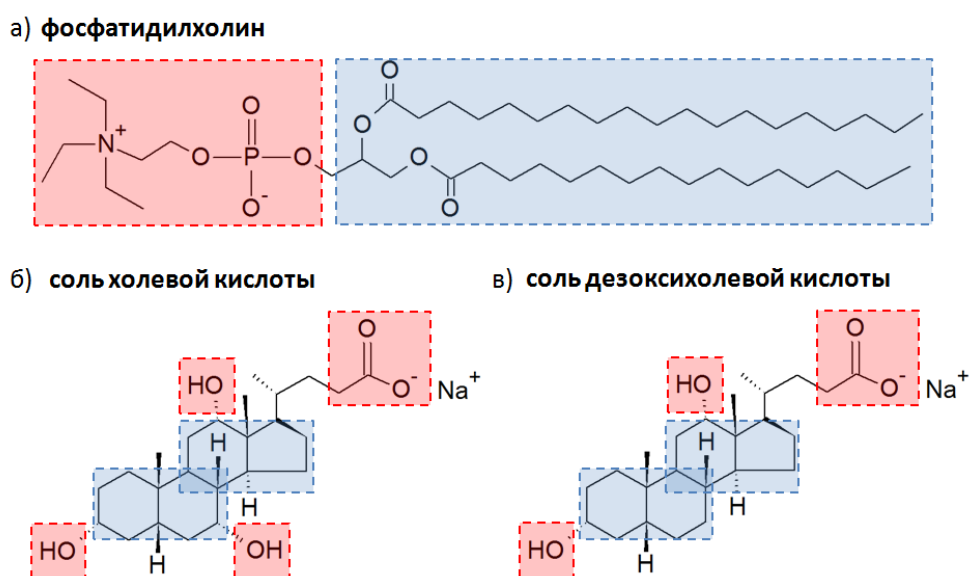


Рисунок IV.1. Химическое строение молекул а) фосфатидилхолина и двух типов СЖК: б) натриевой соли холевой кислоты (СХК) и в) натриевой соли дезоксихолевой кислоты (СДК). Гидрофильные и гидрофобные части молекул схематично отмечены красным и синим цветом, соответственно.

IV.1.2. Обзор теоретических и экспериментальных работ. Самоорганизация биологических ПАВ имеет широкую область практического применения, например, изготовление композитов со сложным мезоскопическим порядком, различные медицинские приложения [120-127]. Для инициирования роста инвертированных мицелл лецитина в органический растворитель может, например, добавляться вода, однако стабильность таких структур, в общем случае, зависит от количества введенной в систему воды, химической структуры органического растворителя [128-129] и температуры в системе [127]. СЖК [128] и небольшие

полярные молекулы [130] также могут выступать в роли гелеобразующих агентов [118]. Большое количество работ в последнее время было посвящено изучению методом МД инвертированных мицелл NaAOT (бис(2-этил)сульфосукцинат натрия) [131-135] и фосфатидилхолина [133-137] в различных органических растворителях. Эти исследования освещают морфологию мицелл [130-133], динамические свойства [134] и влияние остаточной воды [134, 136-137]. В данной Главе изучены морфологии мицелл лецитина в органических растворителях (гексане и циклогексане) в присутствии СЖК, выступающей в роли гелеобразующего агента. Метод МД не позволяет исследовать большие молекулярные структуры (состоящие из нескольких супрамолекулярных агрегатов), в этом случае более эффективными являются методы мезоскопического моделирования [138-145]. Мезоскопическое моделирование, например ДДЧ, позволяет значительно снизить время расчета за счет быстрого уравнивания системы на больших пространственных масштабах, полученные системы могут в дальнейшем использоваться для обратного отображения на атомистический уровень для уравнивания локальных степеней свободы и учета специфических взаимодействий, играющих ключевую роль на малых масштабах [138-145].

В данной главе разработана КЗ модель смеси лецитина и СЖК в органическом растворителе (гексане и циклогексане), способная адекватно воспроизводить наблюдаемое в эксперименте поведение системы. В органическом растворе лецитина всегда присутствует связанная вода (молекулы воды, связанные с полярной группой за счет водородных связей), которая может оказывать существенное влияние на морфологию агрегатов [127]. Однако, согласно экспериментальным исследованиям, небольшое количество связанной воды (молярное отношение около 1:1) не оказывает существенного влияния на структуру мицелл лецитина, вязкость раствора не увеличивается [128]. Таким образом, при построении КЗ модели влияние связанной воды не учитывается, ключевыми факторами являются гидрофобные взаимодействия и геометрия молекул.

Для верификации разработанной КЗ модели проведено качественное сравнение с экспериментальными данными (изменение вязкости, выпадение осадка) для этой системы [128]. Основные факторы, влияющие на вязкость растворов ПАВ η_0 , – концентрация и длина формируемых мицелл ($\eta_0 \sim L^3 \varphi^{15/4}$, где L – эффективная длина мицелл, φ – объемная доля ПАВ) [146]. Наблюдаемое в ходе моделирования удлинение мицелл в системе может свидетельствовать о возможном повышении вязкости раствора в эксперименте. Наличие малых эллипсоидальных мицелл, а также разветвленных цилиндров может вести к уменьшению вязкости. В Разделе IV.3 приведены данные для эффективной длины мицелл,

количества больших кластеров и их объемной доли, рассчитанные в ходе компьютерного эксперимента.

IV.2. Модель и параметры системы

IV.2.1. Крупнозернистая модель. Для моделирования смеси лецитина и СЖК в рамках метода ДДЧ была разработана КЗ модель, отображающая атомистическую модель системы на огрубленную. При разбиении атомистической модели на КЗ частицы важно учитывать соотношение размеров, как самих КЗ частиц, так и молекул лецитина и СЖК в целом. При огрублении СЖК необходимо учесть особенность ее строения – плоскую геометрию (кольцевая структура с присоединенными гидроксильными группами) с гидрофобной и гидрофильной поверхностями (янусоподобное строение). Для учета пространственной геометрии СЖК была предложена модель «табуретки», в которой две или три гидрофильные частицы (O(1) и O(2)) присоединены к гидрофобному остову и зафиксированы потенциалом на валентный угол с равновесным значением $\Phi_0 = 90^\circ$ (см. Рисунок IV.2 б, в). Для натриевой соли холевой кислоты предложена модель «табуретки» с тремя «ногами» (см. Рисунок IV.2 б), а для натриевой соли дезоксихолевой кислоты – с двумя (см. Рисунок IV.2 в). В Главе IV все данные компьютерного эксперимента приведены для натриевой соли холевой кислоты (см. Рисунок IV.2 б), а в Главе V будут приведены результаты для двух типов СЖК.

Согласно предложенной КЗ модели лецитина, обе заряженные группы, холиновая и фосфатная, объединены в одну частицу типа P, представляющую собой диполь с плечом $\sim 4.9 \text{ \AA}$ (для сохранения баланса между размерами гидрофильной и гидрофобной частями лецитина в целом). В выбранной схеме разбиения одна КЗ частица имеет размер около $\sigma \sim 7 \text{ \AA}$, таким образом, энергия электростатического взаимодействия превышает энергию теплового движения только на малых расстояниях, когда две частицы уже могут связываться из-за сил межмолекулярного взаимодействия. Хотя в предложенной КЗ модели и не сохраняется баланс между размерами всех молекулярных фрагментов (например, реальный размер частиц типа C значительно больше размера частиц типа O(1)), однако, соотношение между линейными размерами молекул лецитина и СЖК сохранено. Разработанная КЗ модель не учитывает в явном виде водородные связи, а основана только на гидрофобных взаимодействиях и геометрии молекул. Были проверены разные крупнозернистые модели системы и их влияние на тип образующейся структуры [147-148,128], их верификация на основе экспериментальных данных позволила оставить представленную на Рисунке IV.2 КЗ модель как наиболее подходящую.

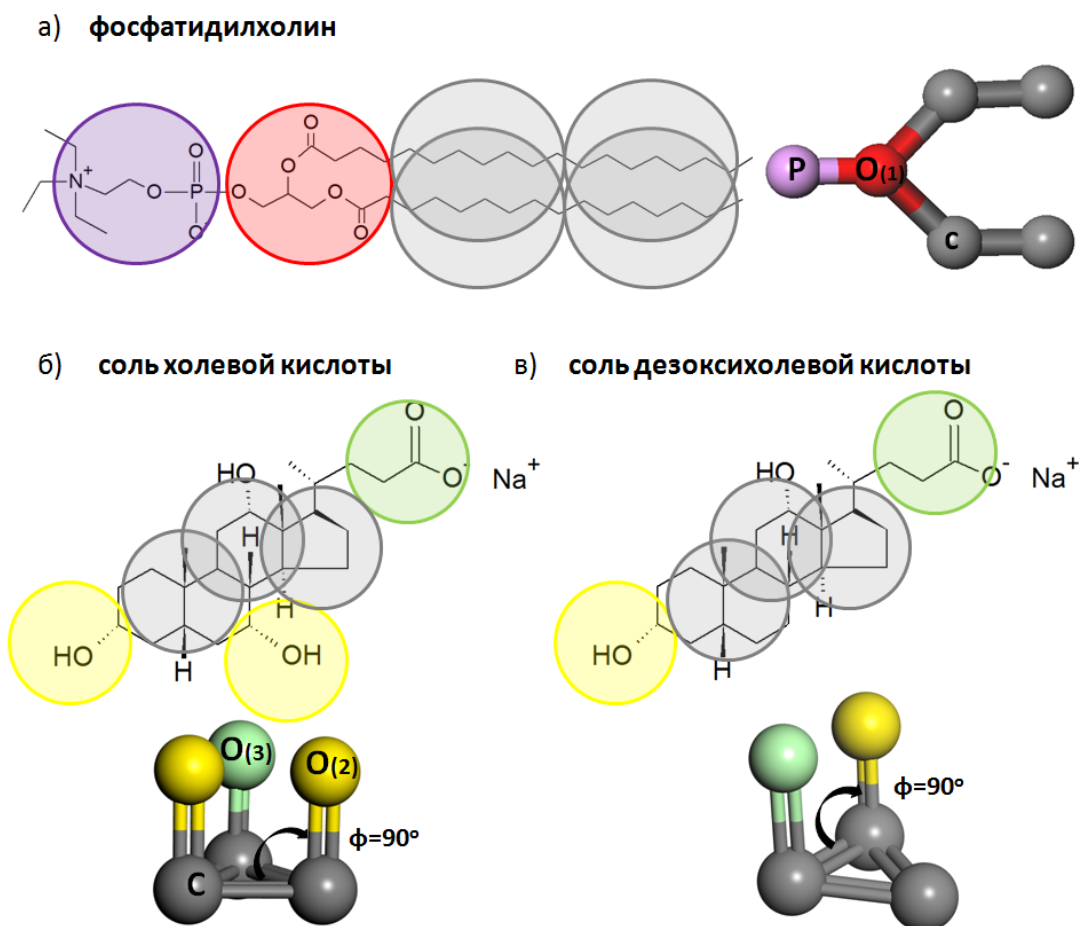





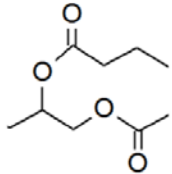
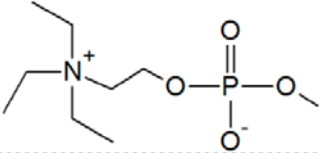

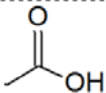
Рисунок IV.2. Крупнозернистая модель а) фосфатидилхолина и двух типов СЖК: б) натриевой соли холевой кислоты (СХК), в) натриевой соли дезоксихолевой кислоты (СДК). Цветом выделены частицы КЗ модели и соответствующие им условные обозначения подсистем из Таблицы IV.1. Гидрофильные части СЖК отмечены желтым, тип O(2), и зеленым, тип O(3), лецитина – фиолетовым цветом, тип P, и красным цветом, тип O(1), гидрофобные части окрашены в серый цвет, тип С. Цветовая гамма для каждого компонента системы сохраняется на рисунках далее в Главе IV и Главе V. Равновесный валентный угол для СЖК отмечен как $\Phi = 90^\circ$.

IV.2.2. Параметризация валентно-силового поля. Для параметризации предложенной крупнозернистой модели использовался подход, описанный в Разделе I.4. Сначала использовался метод групповых инкрементов Аскадского, для расчета молярных объемов V_m и параметров растворимости молекулярных фрагментов δ_i согласно КЗ разбиению на Рисунок IV.2. Средний молярный объем ДДЧ частицы V_{ref} , необходимый для расчета параметра Флори-Хаггинса (I.14), рассчитывался как среднее арифметическое V_m каждого молекулярного фрагмента. Затем рассчитанные значения δ_i по инкрементам энергии были

проверены с помощью компьютерного моделирования методом МД с использованием ВСП РСFF [141].

Согласно теории Гильдебранда вещества с близкими δ_i будут смешиваться, то есть взаимно растворяться, однако, это верно только в случае отсутствия специфических взаимодействий. Наличие сильно полярных или заряженных групп может приводить к смешению веществ большим отличием δ_i . Так, согласно подходу групповых инкрементов частицы типа Р, представляющие заряженные части лецитина (холиновую и фосфатную группы), имеют параметр растворимости $\delta \sim 25$, что говорит о том, что их сродство к неполярному растворителю выше, чем к полярному, например, к воде. Поэтому при выборе параметров растворимости для частиц типа Р, были взяты значения, посчитанные методом МД. Значения остальных параметров растворимости отличались незначительно, поэтому далее в моделировании для всех ДДЧ частиц, кроме типа Р, использовались значения, посчитанные методом инкрементов. Значения параметров растворимости представлены в Таблице IV.1. Для параметров взаимодействия полярных или заряженных частиц одного типа вводилось небольшое отталкивание (метод ДДЧ не предполагает сил притяжения).

Таблица IV.1. Условные обозначения молекулярных фрагментов соответствующих КЗ частиц, их химическая структура и параметр растворимости Гильдебранда.

Подсистема	Химическое строение фрагмента	Параметр растворимости, $\delta \left[\left(\frac{J}{cm^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$
W		15.5
C		16.3
W'		18.4
O(1)		21.2
P		39.4
O(2)		41.0
O(3)		41.0

IV.2.3. Параметры компьютерного эксперимента. Для моделирования была выбрана ячейка размером $60 \times 60 \times 60 \sigma^3$ (σ – диаметр частицы моделирования σ), содержащая 648000 ($\sim 10^6$) частиц. Температура в методе ДДЧ задается равной 300 K. Для контроля прихода системы к равновесию рассматривались временные ряды энергии системы и распределения мицелл по размерам. Обычно для уравнивания системы требовалось около 0.5 млн. шагов моделирования. Полное время моделирования составляло около 1.5-2 млн. шагов моделирования Δt для накопления статистических данных и усреднения временных рядов измеряемых параметров, также проводилось дополнительное усреднение по трем независимым расчетам системы из начального состояния.

На основе выбранной схемы огрубления (см. Рисунок IV.2) можно оценить реальные временные и пространственные масштабы, достижимые в рамках данного компьютерного эксперимента. Диаметр частицы моделирования $\sigma \sim 7 \text{ \AA}$, таким образом, размер ячейки моделирования $60 \times 60 \times 60 \sigma^3$ соответствует реальному объему $\sim 420 \times 420 \times 420 \text{ \AA}^3$. Согласно работе [108] $\Delta t \sim 41$ пс, что соответствует общему времени моделирования $t \sim 80$ мкс для $2000000 \Delta t$; таких временных масштабов довольно трудно достичь с помощью атомистической МД для заданного размера системы.

Объемная доля лецитина была фиксирована $\varphi_{lec} = 0.05$, в то время как количество СЖК варьировалось, общая объемная доля всех компонентов, включая растворитель, составляла $\varphi_{tot} = 1$. Для описания состава системы используется молярное отношение СЖК к лецитину $B_0 \in [0.133; 0.6]$.

IV.3. Результаты и обсуждение

IV.3.1. Морфология мицелл. Фосфолипиды в органическом растворителе, как правило, образуют инвертированные сферические или эллипсоидальные мицеллы [127]. Морфология мицелл в смесях лецитина и СЖК зависит от их молярного отношения B_0 . Визуальный анализ молекулярных агрегатов на Рисунке IV.3 а показывает, что молекулы лецитина и СЖК при малых значениях $B_0 = 0.1$ в растворе гексана самоорганизуются в малые мицеллы эллипсоидальной формы близкой к сферической. При увеличении концентрации СЖК в системе наблюдается уменьшение количества мицелл и увеличение их длины за счет агрегации. СЖК благодаря своей особой геометрии молекул способствует увеличению площади поверхности мицелл лецитина, меняя эффективную форму мицелл с эллипсоидной на цилиндрическую. На Рисунке IV.3 б показана типичная морфология цилиндрической мицеллы при $B_0 = 0.5$. Частицы типа С, соответствующие неполярным частям лецитина и

соли желчной кислоты, формируют оболочку мицеллы, в то время как ядро мицеллы состоит только из полярных частиц (тип Р, О(1), О(2), О(3)). В рамках предложенного КЗ представления, молекулы СЖК при встраивании в инвертированные мицеллы лецитина увеличивают объем ядра, сформированного гидрофильными группами лецитина, значительно, чем площадь поверхности сформированную гидрофобными частицами, поскольку объем поверхностного слоя мицеллы лецитина больше объема его ядра (см. Рисунок IV.2). В результате, объем ядра мицеллы растет быстрее, чем объем поверхностного слоя и возникает потребность в увеличении эффективной площади поверхности мицелл, приводящая к слиянию мицелл и образованию сильно вытянутых структур, напоминающих изогнутые «сплюснутые» цилиндры (имеющие эллиптическое поперечное сечение, см. Рисунок IV.3 б).

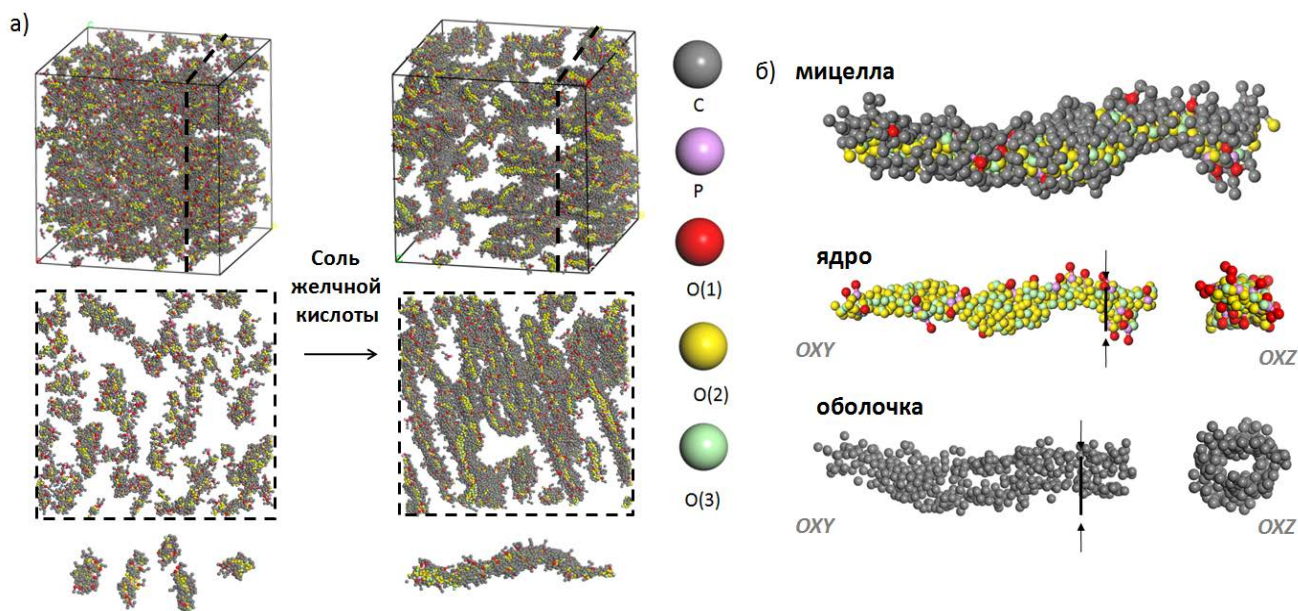


Рисунок IV.3. а) Структуры, формирующиеся в растворе гексана и лецитина, при увеличении концентрации СЖК. Объемная доля лецитина фиксирована и равна $\varphi = 0.025$. Слева представлена система с молярным отношением СЖК к лецитину $B_0 = 0.1$, справа – $B_0 = 0.5$. Растворитель (гексан) не показан на рисунке. б) Типичная морфология цилиндрической мицеллы: ядро, сформированное гидрофильными группами, и оболочка мицеллы, состоящая из гидрофобных групп, в плоскости OXY и OXZ .

Простые геометрические расчеты помогают понять наблюдаемое увеличение длины мицелл лецитина с введением в раствор СЖК. Благодаря особому янусоподобному строению, молекулы СЖК при встраивании в сферические мицеллы лецитина вносят большой вклад в объем поверхностного слоя, чем в объем ядра. Из геометрии предлагаемой КЗ модели (см. Рисунок IV.2) видно, что молекулы лецитина склонны образовывать сферические мицеллы, а

СЖК – дискообразные мицеллы. Объемное отношение гидрофильных и гидрофобных частиц в случае чистого раствора лецитина равно двум (4 гидрофобные частицы типа С и 2 гидрофильные частицы типа О(1) и Р), в общем случае, оно зависит от молярного отношения СЖК к лецитину, например, оно равно $7/5 = 1.4$ для $B_0 = 1$.

Какие геометрические объекты мы можем получить, если предположим, что все гидрофильные частицы образуют плотное ядро и полностью покрыты всеми гидрофобными частицами? В идеальном случае существуют три типа возможных объектов – сферы, цилиндры или диски. Гидрофильное ядро (внутреннее пространство) этих объектов должно быть компактным, поэтому сфера и цилиндр могут иметь радиус не более двух (две гидрофильные группы лецитина вытянуты в линию), диск также может иметь толщину внутренней части не более двух (единица длины σ). Для простоты не будем учитывать краевые эффекты, таким образом, длина цилиндра и диаметр диска могут быть сколь угодно большими. Однако, большое количество малых объектов (дисков или цилиндров) будет предпочтительнее одного большого объекта из-за энтропийного вклада в свободную энергию.

Ядро любой формы должно быть покрыто гидрофобным поверхностным слоем с линейным размером около единицы. Для сфер отношение объема поверхностного слоя V_{surf} к объему ядра V_{core} равно 2.4 (почти такое же, как объемное соотношение гидрофобных и гидрофильных частиц для чистого лецитина). Для цилиндров $V_{surf}/V_{core} = 5/4 = 1.25$, что соответствует примерно объемному соотношению гидрофильных и гидрофобных частиц в смеси лецитина и СЖК с молярным отношением $B_0 = 1$. Эти простые геометрические расчеты подтверждают, что наша КЗ модель (см. Рисунок IV.2) разумно учитывает наиболее важные особенности реальной системы.

IV.3.2. Кластерный анализ. Для исследования распределения числа частиц в мицеллах использовалась процедура кластерного анализа системы, позволяющая выделять молекулярные агрегаты и исследовать их свойства. Алгоритм кластерного анализа [1] был следующий – произвольно выбиралась частица i , далее, все частицы j , для которых $r_{ij} < r_c$, (r_{ij} – расстояние между частицами i и j , r_c – радиус обрезания для кластерного анализа) определялись как принадлежащие одному кластеру (см. Рисунок IV.4. а). Каждая из таких частиц j аналогично первичной частице i использовалась для поиска остальных частиц, образующих кластер. Когда первый кластер окончательно сформирован, выбиралась любая частица, не принадлежащая выделенному кластеру, и процедура повторялась вновь.

Для корректного выделения кластеров в системе требуется тщательно подобрать радиус обрезания и тип частиц, по которому производится поиск кластеров. Радиус обрезания может быть выбран на основе различных подходов, в данной работе при расчетах использовался $r_c = \sigma$ (все частицы находящиеся ближе диаметра частицы считались принадлежащими кластеру). Описанная процедура кластерного анализа проводилась не для всех КЗ частиц, а только для частиц типа О(1), формирующих гидрофильную часть СЖК и находящиеся внутри мицелл. Такой выбор позволяет уменьшить вероятность объединения двух близкорасположенных мицелл в один кластер. При расчетах были проверены различные величины r_c . Так, выбор радиус обрезания $r_c \ll \sigma$ приводит к резкому возрастанию числа кластеров, однако в этом случае количество полученных кластеров не соответствует числу мицелл, различимых при визуальном анализе системы. В то же время, радиус обрезания $r_c > 1$ уже слишком велик и может приводить к слиянию нескольких близко расположенных кластеров, так как частицы типа О(1) плотно упакованы в ядре мицеллы (диаметр частицы моделирования σ , численная плотность системы равна $\rho = 3\sigma$).

На основе процедуры кластерного анализа построена гистограмма на Рисунке IV.4. б, позволяющая судить об объемной доле мицелл различного размера в органическом растворе лецитина и СЖК. Объемная доля кластеров рассчитывается как количество частиц в кластере, деленное на общее количество частиц ПАВ, то есть общее количество частиц лецитина и СЖК. Первый столбец содержит все кластеры с числом частиц типа О(2) менее 100, а последний – все кластеры с числом частиц более 700. Как видно из гистограммы добавление СЖК ведет к увеличению объемной доли больших мицелл в системе и к уменьшению доли малых мицелл. При низких значениях молярного отношения СЖК к лецитину $B_0 = 0.26$ в системе преобладают малые кластеры с числом частиц типа О(1) менее 200, в случае $B_0 = 0.53$ – наибольшая объемная доля приходится на кластеры с числом частиц типа О(1) более 600. Это связано с тем, что все большее количество малых мицелл сливаются, образуя более длинные структуры, то есть в системе снижается количество малых мицелл и преобладает рост вытянутых структур.

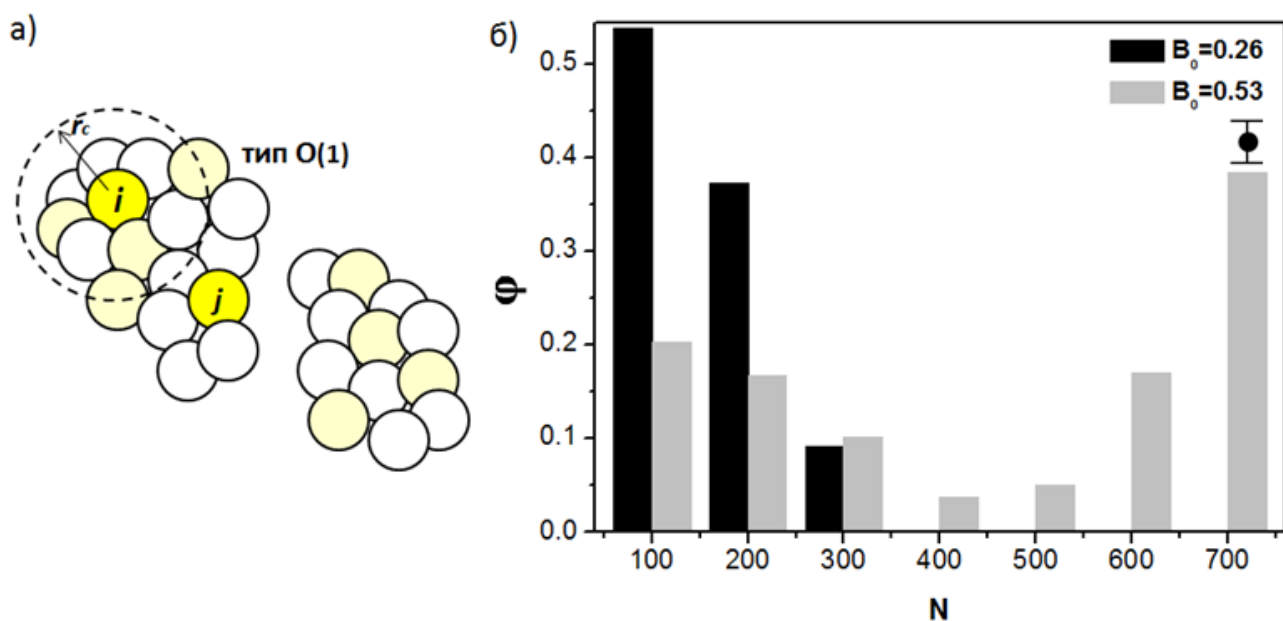


Рисунок IV.4. а) Схематическое изображение процедуры кластерного анализа системы, на рисунке отмечен радиус обрезания r_c и частицы типа O(2), используемые для процедуры кластеризации. б) Зависимость объемной доли ϕ кластеров от числа частиц в кластере N в растворе лецитина и СЖК в гексане; молярное отношение СЖК к лецитину $B_0 = 0.26$ (серые столбцы) и $B_0 = 0.53$ (черные столбцы), погрешность для всех гистограмм отмечена под легендой.

На Рисунке IV.5 показана приведенная средняя длина кластера, нормированная на длину ячейки, R/L (R – средняя длина кластера, L – размер ячейки моделирования), а также процентное содержание больших кластеров (число частиц типа O(1), для которых проводилась процедура кластерного анализа, более 200) в зависимости от молярного отношения СЖК к лецитину B_0 в двух органических растворителях: гексане (красные кривые) и циклогексане (черные кривые). При $B_0 < 0.3$ можно наблюдать небольшие кластеры со средней длиной около $0.05L$. Средняя длина кластера резко возрастает, достигая значений около $1.2L$ при $B_0 \sim 0.5$ (длина мицеллы больше длины ребра ячейки моделирования L , но меньше, чем размер ячейки по диагонали $\sqrt{2}L$). При критическом значении концентрации желчной соли $B_0 \sim 0.53$ наблюдается макрофазное разделение в системе, то есть молекулы лецитина и СЖК образуют одну мицеллу (заштрихованная область на Рисунке IV.5.). Это может соответствовать разрушению сетки зацеплений, сопровождающейся значительным снижением вязкости и выпадением осадка [127-128]. Такое поведение находится в качественном и количественном (значения B_0) согласии с экспериментальными данными [128].

Согласно Рисунку IV.5 а, приведенная средняя длина мицелл лецитина и СЖК в гексане и циклогексане практически одинакова, однако, процентное содержание длинных мицелл в циклогексане больше по сравнению с гексаном (см. Рисунок IV.5 б). Параметр растворимости для циклогексана $\delta = 18.4$ выше, чем для гексана $\delta = 15.5$, согласно теории растворимости Гильдебранда, в этом случае сродство гидрофобных частиц типа С к циклогексану ниже, чем к гексану, что повышает вероятность объединения нескольких мицелл в один кластер, для уменьшения эффективной площади поверхности (числа контактов групп на поверхности с растворителем).

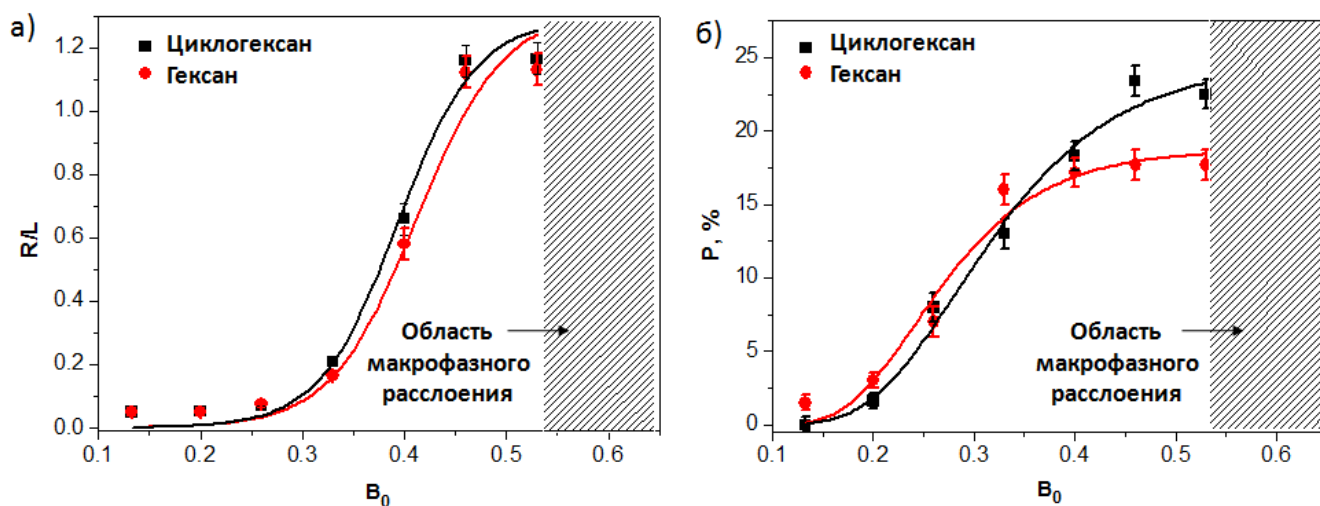


Рисунок IV.5. а) Приведенная средняя длина кластера R/L (R – средняя длина кластера, L – размер ячейки моделирования) в зависимости от молярного отношения лецитина к СЖК V_0 . б) Количество больших кластеров в процентах в зависимости от молярного отношения СЖК к лецитину V_0 . Черные кривые соответствуют циклогексану, красные – гексану.

IV.4. Итоги Главы IV

- 1) Предложена КЗ модель лецитина и СЖК в органическом растворителе (гексане и циклогексане) для проведения компьютерного эксперимента с использованием метода ДДЧ, позволяющая изучать систему на довольно больших пространственных и временных масштабах (до 100 мкс и 50 нм). Проведена верификация разработанной КЗ модели на основе качественного сравнения с экспериментальными данными.
- 2) Исследованы механизмы роста удлинённых мицелл в органическом растворе лецитина при введении СЖК. Установлено, что при увеличении концентрации СЖК в системе наблюдается рост цилиндрических структур за счёт изменения эффективной геометрии молекул.
- 3) Длинные цилиндрические структуры способны формировать физическую сетку зацеплений. При добавлении в систему значительного количества СЖК наблюдается макрофазное расслоение.

Результаты, изложенные в Главе IV, опубликованы в работе [А3].

В Главе V изучено влияние низкомолекулярной (неорганической) соли (НМС) на структуру мицелл в водном растворе лецитина и СЖК методом компьютерного моделирования с использованием ДДЧ. Разработанная в Главе IV КЗ модель для органических растворов лецитина и СЖК расширена для случая водного раствора, а также предложен механизм неявного учета ионов НМС в системе. Разработанная схема моделирования позволяет изучать систему на довольно больших пространственных и временных масштабах (до 100 мкс и 50 нм) и выявить механизмы экспериментально наблюдаемого увеличения вязкости при увеличении концентрации НМС в системе. В главе показано, что увеличение концентрации НМС в водных растворах лецитина и СЖК индуцирует рост длинных цилиндрических мицелл, способных образовывать зацепления. Результаты компьютерного моделирования находятся в хорошем качественном согласии с экспериментальными измерениями вязкоупругих свойств таких систем.

V.1. Введение и обзор литературы

В последнее время появилось большое число экспериментальных [115-121] и теоретических [14, 149-158] работ, посвященных изучению поведения систем, содержащих лецитин, например, органогели и гидрогели на основе лецитина [159, 14]. Интерес к подобным системам обусловлен, с одной стороны, хорошей биосовместимостью, высокой доступностью и низкой стоимостью лецитина, а с другой, возможностью создавать сложные самоорганизованные структуры [160]. Морфологией молекулярных агрегатов в растворах лецитина можно, например, управлять введением СЖК [159, 14] или небольших полярных молекул [161-164]. В экспериментальных исследованиях [163-165], посвященных взаимодействию ионов и фосфолипидов в воде, было показано, что благодаря формированию ионных связей гидрофильные части лецитина образуют плотно упакованные структуры, в то время как углеводородные хвосты имеют преимущественно вытянутую конформацию. В работе [159] показано, что агрегационное число СЖК в воде увеличивается с увеличением ионной силы раствора. Уменьшение растворимости амфифильных молекул, например СЖК, в воде при введении ионов может быть обусловлено следующими причинами [166-168]: 1) увеличение концентрации ионов в растворе делает диссоциацию СЖК менее энтропийно выгодной (недиссоциированные СЖК и желчные кислоты плохо растворяются в воде [159]); 2) экранировка электростатического отталкивания между заряженными группами свободными

ионами делает возможным более плотную упаковку полярных частей молекул; 3) разрушение водородных связей между ПАВ и водой. На поведение водных растворов заряженных ПАВ оказывает влияние не только концентрация ионов соли, но и их размеры и заряд, так, например, ионы некоторых солей могут наоборот улучшать растворимость [166-167]. Ионная специфичность оказывает влияние на процессы самосборки полиэлектролитов, например, в водных растворах хитозана в присутствии ацетата натрия и хлорида натрия [168].

Несмотря на прогресс компьютерных технологий, исследования [149-158] все еще не охватывают весь комплекс свойств и детали поведения липидных систем, содержащих несколько крупных молекулярных агрегатов. В данной главе впервые методами компьютерного моделирования проведено исследование водного раствора лецитина в присутствии СЖК и НМС, играющих роль гелеобразующих агентов. Были изучены размеры, форма, а также механизмы роста молекулярных агрегатов.

В течение последних лет был опубликован ряд теоретических и компьютерных исследований, посвященных изучению смесей лецитина и СЖК [14, 153-158]. Во многих компьютерных экспериментах были использованы КЗ модели липидов и стандартные ВСП, такие как, например, MARTINI [14], КЗ описание СЖК можно найти в литературе [153-156]. Подобные КЗ модели были использованы для изучения ассоциации молекул СЖК и лецитина в водных растворах, размера, состава и формы образующихся мицелл, а также кинетики перехода от одного типа молекулярных агрегатов к другому [157-158]. В работе [158] было показано, что добавление СЖК трансформирует везикулы и бислои лецитина в дискообразные структуры. В вышеупомянутых компьютерных экспериментах использовались модели с неявным учетом растворителя, а также не исследовалось влияние НМС, кроме того, размер рассматриваемой системы был довольно небольшой, в частности, исследовалась одна большая мицелла либо несколько малых.

Для компьютерного моделирования систем, содержащих сразу несколько больших агрегатов, необходимо увеличение пространственно-временных масштабов моделирования, что требует использования «более крупнозернистых» моделей, по сравнению с моделями, предложенными в работах [14,153-156]. КЗ модели довольно чувствительны к выбору параметров взаимодействий, схеме огрубления и т.д., однако, они способны улавливать ключевые особенности поведения исследуемых систем, что вызывает интерес с фундаментальной и практической точки зрения (например, проектирование прототипов реальных объектов). Конечно, при огрубленном представлении, некоторые тонкие особенности реальной системы могут быть потеряны, но КЗ модель в целом может улавливать основные аспекты поведения исследуемой системы. В данной главе исследован вопрос,

можно ли сделать «более крупнозернистую» модель для водных растворов лецитина и СЖК, позволяющую улавливать физику протекающих процессов. Преимуществом разработанной КЗ модели в совокупности с методом ДДЧ является быстрое уравнивание (даже из случайной стартовой системы), моделирование на больших временах и масштабах (использование мягких потенциалов делает возможным использование большего временного шага). Использование такого подхода позволяет достичь времен моделирования примерно на два порядка больше, чем в упомянутых выше работах. В предложенной модели крупнозернистые частицы имеют большие размеры, чем в схеме разбиения MARTINI [14], растворитель учитывается явно, однако ионы НМС введены неявно и описываются через параметры ВСП.

В работе [159] проведено экспериментальное исследование водных растворов лецитина и СЖК в присутствии НМС. Реологическое исследование показывает увеличение вязкости раствора при увеличении концентрации НМС, что может быть связано с ростом длинных гибких «червеобразных» мицелл [159], образующих сетку зацеплений. Было показано, что вязкость смеси лецитина и СЖК в воде зависит как от молярного отношения СЖК к лецитину (B_0), так и от концентрации НМС. При увеличении ионной силы раствора вязкость системы растет, однако, когда концентрация НМС достаточно велика, в системе происходит макрофазное разделение и наблюдаются две сосуществующие жидкие фазы. Далее в Разделе V.3 будет проведено сравнение результатов компьютерного моделирования с данными экспериментального исследования [159].

V.2. Модель и параметры системы

V.2.1. Метод неявного учета низкомолекулярной соли. Для моделирования водного раствора лецитина и СЖК была использована КЗ модель для органических растворов, предложенная в Главе IV (см. Рисунок IV.2), все условные обозначения подсистем и цветовая гамма сохранены и используются далее. В данной главе разработанная КЗ модель адаптирована для водных растворов лецитина и СЖК, а также предложен метод неявного учета НМС при проведении компьютерного моделирования.

Наличие НМС в растворе приводит к уменьшению количества водородных связей между лецитином и водой и снижению растворимости полярных групп лецитина (средства полярных групп к воде) [169-171]. Таким образом, введение НМС в раствор может быть учтено неявно через эмпирический параметр C (называемый далее условно «концентрация НМС»), описывающий уменьшение растворимости полярных групп δ_p лецитина и СЖК при

неизменном параметре растворимости воды δ_w [172]. Новые значения параметров растворимости Гильдебранда (после добавления НМС) для полярных групп P, O(1), O(2), O(3) вычисляются как $(1 - C)\delta_p$, где параметр $C \in [0; 0,25]$. Параметр $C_0 = 0$ означает отсутствие НМС в растворе, при увеличении концентрации НМС параметр C растет, а параметр растворимости полярных групп δ_p падает. На основе экспериментальных данных [159] можно оценить, например значение $C_1 = 0.15$ соответствует примерно 4.5М NaCl, а $C_2 = 0.2$ – примерно 6М NaCl. Предложенная модель способна учесть положительно заряженные ионы, образующиеся при диссоциации СЖК, а также положительно и отрицательно заряженные ионы НМС.

Длина Бьеррума, характеризующая силу электростатических взаимодействий:

$$l_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0kT} \quad (\text{V.1})$$

(где e – элементарный заряд, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 – электрическая постоянная) в водных растворах при температуре $T = 300$ К равна $\sim 6.7 \text{ \AA}$. В разработанной схеме огрубления размер ДДЧ частицы равен $\sim 7 \text{ \AA}$, таким образом, система находится выше порога Маннинга ($l > l_b$, l – характерное расстояние между зарядами вдоль полиэлектролитной цепи) [173]. В системе не наблюдается конденсация контрионов, все молекулы СЖК диссоциированы, ионы распределены в объеме равномерно [128]. Для оценки радиуса экранировки электростатических взаимодействий в результате поляризации среды принято использовать радиус Дебая:

$$d = \left[\sum_j \frac{q_j^2 n_j}{\epsilon_0 kT} \right]^{-1/2} \quad (\text{V.2})$$

где, q_j , n_j – заряд и концентрация частиц типа j . Сделанное выше предположение об отсутствии конденсации контрионов и их равномерном распределении позволяет оценить концентрацию зарядов, как концентрацию соответствующих ПАВ. В этом случае оценка дебаевского радиуса (для системы лецитин 100 мМ, желчная соль 90 мМ и NaCl 0.15М – 1М) дает значения $\sim 6.2 \text{ \AA} - 2.9 \text{ \AA}$, что позволяет сделать вывод о том, что на больших расстояниях все электростатические взаимодействия полностью экранированы (размер ДДЧ частиц $\sim 7 \text{ \AA}$). Эти приближения позволяют нам не рассматривать электростатические взаимодействия в системе, а принять во внимание только гидрофобные эффекты. При разработке модели было исследовано влияние констант жесткости гармонического потенциала на длину связи и равновесный угол, и при этом изменения основных параметров системы выявлено не было.

V.2.2. Параметры компьютерного эксперимента. Предложенная в Главе IV КЗ модель для органических растворов лецитина и СЖК (см. Рисунок IV.2) не учитывает специфические взаимодействия и основана на гидрофобном эффекте и геометрических особенностях строения молекул [A.3]. Использование КЗ модели при моделировании органических растворов дает качественное согласие основных характеристик молекулярных агрегатов (морфологии мицелл, агрегационного числа) с экспериментальными данными [128]. В данной Главе исследуются два типа СЖК: натриевая соль холевой кислоты (СХК), содержащая три гидроксильные группы, и натриевая соль дезоксихолевой кислоты (СДХ), содержащая две гидроксильные группы. В рамках предложенной КЗ модели, единственное отличие заключается в присутствии двух O(2) групп в молекуле СХК, вместо одной O(2) группы в молекуле СДХ (см. Таблицу IV.1 и Рисунок IV.2 для подробной информации о химической структуре молекулярных фрагментов КЗ модели). В выбранном крупнозернистом разбиении размер ДДЧ частиц $\sim 7 \text{ \AA}$, молекула растворителя включает в себя восемь молекул воды.

Для моделирования была выбрана ячейка размером $60 \times 60 \times 60 \sigma^3$ (σ – диаметр частицы моделирования), содержащая 648000 ($\sim 10^6$) частиц (аналогично параметрам компьютерного эксперимента Главы IV). Температура в методе ДДЧ задается равной 300 K. Для контроля прихода системы к равновесию рассматривались временные ряды энергии системы и распределения мицелл по размерам. Обычно для уравнивания системы требовалось около 0.5 миллиона шагов моделирования. Полное время моделирования составляло около 1.5 – 2 млн шагов моделирования Δt для накопления статистических данных и усреднения временных рядов измеряемых параметров, и также проводилось дополнительное усреднение по трем независимым расчетам системы из начального состояния. Как было показано в Главе IV, выбранный размер ячейки моделирования соответствует объему $420 \times 420 \times 420 \text{ \AA}^3$, а общее время моделирования $t \sim 80 \text{ мкс}$ для $2000000\Delta t$.

Объемные доли лецитина и СЖК были фиксированы и равны $\varphi_0 = 0.05$ (5400 молекул) для каждого компонента, что эквивалентно концентрации лецитина 100мМ и концентрации СЖК 90мМ, молярное отношение СЖК к лецитину $V_0 = 0.9$, общая объемная доля всех компонентов, включая растворитель, составляла $\varphi_{tot} = 1$. Моделирование водных растворов лецитина и СЖК проводилось при различных концентрациях НСМ C , на Рисунках V.1 – V.4 далее приведены данные для параметров C_0, C_1, C_2 (см. значения выше).

V.3. Результаты и обсуждение

V.3.1. Морфология молекулярных агрегатов. Молекулы СЖК имеют гидрофобную и гидрофильную поверхность и образуют в водных растворах мицеллы с низким агрегационным числом, тогда как фосфолипиды обычно формируют бислои или везикулы. На Рисунке V.1 показаны характерные морфологии, наблюдаемые в водных растворах лецитина и СЖК (на Рисунке V.1 – V.4 данные приведены для СХК), при добавлении НМС. В чистом растворе (НМС отсутствует) СЖК наблюдается формирование мицелл с агрегационным числом около 5 – 6 (см. Рисунок V.1 а), что согласуется с работами [115-123]. Добавление НМС в водный раствор СЖК вызывает рост коротких «лентообразных» структур за счет уменьшения растворимости полярных групп, приводящего к уменьшению суммарной площади поверхности всех мицелл, и янусоподобного строения СЖК (см. Рисунок V.1 в). Квазидвумерные «лентообразные» структуры растут из-за параллельной ориентации молекул СЖК янусоподобного типа. Мы не наблюдаем значительного увеличения длины мицеллы в чистых водных растворах лецитина и СЖК (нет образования «червеобразных» мицелл в водном растворе чистой СЖК при добавлении НМС). Для чистого раствора лецитина мы наблюдаем везикулы как в отсутствии, так и в присутствии НМС (см. Рисунок V.б, г).

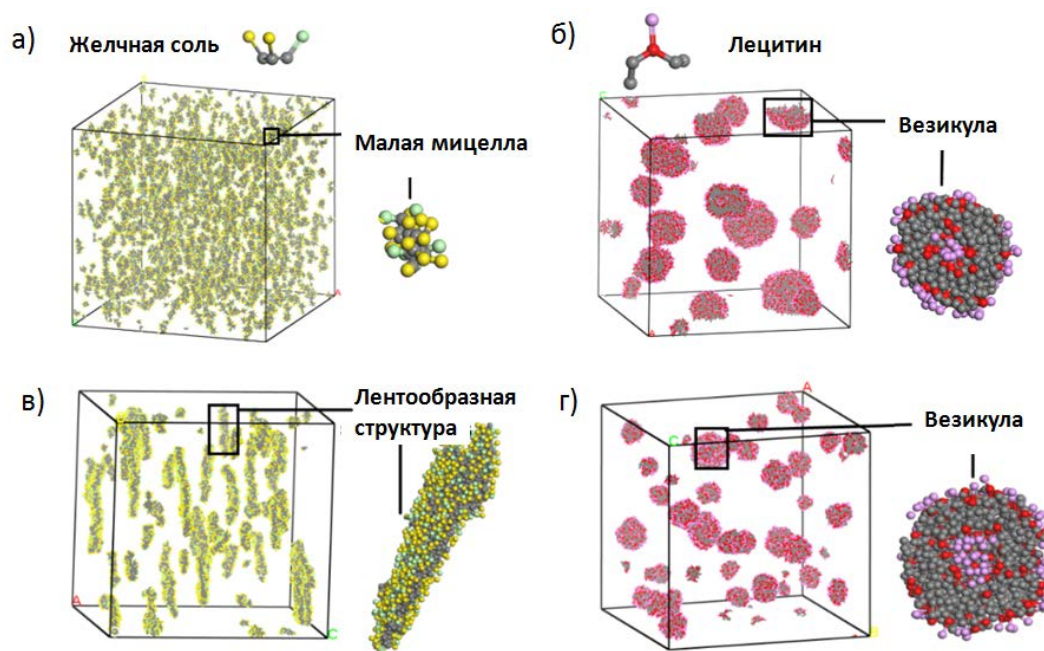


Рисунок V.1. а) Структуры, формирующиеся в водных растворах лецитина и СЖК при введении НМС: а) чистый водный раствор СЖК, б) чистый водный раствор лецитина, в) раствор СЖК в присутствии НМС, концентрация C_2 , г) раствор СЖК в присутствии НМС,

концентрация C_2 . Объемные доли лецитина и СЖК фиксированы и равны $\varphi = 0.05$. Растворитель (вода) не показан на рисунке.

Лецитин и СЖК в водном растворе самоорганизуются в короткие эллипсоидальные мицеллы (см. Рисунок V.2 а). Согласно экспериментальным исследованиям [14] добавление НМС приводит к увеличению вязкости роста длинных «червеобразных» мицелл, образующих динамическую сетку зацеплений [14]. Основными факторами, влияющими на вязкость растворов ПАВ, являются эффективная длина мицелл L и объемная доля ПАВ φ [146]. Наблюдаемое в ходе моделирования удлинение мицелл в системе может свидетельствовать о возможном повышении вязкости раствора в эксперименте. Наличие малых эллипсоидальных мицелл, а также разветвленных цилиндров может вести к уменьшению вязкости.

На Рисунке V.2 а показаны структуры, формирующиеся в водном растворе лецитина и СЖК в присутствии НМС (штриховкой схематически изображены наблюдаемые формы мицеллы). Визуальный анализ мгновенных снимков системы позволяет установить, что в системе без НМС наблюдается большое количество малых мицелл или тонкие мицеллы средней длины. Увеличение концентрации НМС приводит к уменьшению количества мицелл и увеличению их продольных и поперечных размеров за счет агрегации. Объединение малых мицелл происходит из-за уменьшения растворимости полярных групп в воде, вследствие их экранировки ионами НМС. Из-за уменьшения совместимости между водой и гидрофильными группами мицеллы стремятся уменьшить количество контактов между своей поверхностью и растворителем, происходит формирование одной длинной цилиндрической мицеллы вместо нескольких малых эллипсоидальных. Более детально механизм формирования удлиненных структур описан в Разделе IV.3 и работах [159,128,А3]. При увеличении концентрации НМС меняется также форма поперечного сечения мицеллы, происходит трансформация из круга в овал, типичные морфологии цилиндрических мицелл и их поперечный срез при концентрациях C_1 и C_2 показаны на Рисунке V.2 б. ($C_2 > C_1$).

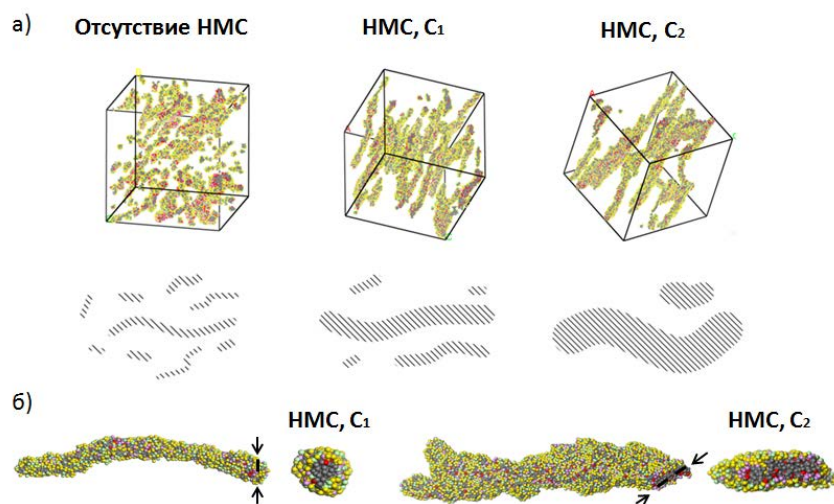


Рисунок V.2. а) Структуры, формирующиеся в водном растворе лецитина и СЖК, при различных концентрациях НМС (НМС отсутствует, концентрации C_1 , C_2), внизу схематически изображены формирующиеся в каждом случае мицеллы. б) Типичная морфология цилиндрических мицелл и их поперечный срез в случае концентраций C_1 и C_2 .

V.3.2. Кластерный анализ. Для исследования распределения числа частиц в мицеллах использовалась процедура кластерного анализа системы, описанная в Разделе IV.3.2. [А3,1], по частицам типа С, с радиусом обрезания $r_c = \sigma$. Частицы типа С соответствуют гидрофобным частям СЖК и лецитина, формирующим ядро мицелл, что позволяет уменьшить вероятность объединения двух близкорасположенных мицелл в один кластер. Было проведено исследование различных радиусов обрезания $r_c < 1.4 \sigma$, но существенной разницы в результатах кластерного анализа не было выявлено.

Гистограмма на Рисунке V.3 показывает зависимость объемной доли кластеров от числа частиц в кластере (типа С) в водном растворе лецитина и СЖК. Первый столбец содержит все кластеры с числом частиц (типа С) менее 500, а последний – все кластеры с числом частиц более 3000, причем для высокой концентрации НМС C_2 наблюдаются кластеры размером до 9000 частиц. Объемная доля кластеров рассчитывается как количество частиц в кластере, деленное на общее количество частиц ПАВ (лецитина и СЖК вместе). Добавление НМС увеличивает объемную долю длинных мицелл и снижает долю коротких. Для концентрации НМС C_1 и C_2 основной пик на гистограмме смещается в сторону большего числа частиц в кластере (от 500 до 3000), то есть растет объемная доля кластеров с большим количеством частиц.

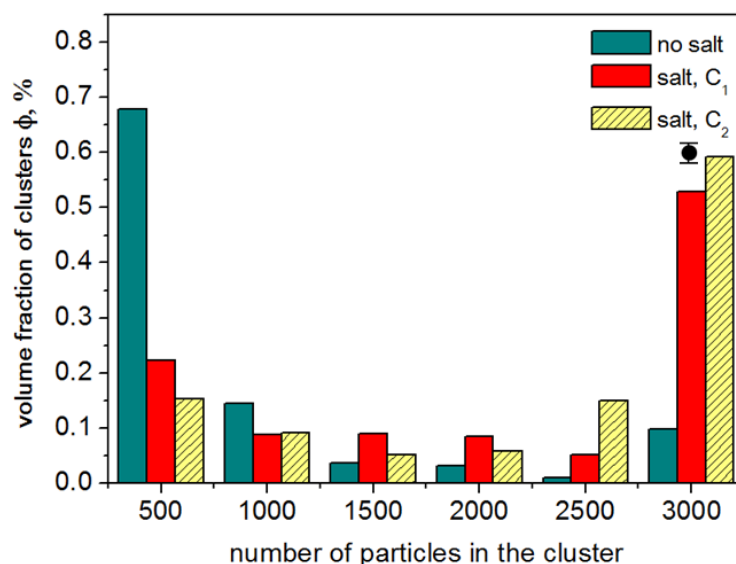


Рисунок V.3. Зависимость объемной доли кластеров от числа частиц в кластере в водном растворе лецитина и СЖК без НМС (зеленые столбцы) и в присутствии НМС с концентрацией C_1 (красные столбцы) и C_2 (желтые столбцы), погрешность для всех гистограмм отмечена под легендой.

V.3.3. Размер и форма молекулярных агрегатов. Для анализа формы образующихся мицелл удобно использовать параметры формы [175, 176]:

$$K_1 = (\lambda_3 + \lambda_2)/(\lambda_1 + \lambda_2)$$

$$K_2 = (\lambda_3 + \lambda_1)/(\lambda_1 + \lambda_2)$$

(V.3)

$$X_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i^\alpha \vec{S}_i^\beta; \quad \vec{S}_i = \vec{r}_i - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i; \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, – отсортированные в порядке убывания $\lambda_1 = \max(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$, $\lambda_3 = \min(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$, собственные значения тензора инерции $X_{\alpha\beta}$ (N – число частиц в кластере, \vec{r}_i – радиус вектор i -го звена) каждого кластера, определенного согласно процедуре кластерного анализа (см. Раздел IV.3.2). Сумма $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ равна квадрату радиуса инерции мицелл. Для определения формы кластера удобно построить двумерную гистограмму, (K_1, K_2) -плоскость, тогда точка $(0, 1)$ будет соответствовать идеальному цилиндру, $(0.5, 0.5)$ – диску, $(1, 1)$ – сфере. На Рисунке V.4 схематично показана (K_1, K_2) -плоскость и характерные значения для цилиндра, сферы и диска.

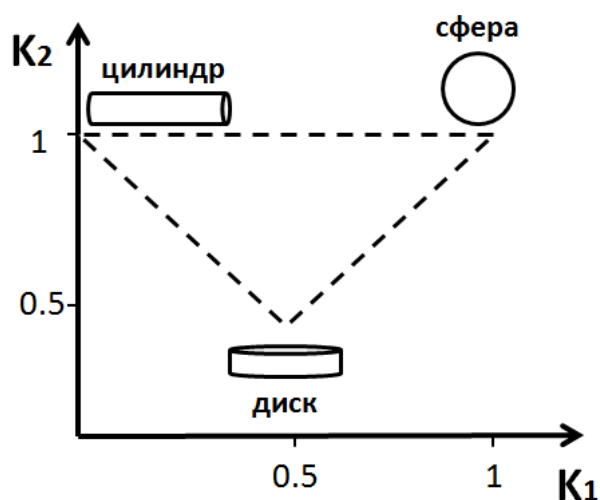


Рисунок V.4. Характерные значения параметров K_1 и K_2 для цилиндра, сферы и диска.

На Рисунке V.5 а показаны гистограммы собственных значений тензора инерции для больших кластеров (число частиц типа C более 300). Для анализа формы структуры выбираются только большие мицеллы, поскольку небольшие кластеры могут быть, например, результатом неточности кластерного анализа. Для систем с НМС (концентрации C_1 и C_2) главный пик расположен при больших значениях λ_1 по сравнению с $C=0$, распределение для C_2 шире, чем для C_1 , и смещается в сторону больших значений λ_1 . Для систем с C_0 и C_1 значения λ_2 очень близки, для C_2 положение основного пика немного смещено вправо. Для λ_3 наблюдаются почти одинаковые распределения для всех трех систем C_0 , C_1 , C_2 . При увеличении концентрации соли до C_2 растет продольный размер мицелл, в то время как форма поперечного сечения меняется эффективно с круга на овал.

На Рисунке V.5 б показаны двумерные гистограммы параметров формы (K_1, K_2) для систем с НМС и без. Распределение системы без НМС очень узкое, пик расположен довольно близко к точке $(0, 1)$, таким образом, кластеры преимущественно имеют форму цилиндров. Для систем с НМС основной пик уширяется и смещается в область дисков $(0.5, 0.5)$ или сфер $(1, 1)$, но форма мицелл все еще очень вытянута («сплюснутые» цилиндры). Гистограммы на Рисунке V.5. имеют довольно широкое распределение из-за различной геометрии формы мицеллы. Анализ гистограмм в совокупности с визуальным анализом мгновенных снимков системы на Рисунке V.2 позволяет заключить, что при умеренной концентрации соли C_1 форма мицелл близка к цилиндрической, а увеличение концентрации соли C_2 приводит к росту более плоских и изогнутых мицелл («сплюснутых» цилиндров).

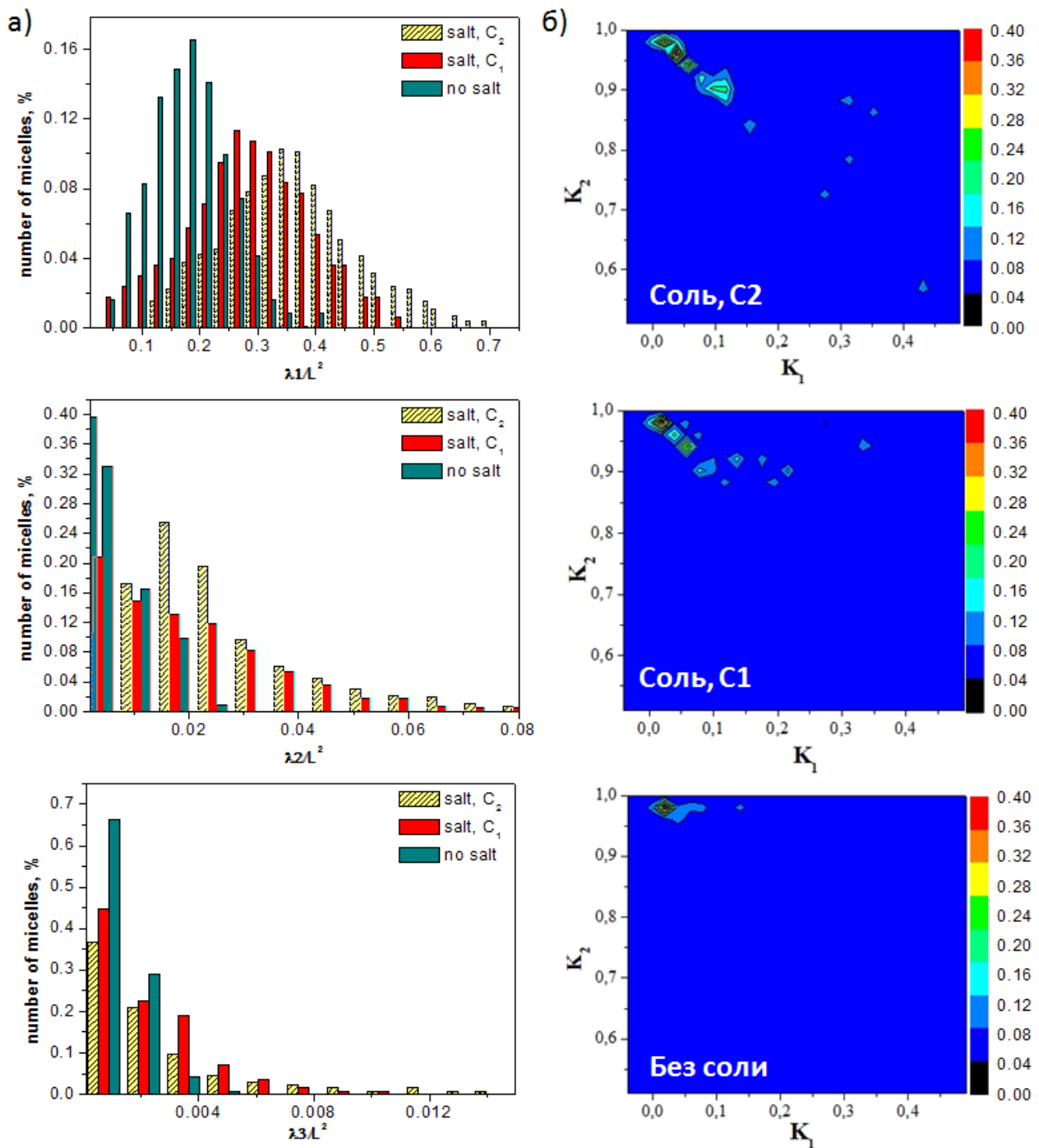


Рисунок V.5. а) Гистограммы собственных значений тензора инерции λ_1 , λ_2 , λ_3 , отнесенные к квадрату размера ячейки моделирования L^2 для больших кластеров (число частиц более 300) без НМС (зеленые столбцы) и в присутствии НМС с концентрацией C_1 (красные столбцы) и C_2 (желтые столбцы). б) Двумерные гистограммы параметров формы (K_1, K_2) без НМС и в присутствии НМС с концентрацией C_1 и C_2 .

Сравнение приведенных на Рисунке V.6 результатов компьютерного моделирования и экспериментальных данных, позволяет оценить значения параметра C , введенного для описания концентрации НМС в растворе: $C_1 = 0.15$ как $\sim 4.5\text{M NaCl}$, а $C_2 = 0.2$ как $\sim 6\text{M NaCl}$. Доля больших кластеров (число частиц более 300) в водном растворе лецитина и двух типов СЖК, СХК и СДК (см. Рисунок V.5 а) сравнивается с экспериментальными данными по вискозиметрии для аналогичной системы [159] (см. Рисунок V.5 б). Увеличение параметра C приводит к увеличению количества мицелл и их размеров, вследствие агрегации малых мицелл. При добавлении избыточного количества НМС $C > C^*$ в системе происходит макрофазное разделение, формируется одна большая мицелла (в реальном эксперименте это соответствует разделению на две жидкие фазы). На Рисунке V.5 концы кривых для СХК и СДК соответствуют концентрациям соли, выше которых в образцах проходит макрофазное разделение. В компьютерном эксперименте критическая концентрация соли была определена для СХК как $C^* = 0.25$, а для СДК – $C^* = 0.19$. В экспериментальной работе [159] образцы СХК оставались гомогенными до достижения концентрации $\text{NaCl} \sim 6\text{ M}$, а макрофазное разделение для СДК наблюдалось при концентрации NaCl около 2.5 M . Разработанная КЗ модель позволяет верно улавливать основные особенности поведения системы, в частности, в растворе лецитина с СДК макрофазное разделение наступает раньше, чем для СХК, количество больших кластеров увеличивается (до 4 раз) для обеих систем незадолго до макрофазного разделения. В рамках компьютерного эксперимента вязкость системы не измерялась напрямую для сравнения с экспериментальными данными, но количество больших кластеров и их длина играют ключевую роль в изменении вязкости [146].

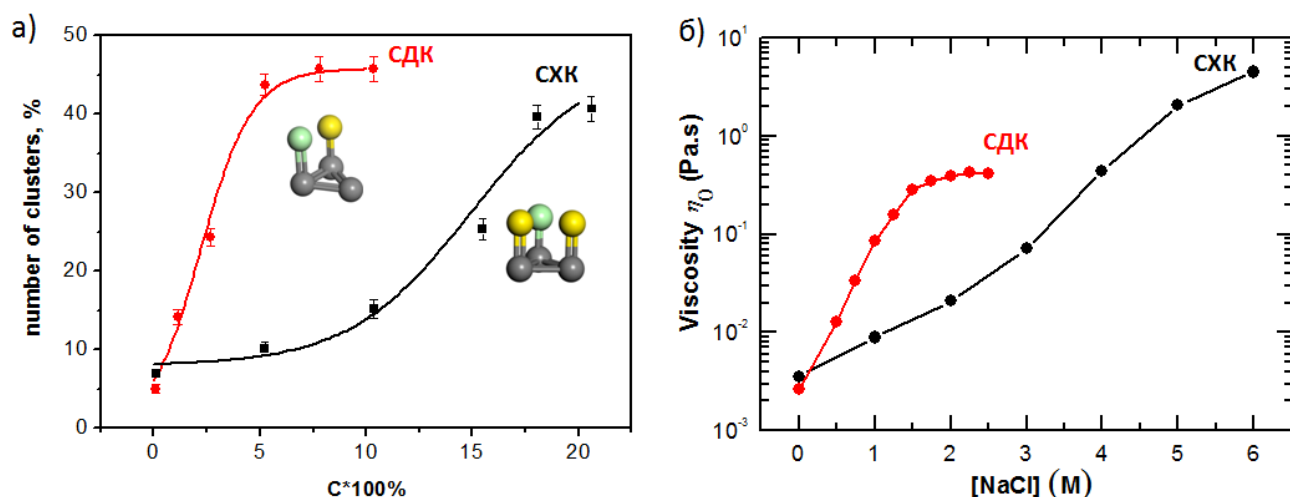


Рисунок V.6. а) Доля больших кластеров (число частиц более 300) в водном растворе лецитина и СЖК. б) Экспериментально полученная вязкость η_0 смесей лецитина и СЖК в зависимости от концентрации NaCl . Концентрация лецитина равна 100 mM , молярное

отношение СЖК к лецитину B_0 для SC и SDC составляло 0.9 и 1.2 соответственно [159]. СХК – натриевая соль холево́й кислоты (черная кривая), СДК – натриевая соль дезоксихолево́й кислоты (красная кривая).

V.3.4. Механизм роста молекулярных агрегатов. Структуры, формирующиеся в водном растворе лецитина и СЖК, в основном зависят от концентрации НМС. В общем случае, на форму молекулярных агрегатов оказывает влияние структура молекулы ПАВ. Эффективную геометрию молекулы удобно описывать в терминах критического параметра упаковки (*critical packing parameter*):

$$p = v/al \quad (V.4)$$

где, l – длина гидрофобного хвоста, a – площадь гидрофильной головной группы, v – объем молекулы ПАВ [115,177]. Формированию бислоев или везикул (замкнутого бислоя) отвечают значения $p > 1/2$, цилиндрическим и эллипсоидальным мицеллам – интервал $1/3 < p < 1/2$, а сферическим – $p < 1/3$. Молекулы лецитина имеют геометрию близкую к цилиндрической ($p \sim 1$) и формируют в водном растворе поверхность с малой кривизной (бислой). Молекулы СЖК, напротив, склоны образовывать малые мицеллы с большой кривизной поверхности. В водном растворе лецитина и СЖК (без НМС) значение параметра упаковки эффективно уменьшается до $1/3 < p^* < 1/2$ из-за включения молекул СЖК между головными группами лецитина (геометрия ПАВ эффективно меняется с цилиндра на усеченный конус).

На Рисунке V.7 слева схематично изображен переход от везикул лецитина к эллипсоидальным мицеллам лецитина и СЖК. Молекулы лецитина ориентированы в мицелле радиально, формируя ядро и поверхность, молекулы СЖК расположены преимущественно на поверхности и выступают в качестве «клиньев» между полярными группами лецитина, аналогично [162]. Торцы цилиндров (или эллипсоидов) состоят преимущественно из молекул СЖК, склонных к формированию поверхностей с большой кривизной поверхности. Длина мицелл определяется соотношением между числом молекул лецитина и СЖК. При низкой концентрации СЖК эффективная геометрия ПАВ еще близка к цилиндрической, значение $p > 1/2$ не достаточно для формирования цилиндров. При увеличении концентрации СЖК параметр упаковки достигает значения p^* , форма мицелл меняется с эллипсоидальной на цилиндрическую. Однако с другой стороны, молекулы СЖК, склонные к формированию закруглений на концах мицелл, снижают длину цилиндрических мицелл, разбивая их на несколько малых. Дальнейшее увеличение концентрации СЖК приводит к снижению значений p до $\sim 1/3$, в системе наблюдаются короткие цилиндрические или даже сферические мицеллы. Таким образом, рост «червеобразных» мицелл в водном растворе лецитина и СЖК

наблюдается только для определенного интервала значений молярного отношения B_0 [159,178-180].

Введение НМС в раствор способно менять морфологию вытянутых систем. В правой части Рисунка V.7 схематически показан механизм формирования длинных структур в растворе лецитина и СЖК при введении НМС. НМС снижает растворимость полярных групп лецитина и СЖК в воде, формирование одной большой мицеллы становится энергетически выгоднее нескольких малых мицелл за счет уменьшения числа контактов полярных групп с водой. Уменьшение эффективной поверхности мицелл приводит к образованию сильно вытянутых структур, напоминающих изогнутые сплюснутые цилиндры (имеющие эллиптическое поперечное сечение). Дальнейшее увеличение концентрации низкомолекулярной соли приводит к значительному уменьшению растворимости полярных групп, мицеллы стремятся минимизировать количество контактов с водой и образуют одну большую мицеллу (макрофазное разделение). Такое поведение находится в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными [159].

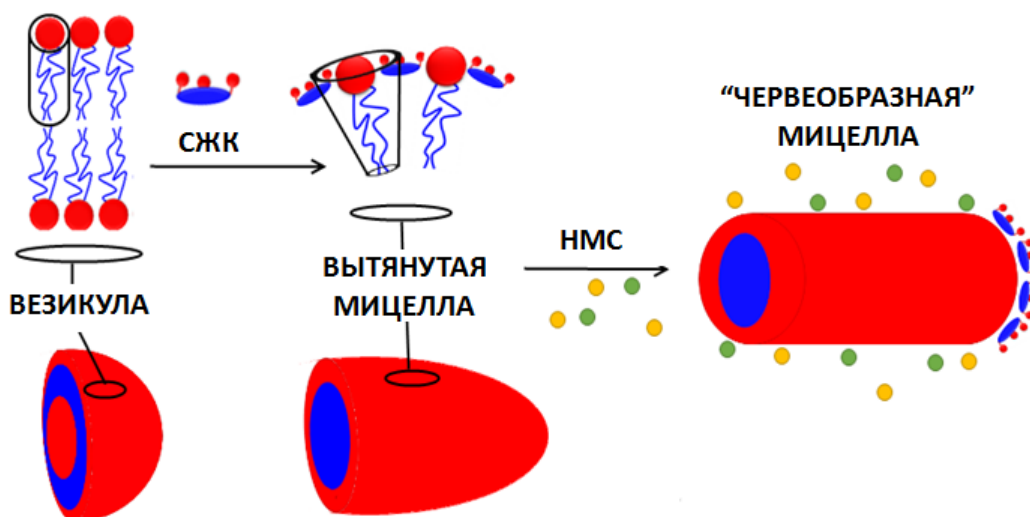


Рисунок V.7. Механизм роста «червеобразных» мицелл в водном растворе лецитина и СЖК при добавлении НМС.

V.4. Итоги Главы V

- 1) Предложен механизм учета НМС в водном растворе лецитина и СЖК при проведении компьютерного эксперимента с использованием метода ДДЧ и КЗ моделей. Проведена верификация разработанных КЗ моделей на основе качественного сравнения с экспериментальными данными.
- 2) Исследованы механизмы роста удлиненных мицелл в водных растворах лецитина и СЖК. Установлено, что рост эллипсоидальных структур в водном растворе лецитина и СЖК обусловлен изменением эффективной геометрии молекул лецитина в мицелле при встраивании молекул СЖК.
- 3) Показано, что при добавлении НМС в водный раствор лецитина и СЖК наблюдается формирование цилиндрических мицелл за счет экранирования электростатических взаимодействий между полярными группами ПАВ и водой. При увеличении концентрации НМС число мицелл в растворе уменьшается, в то время как их эффективная длина растет.

Результаты, изложенные в Главе V, опубликованы в работе [A4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе продемонстрирована возможность исследовать микроскопические механизмы физических явлений в (со)полимерных и липидных системах, а также предсказывать их макроскопические свойства с помощью мезоскопического моделирования при сохранении необходимых деталей химического строения (макро)молекул. С помощью разработанной схемы многомасштабного моделирования проведено исследование морфологии и равновесных характеристик расплава блок-сополимеров с различной степенью полидисперсности, механизмов кристаллизации в расплаве гетероциклических полимеров, а также морфологии супрамолекулярных агрегатов в органических и водных растворах лецитина и солей желчных кислот. Для успешного решения описанного круга задач необходимо использовать современные суперкомпьютерные установки в совокупности с предложенными алгоритмами многомасштабного компьютерного моделирования.

Основные выводы диссертационной работы:

- 1) Показано, что для случайных диблок-сополимеров размер домена микроструктуры не зависит от параметра несовместимости Флори-Хаггинса, в результате различной укладки коротких и длинных блоков внутри домена.
- 2) Разработана крупнозернистая модель гетероциклических полимеров, позволяющая улавливать влияние особенностей химического строения на процесс кристаллизации.
- 3) Установлено, что гибкость полимерных цепей играет ключевую роль на первых этапах кристаллизации, при выравнивании и ориентации цепочек. Уменьшение жесткости цепи или включение гибких сегментов (структурных дефектов) в полимерную цепь снижает ориентационный порядок в системе, что ведет к подавлению кристаллизации образца.
- 4) Разработана крупнозернистая модель водного и органического раствора лецитина и соли желчной кислоты, учитывающая наличие низкомолекулярной соли и позволяющая проводить компьютерное моделирование на пространственных и временных масштабах, сравнимых с достижимыми в лабораторных условиях.
- 5) Установлено, что при увеличении концентрации соли желчной кислоты в органическом растворе лецитина наблюдается формирование цилиндрических структур за счет изменения эффективной молекулярных агрегатов.

- б) Показано, что при добавлении низкомолекулярной соли в водный раствор лецитина и соли желчной кислоты наблюдается формирование цилиндрических мицелл, за счет экранирования электростатических взаимодействий между полярными группами и водой.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

[A1] Markina A., Chertovich A. Stable domain size and conformational segregation of short and long blocks during microphase separation in random block copolymers. // *Chemical Physics Letters*. — 2015. — Vol. 624. — P. 74–77.

[A2] Komarov P., Markina A., Ivanov V. Influence of surface modification of halloysite nanotubes on their dispersion in epoxy matrix: mesoscopic DPD simulation. // *Chemical Physics Letters*. — 2016. — Vol. 653. — P. 24–29.

[A3] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Self-assembly of micelles in organic solutions of lecithin and bile salt: mesoscale computer simulation. // *Chemical Physics Letters*. — 2016. — Vol. 664. — P. 16.

[A4] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Self-assembly of lecithin and bile salt in the presence of inorganic salt in water: mesoscale computer simulation. // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2017. — Vol. 121. — P. 7878.

[A5] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Larin S., Kenny J., Lyulin S. Effect of polymer chain stiffness on initial stages of crystallization of polyetherimides: coarse-grained computer simulation. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. — 2017. — Vol. 55. — P. 1254.

[A6] Иванов В. А., Комаров П. В., Маркина А. А., Гусаров Д.М. Можно ли предсказать макроскопические свойства полимерных систем и материалов из химической структуры (макро)молекул с помощью компьютерного моделирования? // *Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности*. — 7. — Издательство Московского университета Москва, 2016.

[A7] Gavrilov A., Markina A., Khalatur P., Chertovich A. Phase behavior of random diblock and multiblock copolymer melts by dissipative particle dynamics simulation, 11th European Symposium on Polymer Blends, San Sebastian, Spain, 2012.

[A8] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Computer simulation of lecithin-bile salt mixture in aqueous solution. // 4-th International Workshop «Theory and Computer Simulation of Polymers: New Developments», Halle (Saale), Germany, 2015.

[A9] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Computer simulation of lecithin-bile salt aqueous solution in the presence of inorganic salt. // *Polymer Congress EPF 2015*, Dresden, Germany, 2015.

- [A10] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Computer modeling of structure formation in aqueous solutions of lecithin and bile salts. // Conference of 1st Russian Conference on Supercomputing Days 2015, RuSCDays 2015, Moscow, Russia, 2015.
- [A11] Маркина А. Компьютерное моделирование структурообразования в растворах лецитина и желчной кислоты. // Ежегодная конференция-конкурс научно-исследовательских работ молодых ученых и специалистов 2015, ИНЭОС РАН, Москва, Россия, 2015.
- [A12] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Khokhlov A., Tung S.-H. Self-organization processes in lecithin-bile salt mixtures: computer simulation. // 80th Prague Meeting on Macromolecules "Self-assembly in the World of Polymers" Prague, Check Republic, 2016.
- [A13] Markina A., Ivanov V., Komarov P., Larin S., Kenny J., Lyulin S. Coarse-grained computer simulation in polyimide melts. // 80th Prague Meeting on Macromolecules "Self-assembly in the World of Polymers" Prague, Check Republic, 2016.
- [A14] Маркина А., Иванов В., Комаров П. Структурообразование в растворах лецитина и соли желчной кислоты: компьютерное моделирование. // тезисы докладов, 1-я Всероссийская конференция с элементами научной школы Компьютерное моделирование гетероциклических полимеров в рамках кластера конференций по органической химии ОргХим-2016, Санкт-Петербург, Россия, 2016.
- [A15] Маркина А., Иванов В., Комаров П. Многомасштабное моделирование кристаллизации в расплавах. // тезисы докладов, 1-я Всероссийская конференция с элементами научной школы Компьютерное моделирование гетероциклических полимеров в рамках кластера конференций по органической химии ОргХим-2016, Санкт-Петербург, Россия, 2016.
- [A16] Маркина А. Могут ли простые крупнозернистые модели использоваться для описания самоорганизации супрамолекулярных структур? // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, Россия, 2017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Allen MP, Tildesley DJ. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1989.
- [2] Español P. Dissipative Particle Dynamics with energy conservation. // *Europhysics Letters* 1997, 40, 631.
- [3] Español P, Warren PB. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. // *Europhysics Letters* 1995, 30, 191.
- [4] Groot RD, Warren PB. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. // *The Journal of Chemical Physics* 1997, 107, 4423.
- [5] Español P, Warren PB. Perspective: Dissipative Particle Dynamics. // *The Journal of Chemical Physics* 2017, 146, 150901.
- [6] Ewald P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. // *Annals of Physics* 1921, 64, 253.
- [7] Cornell WD, Cieplak P, Bayly CI, Gould IR, Merz KM, Ferguson DM, Spellmeyer DC, Fox T, Caldwell JW, Kollman PA. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. // *Journal of the American Chemical Society* 1995, 117, 5179.
- [8] Kaminski GA, Friesner RA, Tirado-Rives J, Jorgensen WL. Evaluation and reparametrization of the OPLS-AA force field for proteins via comparison with accurate quantum chemical calculations on peptides. // *The Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105, 6474.
- [9] Jorgensen WL., Maxwell DS., Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. // *Journal of the American Chemical Society* 1996, 118, 11225.
- [10] Sun H. Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes. // *Macromolecules* 1995, 28, 701.
- [11] Sun H, Mumby SJ, Maple JR, Hagler AT. An ab Initio CFF93 All-atom force field for polycarbonates. // *Journal of the American Chemical Society* 1994, 116, 2978.
- [12] Schmid N, Eichenberger AP, Choutko A, Riniker S, Winger M, Mark AE, Gunsteren WF. Definition and testing of the GROMOS force-field versions 54A7 and 54B7. // *European Biophysics Journal* 2011, 40, 843.
- [13] Monticelli L, Kandasamy SK, Periole X, Larson RG, Tieleman DP, Marrink S- J. The MARTINI coarse-grained force field: extension to proteins. // *Journal of Chemical Theory and Computation* 2008, 4, 819.

- [14] Marrink SJ, Risselada HJ, Yefimov S et al. The MARTINI force field: coarse grained model for biomolecular simulations. // *The Journal of Physical Chemistry B* 2007, 111, 7812.
- [15] Davis RS, Sunil Kumar P, Sperotto MM, Laradji M. Predictions of phase separation in three-component lipid membranes by the MARTINI force field. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2013, 117, 4072.
- [16] Shinoda W, DeVane R, Klein ML. Zwitterionic lipid assemblies: molecular dynamics studies of monolayers, bilayers, and vesicles using a new coarse grain force field. // *The Journal of Physical Chemistry B* 2010, 114, 6836.
- [17] Hildebrand JH. Solubility. XII. Regular Solutions. // *Journal of the American Chemical Society* 1929, 51, 66.
- [18] Hildebrand HJ. Order from Chaos. // *Science* 1965, 150, 441.
- [19] Komarov PV, Veselov IN, Chu PP, Khalatur PG, Khokhlov AR. Atomistic and mesoscale simulation of polymer electrolyte membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone). // *Chemical Physics Letters* 2007, 487, 291.
- [20] Komarov PV, Veselov IN, Khalatur PG. Nanoscale morphology in sulphonated poly (Ether ether ketone)-based ionomeric membranes: Mesoscale simulations. // *Polymer Science Series A* 2010, 52, 191.
- [21] Иванов ВА, Рабинович АЛ, Хохлов АР. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009.
- [22] Аскадский АА, Кондращенко ВИ. Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1. Атомный и молекулярный уровни. Научный Мир, 1999.
- [23] Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA. *Polymer Handbook* 4th Edition, 2003, 2, 2250.
- [24] Kamble R, Ghag M, Gaikawad S, Panda BK. Halloysite nanotubes and applications. // *Journal of Advanced Scientific Research* 2012, 3, 25.
- [25] Lvov Y, Abdullayev E. Functional polymer—clay nanotube composites with sustained release of chemical agents. // *Progress in Polymer Science* 2013, 38, 1690.
- [26] Joussein E, Petit S, Churchman J, Theng B, Righi D, Delvaux B. Halloysite clay minerals. // *Clay Minerals* 2005, 40, 383.
- [27] Joo Y, Jeon Y, Lee SU, Sim JH, Ryu J, Lee S, Lee H, Sohn D. Aggregation and stabilization of carboxylic acid functionalized halloysite nanotubes (HNT-COOH). // *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 18230.

- [28] Szpilska K, Czaja K, Kudla S. Halloysite nanotubes as polyolefin fillers. // *Polimery* 2015, 60, 359.
- [29] Xu W, Luo B, Wen W, Xie W, Wang X, Liu M, Zhou C. Surface modification of halloysite nanotubes with l-lactic acid: An effective route to high-performance poly(l-lactide) composites. // *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132, 41451.
- [30] Pasbakhsh P, Ismail H, Ahmad Fauzi MN, Bakar AF. EPDM/modified halloysite nanocomposites. // *Applied Clay Science* 2010, 48, 405.
- [31] Tang Y, Deng S, Ye L, Yang C, Yuan Q, Zhang J, Zhao C. Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite–epoxy nanocomposites. // *Composites Part A* 2011, 42, 345.
- [32] Bates FS, Fredrickson GH. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. // *Annual Review of Physical Chemistry* 1990, 41, 525.
- [33] Гросберг АЮ, Хохлов АР. Статистическая физика макромолекул. – М.: Наука, 1989, 344.
- [34] Krausch G. Surface induced self-assembly in thin polymer films. // *Materials Science and Engineering R* 1995, 14, 1.
- [35] Leibler L. Theory of microphase separation in block copolymers. // *Macromolecules* 1980, 13, 1602.
- [36] Matsen MW, Bates FS. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. // *Macromolecules* 1996, 29, 1091.
- [37] Khandpur AK, Förster S, Bates FS, Hamley IW, Ryan AJ, Bras W, Almdal K, Mortensen K. Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. // *Macromolecules* 1995, 28, 8796.
- [38] Matsen MW. Fast and accurate SCFT calculations for periodic blockcopolymer morphologies using the spectral method with Anderson mixing. // *The European Physical Journal E* 2009, 30, 361.
- [39] Bates FS, Schulz MF, Khandpur AK, Förster S, Rosedale JH, Almdal K, Mortensen K. Fluctuations, conformational asymmetry and block copolymer phase behaviour. // *Chemical Society. Faraday Discussions* 1994, 98, 7.
- [40] Helfand E, Wasserman Z. Block copolymer theory. 4. Narrow interphase approximation. // *Macromolecules* 1976, 9, 879.
- [41] Семёнов АН. К теории микрофазного расслоения в расплавах блок- сополимеров. // *ЖЭТФ* 1985, 88, 1242.

- [42] Matsen M, Schick M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. // *Physical Review Letters* 1994, 72, 2660.
- [43] Matsen MW, Bates FS. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. // *Macromolecules* 1996, 29, 1091.
- [44] Matsen MW. Effect of Architecture on the Phase Behavior of AB-Type Block Copolymer Melts. // *Macromolecules* 2012, 45, 2161.
- [45] Tyler. CA, Morse DC. Orthorhombic Fddd network in triblock and diblock copolymer melts. // *Physical Review Letters* 2005, 94, 208302.
- [46] Wang Y, Kim MI, Akasaka S, Saijo K, Hasegawa H, Hikima T, Takenaka M. Fddd structure in polystyrene-block-polyisoprene diblock copolymer/polystyrene homopolymer blends. // *Macromolecules* 2016, 49, 2257.
- [47] Khandpur AK, Förster S, Bates FS, Hamley IW, Ryan AJ, Bras W, Almdal K, Mortensen K, Polyisoprene – Polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. // *Macromolecules* 1995, 28, 8796.
- [48] Matyjaszewski K, Tsarevsky NV. Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization. // *Nature Chemistry* 2009, 1, 276.
- [49] Lynd NA, Hillmyer MA. Influence of polydispersity on the self-assembly of diblock copolymers. // *Macromolecules*. 2005, 38, 8803.
- [50] Lynd NA, Hillmyer MA Effects of polydispersity on the order–disorder transition in block copolymer melts. // *Macromolecules*. 2007, 40, 8050.
- [51] Lynd NA, Hamilton BD, Hillmyer MA. The role of polydispersity in the lamellar mesophase of model diblock copolymers. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2007, 45, 3386.
- [52] Hashimoto T, Tanaka H, Hasegawa H. Uniformity of microdomain size of block polymers as compared with uniformity of their molecular weights. // *Macromolecules* 1985, 18, 1864.
- [53] Hillmyer MA. Polydisperse block copolymers: Don't throw them away. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2007, 45, 3249.
- [54] Widin JM, Schmitt AK, Schmitt AL, Im K, Mahanthappa MK. Unexpected consequences of block polydispersity on the self-assembly of ABA triblock copolymers. // *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134, 3834
- [55] Gavrilov AA, Kudryavtsev Y, Khalatur P, Chertovich A. Microphase separation in regular and random copolymer melts by DPD simulations. // *Chemical Physics Letters* 2011, 503, 277.
- [56] Register RA. Materials science: Continuity through dispersity. // *Nature* 2012, 483, 167.

- [57] Beardsley TM, Matsen MW. Monte Carlo phase diagram for diblock copolymer melts. // The European Physical Journal E 2010, 32, 255.
- [58] Beardsley TM, Matsen MW. Effects of polydispersity on the order-disorder transition of diblock copolymer melts. // The European Physical Journal E 2008, 27, 323.
- [59] Groot RD, Madden TJ. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation. // The Journal of Chemical Physics 1998, 108, 8713.
- [60] Groot RD, Madden TJ, Tildesley DJ. On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation. // The Journal of Chemical Physics 1999, 110, 9739.
- [61] Li X, Guo J, Liu Y, Liang H. Microphase separation of diblock copolymer poly(styrene-*b*-isoprene): A dissipative particle dynamics simulation study. // The Journal of Chemical Physics 2009, 130, 74908.
- [62] Lynd NA, Mueller A, Hillmyer M. Polydispersity and block copolymer self-assembly. // Progress in Polymer Science 2008, 33, 875.
- [63] Soto-Figueroa C, Rodríguez-Hidalgo M, Martínez-Magadán J, Vicente L. Dissipative particle dynamics study of order–order phase transition of BCC, HPC, OBDD, and LAM structures of the poly(styrene)–poly(isoprene) diblock copolymer. // Macromolecules 2008, 41, 3297.
- [64] Li Y, Qian H-J, Lu Z-Y. The influence of one block polydispersity on phase separation of diblock copolymers: The molecular mechanism for domain spacing expansion. // Polymer 2013, 54, 3716.
- [65] Likhtman AE, Semenov AN. "Stability of the OBDD structure for diblock copolymer melts in the strong segregation limit". // Macromolecules, 1994, 27, 3103.
- [66] Der-Jang L, Kung-Li W, Ying-Chi H, Kueir-Rarn L, Juin-Yih L, Chang-Sik H. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. // Progress in Polymer Science 2013, 37, 907.
- [67] Ghosh MK, Mittal KL. Polyimides: Fundamentals and applications. Marcel Dekker Inc. New York, 1996.
- [68] Perepichka IF, Perepichka DF. Handbook of thiophene-based materials: Applications in organic electronics and photonics. John Wiley & Sons, 2009.
- [69] Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966.
- [70] Sperling LH. Introduction to Physical Polymer Science. Wiley, 2006.
- [71] Strobl G. The Physics of Polymers, 3-rd edition. Springer, 2007.
- [72] Бессонов МИ. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Наука, 1983.

- [73] Кабанов ВА. Энциклопедия полимеров. Советская Энциклопедия, 1977.
- [74] Fischer EW. Molekulare Vorgänge bei der plastischen Verformung von Polymer-Einkristallen. // Naturforschung Z 1957, 12a, 753.
- [75] Keller A. A note on single crystals in polymers: Evidence for a folded chain configuration. // Philosophical Magazine 1957, 2, 1171.
- [76] Till JrPH. The growth of single crystals of linear polyethylene. // Journal of Polymer Science Part A 1957, 24, 301.
- [77] Strobl G. The Physics of Polymers, 3-rd edition. Springer, 2007.
- [78] Reiter G, Strobl GR. Progress in Understanding of Polymer Crystallization, Lecture Notes in Physics 2007, 714.
- [79] Ivanov DA. Semicrystalline polymers. In: Matyjaszewski K, Möller M editors. // Polymer Science: A Comprehensive Reference 2012, 1, 227.
- [80] Mark HF, Bikales NB. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Wiley, 2005.
- [81] Li CY, Cheng SZD. Semicrystalline Polymers, In: Mark HF, Bikales NM editors. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Wiley 2005, 8, 1.
- [82] Shibaev VP. Liquid Crystalline Polymers. In: Matyjaszewski M, Möller M editors. // Polymer Science: A Comprehensive Reference 2012, 1, 259.
- [83] Anwar M, Turci F, Schilling T. Crystallization mechanism in melts of short n-alkane chains. // The Journal of Chemical Physics 2013, 139, 214904.
- [84] Anwar M, Berryman J, Schilling T. Crystal nucleation mechanism in melts of short polymer chains under quiescent conditions and under shear flow. // The Journal of Chemical Physics 2014, 141, 124910.
- [85] Anwar M, Schilling T. Crystallization of polyethylene: a molecular dynamics simulation study of the nucleation and growth mechanisms. // Polymer 2015, 76, 307.
- [86] Yamamoto T. Molecular dynamics simulations of steady-state crystal growth and homogeneous nucleation in polyethylene-like polymer. // The Journal of Chemical Physics 2008, 129, 184903.
- [87] Yamamoto T. Molecular dynamics simulations of polymer crystallization in highly supercooled melt: Primary nucleation and cold crystallization. // The Journal of Chemical Physics 2010, 133, 034904.
- [88] Yamamoto T. Molecular dynamics of polymer crystallization revisited: Crystallization from the melt and the glass in longer polyethylene. // The Journal of Chemical Physics 2013, 139, 054903.

- [89] Luo C. Growth pathway and precursor states in single lamellar crystallization: MD simulations. // *Macromolecules* 2011, 44, 1523.
- [90] Luo C, Sommer JU. Disentanglement of linear polymer chains toward unentangled crystals. // *ACS Macro Letters* 2013, 2, 31.
- [91] Luo C. Sommer JU. Frozen topology: entanglements control nucleation and crystallization in polymers. // *Physical Review Letters* 2014, 112, 195702.
- [92] Yi P, Locker CR, Rutledge GC. Molecular Dynamics Simulation of Homogeneous Crystal Nucleation in Polyethylene. // *Macromolecules* 2013, 46, 4723.
- [93] Triandafilidi V, Rottler J, Hatzikiriakos SG. Molecular dynamics simulations of monodisperse/bidisperse polymer melt crystallization. // *Journal of Polymer Science Part B* 2016, 54, 2318.
- [94] Nguyen HT, Smith TB, Hoy RS, Karayiannis NCh. Effect of chain stiffness on the competition between crystallization and glass-formation in model unentangled polymers. // *The Journal of Chemical Physics* 2015, 143, 144901.
- [95] Svetlichnyi VM, Kudryavtsev VV. Polyimides and the problems of designing advanced structural composite materials. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2003, 45, 140.
- [96] Yudin VE, Svetlichnyi VM. Effect of the structure and shape of filler nanoparticles on the physical properties of polyimide composites. // *Russian Journal of General Chemistry* 2010, 80, 2157.
- [97] Lyulin SV, Larin SV, Gurtovenko AA, Lukasheva NV, Yudin VE, Svetlichnyj VM, Lyulin AV. Effect of the SO₂ group in the diamine fragment of polyimides on their structural, thermophysical, and mechanical properties. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2012, 54, 631.
- [98] Nazarychev VM, Larin SV, Lukasheva NV, Glova AD, Lyulin SV. Evaluation of the characteristic equilibration times of bulk polyimides via full-atomic computer simulation. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2013, 55, 570.
- [99] Larin SV, Falkovich SG, Nazarychev VM, Gurtovenko AA, Lyulin AV, Lyulin SV. Molecular-dynamics simulation of polyimide matrix pre-crystallization near the surface of a single-walled carbon nanotube. // *RSC Advances* 2014, 4, 830.
- [100] Yudin VE, Feldman AY, Svetlichnui VM, Shumakov AN, Marom G. Crystallization of R-BAPB type polyimide modified by carbon nano-particles. // *Composites Science and Technology* 2007, 67, 789.

- [101] Yudin VE, Shumakov VM, Gubanova GN, Didenko AL, Sukhanova TE, Kuidryavtsev VV, Ratner S, Marom G. Semicrystalline polyimide matrices for composites: Crystallization and properties. // *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 83, 2873.
- [102] Larin SV, Glova AD, Serebryakov EB, Nazarychev VM, Kenny JM, Lyulin SV. Influence of the carbon nanotube surface modification on the microstructure of thermoplastic binders. // *RSC Advances* 2015, 5, 51621.
- [103] Falkovich SG, Larin SV, Lyulin AV, Yudin VE, Kenny JM, Lyulin SV. Influence of the carbon nanofiller surface curvature on the initiation of crystallization in thermoplastic polymers. // *RSC Advances* 2014, 4, 48606.
- [104] Falkovich SG, Nazarychev VM, Larin SV, Kenny JM, Lyulin SV. Mechanical Properties of a Polymer at the Interface Structurally Ordered by Graphene. // *The Journal of Physical Chemistry C* 2016, 120, 6771.
- [105] Lyulin SV, Larin SV, Nazarychev VM, Fal'kovich SG, Kenny JM. Multiscale computer simulation of polymer nanocomposites based on thermoplastics. // *Polymer Science Series C* 2016, 58, 2.
- [106] Ivanov V, Rodionova A, Martemyanova Ju, Stukan M, Müller M, Paul W, Binder K. Conformational properties of semiflexible chains at nematic ordering transitions in thin films: A Monte Carlo simulation. // *Macromolecules* 2014, 47, 1206.
- [107] Komarov PV, Veselov IN, Khalatur PG. Self-organization of amphiphilic block copolymers in the presence of water: A mesoscale simulation. // *Chemical Physics Letters* 2014, 605/606, 22.
- [108] Nikunen P, Vattulainen I, Karttunen M. Reptational dynamics in dissipative particle dynamics simulations of polymer melts. // *Physical Review E* 2007, 75, 036713.
- [109] Steinhardt P, Nelson D, Ronchetti M. Icosahedral Bond Orientational Order in Supercooled Liquids. // *Physical Review Letters* 1981, 47, 1297.
- [110] КлуMOV БА. Структурные особенности системы Ленарда-Джонса при плавлении и кристаллизации. // *Письма в ЖЭТФ* 2013, 9, 372.
- [111] Steinhardt PJ, Nelson DR, Ronchetti M. Bond-orientational order in liquids and glasses. // *Physical Review B* 1983, 28, 784.
- [112] Wang Y, Dellago C. Structural and Morphological Transitions in Gold Nanorods: A Computer Simulation Study. // *The Journal of Chemical Physics B* 2003, 107, 9214.
- [113] Tan P, Xu N, Xu L. Visualizing kinetic pathways of homogeneous nucleation in colloidal crystallization. // *Nature Physics* 2014, 10, 73.

- [114] Zhang XB, Li ZS, Lu ZY, Sun CC. Roles of branch content and branch length in copolyethylene crystallization: Molecular Dynamics simulations. // *Macromolecules* 2002, 35, 106.
- [115] Israelachvili JN, Mitchell DJ, Ninham BW. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* 1976, 72, 1525.
- [116] Hofmann AF, Small DM. Detergent Properties of Bile Salts: Correlation with Physiological Function. // *Annual Review of Medicine* 1967, 18, 333.
- [117] Coello A, Meijide F, Nunez ER, Tato JV. Aggregation Behavior of Bile Salts in Aqueous Solution. // *Journal of Pharmaceutical Sciences* 1996, 85, 9.
- [118] Palazzo G. Wormlike Reverse Micelles. // *Soft Matter* 2013, 9, 10668.
- [119] Kreilgaard M. Influence of microemulsions on cutaneous drug delivery. // *Advanced Drug Delivery Reviews* 2002, 54, 77.
- [120] Byk G. *Pharmaceutical Perspectives of Nucleic Acid-Based Therapy*, Eds. Mahato RI, Kim SW. CRC Press 2003, 272.
- [121] Walker S, Sofia MJ, Kakarla R, Kogan NA, Wierichs L, Longley CB, Bruker K, Axelrod HR, Midha S, Babu S, Kahne D. Cationic facial amphiphiles: A promising class of transfection agents. // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 1996, 93, 1585.
- [122] Faustino C, Serafim C, Rijo P, Reis CP. Bile acids and bile acid derivatives: use in drug delivery systems and as therapeutic agents. // *Expert Opinion on Drug Delivery* 2016, 13, 1133.
- [123] Tamesue N, Inoue T, Juniper K. Solubility of cholesterol in bile salt-lecithin model systems. // *American Journal of Digestive Diseases* 1973, 18, 670.
- [124] Shrestha H, Bala R, Arora S. Lipid-based drug delivery systems. // *Journal of Pharmaceutics* 2014, 10, 801820.
- [125] Kumar R, Katare OP. Lecithin organogels as a potential phospholipid-structured system for topical drug delivery. // *AAPS PharmSciTech* 2005, 6, 40.
- [126] Raut S, Bhadoriya SS, Uplanchiwar V, Mishra V, Gahane A, Jain SK. Lecithin organogel: A unique micellar system for the delivery of bioactive agents in the treatment of skin aging. // *Acta Pharmaceutica Sinica B* 2012, 2, 8.
- [127] Scartazzini R, Luisi PL. Organogels from lecithins. // *Journal of Physical Chemistry* 1988, 92, 829.

- [128] Tung SH, Huang YE, Raghavan SR. A new reverse wormlike micellar system: Mixtures of bile salt and lecithin in organic liquids. // *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, 5751.
- [129] Shchipunov YuA. Lecithin organogel: A micellar system with unique properties. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2011, 183, 541.
- [130] Shchipunov YuA, Shumilina EV. Lecithin bridging by hydrogen bonds in the organogel. // *Materials Science and Engineering C* 1995, 3, 43.
- [131] Chowdhary J, Ladanyi BM. Molecular simulation study of water mobility in aerosol-OT reverse micelles. // *Journal of Physical Chemistry A* 2011, 115, 6306.
- [132] Faeder J, Ladanyi BM. Molecular Dynamics Simulations of the Interior of Aqueous Reverse Micelles. // *Journal of Chemical Physics B* 2000, 104, 1033.
- [133] Chowdhary J, Ladanyi BM. Molecular dynamics simulation of aerosol-OT reverse micelles. // *Journal of Chemical Physics B* 2009, 113, 15029.
- [134] Abel S, Waks M, Urbach W, Marchiv M. Structure, Stability, and Hydration of a Polypeptide in AOT Reverse Micelles. // *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, 382.
- [135] Abel S, Sterpone F, Bandyopadhyay S, Marchiv M. Molecular modeling and simulations of AOT–water reverse micelles in isoctane: Structural and dynamic properties. // *Journal of Chemical Physics B* 2004, 108, 19458.
- [136] Vierros S, Sammalkorpi M. Role of hydration in phosphatidylcholine reverse micelle structure and gelation in cyclohexane: a molecular dynamics study. // *Physical Chemistry Chemical Physics* 2015, 17, 14951.
- [137] Vierros S, Sammalkorpi M. Phosphatidylcholine reverse micelles on the wrong track in molecular dynamics simulations of phospholipids in an organic solvent. // *Journal of Chemical Physics* 2015, 142, 094902.
- [138] Peter C, Kremer K. Multiscale simulation of soft matter systems – from the atomistic to the coarse-grained level and back. // *Soft Matter* 2009, 5, 4357.
- [139] Elliott JA. Novel approaches to multiscale modelling in materials science. // *International Materials Reviews* 2011, 56, 207.
- [140] Komarov PV, Chiu YT, Chen SM, Khalatur PG, Reineker P. Highly Cross-Linked Epoxy Resins: An Atomistic Molecular Dynamics Simulation Combined with a Mapping/Reverse Mapping Procedure. // *Macromolecules* 2007, 40, 8104.
- [141] Komarov PV, Khalatur PG, Khokhlov AR. A new concept for molecular engineering of artificial enzymes: a multiscale simulation. // *Soft Matter* 2016, 12, 689.

- [142] Kamerlin SCL, Vicatos S, Dryga A, Warshel A. Coarse-grained (multiscale) simulations in studies of biophysical and chemical systems. // *Annual Review of Physical Chemistry* 2011, 62, 41.
- [143] Pablo JJ. Coarse-grained simulations of macromolecules: From DNA to nanocomposites. // *Annual Review of Physical Chemistry* 2011, 62, 555.
- [144] Korolev N, Nordenskiöld L, Lyubartsev AP. Multiscale coarse-grained modelling of chromatin components: DNA and the nucleosome. // *Advances in Colloid and Interface Science* 2016, 232, 36.
- [145] Saunders MG, Voth GA. Coarse-graining methods for computational biology. // *Annual Review of Biophysics* 2013, 42, 73.
- [146] Magid LJ. The surfactant–polyelectrolyte analogy. // *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 4064.
- [147] Groot R, Rabone K. Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants. // *Biophysical Journal* 2001, 81, 725.
- [148] Srivastava A, Voth G. Hybrid approach for highly coarse-grained lipid bilayer models. // *Journal of Chemical Theory and Computation* 2013, 9, 750.
- [149] Tu K, Tobias D, Klein M. Constant pressure and temperature molecular dynamics simulation of a fully hydrated liquid crystal phase dipalmitoylphosphatidylcholine bilayer. // *Biophysical Journal* 1995, 69, 2558.
- [150] Guo XD, Zhang, LJ, Wu ZM, Qian Y. Dissipative particle dynamics studies on microstructure of pH-Sensitive micelles for sustained drug delivery. // *Macromolecules* 2010, 43, 7839.
- [151] Huynh L, Perrot N, Beswick V, Rosilio V, Curmi P, Sanson A, Jamin N. Structural properties of POPC monolayers under lateral compression: Computer simulations analysis. // *Langmuir* 2014, 30, 564.
- [152] Holmboe M, Larsson P, Anwar J, Bergström C. Partitioning into colloidal structures of fasted state intestinal fluid studied by molecular dynamics simulations. // *Langmuir* 2016, 32, 12732.
- [153] Marrink S, Mark A. Molecular dynamics simulations of mixed micelles modeling human bile. // *Biochemistry* 2002, 41, 5375.
- [154] Partay L, Jedlovsky P, Segal M. Molecular aggregates in aqueous solutions of bile acid salts. Molecular dynamics simulation study. // *The Journal of Physical Chemistry B* 2007, 111, 9886.
- [155] Verde A, Frenke D. Simulation study of micelle formation by bile salts. // *Soft Matter* 2010, 6, 3815.
- [156] Mögel H, Wahab M, Schmidt R, Schiller P. Computer simulation of solubilization of liposomes by bile salts. // *Chemistry Letters* 2012, 41, 1066.

- [157] Haustein M, Schiller P, Wahab M, Mögel H. Computer simulations of the formation of bile salt micelles and bile salt/DPPE mixed micelles in aqueous solutions. // *Journal of Solution Chemistry* 2014, 43, 1755.
- [158] Haustein M, Wahab M, Mögel H, Schiller P. Vesicle solubilization by bile salts: comparison of macroscopic theory and simulation. // *Langmuir* 2015, 31, 4078.
- [159] Cheng C-Y, Oh H, Wang T-Y, Raghavan SR, Tung S-H. Mixtures of lecithin and bile salt can form highly viscous wormlike micellar solutions in water. // *Langmuir* 2014, 30, 10221.
- [160] Wu Z, Yan Y, Huang J. Advanced molecular self-assemblies facilitated by simple molecules. // *Langmuir* 2014, 30, 14375.
- [161] Lin S-T, Lin C-S, Chang Y-Y, Whitten A, Sokolova A, Chun-Ming W, Ivanov V, Khokhlov A, Tung S-H. Effects of alkali cations and halide anions on the self-assembly of phosphatidylcholine in oils. // *Langmuir* 2016, 32, 12166.
- [162] Lee H-Y, Diehn K, Ko S, Tung S-H, Raghavan S. Can simple salts influence self-assembly in oil? Multivalent cations as efficient gelators of lecithin organosols. // *Langmuir* 2010, 26 13831.
- [163] Binder H, Zschornig O. The effect of metal cations on the phase behavior and hydration characteristics of phospholipid membranes. // *Chemistry and Physics of Lipids* 2002, 115, 39.
- [164] Schubert BA, Kaler EW, Wagner NJ. The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles. // *Langmuir* 2003, 19, 4079.
- [165] Kolusheva S, Friedman J, Angel I, Jelinek R. Membrane interactions and metal ion effects on bilayer permeation of the lipophilic ion modulator DP-109. // *Biochemistry* 2005, 44, 12077.
- [166] Baldwin R. How Hofmeister ion interactions affect protein stability. // *Biophysical Journal* 1996, 71, 2056.
- [167] Lo Nostro P, Ninham BW. Hofmeister phenomena: An update on ion specificity in biology. // *Chemical Reviews* 2012, 112, 2286.
- [168] Korchagina E, Philippova O. Ion-specific self-assembly of hydrophobically modified polycation of natural origin. // *Macromolecules* 2015, 48, 8622.
- [169] Pattanayak S, Chowdhuri S. Effect of water on solvation structure and dynamics of ions in the peptide bond environment: Importance of hydrogen bonding and dynamics of the solvents. // *The Journal of Physical Chemistry B* 2011, 115, 13241.
- [170] Pattanayak S, Chowdhuri SA. Molecular dynamics simulations study on the behavior of liquid N-methylacetamide in presence of NaCl: Structure, dynamics and H-bond properties. // *Journal of Molecular Liquids* 2012, 172, 102.

- [171] Pattanayak S, Chowdhuri S. Size dependence of solvation structure and dynamics of ions in liquid N-methylacetamide: A molecular dynamics simulation study. // *Journal of Chemical Theory and Computation* 2012, 11, 361.
- [172] Baburkin P, Komarov P, Khizhnyak S, Pakhomov P. Simulation of gelation process in cysteine–silver solution by dissipative particle dynamics method. // *Colloid Journal* 2015, 77, 561.
- [173] Manning G. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. colligative properties. // *The Journal of Chemical Physics* 1969, 51, 924.
- [174] Partay L, Sega M, Jedlovszky PM. Morphology of bile salt micelles as studied by computer simulation methods. // *Langmuir* 2007, 23, 12322.
- [175] Ivanov V, Paul W, Binder K. Finite chain length effects on the coil-globule transition of stiff-chain macromolecules: A Monte Carlo simulation. // *The Journal of Chemical Physics* 1998, 109, 5659.
- [176] Khalatur P. Effect of volume interactions on the shape of a polymer coil. // *Polymer Science U.S.S.R.* 1980, 22, 2438.
- [177] Israelachvili JN. *Intermolecular and surface forces*, 3rd ed. Academic Press: San Diego, 2011.
- [178] Madenci D, Salonen A, Schurtenberger P, Pedersen JS, Egelhaaf SU. Simple model for the growth behaviour of mixed lecithin-bile salt micelles. // *Physical Chemistry Chemical Physics* 2011, 13, 3171.
- [179] Gunnarsson G, Joensson B, Wennerstroem H. Surfactant association into micelles. An electrostatic approach. // *The Journal of Physical Chemistry* 1980, 84, 3114.
- [180] Akutsu H, Seelig J. Interaction of metal ions with phosphatidylcholine bilayer membranes. // *Biochemistry* 1981, 20, 7366.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КЗ	крупнозернистый
ВСП	валентно-силовое поле
ДДЧ	диссипативная динамика частиц
МД	молекулярная динамика
НТГ	нанотрубки галлуазита
SCFT	теория самосогласованного поля (<i>self-consistent field theory</i>)
PDI	коэффициент полидисперсности (<i>polydispersity index</i>)
P-ОДФО (R-BAPB)	1,3-бис(3',4-дикарбоксифеноксид)бензол 4,4'-бис(4''-аминофеноксид)дифенил
P-СОД (R-BAPS)	1,3-бис(3',4-дикарбоксифеноксид)бензол 4,4'-бис(4''-аминофеноксид)дифенилсульфон
ПАВ	поверхностно-активное вещество
СЖК	соль желчной кислоты
СХК	натриевая соль холевой кислоты
СДК	натриевая соль дизоксихолевой кислоты
НМС	низкомолекулярная соль

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Иванову Виктору Александровичу за поддержку и помощь, оказанную при работе над диссертацией. Автор благодарен д.ф.-м.н. Комарову Павлу Вячеславовичу за постоянное внимание к работе, полезные советы и замечания. Автор искренне признателен к.ф.-м.н. Чертовичу Александру Викторовичу, к.ф.-м.н. Гаврилову Алексею Андреевичу и к.ф.-м.н. Ларину Сергею Владимировичу за помощь, оказанную при работе над материалом диссертационной работы.

Автор выражает признательность всему коллективу кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за поддержку и ценные замечания при подготовке рукописи и в период обучения в аспирантуре.