

ТЕОРИЯ  
И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.199

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕЗОГЛОБУЛ  
СПЕЦИФИЧЕСКИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ МАКРОМОЛЕКУЛ  
С РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

© 2019 г. Д. Е. Ларин<sup>а</sup>, Е. Н. Говорун<sup>б,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

<sup>б</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

\*e-mail: [govorun@polly.phys.msu.ru](mailto: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]. Взаи-

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  $\text{NaSCN}$ , 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].

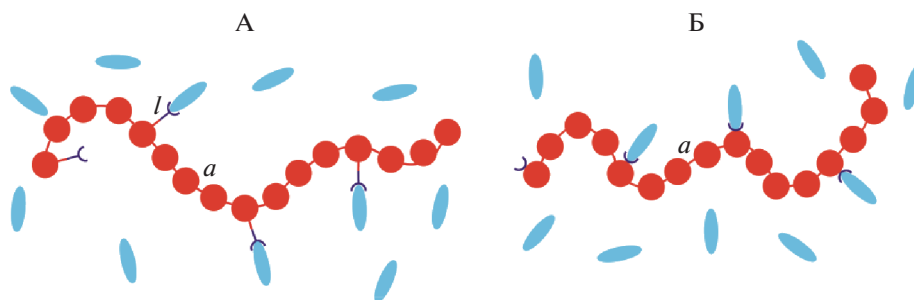
Такой механизм был позднее интерпретирован методами теории среднего поля в рамках эмпирического подхода на основе расчетов объемной и поверхностной энергии агрегатов, которая уменьшается при концентрировании молекул ПАВ в поверхностном слое [20, 21]. Влияние димерных растворенных молекул на поверхностное 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.

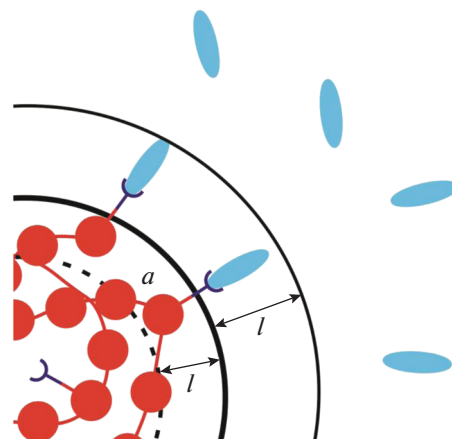
Пусть  $a$  – размер мономерного звена вдоль полимерной цепи,  $l$  – длина боковой подвески от основной цепи до центра связывания в модели А и размер молекулы растворенного вещества в модели Б. Предполагается, что  $l \gg a$  и что объем боковой подвески мономерного звена много меньше объема его части 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  $\epsilon$  – 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  $\psi$  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  $C_\lambda$ , при которой радиус Дебая  $\lambda$  равен размеру звена  $a$  (длине кунновского 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  $\gamma$  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  $V_{mod} = S a$  в модели Б,  $x_0 = n_m / (m N)$  – 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  $d > 2l$

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

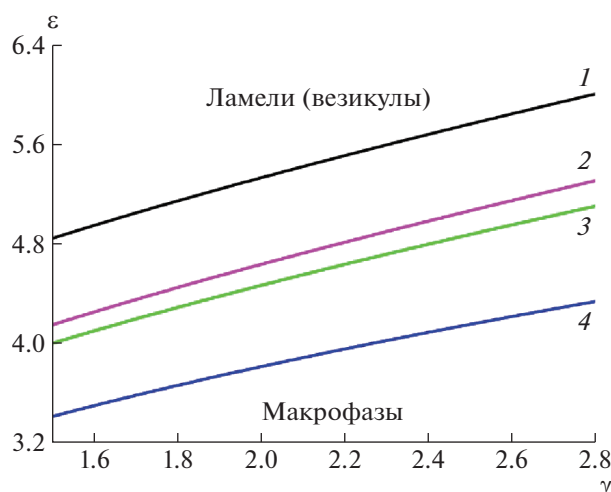
Для слоев толщиной  $d < 2l$

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

## 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  $\gamma$  – энергия специфической связи  $\epsilon$ . При малых энергиях связи наблюдается макрофазное разделение. Когда значение энергии связи больше некоторого порогового значения  $\epsilon_{cr}$ , возрастающего с увели-



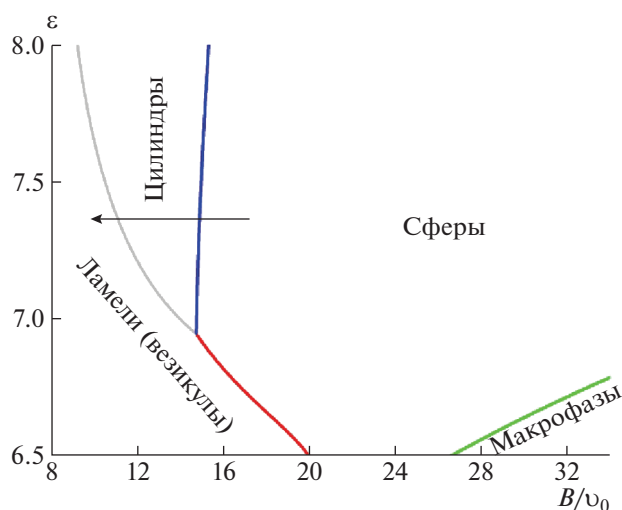
**Рис. 1.** Диаграмма фазового состояния раствора в переменных  $\gamma$  (безразмерная величина, характеризующая поверхностное натяжение сконденсированной фазы полимера в отсутствие растворенного вещества) и  $\epsilon$  (энергия специфической связи) при различных значениях параметров.  $B = 0$ ,  $\phi = 0.7$ ,  $\nu_0/a^3 = 1$ ,  $\nu_m/\nu_0 = 1$ . 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  $\gamma$ , образуется ламелярная структура. Значение  $\epsilon_{cr}$  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  $\epsilon$ . Это можно объяснить тем, что уменьшение периода соответствует увеличению общей площади слоев, т.е. при больших значениях  $\epsilon$  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  $\epsilon$ . С ростом значения коэффициента  $B$ , описывающего эффективно отталкивание молекул растворенного вещества, становится

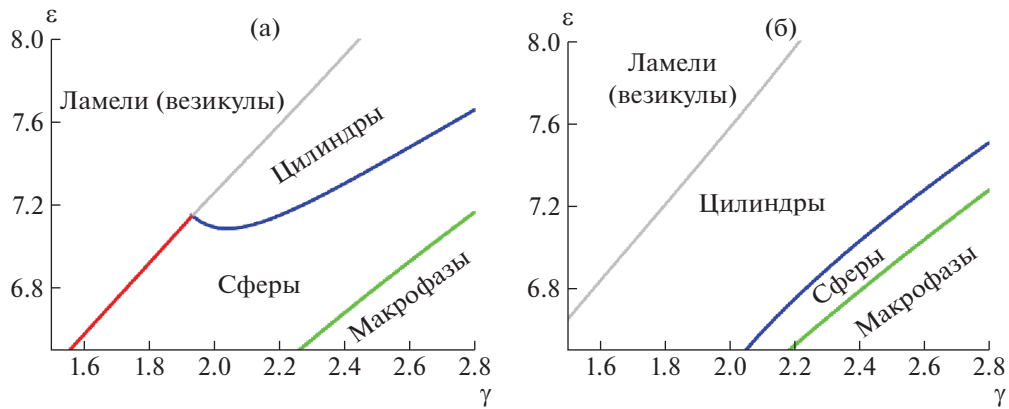


**Рис. 2.** Диаграмма форм агрегатов в переменных  $B$  (второй вириальный коэффициент взаимодействия молекул растворенного вещества) и  $\epsilon$  при  $\gamma = 1.8$ ,  $l/a = 5$ ,  $f = 0.3$ ,  $B\phi/\nu_0 = 10.5$ ,  $\phi = 0.7$ ,  $\nu_0/a^3 = 1$ ,  $\nu_m/\nu_0 = 1$ ,  $\psi = 0.01$ .

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  $\epsilon$ . Отталкивание молекул друг от друга в приповерхностном слое препятствует их связыванию, поэтому с увеличением  $B$  требуются большие значения энергии связи  $\epsilon$ , 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  $\epsilon$ . Кроме того, степень гидратации и соответственно второй вириальный коэффициент взаимодействия  $B$  молекул растворенного веще-



**Рис. 3.** Диаграммы форм агрегатов в переменных  $\gamma$  и  $\epsilon$  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.

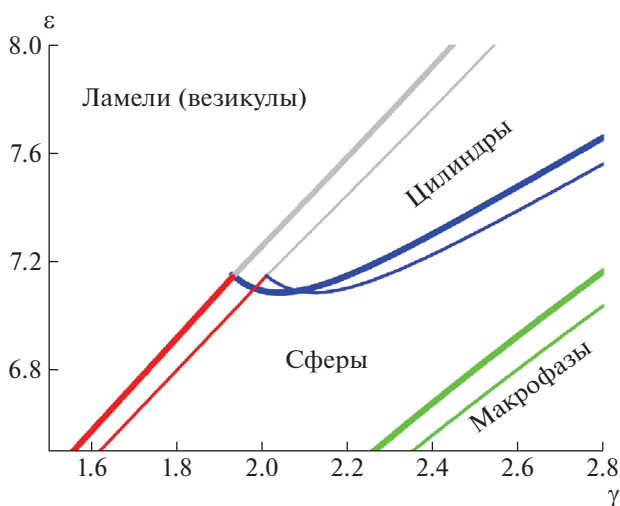
Если же специфические взаимодействия являются ион-дипольными, а коллапс макромолекул (и поверхностное натяжение агрегата) обусловлен водородным связыванием, как для водного раствора ПНИПАМ в присутствии соли NaSCN [3, 4], то изменение температуры мало влияет на стабильность ион-дипольного взаимодействия (и значение параметра  $\epsilon$ ). 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  $\gamma$  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  $\gamma$  и  $\epsilon$  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  $\gamma$  с увеличением энергии связи  $\epsilon$  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  $\gamma$  и  $B$  с увеличением энергии связи  $\epsilon$  после сферических частиц могут образоваться нити (цилиндры), а затем ламеллярная структура.

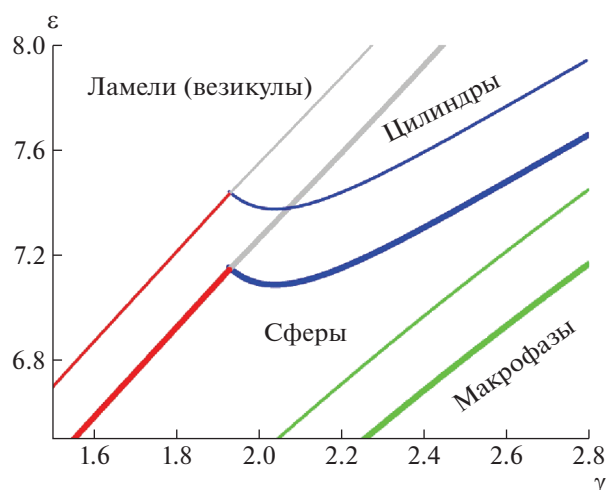
Заметим, что чем больше  $f$ , тем больше область сферических мезоглобул относительно цилиндрических. Это связано с тем, что с повышением концентрации и энергии взаимодействия молекул в приповерхностном слое агрегаты перестраиваются к типу структуры (сферам), обеспечивающему наибольшее отношение объема 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  $\gamma$  и  $\epsilon$  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  $\gamma$  и  $\epsilon$  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  $\psi$  — энергия связи  $\epsilon$  при различных значениях поверхностного натяжения  $\gamma$  представлены на рис. 6. При достаточно больших  $\gamma$  (рис. 6а) с увеличением  $\psi$  раствор от макрофазно расслоенного состояния переходит к системе сферических, а затем цилиндрических мезоглобул и к слоистой структуре, что

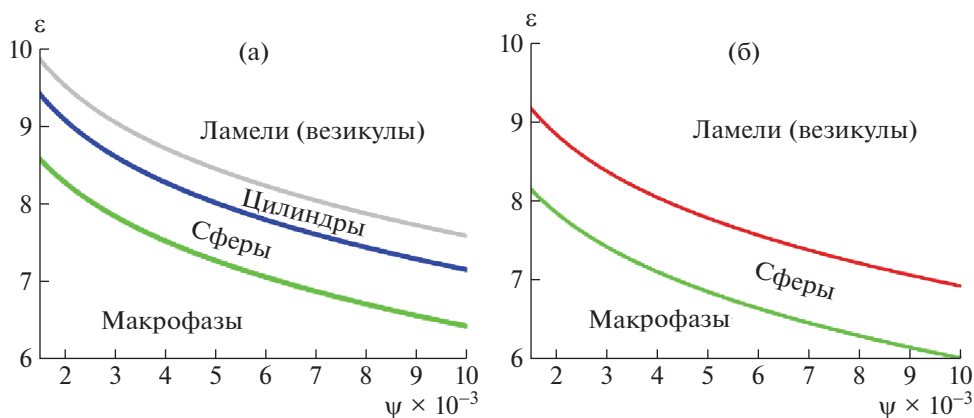
соответствует уменьшению отношения объемов внешнего приповерхностного слоя к внутреннему и увеличению общего количества групп полимера, доступных к связыванию с растворенным веществом. Такая последовательность переходов наблюдается в растворе ПНИПАМ при повышенной концентрации соли NaSCN [3].

При уменьшении поверхностного натяжения (рис. 6б в сравнении с рис. 6а) уменьшается значение энергии связи  $\epsilon$ , 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  $\psi$  и  $\epsilon$  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: прикрепление молекул 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 растворенного 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 растет общее число доступных к связыванию с растворенным 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 определенного размера формируются даже в бессолевым растворе полимера благодаря его амфифильности. А во-вторых, даже при концентрации соли, превышающей  $C_\lambda$ , 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 упрощенная 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., Foryk 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.