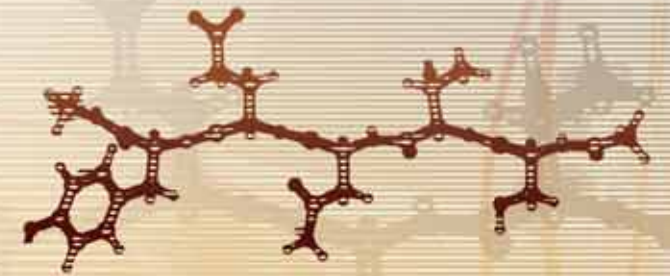


Необычные формы самоорганизации в мире полимеров



24 Необычные формы самоорганизации в мире полимеров

Синтетические полимеры способны самоорганизовываться в сложные трехмерные ансамбли. Это открывает перспективы для создания упорядоченных супрамолекулярных наноструктур с регулируемой морфологией. Использование суперкомпьютеров позволяет ставить вычислительные эксперименты, направленные на предсказание новых форм и новых путей самоорганизации полимеров.

АВТОРЫ:

П.Г. Халатур – профессор, Ин-т элементоорганических соединений РАН,
e-mail: khalatur@polly.phys.msu.ru

А.Р. Хохлов – академик РАН, физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
e-mail: khokhlov@polly.phys.msu.ru

Введение

Многие молекулы, содержащие атомные группировки различной химической природы, способны самопроизвольно собираться в сложные супрамолекулярные ансамбли. Такие структуры формируются по принципу молекулярного узнавания за счет различных нековалентных взаимодействий: электростатических, гидрофобных, а также образования водородных связей. Этот процесс называется самоорганизацией. На его основе в последнее время возникают новые подходы к созданию композитных наноматериалов, превращению и сохранению энергии, развитию новых информационных технологий и микроэлектроники, в фармакологии и медицине. В данной статье мы рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих необычные формы самоорганизации амфифильных полимеров, которые были предсказаны с помощью современных вычислительных методов на мезоскопическом уровне (т.е. на масштабах промежуточных между атомным и макроскопическим).

С самоорганизацией молекул мы сталкиваемся в повседневной практике, например, когда имеем дело с моющими средствами. Обычные мыла способны образовывать в водном окружении агрегаты разнообразной формы. Простейшим агрегатом является мицелла – устойчивая группа из нескольких десятков молекул, например, *n*-октаноата калия. Это соединение представляет собой типичную амфифильную молекулу (от греч. амфи, что означает «с двух сторон», и фило – «любящий»). В ее состав входит углеводородный «хвост» $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$, практически не растворимый в воде, и полярная «голова» $-\text{CO}_2^- \text{K}^+$, которая обладает прекрасной растворимостью. Поскольку две части с резко различающейся растворимостью химически связаны между собой, возникающий между ними «конфликт интересов» может быть разрешен путем объединения нескольких молекул в мицеллярный агрегат, внешняя оболочка которого состоит из контактирующих с водой полярных групп, а внутренняя область (ядро) заполнена неполярными группами.

Мыла и иные низкомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это лишь частный пример гораздо более широкого класса химических соединений, способных к самоорганизации. Особое место в этом ряду занимают различные типы полимерных макромолекул. Часто они устроены подобно обычным амфифилам и поэтому проявляют сходное поведение. Однако формы самоорганизации полимеров могут быть гораздо более сложными и разнообразными.

Самоорганизация полимеров

Способность молекул-двулюбов (в том числе и полимерных) к самоорганизации определяется несколькими факторами. Прежде всего необходима достаточно четко выраженная конкуренция различных взаимодействий между их частями или атомными группировками (которые для удобства будем обозначать буквами А и В). Хотя природа взаимодействий, определяющих агрегацию низкомолекулярных амфифилов и их полимерных аналогов, идентична, между этими классами соединений есть важное отличие. Специфика макромолекул состоит в том, что они построены из большого числа звеньев $N \approx 10^3 - 10^5$, которые из-за ковалентной связанности не могут двигаться независимо друг от друга. Сильная тенденция к сегрегации обусловлена аномально низкой энтропией смешения полимеров, благодаря чему энергетические факторы, направленные на разделение компонентов, преобладают над тепловым движением, способствующим перемешиванию молекул. Чтобы избежать энергетически невыгод-

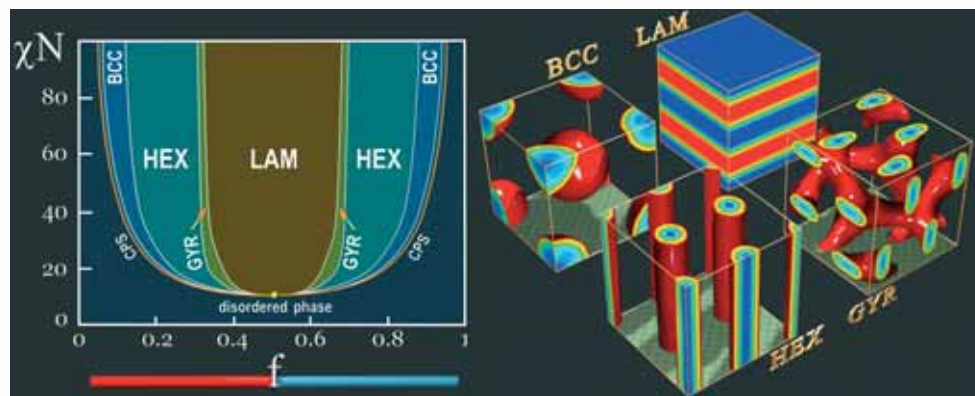


Рис. 1.

Фазовая диаграмма Лейблера – Фредриксона для расплава двухблочного АВ-сополимера. Если параметр χN меньше 10,5, дальний порядок в системе отсутствует. При достаточно большом значении χN возможно формирование упорядоченных структур. Для сополимера с сильно асимметричным композиционным составом (когда доля «синего» блока В f мала) спонтанно возникают плотно упакованные сферические мицеллы (closely packed spheres, CPS) и периодически организованная трехмерная структура с элементами симметрии объемноцентрированной кубической (body-centered cubic, BCC) решетки. В этом случае «синие» блоки В образуют домены, а «красные» блоки А входят в матрицу и заполняют междоменное пространство. С ростом f сферические домены перестраиваются в цилиндрические агрегаты, длинные оси которых лежат в узлах гексагональной (HEX) решетки, затем в биконтинуальную структуру гироида (GYR) и, наконец, в ламели (LAM). По мере последующего увеличения содержания блока В, когда его доля в сополимере начинает доминировать, морфологические переходы происходят в обратном порядке: LAM*GYR*HEX*BCC. Теперь уже «синий» блок В является матрицей, которая окружает домены минорной фазы А

ных контактов, полимерные цепи различной химической природы сегрегируют, что приводит к уменьшению площади поверхности между ними. В то же время, если цепи А и В типов химически соединены в одну макромолекулу (блочный сополимер), концентрированный раствор или расплав таких макромолекул не способен расслоиться на две макроскопические фазы. В этом случае стремление к сегрегации блоков А и В может приводить к пространственному разделению на микродомены, содержащие преимущественно лишь один тип блоков. Размеры таких областей сравнимы с размерами самих макромолекул. Такой процесс называют микрофазным разделением. Формирование микродоменов и растяжение цепей, часто сопровождающее микрофазное разделение, невыгодно по энтропийным причинам. Конкуренция энергетического и энтропийного вкладов в свободную энергию диктует конечную морфологию системы. Соотношение длин различных блоков ($f = N_B/N$, где $N = N_A + N_B$ – полная длина цепи) и характер взаимодействия между ними – это главные факторы, определяющие, какую именно морфологию будет принимать тот или иной сополимер в концентрированном растворе или расплаве.

В физике полимеров взаимодействие различных частей макромолекулы принято характеризовать параметром Флори-Хаггинса χ , который связан со свободной энергией смешения и обратно пропорционален температуре. Нулевое значение χ означает отсутствие теплоты смешения; тенденция к сегрегации усиливается с ростом χ . Величины N и χ (либо их комбинация χN), а также композиционный состав сополимера f являются главными параметрами в экспериментальных исследованиях и теории.

Обычно процессы самоорганизации рассматриваются для синтетических двухблочных сополимеров. Основными структурными мотивами, которые наблюдались экспериментально и были предсказаны теоретически для синтетических сополимеров (например, для сополимера из блоков полистирола и полибутадиена), являются упорядоченно расположенные сферические домены (мицеллы), цилиндрические области, слои (ламели), а также специфические двусвязные (биконтинуальные) структуры. О взаимных превращениях этих структур говорят как о полиморфных переходах.

Фазовая диаграмма, которая определяет области устойчивости различных морфологий в пространстве параметров χN и f , была впервые рассчитана Лейблером для слабой сегрегации блоков [1]. Позже Фредриксон [2] уточнил эту диаграмму, используя теорию самосогласованного среднего поля (self-consistent field theory, SCFT). Классическая фазовая диаграмма Лейблера – Фредриксона представлена на рис. 1.

Общей и вполне ожидаемой чертой всех мезофаз, наблюдаемых для многих синтетических сополимеров, является то, что минорный компонент (например, В) формирует домены, а преобладающий в цепи мажорный компонент (А) составляет матрицу, которая окружает домены. Однако оказывается, что подобное поведение имеет место далеко не всегда. Более того, даже типы различных морфологий и переходы между ними могут быть на первый взгляд контринтуитивными.

Полиамфифилы: локальная структура диктует глобальную морфологию

Внимательный анализ химического строения многих макромолекул показывает, что их мономерные звенья устроены подобно низкомолекулярным амфифилам (рис. 2). Действительно, часто в каждом звене присутствуют как полярные, так и неполярные атомные группировки. В ряде случаев последние способны диссоциировать на ионы в присутствии полярного растворителя, как это наблюдается, например, для сульфированного полистирола или сульфогрупп практически важного полимера нафтона, из которого производят мембраны большинства современных топливных элементов. Наконец, амфифильными являются фактически все аминокислоты природных белков.

С точки зрения классической полимерной теории, описывающей структурообразование в синтетических сополимерах, подобные «нюансы» химического строения могут быть просто учтены соответствующим выбором параметра Флори–Хаггинса χ [1, 2]. Иначе говоря, существующая парадигма предполагает, что «мелкие детали» больших молекул не способны диктовать глобальную структурную организацию. В рамках такого подхода фазовая диаграмма, показанная на рис. 1, предполагается универсальной для всех сополимеров с гибкими цепями: специфическое устройство конкретной макромолекулы учитывается простым перемасштабированием параметров χN и f . Однако уже наши первые работы по моделированию разбавленных растворов цепей с амфифильными звеньями показали, что это не так [3]. В частности, оказалось, что амфифильные полимеры могут формировать в растворе глобулярные агрегаты с ярко выраженной анизотропией формы (цилиндрические мицеллы). Здесь мы впервые представляем результаты расчетов фазовой диаграммы для полиамфифилов, выполненные на мезоскопическом уровне.

Использовался метод диссипативной динамики частиц (dissipative particle dynamics, DPD), в котором все межчастичные взаимодействия носят парный ха-

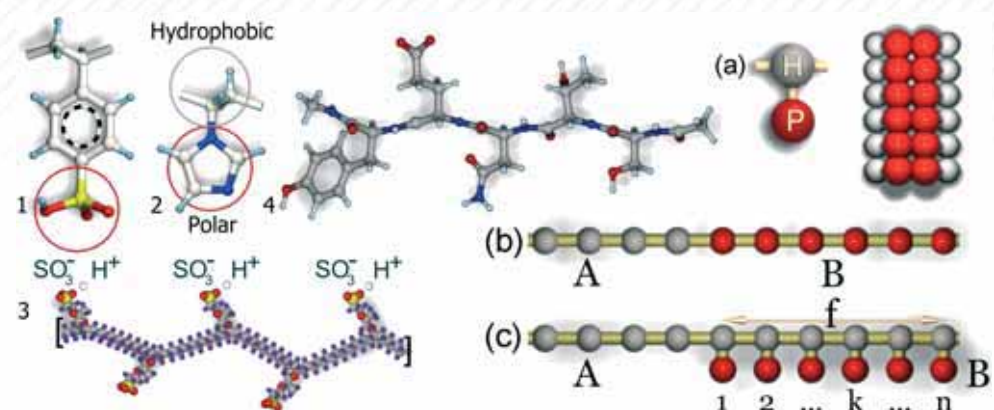


Рис. 2.

Примеры макромолекул с амфифильными звеньями: сульфированный полистирол (1), поли-1-винилимидазол (2), фрагмент цепи нафтона (3), фрагмент полипептидной цепи (4). Амфифильные звенья макромолекул могут быть представлены в виде гидрофобно-полярных (HP) «диполей» (а), проявляющих тенденцию агрегировать в двойные слои. Связанные в цепь HP-диполи формируют амфифильный блок гидрофобно-амфифильной макромолекулы (с). Большинство «обычных» линейных сополимеров (b) практически не содержат HP-диполей

рактер, а суммарные силы складываются из консервативной, диссипативной и случайной сил. Эти силы входят в уравнения движения, численное интегрирование которых определяет изменение конфигурации системы с течением времени (ее эволюцию). В качестве взаимодействующих частиц выступают не отдельные атомы, а их группы. Расчет детальных фазовых диаграмм любым методом частиц всегда представляет собой весьма трудоемкую вычислительную проблему, поскольку сканирование параметрической области (χ , f) должно проводиться с достаточно дробным шагом по двум параметрам.

Стратегия вычислений состояла из двух этапов. На первом этапе применялся разработанный нами параллельный код репличного варианта метода DPD (rDPD). В этом подходе изучаемая система при заданном значении f сначала реплицируется на большое число P (в типичном случае $P=64$) независимых копий (реплик). Каждая из реплик эволюционирует независимо от других на своем собственном вычислительном узле. Все реплицированные системы имеют одну и ту же температуру T (параметр χ), либо неодинаковые температуры (параметры χ), различающиеся на небольшую величину. В последнем случае возможен расчет свободных энергий методом термодинамического интегрирования. Заметим, что с учетом распространенной архитектуры современных суперкомпьютеров (8 логических процессоров на узле) код rDPD позволяет обрабатывать все

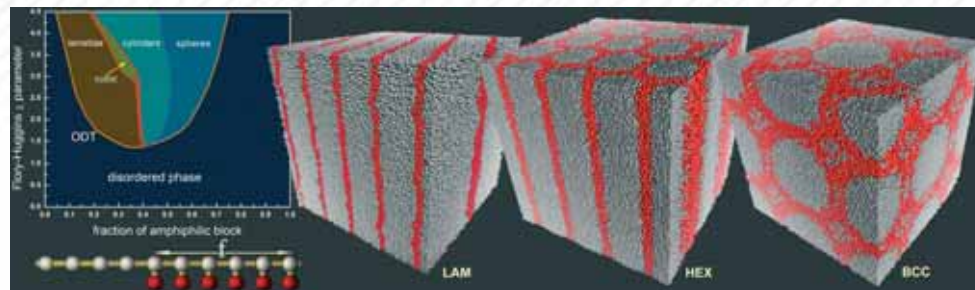


Рис. 3. Фазовая диаграмма расплава сополимера, состоящего из гомополимерного и амфифильного блоков, композиционный состав которого определяется как $f = NB/N$, где NB – число амфифильных звеньев (равное числу «красных» В-групп), N – число «серых» А-групп в остове цепи (ее полная длина). Параметр χ характеризует взаимодействие разносортных («серых» и «красных») групп атомов. Представлены типичные структуры, которые возникают наиболее часто (LAM, HEX и BCC)

реплики на каждом вычислительном узле в параллельном режиме (интерфейс MPI) с декомпозицией по данным. Когда для какой-либо из реплик наблюдается формирование упорядоченной структуры («благоприятное, но редкое событие»), эта реплика выбирается в качестве нового старта и вновь размножается P раз. Такая последовательность действий повторяется многократно. В результате для заданной композиции отбираются наиболее упорядоченные структуры с максимальным параметром порядка. В общей сложности были выполнены расчеты для 1562 различных систем на многопроцессорном вычислительном комплексе (МВК) «Ломоносов». На втором этапе физические размеры отобранных систем были увеличены в 8 раз (двукратно размножены по трем направлениям). Их моделирование проводилось длительное время с использованием другого нашего параллельного DPD-кода, в котором реализована трехмерная пространственная декомпозиция расчетной области на подобласти (domain decomposition) с организацией межпроцессорных обменов внутренними граничными условиями непосредственно в ходе глобального счета. Пространственная декомпозиция означает, что задача разбивается на $P_x P_y P_z$ доменов, где P_x , P_y и P_z – число процессоров в каждом из трех пространственных измерений. Для текущего временного шага расчет на любом процессоре начинается, как только будут получены граничные условия от соседних по топологии процессоров. Эффективность и высокая масштабируемость параллельного алгоритма достигается за счет совмещения вычислений с межпроцессорными обходами. Такое совмещение реализуется с помощью неблокирующих асинхронных функций передачи данных `lsend / lrecv` стандарта MPI.

Рисунок 3 показывает рассчитанную нами фазовую диаграмму и наиболее типичные мезофазы, которые наблюдаются для сополимеров с гомополимерным и амфифильными блоками (модель сополимера схематически изображена на рис. 2с). Композиционный состав определяется как доля В-блока f в макромолекуле. При чисто внешнем сходстве этой диаграммы с классической диаграммой Лейблера – Фредриксона (рис. 1) имеется ряд принципиальных отличий. Во-первых, распределение различных областей на полученной диаграмме несимметрично относительно критической точки (при $f = 0,5$). Это – вполне ожидаемый результат, поскольку сам сополимер обладает так называемой «конформационной асимметрией» (объемы, занимаемые звеньями двух блоков, различаются). Во-вторых, области на этой и классической диаграмме фактически поменялись местами: при малых значениях f возникает слоистая ламелярная структура, а не сферические микродомены. Напротив, структуры типа ВСС наблюдаются для сополимеров с приблизительно равным композиционным составом, когда следовало бы ожидать формирования ламелей. Наконец, матрица и изолированные друг от друга микродомены также поменялись местами. Действительно, для мезофаз типа HEX и ВСС «красные» В-группы, которые входят в амфифильные звенья и которых всегда меньше в макромолекуле, заполняют пространство между доменами, где преимущественно сосредоточены группы А. Такие необычные мезофазы были названы «инвертированными мезофазами» [4] по аналогии со структурами, наблюдаемыми для низкомолекулярных ПАВ в неполярных средах.

Помимо ламелярных, цилиндрических и сферических структур, наблюдается формирование высокоорганизованных мезофаз с кубической симметрией кристаллографической решетки: гироид (GYR) и битетраэдрическая структура «двойного алмаза» (double diamond, DD). В отличие от ВСС-структуры, которая непрерывна по одной из фаз и дискретна по другой, данные структуры являются биконтинуальными, то есть непрерывными по обоим фазам. Область их существования отмечена на фазовой диаграмме (рис. 3). Биконтинуальные структуры можно представить в виде двух взаимопроникающих и регулярно заполняющих пространство, но не связанных между собой топологически непрерывных сеток, одна из которых содержит преимущественно группы А, а другая – группы В. В случае DD-структуры обе сетки имеют тетраэдрическое строение, такое же, как у обычной алмазной решетки. Некоторое представление об устройстве этой структуры дает рис. 4а.

Заметим, что образование сополимерами упорядоченных структур с периодом порядка длины световой волны (несколько сот нанометров) представляет интерес для использования в различных оптических устройствах в качестве

фотонных кристаллов. Наиболее перспективными здесь оказываются биконтинуальные структуры, особенно структура двойного алмаза.

Очевидно, что отмеченные выше необычные формы самоорганизации полиамфифилов непосредственно связаны с деталями их химического строения. Амфифильные звенья, построенные из соседствующих групп с сильно отличающимся взаимодействием, проявляют ярко выраженную тенденцию формировать тонкие двойные слои (рис. 2а дает схематическую иллюстрацию). Именно такие слои разграничивают домены мажорной фазы, диспергируют их и препятствуют агрегации. В этом отношении поведение полиамфифилов вполне сходно с поведением низкомолекулярных ПАВ. Таким образом, можно сказать, что в мире синтетических макромолекул процессы самоорганизации, приводящие к формированию мезофаз с характерными размерами порядка десятков и сотен нанометров, в значительной мере диктуются локальными структурными деталями, которые проявляются на масштабах порядка одного нанометра.

В действительности полная фазовая диаграмма полиамфифилов выглядит еще более причудливо. На рис. 3 не изображены области сильной и сверхсильной сегрегации для значений параметра f , близких к единице. В таких системах микрофазное разделение наблюдается при очень больших значениях $\chi \sim 10^2$, что легко объяснить: в полиамфифиле без гомополимерной части расслоение может происходить только на уровне мономерных звеньев. Характерный масштаб возникающей структуры соизмерим с размерами отдельного звена, а сама структура состоит из узких регулярно чередующихся слоев, составленных плотно упакованными группами А и В типа. Сегрегация в гораздо более мягких условиях также возможна, но только тогда, когда в системе присутствует селективный (полярный) растворитель. Поведение таких систем представляет особый интерес. При сильной сегрегации макромолекулы с достаточно длинным гомополимерным блоком способны формировать весьма специфические структуры с двумя характерными масштабами (так называемые «структуры-в-структуре», S-in-S). В этом случае один — больший — масштаб определяется разделением на микродомены гомополимерного и амфифильного блоков, а другой — меньший — масштаб обусловлен разделением групп амфифильных звеньев. Визуально подобные регулярные структуры напоминают живописные орнаменты ковров [4].

Следует обратить внимание на то, что амфифильный блок часто является более жестким и при равной длине занимает больший объем, чем гомополимерный. В последние годы сополимеры с жестким и гибким блоками привлекают значительное внимание благодаря их уникальным свойствам и, как следствие —

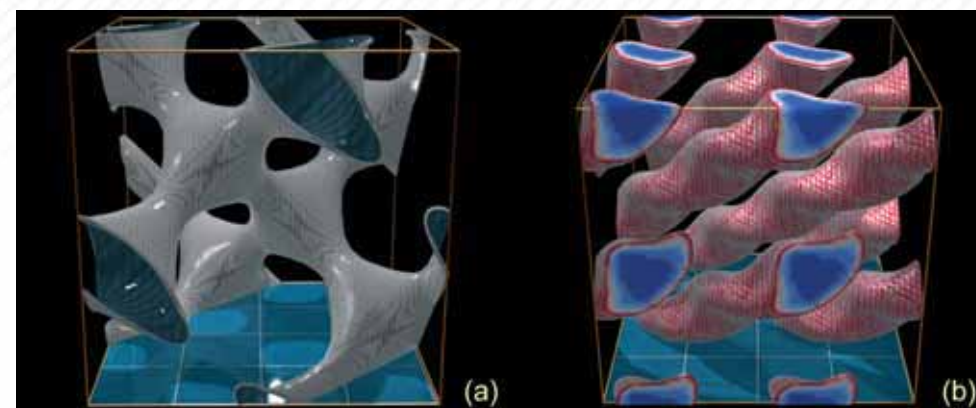


Рис. 4.

(а) Двойная алмазная структура, возникающая в расплаве макромолекул с гомополимерным и амфифильным блоками. Показана только поверхность минимальной кривизны, разделяющая две фазы А и В. (б) Цилиндрическая гексагональная мезофаза, наблюдаемая в системе двухблочных сополимеров с гибким и жестким блоками равной длины (расчет выполнен теоретико-полевым SCFT-методом). Представлено распределение плотности жестких блоков. Цилиндрические домены имеют форму «сверла» с винтовой нарезкой, шаг которой уменьшается по мере увеличения степени сегрегации блоков

возможности разнообразных практических применений. Прежде всего это связано с повышенной способностью к упорядочению жестких частей макромолекулы. Теоретическое описание подобных систем на мезоскопическом уровне представляет существенные трудности даже для простейших моделей, с которыми традиционно имеют дело теоретико-полевые методы [2]. Не случайно, что до сих пор в литературе отсутствуют результаты расчетов, выполненных для трехмерных систем методом SCFT. Такие расчеты известны только для одно- и двумерных моделей, которые не позволяют адекватно судить о пространственной организации системы.

В нашей лаборатории разработан параллельный код для крупномасштабного SCFT-моделирования 3D систем на сетках порядка 128^3 и более узлов. В отличие от существующих аналогов [2], которые также основаны на псевдоспектральном методе решения SCFT-уравнений и вычислении интегральных операторов для матрицы полей с помощью быстрого преобразования Фурье (БПФ), наш алгоритм использует не 1D-распараллеливание («slab» decomposition), а 2D-распараллеливание («pencil» decomposition). С этой целью применяются эффективные параллельные БПФ-алгоритмы FFTe либо 2DECOMP&FFT. Главный недостаток ранее разработанных SCFT-программ — ограничение на число используемых процессоров. Например, для сетки из 64^3 пространственных

узлов максимальное число процессоров не может превышать 64. Тем самым, мощности современных многопроцессорных комплексов реализуется лишь в минимальном объеме. С другой стороны, двумерное разбиение позволяет проводить вычисления для той же сетки одновременно на 4096 процессорах.

В качестве иллюстрации мы приводим на рис. 4b лишь один пример расчета, выполненного на МВК «Ломоносов» для расправа сополимеров с гибким и жестким блоками равной длины ($f = 0,5$). Ориентационное взаимодействие жестких блоков учитывалось в рамках приближения Майера – Заупе; интегрирование по угловым переменным осуществлялось на сетке из 2^{11} узлов по квадратным формулам Гаусса – Лежандра. Столь дробное описание системы позволило выявить весьма неожиданные формы самоорганизации. Оказалось, что жесткие блоки укладываются в стопки, подобные цилиндрам, на двумерной гексагональной решетке, а сами стопки закручиваются в одном направлении в виде винта (рис. 4b). Именно такая конфигурация является наиболее стабильной. Наличие винтового мотива означает, что достаточно простые линейные макромолекулы, не содержащие никаких элементов со структурной хиральностью, способны формировать мезоскопический хиральный объект. Наличие хиральности может быть весьма интересным с точки зрения различных оптических приложений.

В мире полиамфифилов с гибкими и жесткими частями возможна и иная комбинация, когда амфифильным является гибкий блок, а жесткий блок – гомополимерным. Сравнительно недавно удалось синтезировать новый класс сополимеров, состоящих из жесткого олиготиофенового блока и гибкого олигопептидного блока. Такие соединения, содержащие в одной макромолекуле синтетическую и природную части, иногда называют «молекулярными химерами». Они являются весьма перспективными для различных нанотехнологических приложений из-за возможности спонтанной сборки пептидных фрагментов в длинные фибриллы или планарные структуры в сочетании с потенциальными полупроводниковыми свойствами тиофеновых частей. Многие свойства молекулярных химер (в том числе их самоорганизация, изученная с помощью крупномасштабного молекулярно-динамического моделирования) обсуждаются в недавно опубликованных работах [5, 6].

Заключение

Быстрое развитие компьютерной техники и высокопроизводительных вычислений открывает заманчивые перспективы для решения задач молекулярного конструирования. Варьируя химическое строение макромолекул, природу и распределение функциональных групп, удается предсказывать новые пути и формы молекулярной самосборки. Разумеется, компьютерное моделирование на мезоскопическом уровне не может претендовать на общее и полное описание всех деталей взаимодействия. Но в качестве вспомогательного инструмента этот подход дает удивительно много, с неожиданной точностью предсказывая поведение реальных систем. Следует подчеркнуть, что к мезоскопическим относятся не только явления в системах с мезоскопическими размерами, но и явления в макроскопических системах, которые происходят на мезоскопических масштабах. Во многих случаях результаты виртуального молекулярного конструирования являются основой для углубленного понимания происходящих процессов, последующего химического синтеза полимеров и получения наноструктурированных материалов с уникальными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта № 16.523.12.3001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leibler L. *Macromolecules*, 1980. – 13. – 1602.
2. Khalatur P.G., Khokhlov A.R. *Adv. Polym. Sci.* – 2006. – 195. – Pp. 1–100.
3. Kriksin Yu.A., Khalatur P.G., Erukhimovich I.Ya., ten Brinke G., Khokhlov A.R. *Soft Matter*. – 2009. – 5. – 2896–2904.
4. Shaytan, A. K.; Khokhlov, A. R.; Khalatur, P. G. *Soft Matter*. – 2010. – 6. – 1453.
5. Shaytan A.K., Schillinger E.-K., Khalatur P.G., Mena-Osteritz E., Hentschel J., Börner H.G., Bäuerle P., Khokhlov A.R. *ACS Nano*. – 2011. – 5. – 6894.