

УДК 544.16

ПОЛИМЕРНЫЕ ЩЁТКИ В РОЛИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

Могельницкая Я.А. (Национальный исследовательский университет ИТМО)

Научный руководитель – к.х.н. Ситникова В.Е.

(Национальный исследовательский университет ИТМО)

Создание умных полимерных покрытий, способных адаптировать свои свойства к изменениям окружающей среды, является одной из ключевых задач современной нанотехнологии. Основой для создания таких материалов могут служить системы полимерных щёток. С помощью численного метода самосогласованного поля было проведено широкомасштабное исследование смешанных полимерных щёток с целью прогнозирования их свойств и возможных способов управления этими свойствами. Было показано, что смешанные полимерные щётки могут быть использованы в качестве молекулярных переключателей, которые при изменении селективности и ионной силы растворителя изменяют свои структурные и поверхностные свойства.

Введение. Наиболее распространенным современным видом полимерных покрытий являются полимерные щётки - нанослои, образованные макромолекулами различной природы, которые адсорбируются к поверхности за счет химической «прививки» или физической адгезии. Смешанные полимерные щётки способны реагировать на различные изменения окружающей среды, в том числе на температуру и химический состав растворителя, в который они погружены. В бинарных щётках, как правило, наблюдается вертикальная стратификация компонентов - макромолекулы одного сорта находятся вблизи поверхности прививки, а макромолекулы другого сорта формируют периферию. Ухудшая растворимость одного из полимерных компонентов щётки за счёт изменения температуры, можно оставаться в температурной области, отвечающей условиям хорошего растворителя для второго компонента. Такое температурное регулирование межкомпонентной несовместимости позволяет "переключать" расположение полимерных цепей на противоположное, когда периферийные цепи уходят внутрь щётки, а внутренние, наоборот, выходят на поверхность. Если мономерные звенья привитых макромолекул обладают различными ярко выраженными продольными дипольными моментами, то на основе обратного полиэлектролитного эффекта можно конструировать молекулярные переключатели другого типа, которые будут реагировать на изменение концентрации солей в растворе. Теоретическое прогнозирование условий, отвечающих микрофазной сегрегации цепей смешанных щёток является актуальной современной задачей, которая в то же время всё ещё остаётся малоизученной областью, как с практической, так и с фундаментальной точки зрения.

Основная часть. Для моделирования сегрегационного перехода в смешанных полимерных щётках использовался одноградиентный численный метод самосогласованного поля Схойтенса-Флира. В рамках крупнозернистой решёточной модели было изучено влияние селективности и ионной силы растворителя, а также степени полимеризации, плотности прививки и термодинамической жёсткости привитых цепей на распределение их концевых звеньев в двухкомпонентной полимерной щётке. Значение селективности растворителя (либо ионной силы в случае дипольных щёток), отвечающее равенству первых моментов распределения концевых звеньев обоих компонентов щётки, было принято за точку сегрегационного перехода. Было показано, что увеличение селективности плохого растворителя по отношению к длинным цепям по сравнению с более короткими приводит к стратификации полимерных компонентов, а именно, образованию трёхслойной структуры, где средний слой представляют концевые звенья более длинных цепей, а нижний и верхний слой занимают концы более коротких цепей. В случае смешанных щёток, содержащих длинные дипольные цепи и короткие нейтральные цепи, также наблюдается похожий эффект образования слоистой структуры при уменьшении ионной силы растворителя (т.е. увеличении

продольных дипольных моментов мономерных звеньев). Однако данный эффект оказывается полностью противоположным - средний слой составляют концевые звенья более коротких цепей, а более длинные цепи сегрегируют на свёрнутые («шпильки») и сильно вытянутые конформации, чтобы максимально компенсировать энергию электростатических взаимодействий. Также было установлено, что увеличение термодинамической жёсткости обоих типов привитых макромолекул увеличивает значение точки фазового перехода, однако, делает этот переход более резким, увеличивает разницу между первыми моментами коротких и длинных цепей вблизи точки перехода в той же температурной (концентрационной) области, что является особо ценной перспективой при конструировании молекулярных переключателей.

Выводы. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования свойств и направленного синтеза новых самоочищающихся и самовосстанавливающихся полимерных материалов, которые по сравнению с обычными полимерными материалами после окончания внешнего воздействия возвращаются к прежнему состоянию и способны повторять этот цикл многократно, существенно продлевая срок службы защитного покрытия.

Могельницкая Я.А. (автор)

Подпись

Ситникова В.Е. (научный руководитель)

Подпись