

УДК 541.64:539.19

## **ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА НАВЕДЁННУЮ ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЁТОК С РАЗВЕТЛЁННЫМИ БОКОВЫМИ ВЕТВЯМИ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**И.В. Михайлов<sup>1</sup>, А.А. Даринский<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

Методом Ланжевеновой динамики с использованием крупнозернистой модели в условиях тэта растворителя проведено моделирование молекулярных щёток с различной степенью разветвленности привитых ветвей. При этом плотность прививки и число мономерных единиц в привитых ветвях оставались постоянными. Проведено сравнение результатов моделирования с результатами, полученными ранее для тех же моделей щеток, но в условиях хорошего растворителя. Исследовано влияние разветвленности привитых ветвей на различные конформационные характеристики молекулярных щеток, в том числе на их толщину и наведенную жесткость основной цепи. Толщина и наведенная персистентная длина молекулярных щеток с одинаковой структурой в тэта растворителе меньше, чем в хорошем растворителе. В то же время в тэта растворителе наведенная персистентная длина растет с ростом разветвленности, тогда как в хорошем растворителе эта величина практически нечувствительна к разветвленности привитых ветвей.

**Ключевые слова:** молекулярные щётки, компьютерное моделирование, персистентная длина, анизотропия сегмента.

Молекулярные щётки – макромолекулы, состоящие из гибкой линейной основной цепи и достаточно плотно привитых к ней боковых ветвей. Такие макромолекулы в последние десятилетия вызывают большой научный интерес из-за возможности широко варьировать их свойства путем изменения плотности прививки и структуры боковых ветвей [1].

Боковые ветви могут обладать различной архитектурой: это могут быть линейные или гребнеобразные цепи, дендроны, и т.д. Отталкивающие взаимодействия между перекрывающимися боковыми ветвями приводят к ужесточению основной цепи в щетке по сравнению с собственной жесткостью цепи, не включенной в щетку. Такая жесткость в литературе называется «наведенной», в отличие от собственной жесткости, присущей линейной цепи. Установление связи между наведенной жесткостью и структурными характеристиками

молекулярных щеток является одной из основных проблем физики полимеров.

Имеется большое количество экспериментальных работ посвященных поведению молекулярных щеток с линейными боковыми цепями в растворе [1], а также по компьютерному моделированию такого рода щеток. Основными параметрами в рассмотренных моделях были длина боковых цепей и плотность прививки, а также качество растворителя. Было показано, что в хорошем и тэта растворителях наведенная жесткость растет как при увеличении длины боковых цепей, так и при увеличении плотности прививки. Было показано, что экспериментальные данные согласуются с данными компьютерного моделирования [1].

Использование разветвленных боковых ветвей расширяет возможности управления структурой щеток не только за счёт вышеуказанных параметров, но и за счет вариации разветвленности. Кроме того, прививка разветвленных боковых ветвей увеличивает число функциональных концевых групп, что может приводить, например, к увеличению растворимости полимера.

К настоящему времени имеется лишь небольшое число работ, посвященных моделированию молекулярных щеток с разветвленными боковыми ветвями. Так, например, в работе [2] методом Монте-Карло моделировались щетки с гибкой основной цепью, состоящей из 48 мономеров, с привитыми линейными, а также дендритными боковыми ветвями в условиях хорошего растворителя. Было показано, что при увеличении числа мономеров в боковых ветвях жесткость основной цепи возрастает. Однако сопоставление щеток с различной разветвленностью, но с одинаковым числом мономерных единиц в боковых ветвях не проводилось.

В работе [3] методом молекулярной динамики исследовались молекулярные щетки с привитыми дендронами. Число поколений  $g$  дендронов менялось от 1 до 7. Было показано, что жесткость основной цепи увеличивается с ростом  $g$ .

В нашей работе [4] методом ланжевеновой динамики на «крупнозернистой» модели изучались молекулярные щетки, состоящие из свободно-сочлененной основной цепи длиной 121 сегмент и 61 регулярно привитых боковых ветвей по 15 сегментов каждая. Варьировалась степень разветвленности боковых ветвей. Рассматривался случай, когда растворитель является хорошим (атермическим) как для основной цепи, так и для боковых ветвей. Было показано, что наведенная жесткость основной цепи при этих условиях слабо чувствительна к разветвленности. Поскольку толщина щетки с ростом разветвленности естественным образом убывает, анизотропия сегмента, определяемая как отношение наведенной персистентной

длины к толщине молекулярной щетки, увеличивается с ростом разветвленности.

Этот результат интересным образом согласуется с предсказаниями теории среднего поля [5], несмотря на то что эта теория применима для существенно более длинных боковых цепей по сравнению с теми длинами, которые рассматривались в нашей работе [4]. Согласно теории среднего поля в условиях хорошего растворителя наведённая жесткость основной цепи определяется только плотностью прививки и молекулярной массой боковых ветвей и не зависит от их архитектуры. С другой стороны, применение нами более детального численного метода самосогласованного поля показало уменьшение наведенной жесткости основной цепи при увеличении разветвленности боковых ветвей [6]. В обоих случаях молекулярные щетки рассматривались как изогнутые цилиндры, и наведенная жесткость оценивалась по величине модуля упругости этого цилиндра на изгиб. Причина расхождения между результатами этих двух теоретических подходов состоит в том, что теория среднего поля в отличие от численного метода самосогласованного поля не учитывает возможность переброски привитых ветвей с вогнутой на выпуклую сторону щетки при ее изгибе.

Как уже отмечалось выше, в наших работах [4; 6] исследовались конформационные свойства молекулярных щеток в разбавленном растворе в условиях хорошего растворителя. Представляется естественным рассмотреть такие же системы, но в условиях тэта растворителя. Для щеток с линейными боковыми цепями моделирование указывает на уменьшение наведенной жесткости основной цепи в тэта условиях по сравнению с аналогичными щетками в хорошем растворителе [7]. В то же время отсутствуют работы, где бы проводилось компьютерное моделирование молекулярных щеток с разветвленными боковыми ветвями в тэта растворителе и исследовалось влияние разветвленности боковых ветвей на конформационные свойства таких щеток. Отметим, что теория среднего поля в условиях тэта растворителя предсказывает некоторое увеличение наведенной жесткости с ростом разветвлённости ветвей [5].

В настоящей работе мы представляем компьютерное моделирование молекулярных щёток с разветвленными боковыми цепями в тэта растворителе и проводим сравнение результатов моделирования с полученными нами ранее данными в условиях хорошего растворителя.

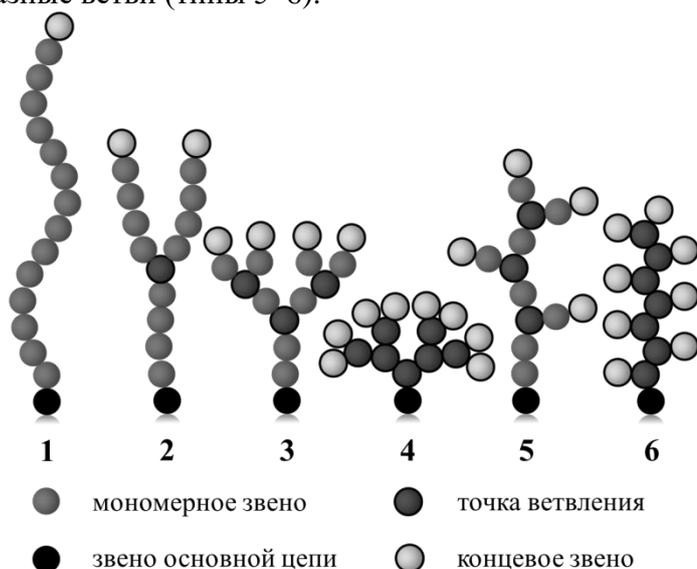
#### *Описание модели*

Мы использовали «крупнозернистую» модель, в которой мономерные звенья макромолекулы представляют собой «бусинки»

единичной массы. Бусинки соединены друг с другом единичными связями. Такая модель широко используется для моделирования полимеров в растворах. Все параметры модели одинаковы как для основной цепи, так и для боковых ветвей. Такая модель соответствует молекулярной щётке, у которой мономерные единицы, формирующие основную цепь и боковые ветви, химически идентичны. На практике синтезировать такие молекулярные щётки довольно сложно. Однако рассмотрение такой модели позволяет исследовать влияние архитектуры боковых ветвей на структурные характеристики в «чистом» виде, исключая влияние химической природы мономерных единиц.

Во всех моделируемых системах основная цепь состояла из  $N_B=121$  звеньев. К каждому второму звену прививалась боковая ветвь заданной архитектуры. В частности, боковые ветви были привиты к первому и последнему звеньям в основной цепи, так что общее число привитых ветвей составляло 61. Независимо от архитектуры, каждая боковая цепь состояла из  $N_A=15$  бусинок. Таким образом, каждая молекулярная щётка содержала  $N=1036$  мономерных единиц.

Нами было рассмотрено 6 типов боковых ветвей (рис. 1): линейная цепь (тип 1), дендроны различных генераций (типы 2–4) и гребнеобразные ветви (типы 5–6).



Р и с . 1. Типы боковых ветвей молекулярных щёток

Для характеристики разветвленности боковых ветвей мы, как и в работе [5], использовали отношение полного числа мономеров  $N_A$  к длине  $\mathcal{M}$  самого длинного пути в ветви от точки прививки до концевого

мономера. В частности, для дендронов с номером генерации  $g$  и функциональностью ветвления  $q$

$$\frac{N_A}{\mathcal{N}} = \frac{q^{g+1} - 1}{g + 1} \quad (1)$$

не зависит от длины спейсера и растёт с увеличением  $q$  и  $g$ . Для линейной цепи  $N_A/\mathcal{N}=1$ . Для плотных дендронов (тип 4) этот параметр примерно в 4 раза больше, чем для линейной цепи.

Для гребнеобразных ветвей параметр разветвленности рассчитывается по формуле:

$$\frac{N_A}{\mathcal{N}} = 1 + \frac{n}{m} \quad (2)$$

где  $n$  – число мономеров в одной боковой цепи и  $m$  – число интервалов между ними. В нашем случае ( $n=2, m=3$ ) и ( $n=1, m=2$ ) для ветвей 5 и 6 типа соответственно. Величины параметров разветвленности для рассматриваемых веток даны в табл. 1.

Таблица 1.

Параметр разветвленности для различных типов боковых ветвей

Тип	1	2	3	4	5	6
$N_A/\mathcal{N}$	1.0	1.5	2.14	3.75	1.66	1.875

Потенциальная энергия молекулярной щётки задавалась в виде суммы энергий взаимодействий между валентно связанными частицами  $U_{bond}$  и энергии взаимодействий несвязанных частиц  $U_{nb}$ :

$$U = U_{bond} + U_{nb}. \quad (3)$$

Для поддержания длин связей применялся гармонический потенциал:

$$U_{bond}(r_{ij}) = k(r_{ij} - l_{bond})^2, \quad (4)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между двумя валентно связанными частицами,  $k$  – коэффициент упругости. Для  $k$  использовалось значение  $30 k_B T$ . При этом среднее отклонение  $r_{ij}$  от длины связи  $l_{bond}$  было меньше 1%.

Для описания невалентных взаимодействий мономерных единиц щетки в тэта растворителе мы использовали потенциал, применявшийся ранее в работе [4] для линейных цепей:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right], \quad (5)$$

где  $\sigma=0.8l_{bond}$  и  $\varepsilon=0.3k_B T$ .

Напомним, что для описания взаимодействий мономерных единиц в хорошем растворителе в работе [4] мы использовали чисто отталкивательный потенциал:

$$\begin{cases} U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right] + \varepsilon, r_{ij} < 2^{\frac{1}{6}}\sigma \\ U(r_{ij}) = 0, r_{ij} \geq 2^{\frac{1}{6}}\sigma \end{cases} \quad (6)$$

В дальнейшем мы будем использовать величины, приведенные к единицам длины  $l_{bond}$ , энергии  $k_B T$ , массы  $m$  и времени:

$$\tau = \left( \frac{m\sigma^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

В качестве инструмента исследования был использован метод ланжевенной динамики, в котором растворитель задается не явным образом, а как эффективная вязкая среда и источник случайных сил. Такой подход значительно сокращает время компьютерного моделирования.

Движение частиц, т. е. изменение скорости  $i$ -й частицы в каждый момент времени  $t$ , описывается уравнением Ланжевена

$$\frac{dv_{\alpha,i}(t)}{dt} = \frac{f_{\alpha,i}(t) + R_{\alpha,i}(t)}{m_i} - \chi v_{\alpha,i}(t), \quad \alpha = x, y, z \quad (8)$$

где  $f_{\alpha,i}$  – проекция суммарной потенциальной силы, действующей на  $i$ -тую частицу,  $\chi$  – коэффициент трения и  $R_{\alpha,i}(t)$  – некоррелированная случайная сила с нулевым математическим ожиданием и дисперсией

$$\sqrt{\frac{2k_B T \Delta t}{x}}$$

Уравнение (8) интегрировалось с использованием алгоритма Верле, с временным шагом  $\Delta t = 0.001\tau$ . В качестве программной реализации моделирования использовался вычислительный пакет DL\_POLY версии 4.02.0 [8].

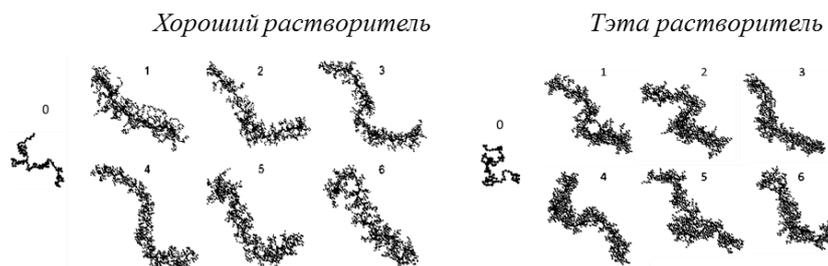
Для построения начальных конформаций молекулярных щёток использовалась следующая процедура. На первом этапе строилась основная цепь как последовательность случайно направленных в пространстве векторов длиной  $l_{bond}$ . Координаты других мономерных единиц генерировались сходным образом, в соответствии с архитектурой боковых ветвей и общей топологии макромолекулы. На каждом шаге процедуры проверялось расстояние от вновь созданной частицы до уже существующей мономерной единицы. Если это расстояние оказывалось меньше чем  $\sigma$ , то предлагаемый на данном шаге вектор отвергался и строился новый вектор. В случае 10000 безуспешных попыток создать новый сегмент макромолекулы, координаты всех боковых ветвей отменялись, и процедура построения начиналась заново. Центр масс построенной макромолекулы помещался в центр кубической ячейки с длиной ребра  $L_{box}$ :

$$L_{box} = 2(N_B + 2N_A) \quad (9)$$

Применялись кубические периодические граничные условия. Значение  $L_{box}$  выбиралось таким, чтобы взаимодействие максимально растянутой щетки с её периодическим образом было невозможно.

Для каждого типа молекулярных щёток моделировалось 100 независимых серий с различными начальными конформациями макромолекул. Для каждой начальной конформации достаточно долго ( $\approx 50 \tau$ ) проводилось «уравновешивание» системы, после чего рассчитывалось время релаксации среднеквадратичного расстояния между концами основной цепи – число шагов моделирования, через которое затем сохраняли мгновенные траектории системы.

Структурные характеристики молекулярных щёток были получены путем усреднения по всем мгновенным снимкам равновесных частей моделируемых траекторий. Каждая из ста траекторий содержала 1000 снимков. Таким образом, для каждой рассматриваемой молекулярной щетки вычисляемые параметры макромолекул усреднялись по 100000 некоррелированным конформациям. Примеры мгновенных снимков показаны на рис. 2 как для тэта, так и для хорошего растворителей. Для наглядности основная цепь маркирована иначе, чем боковые цепи. Для сравнения также показаны снимки основной цепи без прививок. Основная цепь внутри молекулярных щёток заметно вытянута по сравнению с «голой» цепью без прививок. В хорошем растворителе щетки вытянуты сильнее, чем в тэта растворителе.



Р и с. 2. Мгновенные снимки равновесных конформаций молекулярных щёток с боковыми ветвями различных типов (1–6) и соответствующих им отдельных основных цепей без прививок (0)

#### Результаты и обсуждение

*Размеры и форма.* Для каждой щетки рассчитывались среднеквадратичные радиусы инерции основной цепи  $R_{G(B)}$ , боковой цепи  $R_{G(A)}$  и всей щетки  $R_G$  с помощью формулы

$$R_G \equiv \langle R_G^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{1}{M} \left\langle \sum_{i=1}^M (r_i - r_{cm})^2 \right\rangle \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

где  $M=N$ ,  $M=N_B$  и  $M=N_A$  для всей щетки, для основной цепи и для боковой ветви соответственно.  $r_i$  – координата  $i$ -той частицы и  $r_{cm}$  –

координата центра масс щётки, основной цепи и боковой ветви соответственно. Угловые скобки в уравнении (10) означают усреднение по всей равновесной траектории, для  $R_{G(A)}$  проводилось дополнительное усреднение по всем боковым ветвям.

Среднеквадратичное расстояние между концами основной цепи рассчитывалось следующим образом:

$$R_E \equiv \langle R_E^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \langle (r_1 - r_E)^2 \rangle^{\frac{1}{2}}, \quad (11)$$

где  $r_1$ ,  $r_E$  – координаты первой и последней частицы основной цепи соответственно.

Для характеристики формы молекулярной щётки использовался параметр анизотропии формы:

$$\alpha = 1 - 3 \frac{I_x I_y + I_x I_z + I_y I_z}{(I_x + I_y + I_z)^2}, \quad (12)$$

здесь  $I_x \geq I_y \geq I_z$  – собственные значения тензора инерции с элементами:

$$A_{\mu\nu} = \frac{1}{N} \left[ \sum_{i=1}^N (\mu_i - \mu_c)(\nu_i - \nu_c) \right], \quad \mu, \nu = x, y, z \quad (13)$$

где  $\mu_i$  ( $\nu_i$ ) и  $\mu_c$  ( $\nu_c$ ) – координаты  $i$ -го мономерного звена и центра масс молекулярной щётки соответственно. Для однородного шара или сферы  $\alpha=0$ , для другого предельного случая – жесткого однородного стержня  $\alpha=1$ . Величины, характеризующие размеры и форму всей щетки, а также основной цепи представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Параметры, характеризующие размеры и форму молекулярных щёток ( $R_G$ ,  $R_{G(B)}$  – радиусы инерции всей макромолекулы и основной цепи соответственно,  $R_E$  – среднеквадратичное расстояние между концами основной цепи,  $\alpha$  – анизотропия формы основной цепи,  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$  – собственные числа тензора инерции основной цепи)

Тип ветви	0		1		2		3		4		5	
Растворитель	хор.	тэта										
$R_G$	8.1	6.3	17.2	12.1	17.0	12.5	17.3	12.2	17.8	13.0	17.1	12.2
$R_{G(B)}$	8.1	6.3	16.4	11.4	16.4	11.9	16.7	12.0	17.5	12.7	16.5	11.7
$R_E$	20.5	15.0	49.9	33.1	48.8	34.5	50.9	35.0	53.5	36.3	50.4	34.5
$R_E/R_{E,0}$	1	1	2.43	2.21	2.38	2.30	2.48	2.33	2.60	2.42	2.45	2.30
$\alpha$	0.48	0.46	0.72	0.62	0.72	0.67	0.77	0.66	0.81	0.73	0.75	0.65
$I_x$	53.3	32.7	265	126	260	137	273	136	296	153	266	130
$I_y$	9.0	5.8	19.3	13.0	20.0	12.0	16.5	12.1	14.6	10.7	17.3	13.1
$I_z$	8.1	6.3	17.2	12.1	17.0	12.5	17.3	12.2	17.8	13.0	17.1	12.2

В тэта растворителе значения  $R_G$  для всей щетки, а также  $R_{G(B)}$  и  $R_E$  для основной цепи заметно меньше соответствующих величин в хорошем растворителе. Относительное растяжение  $R_E/R_{E,0}$  основной цепи, т.е. отношение расстояний между концами цепи в составе молекулярной щетки  $R_E$  и в свободном состоянии без прививок  $R_{E,0}$ , за счет взаимодействия боковых ветвей в тэта растворителе также меньше, чем в хорошем растворителе.

Все рассмотренные нами молекулярные щетки демонстрируют высокую анизотропию формы. Параметр анизотропии формы  $\alpha$  выше в хорошем растворителе, чем в тэта растворителе и увеличивается с разветвлённостью в обоих случаях. Собственные значения тензора инерции  $I_\alpha$  отличаются друг от друга, что отражает низкую пространственную симметрию молекулярных щёток по сравнению с плоскими и сферическими щётками [9].

*Локальная структура основной цепи.* Основная цепь растягивается не только на глобальном, но и на локальном уровне. Рис. 3 показывает, как меняется среднее квадратичное расстояние  $h_k = \langle h_k^2 \rangle^{1/2}$  между соседними  $k$ -м и  $(k+1)$ -м точками прививки в зависимости от номера прививки  $k$  вдоль основной цепи. Для сравнения также показаны соответствующие данные для цепей без прививок.

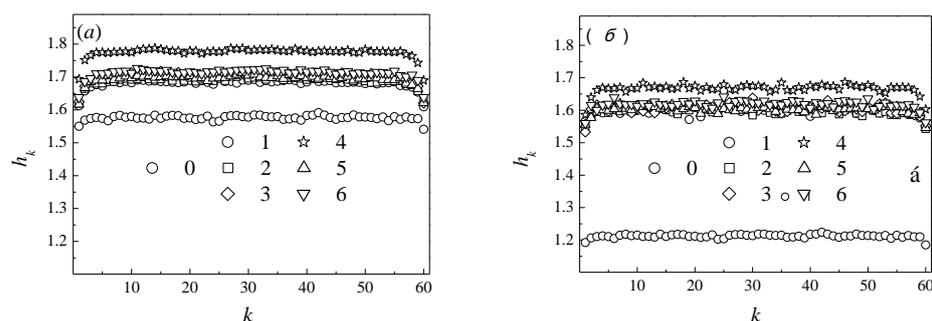


Рис. 3. Распределение среднее квадратичных расстояний  $\langle h_k^2 \rangle^{1/2}$  между соседними по цепи  $k$  и  $(k-1)$ -й точками прививки: *a* – хороший растворитель; *б* – тета-растворитель, цифрами на графике отмечены типы боковых ветвей

Из приведённых графиков видно, что участки цепи между точками прививки несколько растянуты по сравнению с цепью без привитых ветвей. Кривые  $h_k$  совпадают практически для всех типов боковых ветвей за исключением наиболее плотного дендрона (тип 4), когда  $h_k$  несколько больше благодаря сильному отталкиванию между соседними дендронами. Ближе к концам растяжение меньше, чем в середине цепи. Однако такой «концевой» эффект распространяется только на несколько крайних сегментов основной цепи. Средние значения

$$\langle h \rangle = \frac{2}{N_B} \sum_k h_k \quad (14)$$

показаны в табл. 3. Там же приведены относительные величины  $\langle h \rangle / \langle h \rangle_0$ , где обозначение  $\langle h \rangle_0$  соответствует основной цепи без прививок.

В эта растворителе абсолютные значения  $\langle h \rangle$  меньше, чем в хорошем растворителе, но растяжение участка цепи между точками прививки по сравнению с «голой» цепью выше.

Таблица 3

Средние значения расстояний между точками прививки  $\langle h \rangle$  и относительные растяжения спейсеров между точками прививки  $\langle h \rangle / \langle h \rangle_0$

Тип ветви	0	1	2	3	4	5	6
$\langle h \rangle$	1.58	1.69	1.69	1.70	1.77	1.69	1.70
$\langle h \rangle / \langle h \rangle_0$	1	1.07	1.07	1.07	1.12	1.07	1.08
$\langle h \rangle$	1.21	1.60	1.60	1.60	1.67	1.60	1.62
$\langle h \rangle / \langle h \rangle_0$	1	1.32	1.32	1.32	1.38	1.32	1.34

Другой характеристикой локальной структуры щеток является взаимная ориентация соседних по цепи боковых ветвей. Для оценки этой ориентации рассчитывался двугранный угол  $\varphi$  между плоскостями C1P1P2 и C2P2P1, где C1 и C2 центры масс и P1 и P2 – точки прививки соседних ветвей (рис. 4). Когда плоскости C1P1P2 и C2P2P1 совпадают и центры масс боковых ветвей расположены по одну сторону основной цепи –  $\varphi=0$ .

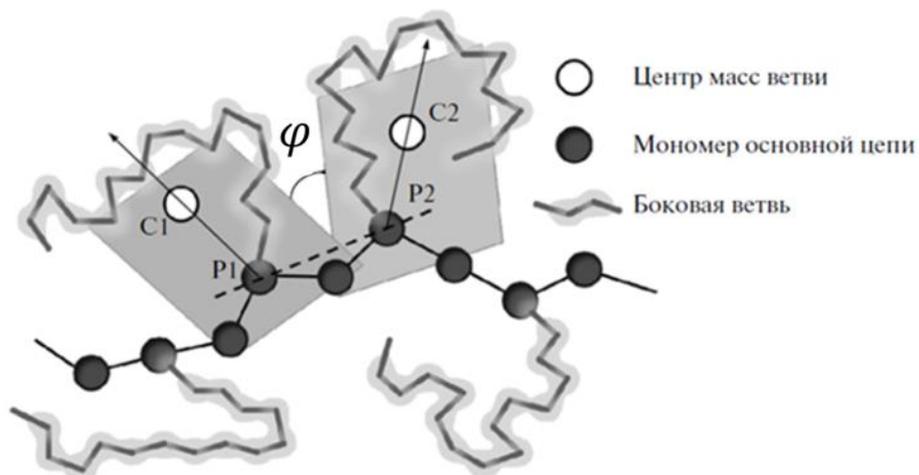


Рис. 4. Схематическое изображение, иллюстрирующее определение двугранного угла  $\varphi$  между двумя соседними по цепи боковыми ветвями

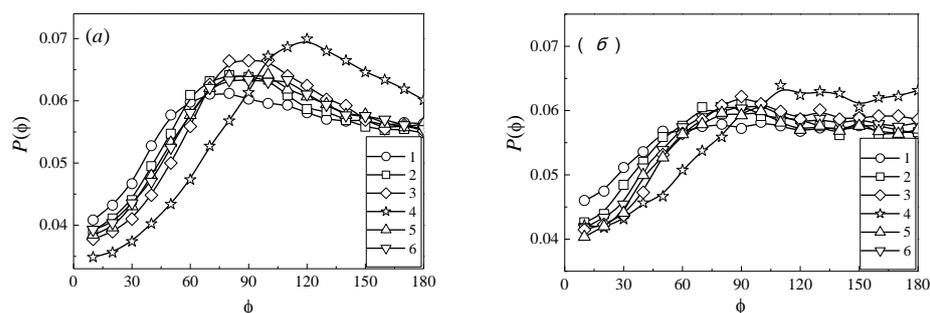


Рис. 5. Функции распределения вероятности двугранного угла  $\varphi$  между двумя соседними по цепи боковыми ветвями: а – хороший растворитель, б – тэта растворитель

Рис. 5 показывает распределения вероятностей  $P(\varphi)$  для рассматриваемых щёток, полученные усреднением по всем точкам прививки в основной цепи. В обоих растворителях  $P(\varphi)$  возрастает с  $\varphi$ , демонстрируя заметное взаимное закручивание боковых ветвей. Для всех типов боковых ветвей щеток, кроме плотных дендронов (тип 4), в хорошем растворителе наблюдается небольшой максимум вблизи  $\varphi \approx 90^\circ$ . Для плотных дендронов он сдвигается к значению  $\varphi \approx 120^\circ$ . Наличие максимума указывает на предпочтительность соответствующей ориентации боковых ветвей. Ухудшения качества растворителя приводит к ослаблению этого максимума. В то же время минимум вблизи нуля сохраняется, что указывает на невыгодность параллельной ориентации боковых ветвей.

*Конформационные свойства боковых ветвей и распределения плотности.* Были также изучены размеры боковых ветвей. В табл. 4 приведены соответствующие характеристики. Были оценены деформации размеров боковых ветвей при включении их в состав макромолекул. Для всех типов боковых ветвей показано существенное растяжение по сравнению с невозмущённым состоянием. Деформация максимальна для линейных цепей и минимальна для дендронов. В отличие от основной цепи боковые ветви в хорошем растворителе деформированы сильнее, чем в тэта условиях.

Т а б л и ц а 4

Характеристики размеров боковых ветвей в молекулярных щётках:  $R_{G(A)}$  – среднеквадратичный радиус инерции,  $R_{E(A)}$  – среднеквадратичное расстояние между концами для наиболее длинного пути в ветви,  $\langle r_{e0}^2 \rangle^{1/2}$  – тот же параметр только для не привитых ветвей. Соответствующие величины для хорошего и тэта растворителей показаны слева и справа в каждой ячейке

Тип ветви	1	2	3	4	5	6
$R_{E(A)} = \langle r_e^2 \rangle^{1/2}$	6.00; 5.02	4.73; 4.11	3.82; 3.61	2.70; 2.56	4.60; 4.00	4.45; 3.89
$\langle r_{e0}^2 \rangle^{1/2}$	4.48; 4.20	4.13; 4.00	3.67; 3.44	2.63; 2.54	3.95; 3.85	3.58; 3.55
$\langle r_e^2 \rangle^{1/2} / \langle r_{e0}^2 \rangle^{1/2}$	1.34; 1.20	1.15; 1.03	1.04; 1.05	1.03; 1.01	1.16; 1.04	1.24; 1.10
$R_{G(A)}$	5.06; 3.96	3.75; 3.11	3.06; 2.65	3.26; 2.76	2.97; 2.54	2.41; 2.19

Для расчёта профиля плотности мономеров боковых ветвей относительно основной цепи для каждого мономера определялось минимальное расстояние  $r$  от него до основной цепи. На основе этих данных на каждом шаге рассчитывалось число мономеров  $N_A(r)$ , расположенных на расстоянии  $r$  от основной цепи. Молекулярная щетка представлялась изогнутым цилиндром с длиной оси  $L_b$ :

$$L_b = \sum_{i=1}^N h_i \quad (15)$$

Плотность мономерных звеньев боковых ветвей  $c(r)$  определялась как

$$c(r) = \frac{N_A(r)}{V(r)}, \quad (16)$$

где  $V(r)$  – объём цилиндрического слоя с радиусом  $r$  и толщиной  $\delta$ :

$$V(r) = 2\pi\delta L_b r. \quad (17)$$

Рис. 6 показывает профиль плотности  $c(r)$  усреднённый по всем равновесным траекториям.

Распределение мономеров боковых ветвей в тэта растворителе более компактно, чем в условиях хорошего растворителя. Максимум  $c(r)$  около  $r=1$  на всех кривых отражает вклад мономеров, соединённых жесткой связью с основной цепью. В тэта растворителе в интервале  $1 < r < 2$  наблюдается плато. В хорошем растворителе в этой области наблюдается второй пик вблизи  $r=2$ . Этому пику соответствуют мономеры, отделенные от точки прививки двумя связями. Высота этого пика возрастает при увеличении разветвленности. При дальнейшем увеличении  $r$  плотность монотонно убывает.

Рис. 7 показывает профили плотности для концевых мономерных единиц боковых цепей. Концевые мономеры не сконцентрированы на периферии, а распределены вдоль всего объема цилиндрической

оболочки из мономеров, окружающих основную цепь. Аналогичное поведение концевых мономерных единиц наблюдались в плоских и сферических щётках (см. например, обзор [9]).

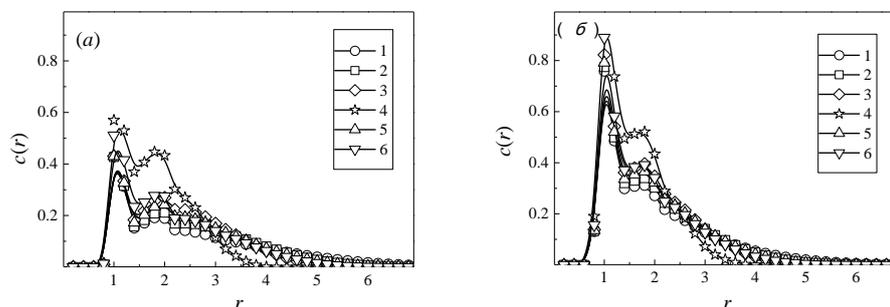


Рис. 6. Распределения плотности мономерных единиц боковых ветвей в щётке по удалению от основной цепи макромолекулы: а – хороший растворитель, б – тэта растворитель

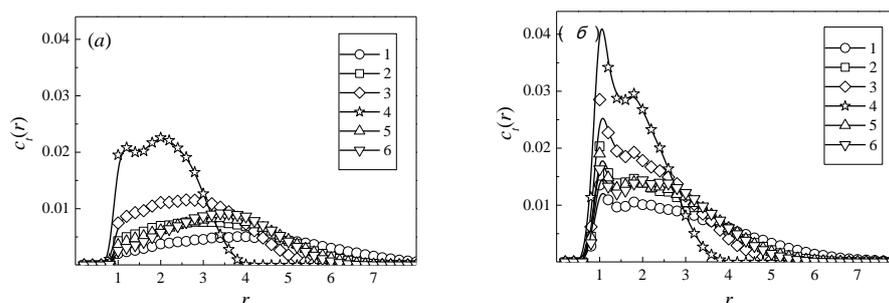


Рис. 7. Распределения плотности концевых групп в щётке по удалению от основной цепи макромолекулы: а – хороший растворитель, б – тэта растворитель

Хотя рис. 6 и показывает, что толщина щетки уменьшается с ростом разветвленности, ее количественная оценка по профилю плотности из-за отсутствия чёткой границы зависит от способа определения. Далее мы будем использовать два определения толщины молекулярных щеток.

В работе [5] толщина щетки определялась как диаметр цилиндрического слоя с длиной  $h$  и постоянной плотностью, содержащей  $N_A$  мономеров («ящичная» модель). Величина плотности предполагалась равной средней концентрации  $\langle c \rangle$  (рис. 6), которую можно рассчитать из профиля плотности используя формулу

$$\langle c \rangle = \frac{\int_{r=0}^{r=r_{\max}} c^2(r) r dr}{\int_{r=0}^{r=r_{\max}} c(r) r dr} \quad (18)$$

Эффективный диаметр такого слоя может быть получен из соотношения

$$D = \sqrt{\frac{4N_A}{\pi h \langle c \rangle}} \quad (19)$$

В качестве характеристики толщины щетки можно также использовать среднеквадратичное расстояние  $\langle R_A^2 \rangle$  между мономерами боковых цепей и основной цепью, которое рассчитывается с помощью функции распределения  $N_A(r)$  для всех мономеров боковых ветвей:

$$\langle R_A^2 \rangle = \frac{\int_0^{r_{\max}} r^2 N_A(r) dr}{\int_0^{r_{\max}} N_A(r) dr} \quad (20)$$

В этом случае диаметр щетки  $D_A$  определяется как

$$D_A = 2 \langle R_A^2 \rangle^{1/2} \quad (21)$$

На рис. 8 представлены зависимости  $D$  и  $D_A$  от параметра разветвленности  $\mathcal{N}/N_A$  (в двойном логарифмическом масштабе). Как и ожидалось, обе характеристики толщины для щёток с одинаковой архитектурой боковых ветвей в хорошем растворителе больше, чем в тэта-условиях, и уменьшаются с ростом разветвленности. Однако влияние разветвленности на толщину щетки в тэта-растворителе оказывается слабее, чем в хорошем. Если представить соответствующие зависимости в скейлинговой форме  $D \sim (\mathcal{N}/N_A)^\alpha$ , то в хорошем растворителе для  $D$  и  $D_A$  значения  $\alpha=0.40$  и  $\alpha=0.27$ , а в тэта-растворителе  $\alpha=0.27$  и  $\alpha=0.21$  соответственно.

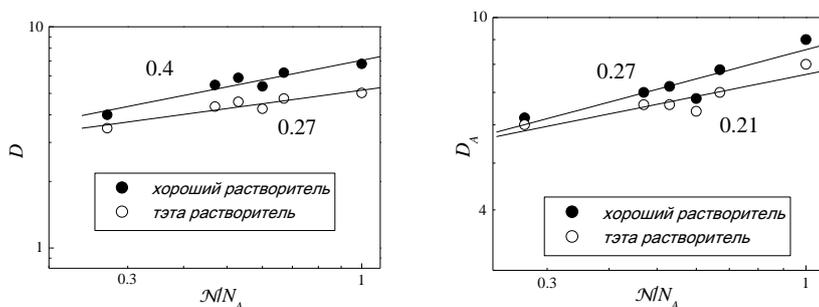


Рис. 8. Зависимости толщин щеток, рассчитанных различными способами, от параметра разветвленности

Таблица 5

Средняя концентрация мономерных единиц боковых ветвей  $\langle c \rangle$  и толщины молекулярной щётки  $D, D_A$ , рассчитанные различными способами

Тип ветви	1	2	5	6	3	4
$N/N_A$	1	0.67	0.6	0.53	0.47	0.27
$\langle c \rangle$	0.13; 0.24	0.15; 0.27	0.20; 0.33	0.17; 0.29	0.19; 0.32	0.35; 0.49
$D$	4.0; 3.48	5.46; 4.36	5.8; 4.58	5.38; 4.26	6.2; 4.74	6.8; 5.02
$D_A$	9.0; 8.0	7.8; 7.0	6.8; 6.4	7.2; 6.6	7.0; 6.6	6.2; 6.0

*Наведенная жесткость основной цепи.* Как было отмечено выше, об ужесточении основной цепи в щетке свидетельствует увеличение среднеквадратичного расстояния между её концами  $\langle R_E^2 \rangle^{1/2}$  по сравнению с её размером  $\langle R_{E0}^2 \rangle^{1/2}$  без привитых ветвей.

Для количественной оценки жесткости линейных цепей в этих условиях обычно используется понятие персистентной длины. Однако для молекулярных щеток это понятие недостаточно определено. Дело в том, что в отличие от персистентной модели, где внутренняя жесткость равномерно распределена вдоль цепи, для гибкой основной цепи в молекулярных щетках можно выделить два масштаба с различной жесткостью. На масштабе нескольких последовательных мономеров основная цепь слабо чувствует наличие боковых ветвей и сохраняет высокую локальную гибкость. Эффект наведенной жесткости основной цепи из-за взаимодействия между боковыми ветвями начинает проявляться на больших масштабах длин. Наличие двух масштабов жесткости основной цепи было показано в ряде работ по моделированию молекулярных щеток с линейными боковыми цепями в интервале длин боковых цепей  $N_A$  от 5 до 40 [7; 10; 11], а также в нашей работе [4]. Соответственно, можно говорить о двух различных характеристиках жесткости основной цепи: локальной персистентной длине  $l_{p,loc}$  и наведенной персистентной длине  $l_{p,ind}$ .

Рассмотрим локальную жесткость основной цепи. Следуя работе [12] локальная персистентная длина  $l_{p,loc}$  может быть определена как

$$l_{p,loc} = \frac{1}{1 - \langle \cos \alpha \rangle}, \quad (22)$$

где  $\alpha$  – угол между соседними связями в основной цепи. Усреднение в уравнении (22) проводилось по всем углам в основной цепи. Благодаря отталкиванию между вторыми соседями  $l_{p,loc} > 1$  даже для цепей без прививок.

Прививка боковых ветвей ведёт к увеличению значения  $\langle \cos \alpha \rangle$ . Однако эта локальная деформация не однородна. Можно выделить углы  $\alpha_{even}$  между связями основной цепи, примыкающими к точке прививки,

и углами  $\alpha_{odd}$  между связями, примыкающими к сегменту между точками прививки. Табл. 6 показывает, что в обоих растворителях.  $\langle \cos \alpha_{odd} \rangle > \langle \cos \alpha_{even} \rangle$ . Величина  $l_{p,loc}$  может быть рассчитана с помощью уравнения 22, если считать, что  $\langle \cos \alpha \rangle = 0.5(\langle \cos \alpha_{odd} \rangle + \langle \cos \alpha_{even} \rangle)$ . В хорошем растворителе  $l_{p,loc}$  больше, чем в тэта и слегка растет с ростом разветвленности боковых ветвей (табл. 6). Для оценки вклада локальной жесткости в увеличение жесткости основной цепи в щетке можно использовать персистентную модель, которая, строго говоря, применима только для тэта условий. Однако ее можно использовать для приближенной оценки и в хорошем растворителе для относительно коротких цепей, когда роль дальних объемных взаимодействий мала.

Для персистентной модели полимерной цепи справедливо соотношение Кратки–Порода [13], связывающее среднеквадратичное расстояние между концами цепи с ее контурной длиной  $L$  и персистентной длиной  $l_p$ :

$$\frac{\langle R_E^2 \rangle}{2l_p L} = 1 - \frac{l_p}{L} [1 - \exp(-L/l_p)] \quad (23)$$

В табл. 6 представлены значения  $\langle R_E^2 \rangle^{1/2}$ , рассчитанные посредством уравнения (23) при  $L=N_B$  и  $l_p=l_{p,loc}$ . Сравнение со значениями  $R_E$ , полученными в результате моделирования (табл. 6), показывает, что вклад локальной жесткости в полную жесткость основной цепи мал. Таким образом, основной вклад в ужесточение основной цепи в рассмотренных щетках вносит наведенная жесткость.

Несмотря на некоторую неопределенность понятия наведенной персистентной длины, в работах по компьютерному моделированию молекулярных щеток с линейными боковыми цепями использовались различные методы для ее оценки.

В данной работе мы будем использовать три различных метода определения эффективной персистентной длины основной цепи. Первый из них состоит в непосредственном использовании формулы Кратки–Порода (23) на основе результатов расчета среднеквадратичного расстояния  $\langle R_E^2 \rangle$  основной цепи при допущении  $L=N_B$ . Во втором методе использовалось определение персистентной длины предложенное Флори, как средняя проекция мономерных единиц основной цепи на вектор, соединяющий ее концы. Третий метод применяется при анализе экспериментальных данных по рассеянию нейтронов и основан на интерпретации зависимости структурного фактора основной цепи от волнового вектора.

Таблица 6

Параметры, характеризующие локальную жесткость основной цепи  
молекулярных щеток

Тип ветви	0	1	2	3	4	5	6
$\langle \cos \alpha_{odd} \rangle$	0.28, 0.23	0.42, 0.28	0.43, 0.28	0.46, 0.29	0.58, 0.39	0.44, 0.29	0.47, 0.31
$\langle \cos \alpha_{even} \rangle$	0.28, 0.23	0.32, 0.20	0.33, 0.20	0.34, 0.21	0.38, 0.23	0.33, 0.21	0.32, 0.20
$\langle \cos \alpha \rangle$	0.28, 0.23	0.37, 0.24	0.38, 0.24	0.40, 0.25	0.48, 0.31	0.39, 0.24	0.40, 0.25
$l_{p,loc}$	1.39, 1.30	1.59, 1.31	1.61, 1.31	1.67, 1.33	1.92, 1.45	1.63, 1.31	1.65, 1.33
$\langle R_E^2 \rangle^{1/2}$ (ур. 23)	18.2, 17.6	19.4, 17.6	19.5, 17.6	19.9, 17.8	21.3, 18.5	19.6, 17.6	19.8, 17.8
$\langle R_E^2 \rangle^{1/2}$ (ур. 11)	20.5, 15.0	49.9, 33.1	48.8, 34.5	50.9, 35.0	53.5, 36.3	50.4, 34.5	49.6, 35.0

Следует отметить, что в некоторых работах [7; 16] для оценки приведенной жесткости использовался анализ зависимости среднего косинуса  $\langle \cos \theta(s) \rangle$  между мономерными единицами, находящимися на расстоянии  $s$  по цепи. Для персистентной модели должно выполняться следующее соотношение:

$$\langle \cos \theta(s) \rangle = \exp(-s/l_p) \quad (24)$$

Персистентная длина  $l_p$  при этом оценивается из наклона графика  $\ln \langle \cos \theta(s) \rangle$  от  $s$ .

Однако для молекулярных щёток (24) никогда не выполняется. Крупнозернистое моделирование щеток с линейными боковыми цепями (см., например, [7]) показало, что при малых  $s$  наблюдается быстрый спад  $\langle \cos \theta(s) \rangle$  и лишь в области больших  $s$  наблюдается поведение, предсказываемое уравнением (24). Такое поведение отражает неоднородность жесткости основной цепи. Оценку приведенной жесткости можно было бы получить из зависимости  $\langle \cos \theta(s) \rangle$  при больших  $s$ , однако реально осуществить это довольно трудно, поскольку в этой области  $s$  значения  $\langle \cos \theta(s) \rangle$  малы и погрешность их оценок велика из-за разброса данных. Согласно работе [7] физический смысл персистентной длины, определенной таким образом, даже в тэта растворителе недостаточно ясен. Поэтому в данной работе мы не будем использовать этот подход.

В табл. 7 представлены значения  $l_p$ , полученные по формуле Кратки–Порода на основе данных табл. 2 при предположении, что контурная длина  $L$  равна полной контурной длине ( $N_B - 1$ ).

Другим качественным способом сравнения жесткости основной цепи является локальная персистентная длина, определяемая по формуле Флори [14]:

$$\langle l_p^{(s)} \rangle = \left\langle \frac{\vec{r}_s}{|\vec{r}_s|} \vec{R}_b \right\rangle \quad (25)$$

Здесь  $\vec{R}_b$  – вектор между концами основной цепи,  $\vec{r}_s$  – вектор  $s$ -го мономера этой цепи. При таком определении персистентная длина зависит от номера сегмента в основной цепи.

Т а б л и ц а 7

Значения наведенной персистентной длины, рассчитанные посредством формулы Кратки-Порода  $l_p$ , с помощью соотношения Флори  $\langle l_p \rangle_{max}$  и на основе анализа структурного фактора  $l_p^*$

ТИП ВЕТВИ	0	1	2	3	4	5	6
$N_A/N$		1	0.67	0.47	0.27	0.6	0.53
хор. р-ль	1.8	11.5	10.9	12.0	13.4	11.7	11.3
	тэта р-ль	1.0	4.7	5.2	5.4	5.8	4.8
хор. р-ль		12.4	12.5	12.5	12.6	12.4	12.4
	тэта р-ль		5.0	5.1	5.5	6.1	5.5
хор. р-ль	5.9	39.0	39.0	39.5	40.2	39.4	39.1
	тэта р-ль	3.6	21.1	23.6	24.8	25.9	23.4

Рис. 9 показывает зависимость  $\langle l_p^{(s)} \rangle$  от  $s$  для разных типов моделируемых щёток. Все кривые имеют форму «колокола». Это означает, что локальная жесткость основной цепи спадает от центра к концам. Кривые для щёток расположены значительно выше по оси ординат, чем для соответствующих цепей без прививок (тип 0).

В хорошем растворителе кривые  $\langle l_p^{(s)} \rangle$  от  $s$  практически совпадают для всех щёток, демонстрируя слабый эффект разветвленности боковых ветвей на наведенную жесткость. Для тэта растворителя значения  $\langle l_p^{(s)} \rangle$  меньше, чем соответствующие величины в условиях хорошего растворителя. В этом случае эффект разветвленности боковых ветвей становится заметным: с ростом разветвленности «колокола»  $\langle l_p^{(s)} \rangle$  сдвигаются в сторону больших значений.

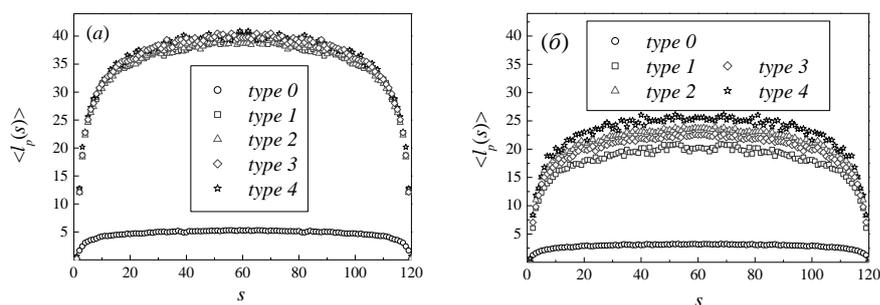


Рис. 9. Зависимость  $\langle l_p^{(s)} \rangle$  от числа мономеров  $s$  вдоль основной цепи: а – хороший растворитель, б – тэта растворитель

Для количественной характеристики локальной наведённой жесткости нами использовалась величина  $\langle l_p \rangle_{max}$  вблизи центра, где «концевые» эффекты минимальны (табл. 7).

Одним из методов оценки наведенной жесткости в молекулярных щетках по экспериментальным данным является анализ структурного фактора  $S(q)$  основной цепи, который может быть получен с помощью малоуглового рассеяния нейтронов.

Структурный фактор определяется выражением

$$S(q) = \frac{1}{N_B} \left\langle \sum_{k=1}^{N_B} \sum_{j=1}^{N_B} \exp[i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)] \right\rangle \quad (26)$$

где  $q$  – волновой вектор и  $r_j, r_k$  координаты  $j$ -й,  $k$ -й бусинки в основной цепи.

Чтобы выделить структурный фактор, обусловленный рассеянием на сегментах основной цепи, ее селективно дейтерируют. Именно такой подход был применен, в частности, в работе Lesommandoux и др. [15], в которой рассматривались растворы поливинилхлорида с прививками боковых цепей на основе полистирола в бензоле.

Для определения персистентной длины основной цепи на основе полученного  $S(q)$  строится зависимость произведения  $qS(q)$  от  $q$  (т. н. «график Хольтцера» [16]). Для абсолютно жесткого однородного стержня при больших  $q$  значение  $qS(q)$  стремится к постоянной величине. Если полимерная цепь на некотором масштабе ведет себя как жесткий стержень, на зависимости  $qS(q)=f(q)$  в области больших  $q$  появляется область плато, именуемое в литературе «плато Хольтцера» [16]. Размер этого жесткого участка отождествляется с персистентной длиной цепи  $l_p^*$  и определяется из соотношения  $l_p^* \approx 1/q^*$ , где  $q^*$  отвечает началу области плато. Такой подход уже применялся в работах разных авторов [2; 7; 11] для анализа данных моделирования щёток с линейными боковыми цепями и показал хорошее согласие с экспериментальными данными. Мы использовали этот же подход для оценки наведенной жесткости в рассмотренных нами молекулярных щетках.

На рис. 10 представлены рассчитанные по данным моделирования зависимости и  $qS(q)=f(q)$  для основных цепей щёток с различной разветвленностью боковых ветвей.

В хорошем растворителе зависимости  $qS(q)=f(q)$  для всех щёток практически совпадают, и область плато начинается в одном и том же месте. Таким образом, и этот метод оценки наведённой жесткости

указывает на ее слабую чувствительность к разветвленности боковых ветвей.

В то же время в тэти условиях кривые  $qS(q)=f(q)$  сдвигаются в область меньших  $q$  с увеличением степени разветвлённости, что указывает на большую наведенную жесткость основной цепи для щёток с более разветвлёнными прививками. Значения рассчитанных величин  $l_p^*$  приведены в табл. 7. Персистентные длины  $l_p^*$ , рассчитанные с помощью анализа структурного фактора основной цепи, близки к полученным выше с помощью формулы Кратки–Порода значениям  $l_p$ .

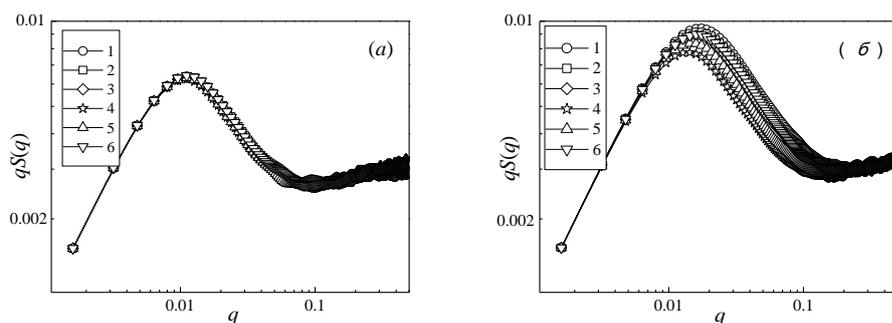


Рис. 10. «Графики Хольтцера»  $qS(q)=f(q)$  для основной цепи молекулярных щеток с разными типами (1-6) боковых ветвей: а – хороший растворитель; б – тэти растворитель

Можно также сопоставить наши результаты с полученными Theodorakis и др. [7] с помощью аналогичного анализа частичного структурного фактора основной цепи щётки с линейными боковыми цепями. Для сходной модели при  $N_B=131$  и  $N_A=12$  было получено близкое к нашим значение  $l_p^*=11$ .

Таким образом, на основе различных методов оценки можно утверждать, что в тэти условиях повышение разветвленности боковых ветвей в молекулярных щетках приводит к большему ужесточению основной цепи по сравнению с линейными цепями с тем же числом мономеров и плотностью прививки. В то же время в условиях хорошего растворителя данные моделирования указывают на нечувствительность наведенной жесткости к разветвленности боковых ветвей.

Поскольку с ростом разветвленности толщина щеток с обоих растворителях падает, анизотропия сегмента  $l_p/H$ , определяемая как отношение наведенной персистентной длины  $l_p$  к толщине  $H$ , будет расти.

Рис. 11 показывает зависимости анизотропии сегмента  $l_p/H$ , рассчитанные с использованием разных определений толщины щётки. Все они демонстрируют, что увеличение разветвлённости боковых ветвей приводит к росту анизотропии сегмента. В тэти растворителе

рост анизотропии с разветвленностью оказывается слабее, чем в условиях хорошего растворителя.

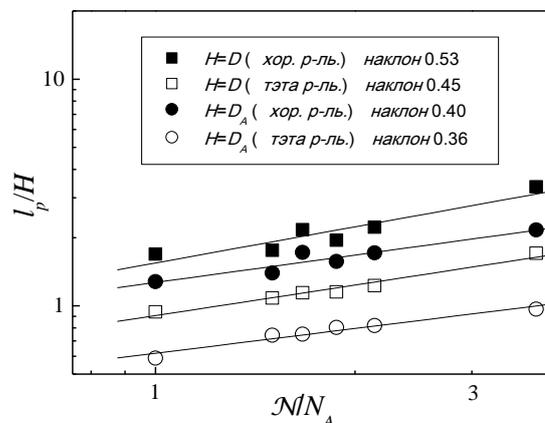


Рис. 11. Анизотропия сегмента как функции от степени разветвлённости боковых ветвей для различных определений толщины щётки  $H$ . Значения персистентной длины  $l_p$  брались из первой строчки табл. 7

Методом ланжевеновой динамики на основе крупнозернистой модели в условиях тэта растворителя проведено моделирование молекулярных щёток с различной степенью разветвленности привитых ветвей. Плотность прививки и число мономерных единиц в привитых ветвях задавались постоянными. Было проведено сравнение результатов моделирования с полученными нами ранее данными для тех же моделей молекулярных щёток, но в условиях хорошего растворителя. Изучено влияние разветвленности боковых ветвей на различные характеристики щёток, в том числе на их толщину, а также на наведенную жесткость основной цепи. В тэта растворителе толщина щёток меньше, чем в хорошем растворителе. В обоих растворителях толщина щётки монотонно спадает с увеличением степени разветвлённости боковых ветвей.

Для оценки наведённой жёсткости основной цепи щётки использовались методы, применявшиеся ранее в литературе для щеток с линейными боковыми цепями. Несмотря на некоторую неопределённость понятия персистентной длины для молекулярных щёток, все полученные данные указывают на её уменьшение при переходе от хорошего к тэта растворителю. Что касается влияния разветвленности боковых ветвей, то результаты моделирования показывают, что в тэта условиях наведенная жесткость основной цепи увеличивается с ростом разветвленности. В то же время для молекулярных щёток аналогичной структуры в хорошем растворителе

ужесточение основной цепи практически нечувствительно к параметру разветвленности боковых ветвей.

В обоих растворителях увеличение разветвленности боковых ветвей приводит к росту анизотропии сегмента. В этих условиях этот рост слабее, чем в хорошем растворителе.

В заключение отметим, что сделанные выше выводы основываются на моделировании щёток с конкретными параметрами: плотностью прививки и степенью полимеризации привитых ветвей. Для расширения и обобщения полученных результатов необходимо моделирование молекулярных щёток с вариацией структурных параметров в более широком диапазоне.

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку (грант РФФИ №16-03-00775), а также грант правительства Российской Федерации 074-U01. Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [17].

### Список литературы

1. Potemkin I. I., Palyulin V. V. // Polym. Sci., Ser.A. 2009. № 51. P. 123–149.
2. Connolly R., Bellesia G., Timoshenko E. G., Kuznetsov Yu. A., Elli St., Ganazzoli F. // Macromolecules. 2005. №38. P. 5288–5299.
3. Bertran O., Zhang B., Schluter A. D., Halperin A., Kroeger M., Aleman C. // RSC Advances. 2013. № 3. P. 126–140.
4. Mikhailov I.V., Darinskii A.A. // Polymer Science 2015. №2. P. 452–463.
5. Borisov O.V., Zhulina E.B., Birstein, T.M. // ACS Macro Lett. 2012. № 1. P. 1166–1169.
6. Mikhailov I.V., Darinskii A.A., Zhulina E.B., Borisov O.V., Leermakers F.A.M. // Soft Matter. 2015. V.11. P. 9367–9378.
7. Theodorakis P. E., Hsu H.-P., Paul W., Binder K. J. // Chem. Phys. 2011. № 135. P. 164903.
- 8.URL: [http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL\\_POLY](http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY)
9. Birshtein T.M., Amoskov V.M. // Polymer Science (Rus). 2000. № 2. P. 172–207.
10. Hsu H.-P., Paul W., Binder K. // Macromolecules. 2007. №16. P.660–689.
11. Hsu H.-P., Binder K. J. // Chem. Phys. 2012. № 136. P. 024901.
12. Grosberg A.Y., Khokhlov A.R. Statistical Physics of macromolecules; AIP Press: New York, 1994.
13. Kratky O., Porod G. // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 1949. № 68. P. 1106–1123.
14. Yamakawa H. Modern Theory of polymer solutions; Harper and Row: New York, 1971.
15. Lecommandoux S., Checot F., Borsali R., Schappacher M., Deffieux A., Brulet A., Cotton J. P. // Macromolecules. 2002. №35. P. 8878.
16. Holtzer A. J. // J. Polymer Sci. 1955. V. 17. P. 432–434.

17. Воеводин В.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин В.В. // Открытые системы. М.: "Открытые системы". 2012. №7. С. 36–39.

**EFFECT OF THE SOLVENT QUALITY ON THE INDUCED STIFFNESS OF MOLECULAR BRUSHES WITH BRANCHED GRAFTS. COMPUTER SIMULATION.**

**I.V. Mikhailov<sup>1</sup>, A.A. Darinskii<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Science, St. Petersburg

<sup>2</sup>ITMO University, St. Petersburg

The Langevin dynamic simulation of a molecular bottle-brushes with different degrees of branching of the grafted branches under theta solvent condition were performed using coarse-grained model. The grafting density and the number of monomers in the grafted branches were constant. A comparison the results of computer simulation of bottle-brushes in solution under theta and good solvent condition were performed. The effect of the grafted branches branching into different conformational properties of molecular bottle-brushes, including their thickness and induced persistence stiffness of main chain, was considered. The thickness and the persistence length of molecular bottle-brushes with the same structure in the theta solvent is less than in the good solvent. The induced persistence length increases with branching of side arms under theta solvent condition, whereas this value in good solvent is almost insensitive to the branching of the grafted branches.

**Keywords:** *molecular brushes, computer simulation, persistence length, aspect ratio.*

*Об авторах:*

МИХАЙЛОВ Иван Викторович – аспирант, старший лаборант лаборатории теории и моделирования полимерных систем ИВС РАН, e-mail: georg\_om@mail.ru

ДАРИНСКИЙ Анатолий Анатольевич – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории теории и моделирования полимерных систем ИВС РАН, e-mail:a.darinskii@mail.ru