

САМООРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

П. Г. ХАЛАТУР

Тверской государственный университет

SELF-ORGANIZATION OF POLYMERS

P. G. KHALATUR

Many of the synthetic macromolecules which contain atomic groups of various chemical nature are able to organize themselves into complex 3D ensembles. This leads to the possibility to construct ordered supramolecular nanostructures with controllable morphology.

Многие синтетические макромолекулы, содержащие атомные группы различной химической природы, способны самоорганизовываться в сложные трехмерные ансамбли. Это открывает перспективные пути для создания упорядоченных супрамолекулярных наноструктур с регулируемой морфологией.

Любой материальный предмет – это всего лишь скопление атомов в пространстве. То, как эти атомы собраны в структуру, определяет, что это будет за предмет. И мы только дирижируем оркестром из этих атомных структур. Этот оркестр существовал с сотворения мира и лишь ждет, когда появится дирижер...

С. Лем

ВВЕДЕНИЕ

С явлением самоорганизации молекул мы сталкиваемся в повседневной практике, например когда имеем дело с водными растворами моющих средств. Обычные мыла способны образовывать в водном окружении агрегаты или кластеры различной 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, означающего “с двух сторон”, и фило – “любящий”). В ее состав входит углеводородный “хвост” $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$, лишь незначительно 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 и практически не содержит воды (рис. 1, а). Таким образом, каждая из частей амфила попадает в благоприятное окружение. При подходящих концентрациях и температурах процесс молекулярной сборки протекает самопроизвольно, а сформировавшаяся супрамолекулярная структура термодинамически стабильна.

Мыла – это лишь частный пример гораздо более широкого класса веществ, способных к самоорганизации. Особое место в этом ряду занимают различные типы ассоциирующих полимерных макромолекул, устроенных подобно обычным амфилам и поэтому проявляющие сходное поведение. Однако формы самоорганизации полимеров могут быть гораздо более

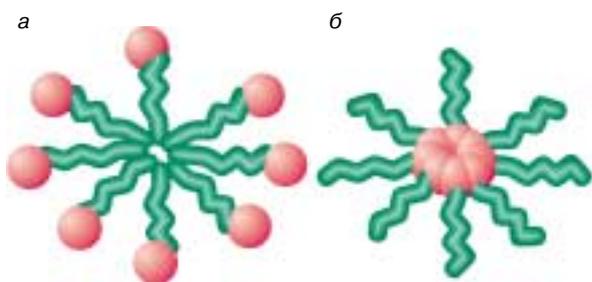


Рис. 1. Схематический вид мицеллы в полярной (а) и неполярной (б) средах. Ассоциирующие группы показаны красным цветом, углеводородные хвосты — зеленым

разнообразными. Варьируя химическое строение синтезируемых макромолекул, природу и распределение функциональных групп, удается гибко управлять процессом молекулярной сборки, добиваясь получения сложных регулярных наноструктур с уникальными свойствами. В последнее время стало ясно, что на этом пути открываются далеко идущие перспективы, в частности при решении прикладных задач таких авангардных направлений, как молекулярная микроэлектроника и молекулярная нанотехнология. Некоторые из этих вопросов будут затронуты в статье. Однако прежде всего мы рассмотрим более подробно движущие силы, ответственные за самоорганизацию, и возможные сценарии такого процесса.

ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ САМООРГАНИЗАЦИИ

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 в общем виде буквами А и В). Поскольку группы А и В входят в состав одной и той же молекулы и именно характер их взаимодействия диктует в конечном итоге специфику поведения системы, соответствующие молекулы иногда называют молекулами с тандемным взаимодействием.

Для водных систем важнейшими являются гидрофобные и электростатические взаимодействия. Под гидрофобными взаимодействиями понимают силы эффективного притяжения между окруженными водой неполярными органическими группами (для определенности будем считать, что это группы типа А). Такие силы имеют в основном энтропийную природу. Их происхождение объясняется нарушением характерной для воды сетки водородных связей при внедрении чужеродной молекулы или атомной группировки. Гидрофобное притяжение, подобно ван-дер-ваальсовским

взаимодействиям атомов, распространяется на небольшие расстояния — порядка нескольких атомных диаметров. Электростатические силы являются дальнедействующими: известно, что потенциальная энергия системы из двух заряженных частиц определяется законом Кулона, то есть медленно убывает с ростом расстояния r между зарядами (как r^{-1}).

Наличие заряженных групп характерно как для низкомолекулярных амфифилов, так и для многих синтетических и природных полимеров — представителей класса так называемых ионсодержащих макромолекул. Диссоциация солей жирных кислот в воде или других сильно полярных растворителях приводит к образованию заряженных групп $-\text{CO}_2^-$ и контр-ионов (K^+ , Na^+). Аналогичным образом ведут себя в полярных средах ионсодержащие полимеры, например полиакрилат натрия (рис. 2, а) или полиметакрилат натрия (рис. 2, б). При сильной диссоциации их звенья приобретают отрицательные заряды, и каждую макромолекулу можно рассматривать как полианион. При этом система в целом представляет собой полиэлектролит, в котором число отрицательных и положительных зарядов одинаково. Возможно образование и поликатионов — цепей с положительно заряженными звеньями. Типичный пример — полидиаллилдиметиламмоний хлорид (рис. 2, в), при диссоциации которого возникают отрицательно заряженные контрионы Cl^- . Поскольку в рассмотренных полимерах каждое звено обладает зарядом (такие макромолекулы называют сильно заряженными), кулоновские

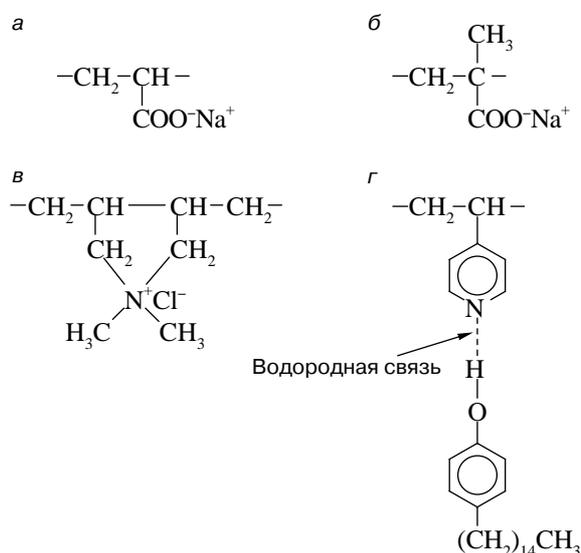


Рис. 2. Повторяющиеся звенья типичных самоорганизующихся полимеров: а — полиакрилат натрия, б — полиметакрилат натрия, в — полидиаллилдиметиламмоний хлорид, г — гребнеобразный комплекс поли-4-винилпиридин/пентадецилфенол

взаимодействия приводят к отталкиванию одноименно заряженных звеньев. Обычно такие силы заметно преобладают над гидрофобным притяжением. Более благоприятного баланса противоборствующих сил можно добиться понизив долю заряженных звеньев, например в результате сополимеризации диссоциирующих и недиссоциирующих мономеров, либо используя макромолекулы, суммарный заряд которых зависит от pH среды. К числу pH-зависимых полиэлектролитов относятся полиакриловая и полиметакриловая кислоты. При низких pH их звенья не заряжены, однако при добавлении щелочи (NaOH) цепи приобретают заряд, величину которого легко регулировать концентрацией NaOH. Тем самым можно плавно переходить от слабо заряженных к сильно заряженным полиэлектролитам и, следовательно, менять баланс сил притяжения и отталкивания между группами А и В типов.

Образование агрегатов из амфифильных молекул возможно и в неполярных средах. В данном случае группировки типа $-\text{CO}_2\text{K}^+$ практически не диссоциируют на ионы, и между диполями разных молекул возникает короткодействующее диполь-дипольное притяжение. За счет взаимного притяжения “голов” и стремления углеводородных “хвостов” попасть в окружение неполярного растворителя могут формироваться так называемые инвертированные мицеллы. Теперь уже полярные части молекул составляют плотное мицеллярное ядро, а неполярные “хвосты” экранируют его от гидрофобного растворителя (см. рис. 1, б). Ион-содержащие полимеры, растворенные в малополярных растворителях или находящихся в расплавленном состоянии, демонстрируют сходное поведение. Комплекс из ионогенной группы и контриона принято называть ионной парой, макромолекулу с редко расположенными вдоль цепи ионными парами — иономером, а ассоциат из ионных пар — мультиплетом. Здесь мы опять сталкиваемся с такой ситуацией, когда между различными группами А и В существует конкуренция сил притяжения и отталкивания.

Заметим, что формирование устойчивых ассоциатов возможно не только за счет гидрофобных или ионных взаимодействий, но и в результате возникновения межмолекулярных водородных связей, комплексов с переносом заряда, координационных комплексов и т.д.

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. Данное обстоятельство служит главной причиной повышенной способности полимеров к структуро-

образованию. Хорошо известно, что два различных полимера А и В с достаточно большими длинами цепей N_A и N_B в большинстве случаев не смешиваются друг с другом ни при каких температурах. Даже очень малых отличий в величине ван-дер-ваальсовских взаимодействий звеньев А и В типов порой достаточно для расслоения (сегрегации) компонентов. В этом отношении наиболее ярким примером является расслоение раствора обычного и дейтерированного полиэтилена. Сильная тенденция к сегрегации как раз и связана с аномально низкой энтропией смешения полимеров, благодаря чему энергетические факторы, направленные на разделение компонентов, преобладают над тепловым движением, способствующим перемешиванию молекул. В то же время если цепи А и В химически соединены в одну макромолекулу (блочный сополимер), раствор или расплав таких макромолекул не могут расслоиться на две макроскопические фазы. В этом случае стремление к сегрегации блоков А и В способно приводить к микрофазному разделению, результатом которого является формирование мицеллярных или иных типов организованных структур. Соответствующие вопросы затрагиваются в статье Т.М. Бирштейн [1].

В настоящее время синтезированы блочные сополимеры с самой различной архитектурой. Мультиблочные макромолекулы могут иметь регулярное или случайное чередование блоков. Получены градиентные сополимеры, в которых распределение блоков плавно меняется от одного конца цепи до другого. Наряду с линейными известны также гребнеобразные сополимеры: к их основной цепи, построенной из однотипных звеньев, присоединены в виде зубцов гребенки блоки, состоящие из звеньев другого типа. Боковые блоки могут содержать различные функциональные группы, способные к ассоциации за счет диполь-дипольных взаимодействий, образования водородных связей и т.д. Весьма интересные картины самоорганизации демонстрируют гребнеобразные комплексы, возникающие в результате нековалентного связывания молекул поверхностно-активных веществ с полимерными цепями. На рис. 2, а представлен один из примеров такого комплекса, в котором молекулы пентадецилфенола присоединены водородной связью к атому азота пиридиновых групп поли-4-винилпиридина. С формальной точки зрения подобный комплекс является привитым сополимером, в состав которого входят группы с конкурентным взаимодействием.

Воспрепятствовать тенденции к макроскопической сегрегации в системе двух несмешивающихся полимеров А и В можно также за счет создания поперечных ковалентных связей между однотипными цепями. На практике образование такого материала — взаимопроницающей полимерной сетки (ВПС) — достигается

в том случае, если оба полимера синтезируют при химическом сшивании в присутствии друг друга. В результате получаются два сеточных каркаса, между которыми нет химических связей, но которые соединены в единую конструкцию за счет топологической связи (подобно катенанам — кольцевым структурам, физически сцепленным друг с другом). Поскольку сетки неспособны разделиться, их конфликт интересов частично устраняется путем микрофазного расслоения. Заметим, что взаимопроникающие сетки могут быть построены и на основе ионсодержащих полимеров. Интересные примеры поведения полимерных сеток и гелей описаны в статье А.Р. Хохлова [2].

ФОРМЫ САМООРГАНИЗАЦИИ

Чтобы лучше понять процессы самоорганизации полимеров, рассмотрим более подробно, как протекает агрегация обычных амфифилов в водных растворах. При низкой концентрации раствора подавляющее число амфифильных молекул находится в неассоциированном состоянии (в виде мономеров). Если концентрация растворенного вещества увеличивается и достигает некоторого значения, называемого критической концентрацией мицеллообразования, в системе возникают мицеллярные агрегаты различного размера, форма которых близка к сферической (см. рис. 1). При постоянной температуре мицеллярная фаза находится в термодинамическом равновесии с раствором мономеров. Рост концентрации сдвигает равновесие в сторону образования более крупных мицелл. При этом сферические агрегаты с радиусом ~ 1 нм могут превращаться в эллипсоидальные, а затем и в цилиндрические агрегаты с радиусом ~ 10 нм. Последние напоминают слегка изогнутые трубки, в которых углеводородные цепи размещаются внутри цилиндрических оболочек, построенных из полярных частей молекул. Дальнейший рост концентрации приводит к формированию так называемой гексагональной фазы — частично упорядоченной структуры с приблизительно гексагональной упаковкой параллельно ориентированных цилиндров, пространство между которыми заполнено водой (рис. 3, а). При еще более высокой концентрации амфифилов эта структура трансформируется в ламеллярную фазу, напоминающую слоеный пирог, в котором слои воды перемежаются с двойными слоями амфифильных молекул (рис. 3, б). Поскольку по мере уменьшения содержания воды диэлектрическая проницаемость среды ϵ уменьшается (для жидкой воды $\epsilon \approx 81$) и приближается к значению, характерному для жидкого амфифила, в системе начинают преобладать силы диполь-дипольного притяжения между недиссоциированными полярными группами амфифильных молекул. Поэтому дальнейшее уменьшение содержания воды ведет к перестройке

структур в обратном направлении: ламеллярная фаза преобразуется в инвертированные цилиндры, а те, в свою очередь, — в инвертированные мицеллы.

О взаимных превращениях структур различного типа говорят как о полиморфных переходах. Такой термин, более привычный для кристаллохимиков, употребляется не случайно. Действительно, одной из замечательных особенностей рассмотренных систем является их жидкокристалличность. Как известно, жидкие кристаллы (или мезофазы) представляют собой вещества, которые имеют свойства и жидкостей и твердых тел. С одной стороны, они обладают текучестью, а с другой — молекулы такого вещества упорядочены наподобие кристаллической решетки. Для жидких кристаллов часто характерна анизотропия механических, электрических, магнитных и оптических свойств, в частности наличие двойного лучепреломления. Именно такой ярко выраженной анизотропией свойств обладают гексагональная и ламеллярная мезофазы. Заметим также, что способы описания и физические методы исследования мезофаз аналогичны тем, которые используются в кристаллографии. Так, о полиморфных переходах в амфифильных системах обычно судят используя рентгеноструктурный анализ или метод рассеяния нейтронов.

Все названные классические типы структур возможны и для самоорганизующихся полимеров. Для полимерных систем структурное разнообразие (полиморфизм) даже шире, чем в случае низкомолекулярных амфифилов. Это определяется как большим химическим разнообразием макромолекул, так и более высокой стабильностью формирующихся суперструктур, что обусловлено уже упоминавшимися энтропийными причинами. В частности, при микрофазном разделении блочных АВ-сополимеров гораздо легче, чем для низкомолекулярных соединений, удастся наблюдать другие структурные мотивы — промежуточные между ламеллярными и отдельными мицеллами. Одна из таких периодически организованных трехмерных структур представляет собой кубическую мезофазу с элементами симметрии объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетки (рис. 3, в). В этом случае блоки типа А образуют сферические мицеллоподобные домены с размером ~ 10 нм, которые составляют каркас структуры, а блоки типа В заполняют междоменное пространство. Изменение длины блоков позволяет регулировать размеры микродоменов и период ОЦК-структуры. Такая нанометровая морфология характерна не только для расплавов блочных сополимеров с нейтральными блоками, но и для слабо заряженных полиэлектролитов в водных растворах, когда имеется конкуренция между тенденцией к сегрегации незаряженных звеньев на малых масштабах и дальнедействующим кулоновским отталкиванием, которое стабилизирует регулярную микродоменную

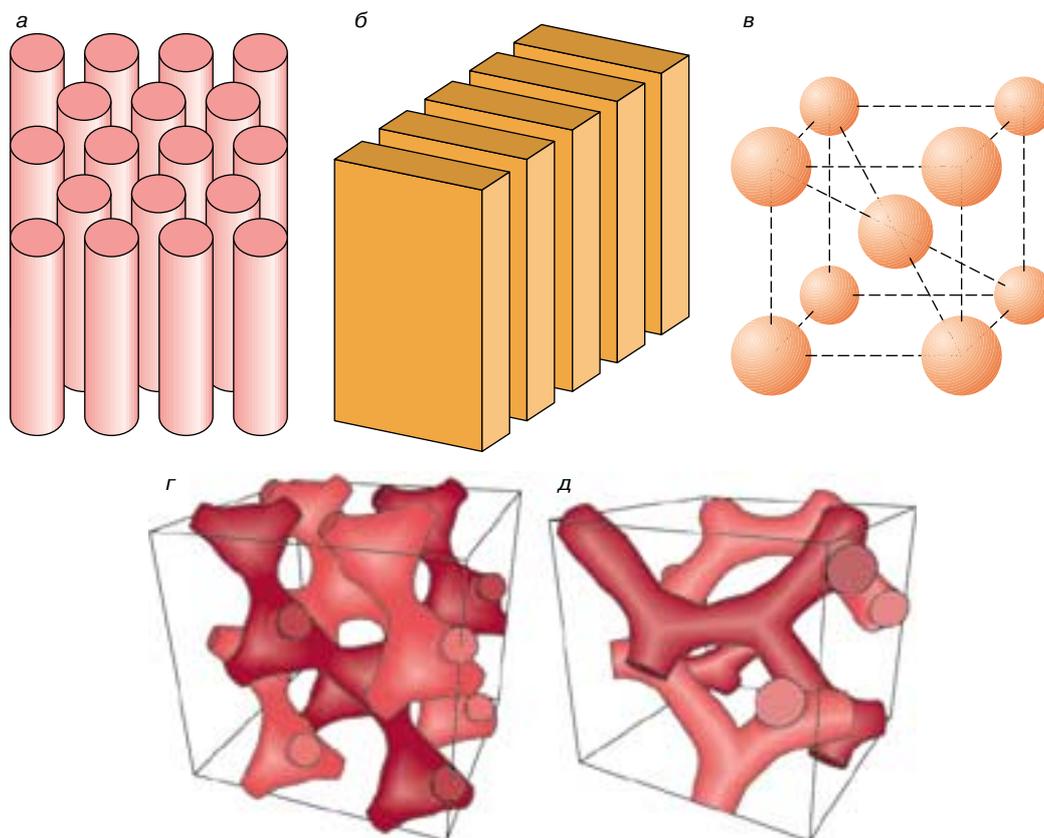


Рис. 3. Схематическое изображение некоторых регулярных суперструктур: а – гексагональная мезофаза, б – ламеллярная мезофаза, в – кубическая мезофаза, г – биконтинуальная двойная алмазная структура, д – биконтинуальная гироидная структура

структуру. По ряду формальных признаков подобные системы эквивалентны обычным кристаллам (только их решетка не является жесткой и построена не из атомов, а из микродоменов, включающих в себя десятки или сотни мономерных звеньев). Поэтому, говоря об образовании таких систем, иногда используют термин “слабая суперкристаллизация”.

Другим примером высокоорганизованной суперструктуры, которая наблюдается как для низкомолекулярных амфифилов, так и для некоторых блочных сополимеров, является биконтинуальная двойная алмазная структура. Ее можно представить в виде двух взаимопроникающих, но не связанных между собой топологически непрерывных сеток, которые регулярно заполняют пространство. Сетки построены из притягивающихся групп типа А и находятся в окружении раствора или расплава, где преобладают группы типа В. Обе сетки идентичны друг другу и имеют тетраэдрическое строение, такое же, как у обычной алмазной решетки. Заметим, что в отличие от кубической структуры, которая

непрерывна по одной из фаз и дискретна по другой, данная структура является биконтинуальной, то есть непрерывной по обеим фазам. Некоторое представление об устройстве этой структуры дает рис. 3, з. В недавно выполненных экспериментах для монодисперсных блочных сополимеров удалось доказать наличие еще одной сложной биконтинуальной суперструктуры, называемой гироидной. Подобно двойной алмазной, она состоит из двух идентичных взаимопроникающих сеток, однако в данном случае из каждого узла сетки исходит не четыре, а три рукава (рис. 3, д). Десять таких рукавов образуют замкнутую петлю.

Все рассмотренные мезофазы обладают периодичностью структуры и могут быть охарактеризованы той или иной пространственной группой симметрии. В мире полимеров встречаются, однако, и такие объекты, при описании которых обычных геометрических понятий становится недостаточно. Эти объекты имеют определенную внутреннюю организацию, но не обладают периодичностью структуры. Подобные объекты называют

фрактальными, а для их описания служит особый язык фрактальной геометрии. Общие сведения о фракталах можно найти в статье В.В. Жикова [3].

Примером полимерных фракталов являются случайно разветвленные макромолекулы, которые синтезируют из трехфункциональных мономеров. Фрактальные агрегаты возникают и при нековалентном связывании молекул иономеров с сильно ассоциирующими группами. Так, в системе не слишком длинных цепочек, каждая из которых имеет одну концевую ионную пару, возможно образование весьма причудливых агрегатов, напоминающих кораллы (рис. 4). Ветви этого “коралла” представляют собой изогнутые цилиндры, сердцевина которых построена из ассоциатов ионных пар (мультиплетов), а их внешняя оболочка – из неполярных групп. Если сильно притягивающиеся группы расположены на обоих концах цепи (такую макромолекулу называют телехеликом), возникает сетчатая структура, в которой сферические мультиплеты играют роль узлов сетки, а сами узлы соединены неполярными участками цепей. В отличие от химических сеток (типа вулканизированного каучука) ассоциативная сетка обладает свойством термообратимости – она способна разрушаться при небольшом повышении температуры и вновь возникать, когда температура понижается. При более сложном распределении сильно ассоциирующих групп в цепи возможно образование разного рода фрактальных агрегатов с сеточной структурой.

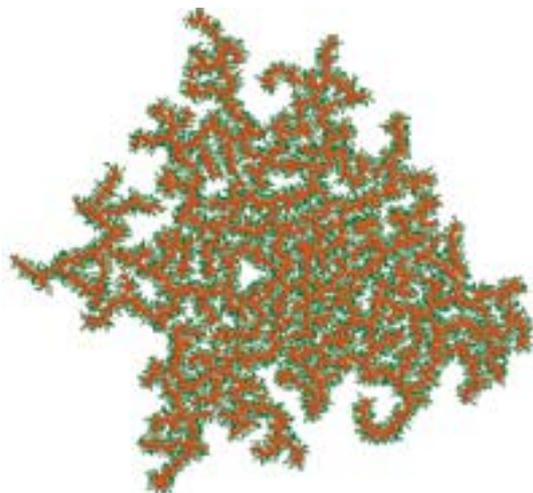


Рис. 4. Фрактальный агрегат, построенный из коротких иономерных цепочек. Красным цветом показаны концевые ассоциирующие группы, зеленым – неполярные группы цепи. Из: Khalatur P.G. et al. // *Macromol. Theory and Simulations*. 1997. Vol. 6. P. 317–338

ПРИМЕНЕНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Перечень областей, в которых самоорганизующиеся полимерные системы уже находят или потенциально могут найти практическое применение, чрезвычайно широк. Сюда относятся как достаточно традиционные задачи по созданию новых конструкционных материалов, так и сравнительно недавно возникшие задачи, направленные на создание устройств молекулярной макро- и оптоэлектроники, частично упорядоченных молекулярных сред различного функционального назначения (например, для регулируемого катализа химических реакций или транспорта ионов и молекул) и т.д. Во всех случаях интерес к самоорганизующимся полимерам определяется их способностью, с одной стороны, образовывать устойчивые и часто весьма упорядоченные наноструктуры, а с другой – легко менять формы самоорганизации лишь при небольших изменениях внешних параметров.

Наиболее известной областью практического использования блочных и привитых сополимеров, а также взаимопроникающих полимерных сеток является создание разного рода конструкционных материалов. Микродоменная морфология, возникающая в расплаве сополимеров, фиксируется после быстрого охлаждения. Путем соответствующего подбора сегментов макромолекул и регулирования структуры микродоменов удается получать материалы с уникальными механическими свойствами. Один из примеров – производство термоэластопластов на основе стирола и бутадиена или изопрена и сегментированных полиуретанов, служащих для формования эластомерных волокон. Блочные и привитые сополимеры играют важную роль в производстве и модификации ударопрочных пластиков. Поверхностно-активные свойства блочных сополимеров позволяют также использовать их в качестве неионных детергентов для стабилизации эмульсий. Возможности гибкого управления двухфазной морфологией и, следовательно, свойствами материалов на основе взаимопроникающих полимерных сеток, а также терморезистивная природа соответствующих продуктов определяют многочисленные сферы их применения, включая производство ионообменных смол, мембран для пьезодиализа, мягких контактных линз.

Иономеры с сильно ассоциирующими группами активно применяются в качестве регуляторов течения органических жидкостей (топлив, масел). Даже очень малые добавки таких полимеров могут радикально влиять на реологические свойства жидкости. Это обусловлено способностью высокомолекулярных иономеров формировать в разбавленном растворе термообратимую ассоциативную сетку. При изменении температуры в

узком интервале подобная сетка может возникать, приводя тем самым к загустеванию системы, или разрушаться, что возвращает системе текучесть.

Важнейшей особенностью ионсодержащих полимеров является их способность формировать регулярные наноструктуры с упорядоченным распределением как собственно полимерной компоненты, так и контрионов (обычно Na^+ или K^+ для полианионов). Посредством ионного обмена эти ионы могут быть замещены на другие, например на ионы редкоземельных металлов. При последующем восстановлении ионов до атомов получается организованная микрогетерогенная система, в которой металлические наноструктуры или наночастицы регулярно распределены в упорядоченной полимерной матрице. Поскольку такие системы имеют развитую металлическую поверхность, они способны выполнять функции каталитических сред, активность которых управляется путем изменения размеров и формы микрогетерогенностей. На том же принципе возможно создание нанокompозитных металлополимерных материалов, обладающих электропроводностью или магнитными свойствами, а также нанокompозитов типа полимер–полупроводник – потенциально интересных объектов для молекулярной микроэлектроники.

Сейчас уже известно достаточно много полимерных систем с перестраиваемой микроархитектурой, способных функционировать как молекулярные электронные устройства. Один из примеров показан на рис. 5. Эта система состоит из двухблочного сополимера поли-4-винилпиридин (ПВП)/полистирол (ПС), протонированного по атомам азота пиридиновых групп метилсульфоновой кислотой (МСК), к которой, в свою очередь, могут присоединяться амфифильные молекулы пентадецилфенола (ПДФ) за счет водородных связей (в результате получается комплекс, аналогичный показанному на рис. 2, з). При температуре ниже 100°C молекулярная самосборка приводит к формированию иерархической ламеллярной морфологии с чередованием двух типов слоев, построенных из блоков ПВП-ПДФ и ПС (рис. 5, а). Небольшое повышение температуры разрушает слоевую микроструктуру первого типа (рис. 5, б). При этом электропроводность системы резко возрастает. Выше 150°C блоки ПВП-ПДФ организуются в цилиндры (рис. 5, в), а электропроводность скачкообразно падает. Таким образом, в узком температурном интервале данная система может работать как молекулярное электронное устройство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время хорошо осознан тот факт, что наиболее передовые технологии следует развивать на пути направленного регулирования пространственной структуры веществ на масштабах порядка 1–100 нм, то есть

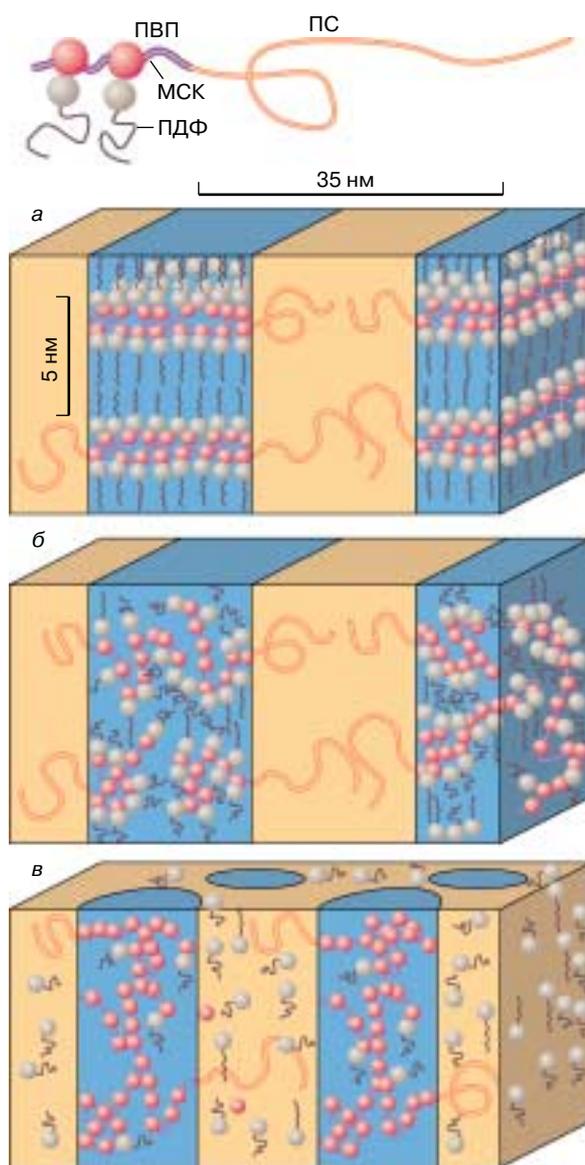


Рис. 5. Супрамолекулярный ансамбль с перестраиваемой микроархитектурой при температуре $T \leq 100^\circ\text{C}$ (а), $100^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$ (б) и $T \geq 150^\circ\text{C}$ (в). Из: Ruokolainen J. et al. // Science. 1998. Vol. 280. P. 557–560

в промежутке между атомным и макроскопическим уровнями. Создание соответствующих нанотехнологий по сути означает качественный скачок от обычных манипуляций с веществом к манипуляции отдельными молекулами или их частями. Самоорганизующиеся полимеры смогут сыграть здесь решающую роль. Реалистичный взгляд на проблему в целом позволяет утверждать, что в большинстве случаев традиционный химический синтез может служить лишь в качестве

первой ступени – начального этапа по наработке необходимых молекулярных заготовок (строительных блоков). Следующий этап – это самоорганизация таких блоков в трехмерные супрамолекулярные ансамбли с той или иной иерархией структурных уровней. Заметим, что, по-видимому, именно в этом направлении шла биохимическая эволюция в природе (весьма характерно и то, что основные биополимеры – белки и нуклеиновые кислоты – являются типичными полиэлектролитами, специфическая конформация которых и функции в организме непосредственно определяются балансом электростатических и гидрофобных взаимодействий). Говоря о положении дел в современной нанотехнологии, следует иметь в виду, что до сих пор почти все реализованные технологические проекты так или иначе основываются на тонкопленочных материалах, получаемых методом лучевой эпитаксии (выращиванием поверхностных слоев по фотолитографическим шаблонам), с использованием силовой туннельной микроскопии либо посредством самосборки малых молекул на плоскости. Однако планарные структуры имеют много принципиальных ограничений. Самоорганизация полимеров в объеме открывает альтернативный путь получения веществ с заданной микроархитектурой и позволяет выйти соответствующим молекулярным нанотехнологиям в третье измерение.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Бирштейн Т.М.* Конформации макромолекул // Соросовский Образовательный журнал. 1996. № 11. С. 26–29.
2. *Хохлов А.Р.* Восприимчивые гели // Там же. 1998. № 11. С. 138–142.
3. *Жиков В.В.* Фракталы // Там же. 1996. № 12. С. 109–117.
4. *Drexler E.* Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation. N.Y.: John Wiley, 1991.
5. *Seul M., Andelman D.* Domain Shapes and Patterns: The Phenomenology of Modulated Phases // Science. 1995. Vol. 267. P. 478–483.
6. *Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е.* Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167, № 2. С. 113–128.
7. *Khalatur P.G.* Computer Simulation of Self-Assembling Polymer Systems // Polymer Sci. 2000. Vol. 42C, № 2. P. 229–260.

Рецензент статьи Ал. Ал. Берлин

* * *

Павел Геннадьевич Халатур, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета. Область научных интересов – физикохимия полимеров, статистическая физика макромолекул, компьютерное моделирование полимерных систем. Автор более 200 научных публикаций, в том числе нескольких обзорных статей и учебных пособий.