

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИШИТЫХ К ПОВЕРХНОСТИ ЛИПОСОМЫ МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ПРИ УСЛОВИИ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИШИВКИ

О. Е. Сидоренко, Г. В. Шаталов, А. С. Шестаков

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»
Поступила в редакцию 23.09.2016 г.

Аннотация. Методом самосогласованного поля, с использованием пакета ОСТА, были рассчитаны концентрационные профили сегментов полимерных цепей разной длины, пришитых к поверхности липосомы. Рассматривался случай малой плотности пришивки, который соответствует «грибному режиму». Считалось, что полимерные цепи находятся в «тета» растворителе. Поверхность липосомы, для простоты, считалась плоской. Показано, что в отсутствие сил взаимодействия между сегментами и поверхностью пришивки на некотором расстоянии от поверхности возникает область с повышенной концентрацией сегментов.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, метод самосогласованного поля, пришитые полимеры, скейлинговые законы, липосомы.

Abstract. Segment concentrations for polymeric chains grafted onto liposome surface have been calculated by using self-consistent field method implemented in OSTA. Low grafting density (“mushroom” mode) have been considered. Surface liposome was considered as a plane. System of grafted polymer chains in “theta” solvent has been investigated. As we were shown the zone of increased segment concentrations have been formed before liposome surface if attractive forces between segments and surface were absent.

Keywords: computer simulation, self consistent field method, grafted polymers, scaling laws, liposomes.

Проблема адресной доставки лекарственного препарата непосредственно в больной орган является одной из ключевых при разработке новых фармакологических средств. Один из перспективных подходов к решению этой проблемы состоит в том, что лекарственный препарат помещают в контейнеры достаточно малых размеров - липосомы. В принципе, липосомы можно сконструировать так, что они, в основном будут проникать в больной орган или клетку[1].

Было показано[2], что время существования липосом в организме достаточно мало. Это связано с тем, что организм человека воспринимает липосомы как чужеродные объекты и после того как белки опсоины метят липосому, она уничтожается ретикуло-эндотелиальной системой.

Увеличить время пребывания липосом в организме, и таким образом увеличить эффективность

действия лекарственного препарата, можно, если пришить к поверхности липосомы полимерные цепи. Роль пришитых полимерных цепей заключается в том, чтобы не подпустить белки опсоины к поверхности липосомы и сделать ее невидимой для ретикуло-эндотелиальной системы. Такие липосомы называют липосомами - невидимками (stels-liposome).

Для того чтобы полимерные молекулы, пришитые к поверхности липосомы выполняли свои защитные функции – необходимо соблюдение ряда условий.

Необходимо, чтобы:

- полимерные цепи были гибкими;
- среда, в которой находятся полимерные цепи, была хорошим или «тета» - растворителем;
- между поверхностью липосомы и сегментами полимера отсутствовали силы притяжения;
- плотность пришивки полимера была достаточно высокой.

Экспериментальный подбор таких условий представляется достаточно сложной и трудоемкой задачей. Поэтому, построение математической модели, которая позволила бы провести предварительную оценку необходимых условий является достаточно важной и актуальной задачей.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

Классическая теория разбавленных, полуразбавленных, концентрированных полимерных растворов и полимер – полимерных смесей была развита П. Флори в 40-50-х годах прошлого столетия [3,4]. Эта теория основана на приближении среднего поля и формулируется в рамках решеточной модели полимерной цепи. Дальнейшим развитием теории Флори можно считать метод самосогласованного поля (ССП). Метод самосогласованного поля представляет собой сложную вычислительную процедуру, которая в общем случае может быть реализована только численно [5,6]. В течение ряда лет сотрудниками университета Nagoya (Japan) разрабатывается пакет ОСТА для компьютерного моделирования полимерных систем на различных пространственно - временных масштабах. Пакет находится в открытом доступе в доступе [7]. Модуль SUSHI [8] пакета ОСТА позволяет проводить расчеты по методу самосогласованного поля для полимерных систем практически любого строения и сложности. Все результаты СПП расчетов представленные в работе выполнены с помощью модуля SUSHI пакета ОСТА.

Для изучения поведения полимерных клубков пришитых к твердотельной стенке мы использовали модельную систему, представленную на рис. 1. В данном случае ячейка моделирования находится не только в контакте с тепловым резервуаром, но и с внешним резервуаром низкомолекулярного компонента (растворителя). Такой подход (с использованием большого канонического ансамбля по растворителю и канонического полимеру) позволяет легко контролировать концентрацию полимера и растворителя в системе. Правая граница ячейки моделирования $X_R=350$ представляет собой поглощающую стенку. Это соответствует граничным условиям типа NEUMANN. Левая граница ячейки моделирования $X_L=0$ представляет собой непроницаемую стенку, что соответствует граничным условиям DIRICHLET (см рис.1), и соответствует поверхности пришивки. Размер модельной системы по оси x определяется числом сегментов для самой длинной цепи.

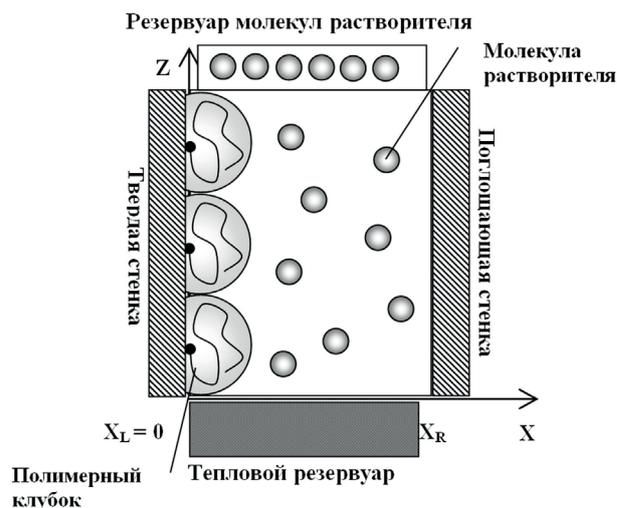


Рис. 1. Модельная система низкомолекулярный компонент – полимер вблизи твердотельной стенки ($X_L=0$). Моделируются полимерные цепи, пришитые к твердотельной стенке в «грибном» режиме (клубки не перекрываются).

Поскольку система изотропна, и концентрация сегментов пришитых цепей зависит только от расстояния до поверхности пришивки, то рассматривался одномерный случай. Мы полагаем, что размер липосомы значительно больше характерных размеров пришитых полимерных цепей, и в первом приближении поверхность пришивки можно считать плоской, а не искривленной. Таким образом, рассматривается задача о концентрационных профилях сегментов полимерных цепей, пришитых к плоской твердотельной поверхности.

Полимерные цепи, пришитые к поверхности, характеризуют важным параметром – плотностью точек пришивки σ . В соответствии с [9-11], σ – число точек пришивки на единицу площади. Здесь мы ограничимся рассмотрением малой плотности точек пришивки. В этом случае каждая полимерная цепь занимает полусферу, радиус которой, в среднем, равен радиусу инерции пришитых цепей R_g . Из-за малой плотности точек пришивки σ клубки не перекрываются. Такой режим пришивки полимерных цепей Де-Жен [9] назвал «грибным».

В методе самосогласованного поля используется огрублённая решёточная модель полимерной системы, в которой минимальным «кирпичиком» является сегмент Куна или молекула растворителя. Поэтому взаимодействие между сегментами полимера и молекулами растворителя, сегментами полимера и твёрдой стенкой, молекулой растворителя и твёрдой стенкой задаются с помощью

параметров взаимодействия Флори – Хаггинса - χ_{PS} , χ_{PW} , χ_{SW} соответственно.

К сожалению, в методе ССП в пакете ОСТА не предоставляется возможность напрямую регулировать плотность точек пришивки. Можно задавать объемную долю полимера в ячейке моделирования. Поэтому мы взяли за основу оценку точки кроссовера между разбавленным и полуразбавленным концентрационными режимами растворов полимеров [12,13]. Уменьшив соответствующее значение объемной доли полимера в 10 раз для того, чтобы надежно попасть в область неперекрывающихся пришитых клубков, мы получили величину $\phi=10^{-3}$. Далее в расчетах по методу ССП использовалось именно это значение концентрации пришитых полимерных цепей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.2 представлена зависимость объемной доли сегментов пришитых полимерных цепей $\phi_2(x)$ и молекул растворителя $\phi_1(x)$ от расстояния до плоскости пришивки x . Единицей измерения длины на всех представленных рисунках является динa сегмента Куна полимерной цепи. Средняя по объему концентрация сегментов полимера принималась равной $\bar{\phi}_2 = 0.001$, что соответствовало малой плотности точек пришивки («грибному» режиму). Рассматривались полимерные цепи, которые находятся в «тета» растворителе. Между плоскостью пришивки и растворителем, и между плоскостью пришивки и сегментами полимера отсутствовали как силы притяжения, так и силы отталкивания. Такая ситуация соответствует следующим значениям параметров взаимодействия Флори: $\chi_{PS}=0.5$, $\chi_{PW}=0.5$, $\chi_{SW}=0.5$.

Из рис.2 можно видеть, что условие локальной несжимаемости справедливо при любом расстоянии от поверхности пришивки.

$$\phi_1(x) + \phi_2(x) = 1 \quad (1)$$

Из соотношения (1) можно видеть, что увеличение концентрации сегментов полимера, в какой либо области моделируемой системы $\phi_2(x)$ приводит к уменьшению концентрации молекул растворителя $\phi_1(x)$.

Если полимерная цепь находится вблизи поверхности, то это приводит к уменьшению числа допустимых конформаций, и соответственно к уменьшению энтропии и увеличению свободной энергии полимерной цепи. Поэтому концентрация сегментов полимера для малых x мала. По мере удаления от поверхности пришивки проигрыш в энтропии становится меньше, и концентрация сегментов

становится больше. С другой стороны, поскольку цепь пришита одним из своих концов к поверхности, то удаление сегмента от поверхности пришивки на достаточно большие расстояния приводит к деформации цепи, и соответственно к уменьшению энтропии и увеличению свободной энергии. Поэтому на расстояниях далеких от точки пришивки концентрация сегментов тоже мала. В итоге, на некотором расстоянии до точки пришивки формируется область с повышенной концентрацией сегментов, которая может выполнять защитные функции.

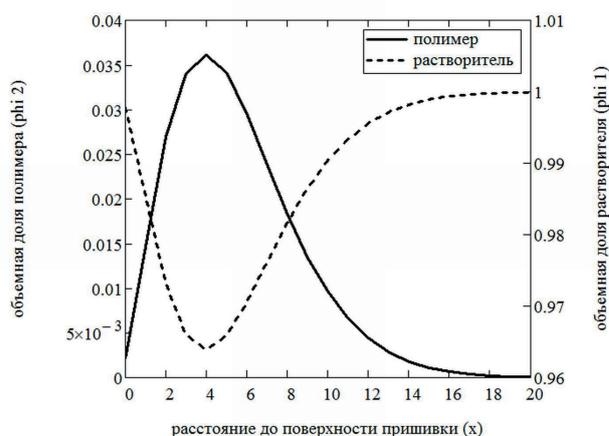


Рис. 2. Зависимость концентрации сегментов полимера ϕ_2 и растворителя ϕ_1 от расстояния до твердой стенки x для цепей в «тета» растворителе ($\chi_{PS}=0.5$) при отсутствии взаимодействия компонентов со стенкой ($\chi_{PS}=0.5$, $\chi_{PS}=0.5$). Средняя объемная доля полимера в ячейке моделирования $\bar{\phi}_2 = 0.001$ соответствует «грибному» режиму для пришитых полимерных цепей. Данные рассчитаны по методу самосогласованного поля в пакете ОСТА.

Представляется ясным, что притяжение между стенкой, к которой производится пришивка полимерных цепей, может влиять на форму концентрационного профиля сегментов. Для того чтобы понять как взаимодействие между поверхностью пришивки и сегментами полимера влияет на форму концентрационного профиля в «тета» растворителе ($\chi_{PS}=0.5$) для грибного режима, мы выполнили расчет для следующего ряда значений параметра взаимодействия Флори сегмент полимера – плоскость пришивки $\chi_{PW} = 0.5; 0.0; -0.1; -0.2; -0.3; -0.5$ (рис.3). Здесь значения параметра взаимодействия упорядочены по мере увеличения сил притяжения между стенкой и сегментом. Из представленных данных можно заключить, что уменьшение параметра

χ_{PW} до значения -0.1 не приводит к качественным изменениям формы концентрационного профиля сегментов. Хотя в количественном отношении при увеличении сил притяжения сегмент – поверхность область максимума концентрации сегментов приближается к поверхности пришивки. Начиная с порогового значения $\chi_{PW} = -0.2$ и ниже, полимерные цепи прилипают к поверхности пришивки, а защитный слой с высокой концентрацией сегментов полимера исчезает.

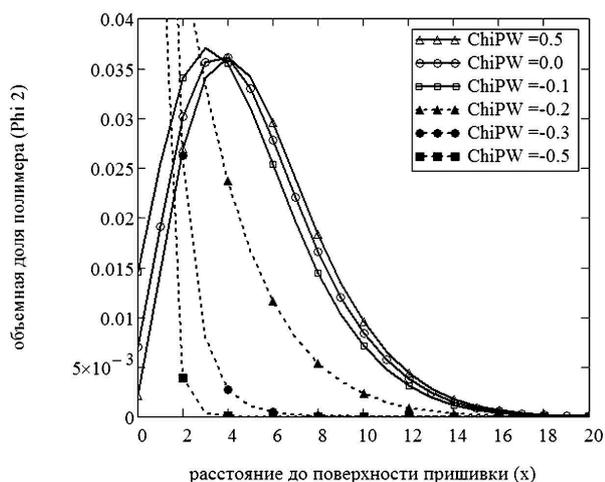


Рис. 3. Зависимость концентрации сегментов полимера ϕ_2 от расстояния до поверхности пришивки x для цепей в «тета» растворителе ($\chi_{PS}=0.5$) при отсутствии взаимодействия растворителя со стенкой ($\chi_{PW}=0.5$) для различных значений параметра взаимодействия поверхность пришивки – сегмент полимера ($\chi_{PW} = 0.5; 0.0; -0.1; -0.2; 0.3; 0.5$). Средняя объемная доля полимера в ячейке моделирования $\bar{\phi}_2 = 0.001$ соответствует грибному режиму

В классической монографии [12] показано, что из-за аналогии между свойствами ферромагнетиков вблизи точки фазового перехода и поведением гибких полимерных цепей, очень многие зависимости для полимерных систем имеют вид скейлинговых законов. В самом общем виде скейлинговый закон можно представить следующим образом

$$\boxed{\text{свойство полимерной системы}} = \boxed{\text{размерный множитель}} \times \boxed{\text{безразмерная комбинация физических величин}}^{\text{критический индекс}} \quad (2)$$

здесь Размерный множитель - множитель, который обеспечивает одинаковую размерность правой и левой частей равенства; безразмерная комбинация физических величин - безразмерная комбинация физических величин, от которых зависит свойство полимерной системы; критиче-

ский индекс - показатель степени, который одинаков для широкого класса полимерных систем

В работе [9] был предложен следующий скейлинговый закон для зависимости концентрации сегментов от расстояния до поверхности пришивки при малой плотности пришивки (для «грибного режима»)

$$\phi_2(x) = \sigma \left(\frac{x}{a} \right)^m, \quad (3)$$

где $\phi_2(x)$ - объемная доля сегментов полимерных цепей на расстоянии x от поверхности пришивки, a - постоянная решетки, σ - плотность пришивки (число точек пришивки на единицу площади), m - критический индекс

Критический индекс m можно выразить через индекс Флори

$$m = \frac{1 - \nu}{\nu} \quad (4)$$

Для хорошего растворителя $\nu = 3/5$ и $m = 3/2$ и для «тета» растворителя $\nu = 1/2$ и $m = 1$. В данном случае универсальность критических индексов проявляется в том, что они оказываются одинаковыми для любых гибких цепей в хорошем и «тета» растворителях.

Если снова обратиться к модели системы представленной на рис.1, то понятно, что из-за того, что в рассматриваемой модели по пришитым цепям используется канонический ансамбль, то в процессе расчетов, в системе объемная доля полимерных сегментов поддерживается постоянной. Поэтому при увеличении степени полимеризации (длины пришитых цепей) уменьшается плотность пришивки. Именно так обеспечивается постоянство средней объемной доли сегментов полимера в системе. Это обстоятельство приводит к тому, что при увеличении степени полимеризации N , величина максимальной концентрации сегментов ϕ_{2max} уменьшается при увеличении N для серии кривых, представленных на рис.4. Форма этих кривых и их взаимное расположение выглядит достаточно сложными. Конечно, если бы можно было ввести в модель большой канонический ансамбль вместо канонического (сделать систему открытой по пришитым цепям), то вероятно это упростило бы ситуацию. Однако подобное изменение в модели системы лишено физического смысла – цепи привязаны к поверхности и перемещаться не могут.

Если система подчиняется скейлинговому закону, то это означает [14,15], что для каждой кривой, определяющей зависимость свойства системы (например, объемной доли полимерных

сегментов $\phi_2(x)$ от параметра (например, расстояние до стенки пришивки x) существует масштабное преобразование, которое сводит все кривые в одну и ту же общую кривую. В нашем случае, переход к координатам (рис.5) приводит к тому, что точки, соответствующие концентрационным профилям для цепей разной длины, и разной плотности пришивки укладываются единую кривую на всем рассматриваемом в модели интервале расстояния до стенки пришивки.

$$x^* = x/R_g \quad (5)$$

$$\phi_2^* = \phi_2(x) / \phi_{2max} \quad (6)$$

где ϕ_{2max} – максимальная концентрация для концентрационного профиля, R_g – радиус инерции полимерного клубка, x – расстояние до стенки пришивки.

Интересно отметить, что скейлинговый закон, по крайней мере, для исследуемого здесь случая «тета» растворителя, действуют на всем интервале x^* .

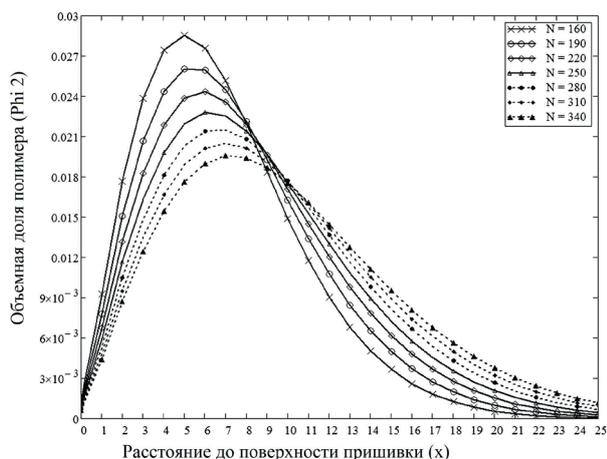


Рис. 4. Зависимость концентрации сегментов полимера от расстояния до твердой стенки для цепей с, различными степенями полимеризации, в «тета» растворителе ($\chi_{PS} = 0.5$). Взаимодействие полимера ($\chi_{PW} = 0.5$) и растворителя ($\chi_{SW} = 0.5$) со стенкой – отсутствует. Средняя объемная доля полимера в ячейке моделирования $\bar{\phi}_2 = 0.001$ соответствует «грибному» режиму.

Скейлинговый закон для пришитых полимерных цепей для хорошего и «тета» растворителя, для случая $0 \ll x \ll R_g$ анализируется в классической работе [9]. Возникает вопрос, какую форму будет иметь скейлинговый закон для цепей, пришитых к поверхности, для «грибного» режима, для координат (5) и (6). Для того чтобы

ответить на поставленный вопрос повторим вывод скейлингового закона, следуя логике работы [9]. Рассмотрим концентрационный профиль для случайного распределения точек пришивки в грибном режиме. Рассмотрим изменение x в пределах $0 \ll x \ll R_g$. Для верхнего предела мы можем ожидать, что концентрация сегментов $\phi_2(x_{max})$ (здесь x_{max} – расстояние от поверхности пришивки до точки, соответствующей максимальной концентрации сегментов) равна концентрации сегментов внутри одиночного клубка N/R_g^3 умноженной на долю площади стенки пришивки, занятой клубками $\sigma R_g^2/a^2$. Таким образом, для числовой концентрации сегментов, получим

$$c(x_{max}) = \frac{\sigma R_g^2}{a^2} \frac{N}{R_g^3} = \frac{\sigma N}{a^2 R_g}$$

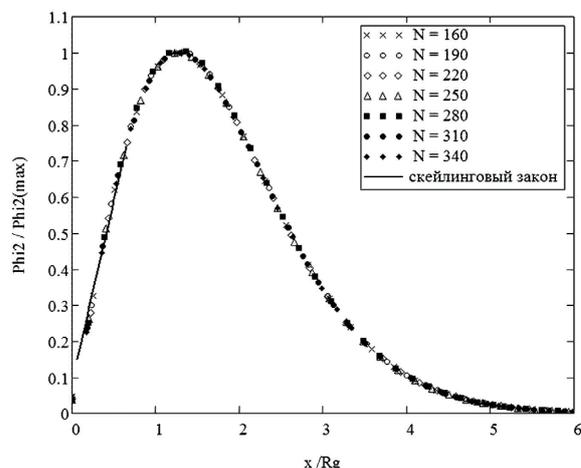


Рис.5. Зависимость концентрации сегментов полимера от расстояния до твердой стенки для цепей с, различными степенями полимеризации, в «тета» растворителе ($\chi_{PS} = 0.5$), в нормализованных координатах (5) и (6). Взаимодействие полимера ($\chi_{PW} = 0.5$) и растворителя ($\chi_{SW} = 0.5$) со стенкой – отсутствует. Средняя объемная доля полимера в ячейке моделирования $\bar{\phi}_2 = 0.001$ соответствует грибному режиму.

Используем уравнение связи между числовой концентрацией сегментов полимера и их объемной долей

$$\phi_2(z) = a^3 c(z)$$

Получим

$$c(x_{max}) = \frac{\sigma R_g^2}{a^2} \frac{N}{R_g^3} = \frac{\sigma N}{a^2 R_g}$$

Теперь рассмотрим предел $x = a$.

Найдем объемную долю полимера у поверхности.

Пусть N_{total} - общее число узлов на поверхности; $N_{total} \cdot a^2$ - площадь твердой стенки; $N_{total} \cdot \sigma$ - число ячеек, к которым пришиты полимерные цепи.

Таким образом, объем слоя у поверхности

$$V_0 = N_{total} \cdot a^3$$

Объем узлов, занятых точками пришивки

$$V_p = \sigma N_{total} \cdot a^3$$

Отсюда

$$\phi(x = a = \frac{V_p}{V_0} = \frac{\sigma N_{total} a^3}{N_{total} a^3} = \sigma$$

Таким образом, имеем два предельных случая

$$\phi(x_{max} = R_g = \frac{a\sigma N}{R_g}$$

Будем искать скейлинговый закон в виде

$$\phi(x) = \sigma \left(\frac{x}{a}\right)^m$$

Ясно, что условие нижней границы выполняется при любом m

$$\phi(a) = \sigma \left(\frac{a}{a}\right)^m = \sigma$$

Потребуем соблюдение верхней границы

$$\phi(R_g) = \sigma \left(\frac{R_g}{a}\right)^m$$

Далее учтем тот факт, что $R_g = aN^v$, тогда

$$\phi(R_g) = \sigma \left(\frac{aN^v}{a}\right)^m = \frac{N\sigma a}{aN^v}$$

Отсюда получаем равенство

$$N^{vm} = N^{1-v}$$

$$vm = 1-v$$

Окончательно имеем

$$m = (1-v)v$$

Для «тета» растворителя $v=1/2$ и соответственно $m=1$

Теперь, используя классическое выражение для скейлингового закона, перейдем к координатам (5) и (6)

$$x^* = \frac{x}{R_g} = \frac{x}{aN^v}$$

из полученного уравнения выразим x

$$x = x^* a N^v$$

для нормализованной объемной доли сегментов полимера имеем

$$\phi_2^* = \frac{\phi_2}{\phi_{2max}} = \frac{\phi_2 a N^v}{N\sigma a} = \phi_2 \frac{N^{v-1}}{\sigma}$$

Выразим из полученного уравнения ϕ_2

$$\phi_2 = \phi_2^* \sigma N^{1-v}$$

Подставим выражения (3) и (4) в исходное выражение для скейлингового закона

$$\phi_2^* \sigma N^{1-v} = \sigma \left(\frac{x^* a N^v}{a}\right)^{\frac{1-v}{v}}$$

$$\phi_2^* N^{1-v} = \left(\frac{x^* a N^v}{a}\right)^{\frac{1-v}{v}} = \left(x^* \frac{1-v}{v} N^{\frac{1-v}{v}}\right)$$

$$\phi_2^* = \left(x^* \frac{1-v}{v}\right)$$

Таким образом, для координат (5) и (6) скейлинговый закон имеет вид

$$\phi_2^* = (x^*)^m \tag{7}$$

$$\text{где } m = (1-v)v \tag{8}$$

Отметим, что скейлинговый закон в такой форме не зависит явно от плотности пришивки. Для нашего случая, как можно видеть из рис. 5, для случая «тета» растворителя, на обобщенной кривой концентрационных профилей можно выделить участок, на котором скейлинговый закон хорошо описывает обобщенную кривую.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения серии расчетов концентрационных профилей сегментов полимерных цепей, пришитых к поверхности с использованием метода самосогласованного поля, удалось установить следующее:

1. Если сегменты полимера пришитого к липосоме не притягиваются поверхностью липосомы, то на расстоянии $1.3 R_g$, для «тета» растворителя формируется область повышенной концентрации сегментов полимера, которая может обеспечить защиту липосомы.

2. Притяжение между сегментами полимера и поверхностью липосомы приводит к исчезновению защитного слоя с повышенной концентрацией сегментов полимера.

3. Для того чтобы защитный слой из сегментов полимера был разрушен притяжение между сегментами полимера и поверхностью липосомы должно быть достаточно сильным. Параметр взаимодействия Флори между сегментом и поверхностью должен быть отрицательным, что отвечает сильному диполь - дипольному взаимодействию или образованию водородных связей между полимером и поверхностью липосомы.

4. Преобразованием масштаба кривые концентрационных профилей сегментов полимера для разных плотностей пришивки и длин цепей можно свести в единую обобщающую кривую. Исследовался только случай «тета» растворителя, при отсутствии сил притяжения и оттал-

кивания между сегментами полимера, молекулами растворителя и поверхностью пришивки.

5. На обобщенной кривой для концентрационных профилей можно выделить участок, который хорошо описывается степенным законом (7) и (8).

Список литературы

1. Штильман М.И. Полимеры в биологически активных системах/ М.И. Штильман// Соросовский образовательный журнал. — 1998. — №5. — С. 48-53.

2. Каплун А.П. Липосомы и другие наночастицы как средство доставки лекарственных веществ/ А.П. Каплун, Ле Банг Шон, Ю.М. Краснопольский, В.И. Швед// Вопросы медицинской химии. — 1999. — Т45, №1. — С3-12.

3. Huggins M.L. Solutions of Long Chain Compounds/ M.L. Huggins// J.Chem.Phys. — 1941. Vol. 10. — P. 51-61.

4. Flory P.J. Thermodynamics of high polymer solutions/ P.J. Flory, W.R. Kirgbaum / Annual Review of Physical Chemistry. — 1951. — Vol. 2. — P. 383-402.

5. Kawakatsu T. Statistical physics of polymers: an introduction/ T. Kawakatsu. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. — pp. 216.

6. Yang Yuliang. Applications of self-consistent field theory in polymer systems/ Yang Yuliang, Qiu Feng, Tang Ping & Zhang Hongdong//Science in China: Series B Chemistry. — 2006. — Vol.49, №.1 — P. 21-43.

7. www.octa.jp

8. OCTA: Integrated simulation system for soft materials SIMULATION UTILITIES FOR SOFT AND HARD INTERFACES. version 9.2. USER'S MANUAL

9. De Gennes P.G. Conformations of Polymers Attached to an Interface/ P.G. De Gennes// Macromolecules. — 1980. — Vol. 13. — P.1069-1075.

10. De Gennes P.G. Polymers at an Interface: simplified view/ P.G. De Gennes// Advanced in Colloid and Interface Science. — 1987. — Vol. 27. — P. 189-209.

11. Joanny J.F. Interactions of polymers in solution with surfaces. In Handbook of Adhesive Technology. 2nd Ed. Editors Pizzi A., Mittal K.L./ J.F. Joanny — New York: Marcel Dekker, Inc.; 2003. — P. 145–157.

12. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. /П. Де Жен. — Москва: Мир, 1982. — 386 с.

13. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров./ А.Р. Хохлов, С.И. Кучанов. — Москва: Мир, 2003. — 254 с.

14. Shih W.Y. Semidilute Athermal Polymer Solutions near a Hard Wall / W.Y. Shih, W.H.Shih, I.A. Aksay// Macromolecules — 1990. — Vol. 23. — p. 3291–3296.

15. Teraoka I. What Is the Difference to the Wall in Lattice Simulations/ I. Teraoka, P. Cifra, Y.Wang// Macromolecules. — 2001. — Vol.34. — P.7121-7126.

*Воронежский государственный университет
Сидоренко О. Е., к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов*

E-mail: oleg1962@yandex.ru

Шаталов Г. В., д.х.н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов

E-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Шестаков А. С., д.х.н., заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов

E-mail: schas@vmail.ru

*Voronezh State University
Sdorenko O. E., Ph.D., major lecturer of High Molecular Compound and Colloid department
E-mail: oleg1962@yandex.ru*

*Shatalov G.V., Dr.Sci.Chem., professor of High Molecular Compound and Colloid department
E-mail: chhml158@chem.vsu.ru*

*Shestakov A.S., Dr.Sci.Chem., the Head of High Molecular Compound and Colloid department
E-mail: schas@vmail.ru*