

ТЕОРИЯ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.199

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕЗОГЛОБУЛ
СПЕЦИФИЧЕСКИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ МАКРОМОЛЕКУЛ
С РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

© 2019 г. Д. Е. Ларин^а, Е. Н. Говорун^{б,*}

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: govorun@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2019 г.

После доработки 10.04.2019 г.

Принята к публикации 07.05.2019 г.

Предложена теоретическая модель, описывающая формирование агрегатов различной формы (мезоглобул) в растворе макромолекул с функционализированными мономерными звеньями, способными к специфическому связыванию с растворенным веществом. При этом связываться с полимером могут как целые молекулы, так и ионы растворенной (хаотропной) соли. На основе моделей, описывающих глобулы макромолекул с амфифильными звеньями, выведено и исследовано выражение для свободной энергии в случае, когда полимер находится в сконденсированном состоянии высокой плотности, а прикрепление молекул растворенного вещества происходит в поверхностном слое агрегатов. В пределе большого значения энергии связывания рассчитаны диаграммы состояний раствора с учетом возможности образования сферических агрегатов, нитей, слоев (везикул) или макрофазного расслоения в зависимости от энергии специфической связи, исходного значения поверхностного натяжения полимерной фазы (в отсутствие соли) и других параметров. Для модели связывания по группам основной цепи полимера получено, что при не очень малых значениях второго вириального коэффициента взаимодействия молекул в процессе сольбилизации образуются ожерельеподобные структуры из мелких смешанных мицелл. Если же молекулы прикрепляются к группам боковых подвесок, пространственно разделенных в макромолекуле с сольвофобными (гидрофобными) группами, то образуются слои (возможно, везикулы), нитевидные структуры (цилиндры) и сферические мезоглобулы.

DOI: 10.1134/S2308112019050092

ВВЕДЕНИЕ

Многие явления в полимерных системах обусловлены специфическими взаимодействиями, в том числе водородными связыванием и связыванием полярных групп с ионами растворенной соли (ион-дипольное взаимодействие) [1–4]. Среди таких явлений наиболее хорошо изучена конденсация макромолекул, в случае одиночной макромолекулы – переход клубок–глобула. Термодинамические модели перехода изложены в работах [5–7]. Температура перехода и тип фазовой диаграммы полимерного раствора определяется комбинацией ван-дер-ваальсовых взаимодействий мономерных звеньев с растворителем (в воде – гидрофобных взаимодействий) и специфических взаимодействий. Наличие специфических взаимодействий соответствует диаграммам с НКТР или диаграммам более сложного вида, в том числе с замкнутыми областями.

Вещества, способные к специфическому связыванию с полимером в растворе, – это, в частности, хаотропные соли, ионы которых проявляют поверхностную активность, т.е. являются поверхностно-активными веществами. Такие соли способствуют улучшению растворимости полимера, т.е. повышают температуру перехода клубок–глобула при малых концентрациях [2, 8]. Наблюдается зависимость фазового поведения поли-N-изопропилакриламида (ПНИПАМ) от степени гидратации анионов соли в случае сильной гидратации, а слабо гидратированные ионы непосредственно связываются с полимером. Среди ряда солей из серии Хофмайстера наибольший эффект (наименьшее поверхностное натяжение) наблюдается для анионов SCN. Наоборот, добавление солей другого типа (космотропных), таких как хлорид натрия, приводит к ухудшению растворимости полимера и его “высаливанию” [9]. Взаим-

модействие с ионами соли имеет большое значение также для биополимеров и их функционирования, например, может приводить к денатурации белков [10, 11].

В водных растворах полимеров полипропиленоксида, поливинилметилового эфира и ПНИПАМ наблюдались стабильные агрегаты макромолекул различной формы (мезоглобулы) в присутствии соли тиоцианата (роданида) натрия NaSCN , но не сульфата натрия [3, 4]. Диаметр сплошных сферических частиц или нитей составлял около 100 нм, а размер везикул значительно превышал эту величину.

Классические ПАВ формируют в объеме разнообразные структуры благодаря амфифильности своих молекул. Тип структуры зависит от геометрических параметров молекул, энергий взаимодействия их частей с растворителем, температуры и концентрации. Введение ПАВ в достаточно концентрированный полимерный раствор может приводить к появлению микрофазного расслоения или изменению его типа [12–15].

В водных растворах ПНИПАМ в присутствии небольшого количества ПАВ додецилсульфата натрия образуется стабильная коллоидная дисперсия, а с увеличением концентрации ПАВ макромолекулы переходят в развернутое состояние [16, 17]. Внутрицепные сферические наночастицы и сферические агрегаты непосредственно наблюдали в смесях гидрофобных полианионов с различными неионными ПАВ [18]. При высоких значениях pH реализовывался механизм образования ожерельеподобных структур, предсказанный впервые на основе данных нейтронного рассеяния для нейтрального полимера и анионного ПАВ [19].

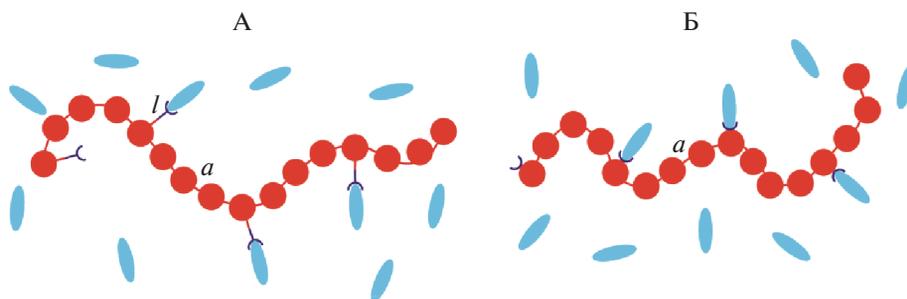
Такой механизм был позднее интерпретирован методами теории среднего поля в рамках эмпирического подхода на основе расчетов объемной и поверхностной энергии агрегатов, которая уменьшается при концентрировании молекул ПАВ в поверхностном слое [20, 21]. Влияние димерных растворенных молекул на поверхностное натяжение и форму поверхности глобулы гидрофобного полимера анализировали также методом функционала плотности [22]. Было рассчитано значение уменьшения поверхностного натяжения и предсказано более резкое изменение плотности мономерных звеньев на поверхности глобулы в присутствии ПАВ. В компьютерных экспериментах методом молекулярной динамики наблюдали разрушение полимерной глобулы одиночной макромолекулы и ее трансформацию в систему продолговатых агрегатов при добавлении димерных амфифильных молекул, имеющих большую энергию связи со звеньями полимера [23].

В настоящей работе разработана теоретическая модель, описывающая трансформацию макромолекулярных агрегатов (мезоглобул) при специфическом связывании с растворенным веществом. При этом используется аналогия между макромолекулой со связанными молекулами и макромолекулой с амфифильными мономерными звеньями. Теоретический анализ и компьютерное моделирование морфологии глобулы одиночной макромолекулы в рамках димерной модели амфифильных звеньев предсказывает возможность образования разнообразных структур (ожерельеподобной и развернутой конформации, сфер, дисков, торов, цилиндров и везикул) в зависимости от второго вириального коэффициента взаимодействия гидрофобной и полярной групп, длины цепи и других параметров [24–26]. Определяющим для морфологического многообразия фактором является отрицательное значение эффективного поверхностного натяжения, зависящее от формы глобулы.

Представленная модель раствора близка к модели Семенова и Маресова [27] в пределе большой степени амфифильности мономерного звена. Однако при выводе свободной энергии проводится точный расчет объемов приповерхностных слоев для рассматриваемых морфологических типов, а не анализ ее разложения при малой кривизне поверхности. Это позволяет избежать противоречия модельных предположений о малой кривизне с финальными малыми размерами агрегатов (соответствующими большому значению кривизны). Мы вводим в рассмотрение термодинамическое описание специфических взаимодействий и исследуем форму агрегатов в зависимости от энергии связи, поверхностного натяжения в отсутствие растворенного вещества и других параметров. Рассматриваются две модели связывания молекул (или ионов) растворенного вещества: по звеньям основной цепи и по боковым подвескам, пространственно разделенным в макромолекуле с сольвофобными (гидрофобными) звеньями основной цепи.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим полимерный раствор со средней концентрацией мономерных звеньев c_0 . Макромолекулы содержат по N мономерных звеньев объемом v_0 . Из этих звеньев fN являются функционализированными и могут образовывать специфические связи с молекулами или ионами растворенного вещества. Пусть имеется два типа макромолекул: макромолекулы со связующими центрами (сайтами), расположенными на боковых подвесках (А) и макромолекулы с сайтами на основной цепи (Б).



Рассматривается случай плохого растворителя, в котором макромолекулы находятся в сконденсированном состоянии с постоянной плотностью как в чистом растворителе (макрофазно расслоенный раствор), так и в присутствии растворенного вещества. Его молекулы не проникают в конденсированную фазу полимера и могут связываться с ним только в поверхностном слое. Предполагается, что специфическое связывание способно приводить к возникновению стабильных макромолекулярных агрегатов (мезоглобул) определенного размера и формы. Исследуется возможность образования агрегатов сферической формы, цилиндрической (нитевидные структуры) и плоских слоев. В реальном эксперименте слои способны образовывать замкнутые везикулярные структуры по кинетическим причинам или если энергетические потери искривления слоя сопоставимы с избыточной энергией его краев на определенном масштабе. Для построения диаграммы форм агрегатов необходимо записать и проанализировать выражение для свободной энергии раствора в случае образования агрегатов различного типа.

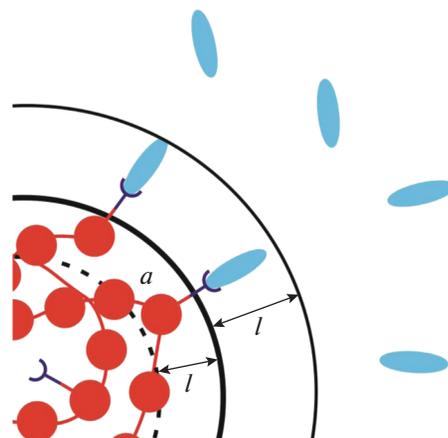
Пусть a – размер мономерного звена вдоль полимерной цепи, l – длина боковой подвески от основной цепи до центра связывания в модели А и размер молекулы растворенного вещества в модели Б. Предполагается, что $l \gg a$ и что объем боковой подвески мономерного звена много меньше объема его части в основной цепи. Рассматривается предельный случай сильной сегрегации полимера от растворителя с высокой плотностью конденсированной фазы (объемная доля полимера $\phi > 1/2$) и тонким поверхностным слоем толщиной $\delta^0 \approx a$, так что $l \gg \delta$. Для мезоглобул объемом V , состоящих из m макромолекул, объемная доля $\phi \approx mN_0/V$.

Пусть ϵ – энергия специфической связи между молекулой растворенного вещества и сайтом полимера ($\epsilon > 0$), в растворе присутствует n_m таких молекул объемом v_m . Если все молекулы свободны, то их концентрация c_{out}^0 и объемная доля ψ в растворе объемом V_0 , задаются соотношениями

$$c_{out}^0 = \frac{n_m}{V_0} = \frac{\psi}{v_m}.$$

В качестве способных к связыванию молекул можно рассматривать ионы диссоциирующей соли, в частности, соли ПАВ. В данном случае предполагается, что концентрация соли достаточно велика и электростатические взаимодействия экранированы. Значение молярной концентрации молекул одновалентной соли C_λ , при которой радиус Дебая λ равен размеру звена a (длине куновского сегмента), можно найти из соотношения $1/\lambda^2 = 8\pi C_\lambda l_B N_A = 1/a^2$, где l_B – длина Бьеррума ($l_B \approx 0.7$ нм для воды при комнатной температуре), N_A – число Авогадро. Принимая, что $a \approx 0.7$ нм, как например для ПНИПАМ [28], получаем $C_\lambda \approx 0.2$ моль/л. Заметим также, что мы рассматриваем полностью диссоциированную соль, т.е. концентрация связывающихся ионов предполагается равной концентрации растворенного вещества. Это условие перестает выполняться при, наоборот, очень большой концентрации соли [29].

В модели Б макромолекул с сайтами на основной цепи способными к связыванию считаются все звенья на поверхности мезоглобулы толщиной $\delta^0 \approx a$. Если S – площадь поверхности агрегата, то количество таких сайтов на ней $N_m = f\phi Sa/v_0$. В модели А способными к связыванию считаются сайты, прикрепленные к группам основной цепи, находящимся в приповерхностном слое толщиной l внутри агрегата. Ниже показана поверхность агрегата макромолекул с сайтами на боковых подвесках (сплошная линия отвечает поверхности, охватывающей основную цепь).



Количество таких сайтов $N_m = f\phi V_{in}/v_0$, где V_{in} – объем такого слоя. Для обеих моделей предполагается, что прикрепившиеся молекулы находятся в однородном внешнем приповерхностном слое толщиной l и объемом V_l .

Свободную энергию раствора можно представить в виде

$$F = F_0 + F_S + F_l + F_{out}, \quad (1)$$

где F_0 – объемная свободная энергия сконденсированного полимера, F_S – свободная энергия поверхности, F_l – свободная энергия внешнего приповерхностного слоя, F_{out} – свободная энергия окружающего раствора. Предполагается, что объемный вклад F_0 не зависит от типа агрегатов и связывания с растворенным веществом, а поверхностная свободная энергия F_S пропорциональна концентрации мономерных звеньев:

$$\frac{F_S}{k_B T} = \gamma S \frac{\phi a}{v_0} \quad (2)$$

Здесь k_B – константа Больцмана, T – термодинамическая температура; безразмерный коэффициент γ характеризует поверхностную энергию в расчете на мономерное звено и в расчетах принимает значения порядка единицы.

Свободная энергия F_l внешнего приповерхностного слоя включает в себя энергию связывания полимера с молекулами растворенного вещества, энтропийный вклад перестановок связей и энергию парного взаимодействия прикрепленных молекул в слое, характеризующуюся вторым вириальным коэффициентом B :

$$\frac{F_l}{k_B T} = N_m \{-\epsilon x + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + x B c\}, \quad (3)$$

где x – доля сайтов, по которым произошло связывание полимера с молекулами растворенного вещества, $c = x N_m / V_l$ – концентрация прикрепленных молекул в слое.

Свободная энергия внешнего раствора

$$\frac{F_{out}}{k_B T} = n_{out} \ln(c_{out} v_m) + n_{out} B c_{out} \quad (4)$$

($n_{out} = n_m - x N_m$ – количество свободных молекул,

$c_{out} = \frac{n_{out}}{V_0 - V - V_l}$ – их концентрация).

Свободная энергия однородного раствора (без учета адсорбции молекул):

$$\frac{F_{ref}}{k_B T} = n_m \{\ln(c_{out}^0 v_m) + B c_{out}^0\} \quad (5)$$

Свободная энергия в расчете на одно мономерное звено при $V, V_l \ll V_0$:

$$\begin{aligned} \frac{F - F_0 - F_{ref}}{N m k_B T} = & f \frac{V_{mod}}{V} (-\epsilon x + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \\ & + x B (c - c_{out}) - x \ln(c_{out} v_m) + \\ & + x_0 \ln \left(\frac{c_{out}}{c_{out}^0} \right) + x_0 B (c_{out} - c_{out}^0) + \gamma a \frac{S}{V} \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $V_{mod} = V_{in}$ в модели А и $V_{mod} = Sa$ в модели Б, $x_0 = n_m / (mN)$ – стехиометрический параметр, равный отношению числа молекул к числу мономерных звеньев, $c_{out}^0 \approx x_0 c_0$, $c_{out} \approx c_0 (x_0 - x f V_{mod} / V)$.

Геометрические параметры S/V , V_{in}/V_L и V_{in}/V рассчитывались для всех типов агрегатов в зависимости от их размера. Для сфер радиусом R

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{R}, \quad \frac{V_{in}}{V_l} = \frac{R^2 - lR + l^2/3}{R^2 + lR + l^2/3}, \quad (7)$$

$$\frac{V_{in}}{V} = \frac{3l}{R} - \frac{3l^2}{R^2} + \frac{l^3}{R^3}$$

Для цилиндров (нитей) радиусом R

$$\frac{S}{V} = \frac{2}{R}, \quad \frac{V_{in}}{V_l} = \frac{R - l/2}{R + l/2}, \quad \frac{V_{in}}{V} = \frac{2l}{R} - \frac{l^2}{R^2} \quad (8)$$

Для слоев толщиной $d > 2l$

$$\frac{S}{V} = \frac{2}{d}, \quad \frac{V_{in}}{V_l} = 1, \quad \frac{V_{in}}{V} = \frac{2l}{d} \quad (9)$$

Для слоев толщиной $d < 2l$

$$\frac{S}{V} = \frac{2}{d}, \quad \frac{V_{in}}{V_l} = \frac{d}{2l}, \quad \frac{V_{in}}{V} = 1 \quad (10)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свободная энергия системы F (6) анализировалась численно для каждого типа агрегатов (формулы (7)–(10)) в моделях образования специфических связей по боковым подвескам (А) и по основной цепи (Б). Рассчитывались равновесные значения размера R агрегата, доли x сайтов с прикрепленными молекулами среди N_m сайтов в поверхностном слое и свободной энергии системы агрегатов F . Образование агрегатов, а не макрофазное разделение, должно происходить при $F - F_0 < 0$.

Сначала проанализируем поведение системы для модели А связывания по сайтам на боковых подвесках в случае, когда второй вириальный коэффициент взаимодействия молекул $B = 0$. На рис. 1 представлена диаграмма фазового состояния раствора в переменных поверхностное натяжение сконденсированной фазы полимера γ – энергия специфической связи ϵ . При малых энергиях связи наблюдается макрофазное разделение. Когда значение энергии связи больше некоторого порогового значения ϵ_{cr} , возрастающего с увели-

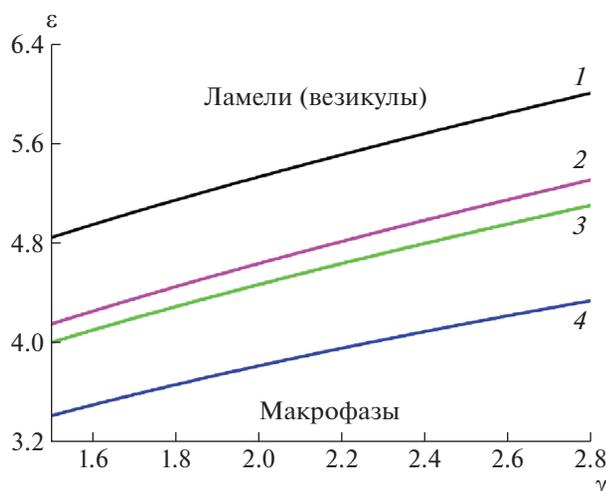


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния раствора в переменных γ (безразмерная величина, характеризующая поверхностное натяжение сконденсированной фазы полимера в отсутствие растворенного вещества) и ϵ (энергия специфической связи) при различных значениях параметров. $B = 0$, $\phi = 0.7$, $\nu_0/a^3 = 1$, $\nu_m/\nu_0 = 1$. 1 – $f = 0.3$, $l/a = 5$, $\psi = 0.005$; 2 – $f = 0.3$, $l/a = 5$, $\psi = 0.01$; 3 – $f = 0.3$, $l/a = 5.5$, $\psi = 0.01$; 4 – $f = 0.5$, $l/a = 5$, $\psi = 0.01$.

чением поверхностного натяжения γ , образуется ламелярная структура. Значение ϵ_{cr} уменьшается с ростом доли функционализированных групп f (кривые 1 и 4), концентрации растворенного вещества c_{out}^0 (кривые 1 и 2) и длины подвески l (кривые 1 и 3), которые увеличивают число сайтов, способных к связыванию в поверхностном слое.

Толщина слоев при $\epsilon = \epsilon_{cr}$ во много раз превышает l и падает с ростом ϵ . Это можно объяснить тем, что уменьшение периода соответствует увеличению общей площади слоев, т.е. при больших значениях ϵ молекулы растворенного вещества вытягивают в приповерхностный слой все больше доступных для связывания сайтов.

Слоистые структуры нередко наблюдаются в концентрированных системах полимер–ПАВ [12, 13]. А в разбавленных растворах слои могут соответствовать образованию везикул, если энергия изгиба слоя в везикулу сравнима с избыточной энергией краевой поверхности слоя. В растворах ПНИПАМ макромолекулы агрегируют в мезоглобулы различных форм, но везикулы образуются только в присутствии соли NaSCN [3, 4].

На рис. 2 представлена диаграмма форм агрегатов для модели связывания по боковым подвескам в переменных B (второй вириальный коэффициент) и ϵ . С ростом значения коэффициента B , описывающего эффективно отталкивание молекул растворенного вещества, становится

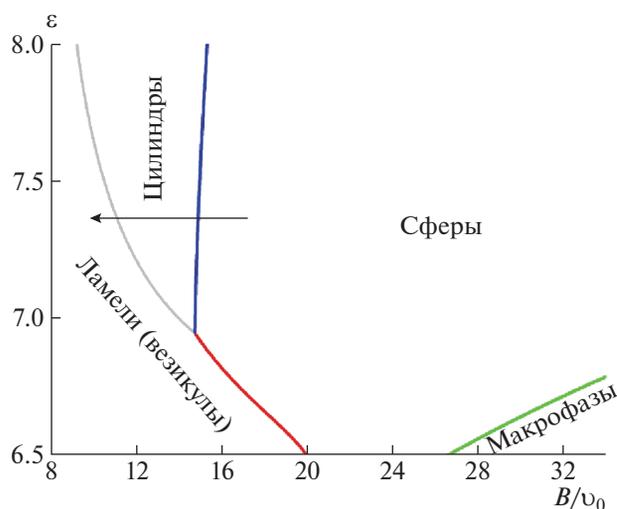


Рис. 2. Диаграмма форм агрегатов в переменных B (второй вириальный коэффициент взаимодействия молекул растворенного вещества) и ϵ при $\gamma = 1.8$, $l/a = 5$, $f = 0.3$, $B\phi/\nu_0 = 10.5$, $\phi = 0.7$, $\nu_0/a^3 = 1$, $\nu_m/\nu_0 = 1$, $\psi = 0.01$.

возможным образование агрегатов с ненулевой кривизной поверхности (сфер и цилиндров), которые не образуются при $B = 0$ (рис. 1). Для образования цилиндрических структур (нитей) необходимо также достаточно большое значение энергии связи ϵ . Отталкивание молекул друг от друга в приповерхностном слое препятствует их связыванию, поэтому с увеличением B требуются большие значения энергии связи ϵ , чтобы макрофазно расслоенный раствор перешел к системе диспергированных частиц (рис. 2, кривая, относящаяся к макрофазе).

Такой переход можно рассматривать как солюбилизацию полимера при добавлении ПАВ. Солюбилизация с образованием сферических частиц как макромолекулярных агрегатов, так и внутрицепных мицелл из ПАВ и полимера, наблюдалась в ряде экспериментов в случае гидрофобных (не специфических) взаимодействий [16–19].

Соотнесение изменения модельных параметров с изменением температуры для конкретных систем будет различным в зависимости от типа связей, приводящих к конденсации полимера. Если специфическими взаимодействиями являются более чувствительные к температуре водородные связи, а поверхностное натяжение определяется гидрофобными взаимодействиями, можно ожидать, что повышение температуры в первую очередь соответствует уменьшению параметра ϵ . Кроме того, степень гидратации и соответственно второй вириальный коэффициент взаимодействия B молекул растворенного веще-

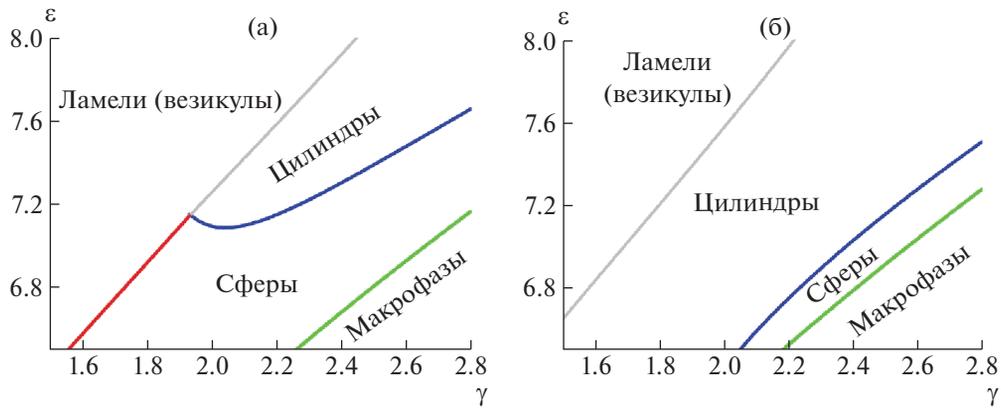


Рис. 3. Диаграммы форм агрегатов в переменных γ и ϵ при различных значениях доли функционализированных групп: $f = 0.3$ (а) и $f = 0.28$ (б). Значения параметров: $B\varphi/\nu_0 = 10.5$, $\varphi = 0.7$, $\nu_0/a^3 = 1$, $\nu_m/\nu_0 = 1$, $\psi = 0.01$.

ства может значительно уменьшаться с увеличением температуры.

Если же специфические взаимодействия являются ион-дипольными, а коллапс макромолекул (и поверхностное натяжение агрегата) обусловлен водородным связыванием, как для водного раствора ПНИПАМ в присутствии соли NaSCN [3, 4], то изменение температуры мало влияет на стабильность ион-дипольного взаимодействия (и значение параметра ϵ). Можно ожидать, что наиболее чувствительным к температуре в рассматриваемом диапазоне из анализируемых параметров является второй вириальный коэффициент B , пропорциональный исключенному объему молекул, зависящему от степени их гидратации. Эффективный коэффициент поверхностного натя-

жения в расчете на мономерное звено γ должен лишь слегка возрастать. Сопоставляя повышение температуры с уменьшением B на диаграмме (рис. 2), находим последовательность переходов сферы \rightarrow цилиндры \rightarrow слои (по стрелке), что согласуется с экспериментально наблюдаемыми переходами сферы \rightarrow нитевидные структуры \rightarrow везикулы.

На рис. 3 представлены диаграммы форм агрегатов в переменных γ и ϵ при достаточно большой величине B для двух значений доли функционализированных групп: $f = 0.3$ (рис. 3а) и 0.28 (рис. 3б). При умеренных значениях поверхностного натяжения γ с увеличением энергии связи ϵ происходят переходы от макрофазно расслоенного состояния к системе сферических мезоглобул, а затем ламелей. Переход от макрофазно расслоенного состояния к системе наночастиц, или коллоидной дисперсии, соответствует обращению в ноль эффективного поверхностного натяжения, которое включает в себя поверхностное натяжение сконденсированного полимера и энергию (в расчете на единицу площади) приповерхностного слоя со связанными молекулами растворенного вещества. При достаточно больших значениях γ и B с увеличением энергии связи ϵ после сферических частиц могут образоваться нити (цилиндры), а затем ламеллярная структура.

Заметим, что чем больше f , тем больше область сферических мезоглобул относительно цилиндрических. Это связано с тем, что с повышением концентрации и энергии взаимодействия молекул в приповерхностном слое агрегаты перестраиваются к типу структуры (сферам), обеспечивающему наибольшее отношение объема внешнего приповерхностного слоя к внутреннему.

На следующих двух диаграммах сравнивается морфология системы при различных значениях длины боковой подвески ($l/a = 5.0$ и 5.5 , рис. 4) и концентрации растворенного вещества ($\psi = 0.005$

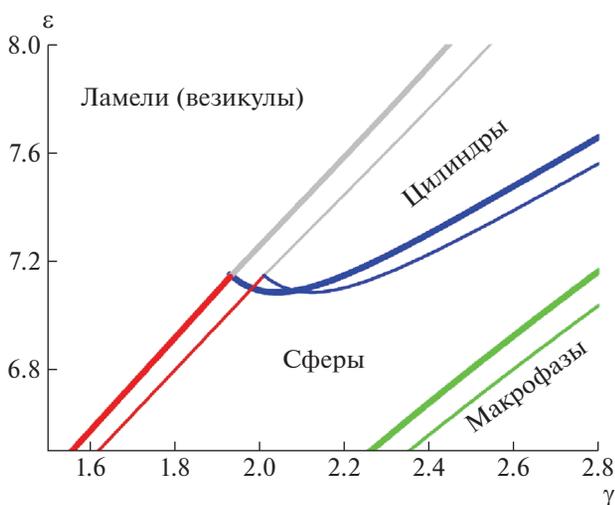


Рис. 4. Диаграмма форм агрегатов в переменных γ и ϵ при значениях длины боковой подвески $l/a = 5$ (толстые линии) и 5.2 (тонкие линии). $f = 0.3$, $B\varphi/\nu_0 = 10.5$, $\varphi = 0.7$, $\nu_0/a^3 = 1$, $\nu_m/\nu_0 = 1$, $\psi = 0.01$.

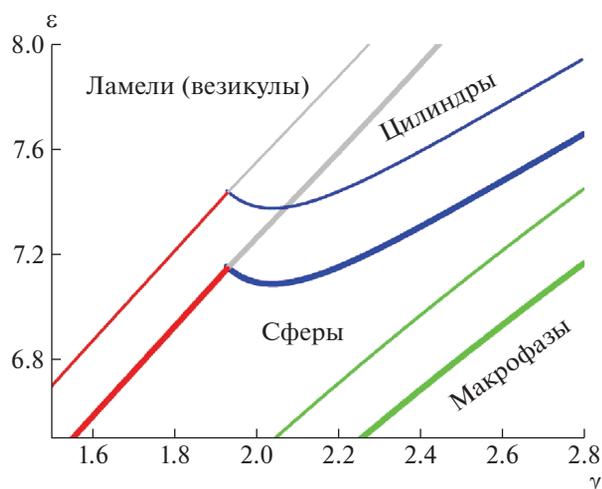


Рис. 5. Диаграмма форм агрегатов в переменных γ и ϵ при значениях объемной доли растворенного вещества $\psi = 0.008$ (тонкие линии), 0.01 (толстые линии). $f = 0.3$, $V\phi/v_0 = 10.5$, $l/a = 5$, $v_0/a^3 = 1$, $v_0/v_S = 1$, $\phi = 0.7$.

и 0.010 , рис. 5). Увеличение этих параметров расширяет область мезоглобул на диаграмме по отношению к области макрофазного расслоения. Также увеличивается область ламелей (везикул), поскольку в первом случае большее количество доступных сайтов, а во втором большая концентрация молекул в растворе обеспечивают большее количество связанных с полимером молекул.

Диаграммы состояний раствора в координатах объемная доля растворенного вещества ψ — энергия связи ϵ при различных значениях поверхностного натяжения γ представлены на рис. 6. При достаточно больших γ (рис. 6а) с увеличением ψ раствор от макрофазно расслоенного состояния переходит к системе сферических, а затем цилиндрических мезоглобул и к слоистой структуре, что

соответствует уменьшению отношения объемов внешнего приповерхностного слоя к внутреннему и увеличению общего количества групп полимера, доступных к связыванию с растворенным веществом. Такая последовательность переходов наблюдается в растворе ПНИПАМ при повышенной концентрации соли NaSCN [3].

При уменьшении поверхностного натяжения (рис. 6б в сравнении с рис. 6а) уменьшается значение энергии связи ϵ , соответствующее переходу от макрофазно расслоенного раствора к системе мезоглобул, и увеличивается область ламеллярной структуры, область цилиндров (нитей) уменьшается или исчезает совсем. Заметим, что все переходы между структурами разных типов являются переходами первого рода.

Для модели Б связывания молекул растворенного вещества с сайтами на основной цепи, т.е. с мономерными звеньями, расположенными непосредственно на поверхности мезоглобулы, расчеты предсказывают возможность образования при не очень малом значении V ожерельеподобных структур с мелкими сферическими частицами. Такой тип структур в растворах полимера с ПАВ предсказывался ранее теоретически для одиночной макромолекулы при наличии гидрофобных (не специфических) взаимодействий [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе теоретически исследовано формирование агрегатов (мезоглобул) при взаимодействии макромолекул с растворенным веществом с формированием специфических связей. Предполагалось, что макромолекулы находятся в сконденсированном состоянии и прикрепление молекул из раствора происходит только в поверхностном слое агрегатов. Такие системы описывают, в частности, смеси полимеров с ПАВ, а также обра-

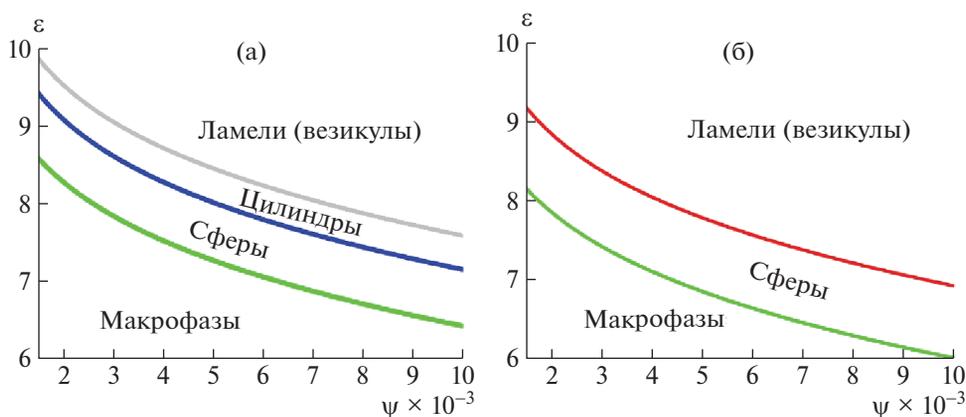


Рис. 6. Диаграмма форм агрегатов в переменных ψ и ϵ при различных значениях поверхностного натяжения $\gamma = 2.2$ (а) и 1.8 (б). $f = 0.3$, $V\phi/v_0 = 10.5$, $l/a = 5$, $v_0/a^3 = 1$, $v_0/v_S = 1$, $\phi = 0.7$.

зование дисперсии полимера в присутствии хаотропной соли, ионы которой связываются с полимером.

Рассматривались две модели связывания: прикреплённые молекулы к основной цепи полимера или к боковым подвескам, расположенным на некотором расстоянии от основной цепи. Рассчитаны диаграммы форм мезоглобул в зависимости от энергии специфической связи, поверхностного натяжения полимерной фазы в отсутствие растворённого вещества, доли функционализированных звеньев полимера, второго вириального коэффициента взаимодействия молекул и других параметров.

Предсказывается, что в модели связывания по группам боковых подвесок при достаточно большом значении второго вириального коэффициента взаимодействия молекул могут возникать нитевидные и сферические агрегаты. При тех же условиях в модели связывания по группам основной цепи образуются ожерельеподобные структуры с мелкими мицеллами.

С повышением концентрации связывающегося по боковым группам вещества при достаточно большом значении второго вириального коэффициента, а также исходного значения коэффициента поверхностного натяжения сконденсированного полимера (в чистом растворителе), раствор из макрофазно расслоенного состояния переходит к дисперсии сферических, затем цилиндрических мезоглобул (нитей) и к ламелярной структуре (или везикулам). При этом растёт общее число доступных к связыванию с растворённым веществом полимерных групп в приповерхностном слое, а последовательность переходов согласуется с поведением раствора ПНИПАМ при увеличении концентрации NaSCN [3].

Заметим, что поведение раствора ПНИПАМ и соли NaSCN в целом сложнее, чем предсказывает рассматриваемая модель. Во-первых, мезоглобулы определённого размера формируются даже в бессолевым растворе полимера благодаря его амфифильности. А во-вторых, даже при концентрации соли, превышающей C_λ , экспериментально детектируется наличие поверхностного заряда частиц. Иными словами, на структуру системы влияют и электростатические эффекты, в частности, наличие у поверхности двойного электрического слоя [30]. Однако представленная упрощённая модельная система впервые позволила объяснить возможные причины формирования различных морфологий раствора, тип которых контролируется присутствующим в растворе веществом, специфически связывающимся с полимером.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 18-33-01249 (Д.Е. Ларин) и 19-53-52011 МНТ_а (Е.Н. Говорун)), а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meszaros R., Thompson L., Bos M., Varga I., Gilanyi T. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 609.
2. Zhang Y., Forys S., Bergbreiter D.E., Cremer P.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 14505.
3. Wang L.-H., Hong C.-Y., Zhang Z.-D., Xe X.-H., You W., You Y.-Z. // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 3202.
4. Wang L.-H., Wu T., Zhang Z.-D., You Y.-Z. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 362.
5. Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1976. V. 71. P. 1634.
6. Tanaka F., Ushiki H. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 5925.
7. Mastuyama A., Tanaka F. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. P. 781.
8. Liu L., Kou R., Liu G. // *Soft Matter*. 2017. V. 13. P. 68.
9. Chen Y., Liu M., Bian F., Wang B., Chen S., Jin S. // *Macromol. Chem. Phys.* 2005. V. 207. P. 104.
10. Hatefi Y., Hanstein W. G. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1969. V. 62. P. 1129.
11. Corinne L. D. Gibb and Bruce C. Gibb // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 7344
12. Antonietti M., Burger C., Effing J. // *Adv. Mater.* 1995. V. 7. P. 751.
13. Ruokolainen J., Torkkeli M., Serimaa R., Komanshek B., Ikkala O., ten Brinke G. // *Phys. Rev. E* 1996. V. 54. P. 6646.
14. Govorun E.N., Ushakova A.S., Khokhlov A.R. // *Eur. Phys. J. E* 2010. V. 032. P. 229.
15. Akiba I., Masunaga H., Murata S., Sasaki K. // *e-Polymer*s. 2006. V. 6. P. 463.
16. Rika J., Meewes M., Nyffenegger R., Binkert T. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 657.
17. Walter R., Rička J., Quillet C., Nyffenegger R., Binkert T. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 4019.
18. Filippov S.K., Starovoytova L., Koňák Č., Hrubý M., Macková H., Karlsson G., Štěpánek P. // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 14450.
19. Cabane B., Duplessix R. // *J. phys. (Paris)* 1982. V. 43. P. 1529.
20. Baulin V.A., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R. // *Comput. Theor. Polym. Sci.* 2000. V. 10. P. 165.
21. Larin D.E., Govorun E.N. // *Polymer Science C*. 2018. V. 60. № 1. P. 63.
22. Ushakova A.S., Govorun E.N., Khokhlov A.R. // *Polymer Science A*. 2008. V. 50. № 8. P. 854.
23. Ablyazov P.N., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // *Polymer Science A*. 2009. V. 51. № 4. P. 424.
24. Larin D.E., Glagoleva A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V. // *Polymer*. 2018. V. 146. P. 230.
25. Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 10103.
26. Ushakova A.S., Govorun E.N., Khokhlov A.R. // *J. Phys., Condens. Matter*. 2006. V. 18. P. 915.
27. Maresov E.A., Semenov A.N. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 9439.
28. Zhang W., Zou S., Wang C., Zhang X. // *J. Phys. Chem. B* 2000. V. 104. P. 10258.
29. Levin Y., Fisher M.E. // *Physica A*. 1996. V. 255. P. 164.
30. Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Kiselev M.G. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. P. 184703.