

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

---

*На правах рукописи*

**БОРИСОВ**  
**Олег Владимирович**

**ТЕОРИЯ КОНФОРМАЦИЙ ЗАРЯЖЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В  
РАСТВОРАХ  
И ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА ФАЗ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ПОЛИМЕРНЫЕ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ЩЕТКИ	16
1.1 Общие положения . . . . .	16
1.2 Скейлинговая теория полиэлектролитных щеток . . . . .	18
1.3 Приближение локальной электронейтральности в теории полиэлектролитных щеток . . . . .	25
1.4 Теория полиэлектролитных щеток в приближении Пуассона-Больцмана . . . . .	30
1.5 Полиэлектролитная цепь, привитая к заряженной поверхности . . . . .	48
1.6 Полиэлектролитная щетка, привитая к противоположно заряженной поверхности . . . . .	66
1.7 Теория pH-чувствительных полиэлектролитных щеток . . . . .	82
1.8 Взаимодействие полиэлектролитных щеток с мультивалентными ионами . . . . .	87
1.9 Взаимодействие полиэлектролитных щеток с глобулярными белками	93
1.10 Взаимодействие полимерных щеток с наноколлоидами . . . . .	98
1.11 Силы взаимодействия между полиэлектролитными щетками . . . . .	110
1.12 Выводы к Главе 1 . . . . .	120
ГЛАВА 2. РАСТВОРЫ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ	124
2.1 Общие положения . . . . .	124
2.2 Растворы звездообразных полимеров . . . . .	125
2.3 Растворы звездообразных полиэлектролитов . . . . .	128
2.4 Растворы случайно-разветвленных полиэлектролитов и заряженных дендримеров . . . . .	148
2.5 Выводы к Главе 2 . . . . .	155

<b>ГЛАВА 3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ И ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ</b>	<b>157</b>
3.1 Общие положения . . . . .	157
3.2 Разбавленные и полуразбавленные растворы молекулярных щеток	159
3.3 Адсорбция граф-сополимеров с полиэлектролитной основной цепью на заряженной поверхности . . . . .	174
3.4 Внутримолекулярная самоорганизация в молекулярных щетках .	178
3.5 Внутри- и межмолекулярная организация в растворах ассоциирующих гребнеобразных сополимеров . . . . .	196
3.6 Выводы к Главе 3 . . . . .	202
<b>ГЛАВА 4. САМООРГАНИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ (ИОННЫХ) БЛОК-СОИ ТЕРПОЛИМЕРОВ</b>	<b>204</b>
4.1 Термодинамические принципы самоорганизации амфифильных ионных блок-сополимеров в растворах . . . . .	204
4.2 Мицеллы амфифильных ионных блок-сополимеров . . . . .	207
4.3 Полиморфизм агрегатов амфифильных ионных блок-сополимеров .	234
4.4 Мультидоменные наноструктуры триблок-терполимеров в селективных растворителях . . . . .	240
4.5 Выводы к Главе 4 . . . . .	259
<b>ВЫВОДЫ</b>	<b>261</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	<b>263</b>
П1. Свободная энергия полиэлектролитной щетки в приближении локальной электронейтральности . . . . .	263
П2. Решение задачи Пуассона-Больцмана для полиэлектролитной щетки (слабый полиэлектролит) . . . . .	267
П3. Решение задачи Пуассона-Больцмана для полиэлектролитной щетки (сильный полиэлектролит) . . . . .	279

П4. Полимерные и полиэлектролитные щетки, привитые к выпуклым поверхностям . . . . .	281
П5. Аналитический метод самосогласованного поля в теории полимерных щеток . . . . .	284
П6. Численный метод самосогласованного поля Схойтиенса-Флеера . . .	290
ЛИТЕРАТУРА	293

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Полиэлектролиты (ПЭ) составляют важный класс водорастворимых макромолекул [1]. К ним относится большинство биополимеров (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды), а также многочисленные синтетические полимеры, содержащие ионогенные группы.

Хотя основы теории растворов линейных полимеров [2–6] и ПЭ [1, 7, 8] были заложены в 1950-1990 гг., понимание свойств архитектурно-сложных, в том числе супра-молекулярных, структур, образуемых амфифильными ПЭ в растворах, а также конформаций заряженных макромолекул вблизи поверхностей раздела фаз до недавнего времени практически отсутствовало. Уникальные свойства таких систем определяются, прежде всего, комбинацией топологической сложности (разветвленности) и амфифильной природы макромолекул с дальнодействующими электростатическими взаимодействиями. Направленное изменение внешних условий, таких как ионная сила и pH, позволяет влиять на силу этих взаимодействий и, тем самым, эффективно управлять конформациями макромолекул и макроскопическими свойствами полимерного раствора в объеме или около поверхности. Установление систематических связей между макромолекулярной архитектурой и функциями отклика системы на внешние воздействия составляет важнейшую задачу теории, решению которой посвящена данная работа.

В последние 30 лет были предприняты значительные усилия в теоретическом и экспериментальном изучении, а также в компьютерном моделировании конформаций цепных макромолекул в растворах вблизи поверхности раздела фаз жидкость-твердое тело. Монослои, образованные полимерными цепями, ковалентно связанными концевым звеном с поверхностью, получили название полимерных щеток [9](рисунок 1).

Исторически изучение полимерных щеток было мотивировано возможностью их использования для стерической стабилизации коллоидных дисперсий. Особенно возросший в самое последнее время интерес к полимерным щеткам вызван их широким использованием в качестве ультратонких биосовместимых покрытий. Такой инженерный подход позволяет создать поверхности с антимикробным, антитромбогенным и противовоспалительным действием и, тем самым, существенно улучшить биосовместимость материалов, используемых в медицинском приборостроении и в протезировании.

Коллоидные и молекулярные щетки формируются полимерными цепями, привитыми к наночастицам размерами от единиц до сотен нанометров или к более длинным линейным макромолекулам. Коллоидные и молекулярные щетки являются идеальными матрицами для самосборки функциональных супрамолекулярных и супраколлоидных структур с использованием различных составляющих элементов и типов взаимодействий. Например, коллоидные щетки, не теряя агрегативной стабильности, могут абсорбировать и обратимо связывать в большом количестве наночастицы благородных металлов или глобулярные белки (ферменты), которые при этом сохраняют свою катализическую (ферментативную) активность. Это открывает возможность создания высокоэффективных (био)нанокатализических систем.

Примечательно, что внутри- и внеклеточные био-макромолекулярные структуры (например, экстрацеллюлярные слои разветвленных полисахаридов и гликопротеинов, нейрофиламенты и др.), сходные по строению с полимерными щетками встречаются в живой природе.

Исходя из вышесказанного, можно утверждать, что понимание фундаментальных закономерностей и физических механизмов, управляющих структурными и конформационными изменениями в полимерных щетках и других (био)макромолекулярных коллоидных структурах, является

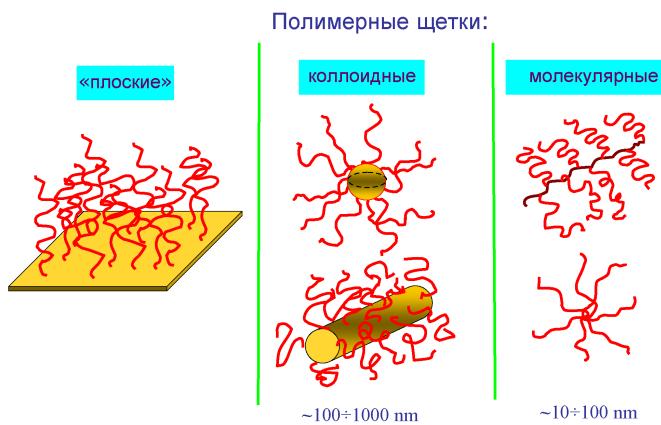


Рисунок 1 – Схематическое представление плоских, коллоидных и молекулярных полимерных щеток.

принципиально важным не только для науки о материалах, но и для клеточной биологии и медицины.

Самопроизвольная сборка амфифильных, в том числе ионных, макромолекул, приводящая к образованию наноструктур различной морфологии, широко распространена в живой природе. В сочетании с разнообразием макромолекулярных архитектур ("строительных блоков") и множеством конкурирующих внутри- и межмолекулярных взаимодействий этот подход открывает широкие возможности для создания структур высокой сложности с многообразной функциональностью для практических приложений в современных областях нано- и биомедицинских технологий, в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности, в процессах водоподготовки и водоочистки от комплексных загрязнений и т.д.

Для создания новых функциональных материалов необходима разработка теории, позволяющей установить систематические связи между молекулярной архитектурой “блоков”, с одной стороны, и морфологией и свойствами самособирающихся структур, с другой стороны, а также достоверно предсказать сложные функции отклика (изменения размера, формы, агрегационного

состояния) “умных” наноструктур на изменение комплекса внешних условий. Тем самым, теория позволяет решить концептуальную задачу супрамолекулярной химии - закодировать требуемые свойства материалов еще на стадии синтеза образующих его элементарных макромолекулярных блоков - и научиться рационально управлять поведением сложных супрамакромолекулярных структур путем направленного и контролируемого изменения внешних условий.

Таким образом, круг проблем, рассмотренных в данной работе, представляется **актуальным** как в плане создания новых функциональных полимерных материалов для широкого спектра приложений, так и дальнейшего развития фундаментальной науки о полимерах.

### **Цель работы**

Целью настоящей работы является построение теории конформационных свойств линейных и разветвленных полиэлектролитов в водных растворах и вблизи поверхностей раздела фаз жидкость-твердое тело, теоретическое обоснование принципов управления морфологией самоорганизующихся полимерных наноструктур путем направленного изменения внешних условий (ионной силы, pH, температуры, и т.п.).

### **Задачи**

В диссертационной работе рассмотрены следующие основные задачи:

1. Построение теории конформационных и наномеханических свойств слоев, образованных заряженными макромолекулами, привитыми к поверхности раздела жидкость-твердое тело.
2. Анализ механизмов взаимодействия и комплексообразования полимерных и полиэлектролитных щеток с мультивалентными ионами, наноколлоидами и глобулярными белками.

3. Построение теории растворов звездообразных, случайно разветвленных полиэлектролитов, ионных фракталов и заряженных дендримеров.
4. Изучение конформаций и эффектов внутри- и межмолекулярной самоорганизации в растворах гребнеобразных сополимеров и молекулярных щеток.
5. Развитие теории самоорганизации амфи菲尔ных ионных блок-сополимеров и триблок-терполимеров в селективных растворителях.

### **Методы исследования**

В качестве методов теоретического анализа в работе использовались метод скейлинга, аналитический подход самосогласованного поля, численное моделирование методами Схойтейенса-Флера (численный метод самосогласованного поля), Монте Карло и молекулярной (Броуновской) динамики. Предсказания теории были подтверждены экспериментально методами динамического светорассеяния, малоуглового рассеяния нейtronов, потенциометрического титрования, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии.

### **Научная новизна**

1. Предсказаны и строго обоснованы в рамках аналитической теории, развитой в приближении Пуассона-Больцмана, явления локализации мобильных противоионов в плоских полиэлектролитных щетках, находящихся в контакте с бессолевым водным раствором, и набухания ПЭ щеток за счет осмотического давления локализованных противоионов.
2. Впервые предсказаны такие эффекты, как "аномальное" набухание щеток, образованных цепями слабого (рН-чувствительного) полиэлектролита, при увеличении концентрации соли и резкий коллапс ПЭ щетки при замене

моновалентных противоионов соли на мультивалентные. Эти теоретические предсказания были подтверждены рядом экспериментов.

3. Показано, что как в нейтральных, так и в заряженных плоских полимерных щетках индивидуальные цепи испытывают сильные флуктуации растяжения. Этот результат принципиальным образом изменил существовавшее ранее представление о структуре полимерных щеток, основанное на классической модели Александера - де Жена, предполагавшей одинаковое и равномерное растяжение цепей в щетке.
4. Развита теория взаимодействия и комплексообразования полимерных щеток с (био)наноколлоидами и предложено теоретическое объяснение эффекта абсорбции глобулярных белков одноименно заряженными ПЭ щетками.
5. Построена теория растворов звездообразных и случайно разветвленных ПЭ и заряженных дендримеров.
6. Предложена скейлинговая теория разбавленных и полуразбавленных растворов гребнеобразно-разветвленных (со)полимеров и молекулярных щеток и установлены закономерности их внутри- и межмолекулярной организации в селективных растворителях.
7. Установлены закономерности самоорганизации амфифильных ионных диплок-сополимеров в водных растворах и формирования мультидоменныхnanoструктур триблок-терполимерами в селективных растворителях.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Неравномерное и неодинаковое растяжение цепей в ПЭ щетке приводит к неоднородному распределению концентрации мономерных звеньев, подвижных ионов и электростатического потенциала.

2. Характерные свойства растворов сильно разветвленных ПЭ связаны с существенно неоднородным распределением противоионов между внутри- и межмолекулярным объемом.
3. Многообразие форм внутри- и межмолекулярной (в том числе, иерархической) организации в растворах гребнеобразных сополимеров и молекулярных щеток является следствием баланса близко- и дальнодействующих взаимодействий в сочетании с изменяемой макромолекулярной архитектурой.
4. Основные закономерности самоорганизации и формированияnanoструктур в растворах амфифильных pH-чувствительных ионных блок-сополимеров определяются взаимосвязью между степенью ионизации и агрегационным состоянием макромолекул.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоял в постановке задачи, выполнении аналитических расчетов, выборе моделей и методов численного моделирования, в планировании эксперимента, анализе и публикации полученных результатов.

### **Достоверность**

Достоверность полученных в работе результатов и выводов основана на использовании взаимодополняющих методов аналитической теории и численного моделирования, апробированных на других полимерных системах, а также на согласии предсказаний теории с экспериментом.

### **Практическая значимость работы**

Результаты работы могут быть использованы для выработки практических рекомендаций при создании новых высокоэффективных научноемких материалов и технологий, таких как

- биосовместимые покрытия с улучшенными трибологическими свойствами;
- наноконтейнеры для направленного транспорта лекарственных и биологически-активных веществ в медицине и агрохимии;
- энерго- и ресурсосберегающие нанокаталитические системы на основе гибридных полимер-неорганических структур;
- бионанореакторы на основе комплексов ферментов и коллоидных полимерных структур для использования в фармацевтической и пищевой промышленности;
- молекулярные матрицы для элементов наноэлектронных устройств, таких как наночастицы и нанопроволоки редкоземельных металлов и электропроводящих органических материалов;
- многофункциональные регенерируемые адсорбенты тяжелых и радиоактивных металлов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и токсичных наночастиц для использования в процессах водоочистки и водоподготовки.

## **Структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы (180 наименований). Она изложена на 313 страницах и содержит 82 рисунка.

## **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы были представлены в виде пленарных, приглашенных и устных докладов на следующих международных и всероссийских конференциях: международный семинар “Математические методы для исследования полимеров” (Пущино, 1991); 9-ый международный

симпозиум “Surfactants in solution” (Варна (Болгария), 1992); весенняя конференция Американского Химического Общества (Денвер (США), 1993); 30-й семинар “Rencontres de Moriond: Short and long chains at interfaces” (Виллар-сюр-Оллон (Швейцария), 1995); СЕСАМ семинар “Numerical studies of polyelectrolytes” (Лион (Франция), 1995); первый международный симпозиум по полиэлектролитам “Polyelectrolytes in Solution and at Interfaces” (Потсдам (Германия), 1995); 2ой,3ий,5ый,6ой,7ой международные симпозиумы “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems” (Санкт-Петербург, 1996, 1999, 2005, 2008, 2011); международный семинар “Fluctuations mediated inter-actions in soft matter” посвященный 60-летию Ф.Пинкуса (Лезуш (Франция), 1996); симпозиум “Proteins, Bio-polymers and Polymer at Interfaces” конференция Европейского Физического Общества (Гренобль (Франция) 1998); международный семинар “Structured Polymer Systems: self-assembly, heteropolymers and networks” (Бад Хоннепф (Германия) 1998); международный семинар “Soft Condensed matter: what's new after 30 years?” посвященный 65-летию П.-Ж. де Жена (Лезуш (Франция), 1998); конференция Европейского физического общества “Rheology, Rheo-Physics and Flow-Induced Structures of Liquid Crystalline Polymers, Surfactants and Block Copolymers” (София Антиполис (Франция) 1999); европейская конференция (European Research Conference) “Interfaces and colloidal systems: interfacial behaviour in polymer and colloidal systems” (Ираклион (Греция) 1999); международный симпозиум “Poly-electrolytes 2000” (Ле Диаблере (Швейцария) 2000); европейская конференция (European Research Conference) “Chains at Interfaces 2001” (Евора (Португалия) 2001); международный семинар “Nanoscale functiona-lities” (Чалкидики (Греция) 2003); III,IV,V Всероссийские Каргинские конференции (Москва, 2004,2006,2010); Всемирный полимерный конгресс Macro 2004 (Париж (Франция), 2004); Европейские полимерные конгрессы (Москва, 2005, Порторож (Словения), 2007, Грац (Австрия), 2011, Пиза (Италия) 2013); международный семинар “Statistical mechanics of polymers: new developments” (Москва, 2006); конференция программы

Европейского научного фонда EUROCORES “Self-organized nano-structures” (Пиза (Италия) 2006); международный симпозиум “Structure and Dynamics of self-organized macromolecular systems” (Прага, (Чешская Республика) 2006); семинар Европейского научного фонда EUROCORES “Structure and properties of self-organized amphiphilic copolymers” (Прага, (Чешская Республика) 2006); Российско-Швейцарский семинар “Grafted polymers for biomedical applications” (Кандерштег (Швейцария) 2007); международный симпозиум “Polymer Colloids: from design to biomedical and industrial applications” (Прага, (Чешская Республика) 2008); международная конференция программы STIPOMAT “Experimental and Theoretical Design of Stimuli-Responsive Polymeric Materials” (Лакано (Франция) 2008); международный семинар “Polymer-Nano-Particles Interactions: Concepts, Observations and Applications” (Бад Хоннеф (Германия) 2010); Европейская полимерная конференция “Hierarchically Structured Polymers: chemistry, physics and applications of polymer materials with structures at multiple length scales” (Гарнано (Италия) 2010); международный семинар “Physical Chemistry of Biointerfaces” (Сан Себастьян (Испания) 2010); российско-германский семинар “Self-organized structures of amphiphilic macromolecules” (Турнау (Германия) 2010); 14-ый международный IUPAC симпозиум “Macro Molecular Complexes” (Хельсинки (Финляндия) 2011); 1-ая международная конференция COPAMPHI 2012 (Тулуса, Франция). Международный симпозиум “Self-Organized Polymer and Hybrid Structures” (Байройт, (Германия) 2012). 12-я ежегодная конференция UNESCO/IUPAC по макромолекулам и материалам (Стелленбош, Южная Африка 2013); Международный семинар “Challenges and perspectives of soft matter at interfaces” (Шлюхзее, Германия, 2013).

а также в многочисленных стендовых докладах.

Работа была выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИВС РАН по темам “Экспериментальные и теоретические исследования супермолекулярных полимерных систем” (2005-2007 гг.), “Структура и динамика наноразмерных полимерных систем. Эксперимент, теория и

компьютерное моделирование” (2008-2010 гг.), “Наноразмерные полимерные структуры в растворе и твердой фазе” (2011-2013 гг.) и была поддержана грантами РФФИ.

## ГЛАВА 1. ПОЛИМЕРНЫЕ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ЩЕТКИ

### 1.1. Общие положения

Полимерные, в частности, полиэлектролитные щетки формируются длинными, гибкими полимерными цепями, привитыми одним концом к непроницаемой поверхности и погруженными в растворитель, Рисунок 2. В условиях, когда расстояние между точками прививки меньше характерного размера индивидуальных макромолекул, межмолекулярные взаимодействия доминируют над внутримолекулярными взаимодействиями и определяют структурные и динамические свойства полимерных щеток.

Первое теоретическое описание конформаций цепей в нейтральных полимерных щетках было предложено Ш.Александером и П.-Ж.де Женом на основе скейлинговой блобной модели [10, 11]. Принципиальным результатом этой теории явился вывод о том, что в условиях густой прививки и, как следствие, сильного перекрывания соседних макромолекулярных клубков цепи в щетке вытянуты в направлении перпендикулярном поверхности прививки. При этом равновесная степень вытяжки определяется балансом межмолекулярных отталкивательных взаимодействий и потерь конформационной энтропии, связанных с растяжением цепей в щетке. Основным ограничением теории Александера-де Жена явилось предположение об одинаковой и равномерной вытяжке всех цепей и, как следствие, постоянстве концентрации полимера внутри щетки. Тем не менее, такой упрощенный подход позволил правильно предсказать асимптотические степенные зависимости экспериментально измеряемой толщины щетки как функции длины цепей, густоты прививки и параметров взаимодействия (например, качества растворителя). В дальнейшем блобная модель была обобщена М.Даудом и Ж.-П.Коттоном [12] и Е.Б.Жулиной и Т.М.Бирштейн [14] на случай полимерных щеток, привитых к выпуклой (сферической или цилиндрической) поверхности, что сделало возможным

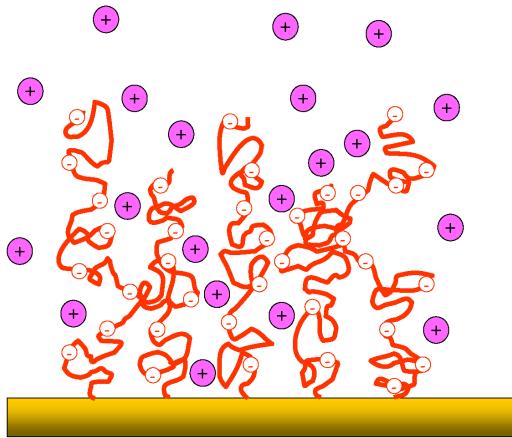


Рисунок 2 – Полиэлектролитная щетка.

теоретическое описание структуры мицелл, образуемых диблок-сополимерами в селективных растворителях, и термодинамики их самосборки.

Полимерные щетки, привитые к сферическим или цилиндрическим поверхностям предельно малого радиуса кривизны, явились прототипами в построении скейлинговой теории конформаций звездо- или гребнеобразных полимеров (молекулярных щеток) в растворах. В случае полимерной щетки, привитой к выпуклой поверхности, блобная модель предсказывает убывание концентрации мономерных звеньев и локального растяжения цепей по мере удаления от поверхности прививки по степенному закону.

Более детальное описание структуры полимерных щеток было дано в рамках аналитической теории самосогласованного поля (ССП), развитой в работах автора [15–18]. Важнейшим результатом этой теории явилось предсказание аномально сильных флуктуаций растяжения индивидуальных цепей и существенно неоднородного распределения плотности полимера по толщине плоской полимерной щетки. В частности, было показано, что функциональная форма распределения плотности полимера и концентрации

концевых звеньев цепей зависят от деталей взаимодействия мономерных звеньев (например, от качества растворителя), в то время как убывание локального растяжения вдоль контура индивидуальной цепи описывается универсальным законом, определяющимся только гауссовой эластичностью цепей. В дальнейшем аналитический подход ССП был развит и обобщен в работах автора для описания конформационных и упругих свойств нейтральных полимерных щеток, погруженных в раствор или расплав линейных макромолекул [19–24], взаимодействия и комплексообразования полимерных щеток с наноколлоидами, а также для анализа эффектов ионных взаимодействий на конформации и свойства ПЭ щеток.

## 1.2. Скейлинговая теория полиэлектролитных щеток

Качественное понимание наиболее характерных свойств ПЭ щеток было достигнуто на основе скейлингового подхода (аналогичного приближению Александера - де Жена для нейтральных щеток) и аналогии между ПЭ щеткой и однородно заряженной плоской поверхностью, находящейся в контакте с раствором.

При этом пренебрегается неоднородностью растяжения цепей в щетке и градиентами в распределении электростатического потенциала и концентрации мономерных звеньев. Такой упрощенный подход позволяет получить степенные зависимости толщины щетки от основных параметров и наиболее наглядно выявить ключевую роль трансляционной энтропии подвижных низкомолекулярных противоионов в набухании ПЭ щеток.

В условиях бессолевого раствора концентрация противоионов, удерживаемых силами кулоновского притяжения вблизи однородно заряженной поверхности, убывает как функция расстояния  $x$  от поверхности по закону [25]

$$c_{ion} = (2\pi l_B(x + \lambda)^2)^{-1}, \quad (1)$$

где характерная длина  $\lambda$  обратно пропорциональна поверхностной плотности  $\sigma$  иммобилизованного заряда, измеряемой в единицах элементарного заряда на единицу площади поверхности,

$$\lambda = (2\pi l_B \sigma)^{-1}, \quad (2)$$

где  $l_B = e^2/\epsilon k_B T$  - длина Бьеरрума,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость растворителя,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура. Длина  $\lambda$  (называемая длиной Гуи-Чэмпена) может рассматриваться как характерная толщина диффузного облака противоионов, удерживаемых силой электростатического притяжения вблизи заряженной поверхности: Как следует из уравнений 1 и 2, в среднем половина противоионов находится на расстоянии  $x \leq \lambda$  от поверхности.

Пусть  $s$  - площадь поверхности, приходящейся на одну цепь в ПЭ щетке,  $N$  - степень полимеризации и доля  $\alpha \leq 1$  мономерных звеньев несет элементарный (положительный или отрицательный) заряд  $e$ . Тогда плотность иммобилизованного на цепях заряда на единицу площади поверхности равна  $\alpha N/s$  и ей может быть сопоставлена длина Гуи-Чэмпена  $\Lambda = s/2\pi l_B \alpha N$ .

Важнейшим эвристическим аргументом в скейлинговом анализе свойств ПЭ щеток явилось предположение о том, что в условиях, когда характерная толщина щетки  $H$  превышает длину локализации  $\Lambda$ , основная доля противоионов удерживается силами кулоновского притяжения внутри щетки. Это положение строго доказывается ниже в рамках последовательной теории, основанной на приближении Пуассона-Больцмана. Тем самым, при  $H \gg \Lambda$  нескомпенсированный объемный заряд внутри щетки близок к нулю и щетка может приближенно рассматриваться как локально электронейтральная. В этом случае равновесная толщина щетки может быть найдена из условия минимума свободной энергии

$$F = F_{conf} + F_{ion}, \quad (3)$$

где

$$\frac{F_{conf}}{k_B T} = \frac{3H^2}{2Nla} \quad (4)$$

учитывает потери в конформационной энтропии при растяжении цепей щетки до высоты  $H$  (здесь и далее  $a$  - длина мономерного звена,  $l$  - длина статистического сегмента,  $l/a \geq 1$  - параметр жесткости незаряженной цепи), а

$$\frac{F_{ion}}{k_B T} = \alpha N \left( \ln \frac{\alpha N}{sH} - 1 \right) \quad (5)$$

соответствует трансляционной энтропии идеального газа противоионов в объеме щетки (в условиях бессолевого раствора).

Минимизация свободной энергии приводит к следующим выражениям для равновесной толщины щетки  $H$ :

$$H \cong Na(\alpha l/a)^{1/2} \quad (6)$$

и средней концентрации мономерных звеньев в щетке

$$c_p = \frac{N}{sH} \cong (sa)^{-1}(\alpha l/a)^{-1/2}. \quad (7)$$

Здесь и в дальнейшем знак  $\cong$  означает равенство с точностью до опущенного численного коэффициента порядка единицы. Из уравнения 6 следует, что толщина щетки, удерживающей противоионы в условиях бессолевого раствора, не зависит от густоты прививки  $1/s$ . Как будет показано ниже, учет малой доли противоионов, находящихся за пределами щетки, приводит к логарифмической зависимости толщины щетки от густоты прививки  $1/s$ .

Таким образом, набухание ПЭ щетки в бессолевом растворе определяется балансом осмотического давления, создаваемого удерживаемыми внутри щетки противоионами, и энтропийной упругости ПЭ цепей.

Для учета конечной растяжимости цепей можно воспользоваться вместо уравнения 4 следующим выражением для энтропийного вклада в свободную энергию:

$$\frac{F_{conf}}{k_B T} = -\frac{3Na}{2l} \ln \left[ 1 - \left( \frac{H}{Na} \right)^2 \right] \approx \begin{cases} 3H^2/2Nal, & H \ll Na \\ \infty, & H \rightarrow Na, \end{cases} \quad (8)$$

которое сводится к уравнению 4 при  $H \ll Na$  и приводит к следующему выражению для упругой силы

$$\frac{\partial F_{conf}}{\partial H} = \frac{3}{l} \frac{H/Na}{1 - (H/Na)^2}, \quad (9)$$

которая линейно возрастает как функция относительной деформации цепей в области малых растяжений,  $H/Na \ll 1$ , но расходится по степенному закону при достижении предела растяжения,  $H/Na \approx 1$ . Следует отметить, что точное выражение для энтропийной упругой силы, возникающей в идеальной свободно-сочлененной цепи и описываемое обратной функцией Ланжевена, расходится при  $H/Na \rightarrow 1$  по логарифмическому закону.

С учетом уравнений 5 и 8, получается следующее уравнение для толщины ПЭ щетки в бессолевом растворе

$$H \cong Na \left( \frac{\alpha l/a}{3 + \alpha l/a} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

которое сводится к уравнению 6 при  $\alpha l/a \ll 1$ , а в обратном пределе  $\alpha l/a \gg 1$  предсказывает полную вытяжку цепей,  $H \approx Na$ . Таким образом, как следует из уравнения 10, размеры полужестких,  $l/a \gg 1$ , и сильно заряженных,  $\alpha \sim 1$ , ПЭ цепей в щетке могут достигать значений, близких к их контурной длине  $Na$ . В дальнейшем эффекты внутренней жесткости на конформации цепей в ПЭ щетках не будут рассматриваться, т.е. будет полагаться  $l/a \approx 1$ .

Как следует из уравнения 6, условие локализации противоионов внутри ПЭ щетки,  $H \gg \Lambda$ , выполняется, если  $s \ll \alpha^{3/2} N^2 a l_B$ , т.е. при достаточно высокой плотности прививки и/или большой доле  $\alpha$  заряженных звеньев.

В обратном случае сравнительно редкой прививки слабо заряженных цепей, противоионы образуют "облако" с характерной толщиной  $\Lambda$ , существенно превышающей толщину щетки. При этом лишь малая доля противоионов

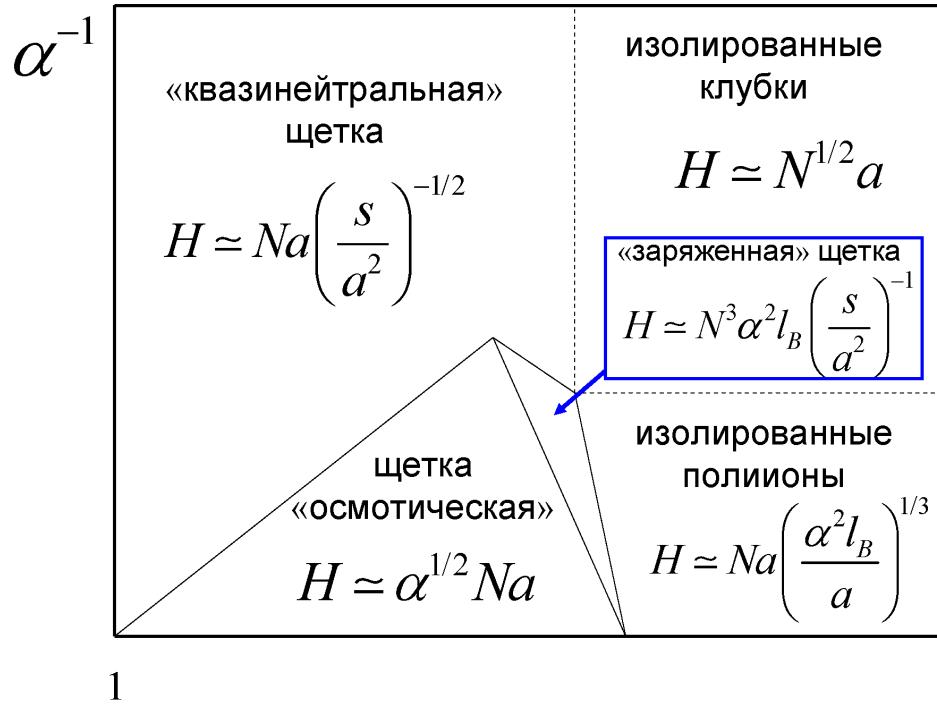


Рисунок 3 – Скейлинговая диаграмма состояний ПЭ щетки в бессолевом растворе.  $H$  - толщина щетки,  $N$  - число мономерных звеньев в цепи,  $\alpha$  - доля заряженных мономерных звеньев,  $s$  - площадь на цепь.

находится внутри щетки, растяжение ПЭ цепей, образующих такую "заряженную" щетку, определяется электростатическим полем, возникающим внутри щетки из-за пространственно-неоднородного распределения зарядов. При этом

$$\frac{F_{ion}}{k_B T} \cong \frac{l_B (\alpha N)^2 H}{s} \quad (11)$$

и толщина щетки

$$H \cong \frac{N^3 \alpha^2 a^2 l_B}{s}. \quad (12)$$

Этот режим, впервые описанный Ф.Пинкусом [42] и часто называемый в литературе "Пинкусовым" режимом, отвечает узкой области значений густоты прививки  $N^2 \alpha^{3/2} l_B a \ll s \ll N^2 \alpha^{4/3} a^{4/3} l_B^{2/3}$ , и поэтому практически не может быть исследован экспериментально.

На Рисунке 3 схематически представлена скейлинговая диаграмма состояний ПЭ щетки в бессолевом растворе. Помимо описанных выше "осмотического" и "заряженного" режимов, она включает в себя также режим изолированных полионов, отвечающий доминированию внутринад межмолекулярными кулоновскими взаимодействиями, а также режим "квазинейтральной" щетки. Последний имеет место при достаточно густой прививке и/или слабой заряженности цепей и характеризуется доминированием неэлектростатических (стерических) межмолекулярных взаимодействий над кулоновскими взаимодействиями.

Добавление низкомолекулярной соли в раствор вызывает уменьшение вытяжки цепей в ПЭ щетке. В условиях солевого раствора выражение для вклада в свободную энергию  $F_{ion}$  имеет следующий вид:

$$\frac{F_{ion}}{k_B T} = \alpha N \left[ \text{Arsh}\left(\frac{\alpha c_p}{\Phi_{ion}}\right) - \frac{\Phi_{ion}}{\alpha c_p} \left( \sqrt{1 + (\frac{\alpha c_p}{\Phi_{ion}})^2} - 1 \right) \right], \quad (13)$$

где  $\text{Arsh}(y) \equiv \ln(y + \sqrt{1 + y^2})$ ,  $\Phi_{ion} \equiv 2c_s$  - общая (численная) концентрация одновалентных противо- и ко-ионов в растворе, определяющая параметр экранировки Дебая  $\kappa^2 \equiv r_D^{-2} = 4\pi l_B \Phi_{ion}$ .

Вывод уравнения 13 приведен в Приложении 1. Подстановка в уравнение 3 и минимизация по  $H$  приводит к следующему уравнению для приведенной толщины щетки  $H/Na$  как функции концентрации соли и густоты прививки

$$\frac{1}{6} \left( \frac{N\alpha^{1/2}a}{H} \right)^3 - \frac{3}{2} \frac{H}{N\alpha^{1/2}a} = \frac{\Phi_{ion}}{\alpha^{1/2}/sa}. \quad (14)$$

Как следует из уравнения 14, можно выделить два характерных режима, отличающихся зависимостью толщины щетки от ионной силы раствора: начальное увеличение концентрации соли практически не влияет на размер щетки до тех пор, пока концентрация соли в растворе не сравняется (по порядку величины) с концентрацией противоионов, удерживаемых в щетке в режиме бессолевого раствора,  $\sim \alpha^{1/2}/sa$ . При этом размер щетки описывается уравнением 6. Дальнейшее увеличение концентрации соли вызывает частичное

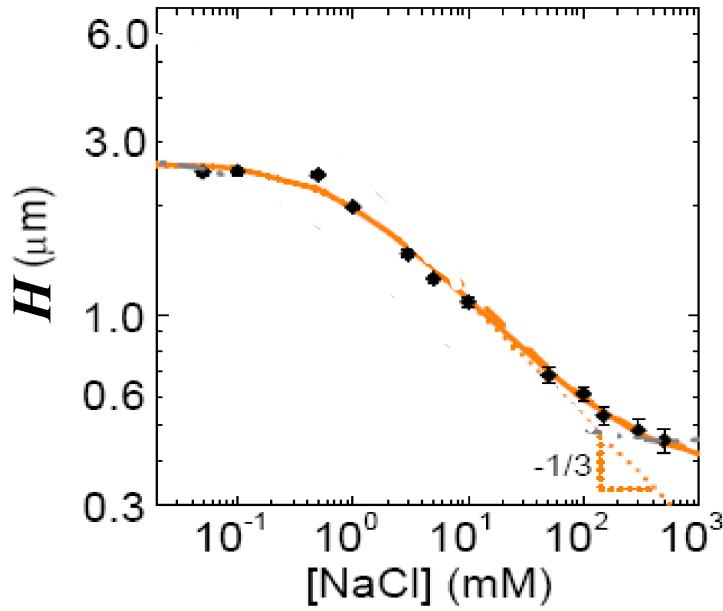


Рисунок 4 – Зависимость толщины щетки гиалуроновой кислоты от концентрации одновалентной соли, определенная методом атомно-силовой микроскопии и сравнение с предсказаниями теории, учитывающей нелинейную энтропийную упругость цепей и вклад объемных взаимодействий.

проникновение ионов соли в щетку, что приводит к уменьшению разностного осмотического давления между внутренним объемом щетки и окружающим раствором и, как следствие, к существенному уменьшению набухания щетки. Толщина щетки при этом убывает как

$$H \cong Na \left( \frac{\alpha^2}{\Phi_{ion}} \right)^{1/3} s^{-1/3}. \quad (15)$$

Существенно, что вызванное увеличением концентрации соли уменьшение толщины щетки приводит к росту концентрации мономерных звеньев и усилению объемных (неэлектростатических) взаимодействий. Последние вносят существенный вклад в набухание щетки в условиях высокой ионной силы раствора. Это видно, например, из Рисунка 4, где представлена зависимость толщины щетки гиалуроновой кислоты от концентрации одновалентной соли,

определенная экспериментально методом атомно-силовой микроскопии и сравнение с теоретической зависимостью, полученной из уравнения

$$\frac{(H/Na)}{1 - (H/Na)^2} \cong \frac{sa}{3} \left[ \Phi_{ion} \left( \sqrt{1 + (\frac{\alpha c_p}{\Phi_{ion}})^2} - 1 \right) + vc_p^2 \right], \quad (16)$$

учитывающего нелинейную энтропийную упругость цепей и вклады как ионных, так и неэлектростатических объемных взаимодействий (с параметром исключенного объема звена  $v$ ).

### 1.3. Приближение локальной электронейтральности в теории полиэлектролитных щеток

Для упрощенного анализа пространственно-неоднородной внутренней структуры ПЭ щеток можно использовать так называемое приближение локальной электронейтральности (ПЛЭ). Это приближение предполагает, что локальная плотность заряда, создаваемая заряженными мономерными звеньями внутри ПЭ щетки компенсируется избыточной локальной концентрацией противоионов при произвольной ионной силе раствора. В рамках ПЛЭ электростатические взаимодействия учитываются через уменьшение трансляционной энтропии низкомолекулярных ионов, неоднородно распределенных между раствором (где их концентрация считается постоянной) и внутренним объемом щетки. Соответственно, сила вызывающая растяжение ПЭ цепей в направлении, перпендикулярном поверхности прививки может быть выражена через разностное осмотическое давление "газа" ионов. Электростатический потенциал внутри щетки может быть найден в предположении локальной электронейтральности как функция локальной концентрации заряженных мономерных звеньев, что позволяет определить (исходя из распределения Больцмана) также локальную концентрацию подвижных ионов. Сравнительная простота вычислений с использованием ПЛЭ сделало его весьма популярным и широко используемым в литературе.

ПЛЭ позволяет описать внутреннюю структуру ПЭ щетки, т.е. определить профиль концентрации мономерных звеньев и функцию распределения концевых звеньев привитых ПЭ цепей как в бессолевом, так и в солевом растворе, путем учета конформационных степеней свободы в рамках аналитической теории ССП (см. Присожение 5).

Свободная энергия ПЭ щетки (в расчете на цепь) в ПЛЭ-ССП представляется в виде

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} E(x, x') dx + s \int_0^H f_{ion}\{c_p(x)\} dx, \quad (17)$$

где первый интеграл описывает конформационную энтропию цепей с учетом их неоднородного и неодинакового растяжения, а второй интеграл учитывает свободную энергию ионных взаимодействий в ПЛЭ. Вклад неэлектростатических взаимодействий (исключенного обема) при этом не учитывается, что справедливо вдали от границы квази-нейтрального режима, т.е. для достаточно сильно заряженных и не слишком густо привитых ПЭ цепей.

$E(x', x) = dx/dn$  - локальное растяжение на расстоянии  $x$  от поверхности прививки для цепи, у которой свободный конец расположен на расстоянии  $x'$  от поверхности. Функция  $g(x)$  описывает нормированное на единицу распределение концевых звеньев цепей

$$\int_0^H g(x) dx = 1, \quad (18)$$

а функция локального растяжения,  $E(x', x)$ , нормирована как

$$\int_0^{x'} \frac{dx}{E(x', x)} = N. \quad (19)$$

Распределение концентрации мономерных звеньев в направлении, перпендикулярном поверхности может быть представлено в виде

$$c_p(x) = \frac{1}{s} \int_x^H \frac{g(x')}{E(x', x)} dx' \quad (20)$$

и нормировано как

$$\int_0^H c_p(x) dx = \frac{N}{s}. \quad (21)$$

Плотность свободной энергии ионных взаимодействий в ПЛЭ может быть представлена в следующем виде (см. Приложение 1):

$$\begin{aligned} f_{ion}\{c_p(x)\}/k_B T = \\ \alpha c_p(x) \left[ \left( 1 - \sqrt{1 + (\alpha c_p(x)/\Phi_{ion})^2} \right) / (\alpha c_p(x)/\Phi_{ion}) + \right. \\ \left. \text{Arsh}(\alpha c_p(x)/\Phi_{ion}) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

Процедура минимизация свободной энергии, описываемого уравнением 17, изложена в Приложении 5 и приводит к следующему выражению для потенциала самосогласованного поля:

$$\frac{\delta f_{ion}\{c_p(x)\}/k_B T}{\delta c_p(x)} = \lambda^2 - \frac{3\pi^2}{8N^2a^2}x^2, \quad (23)$$

из которого, с учетом уравнения 22, следует, что

$$\begin{aligned} \lambda^2 - \frac{3\pi^2}{8N^2a^2}x^2 = \\ \alpha \ln \left( \frac{\alpha c_p}{\Phi_{ion}} + \sqrt{1 + (\frac{\alpha c_p}{\Phi_{ion}})^2} \right) \equiv \alpha \text{Arsh} \left( \frac{\alpha c_p}{\Phi_{ion}} \right), \end{aligned} \quad (24)$$

откуда нетрудно получить явное выражение для распределения концентрации мономерных звеньев  $c_p(x)$ .

В частности, в бессолевом пределе  $\text{Arsh}(\frac{\alpha c_p}{\Phi_{ion}}) \approx \alpha \ln \left( 2 \frac{\alpha c_p}{\Phi_{ion}} \right)$  и профиль концентрации мономерных звеньев имеет вид

$$c_p(x) = c_p(0) \exp \left( -\frac{x^2}{H_0^2} \right), \quad (25)$$

где введена характерная длина

$$H_0 = \sqrt{\frac{8}{3\pi^2}} \alpha^{1/2} N a, \quad (26)$$

пропорциональная толщине щетки в режиме сильной локализации противоионов в бессолевом растворе.

Концентрация мономерных звеньев вблизи поверхности  $c_p(0)$  может быть определена из условия нормировки профиля плотности, уравнение 21, как функция толщины щетки  $H$

$$c_p(0) = \frac{N}{sH_0} \frac{2}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(H/H_0)}, \quad (27)$$

где

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-t^2) dt$$

- интеграл вероятности.

Функция распределения свободных концов цепей имеет вид

$$g(x) = \frac{2x}{\sqrt{\pi} H_0 \cdot \operatorname{erf}(H/H_0)} \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{H_0} \exp(-x^2/H_0^2) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{H^2 - x^2}}{H_0}\right) + \frac{\exp(-H^2/H_0^2)}{\sqrt{H^2 - x^2}} \right] \quad (28)$$

и характеризуется широким максимумом в центральной области щетки,  $x_{max} \sim H_0$ , и расходимостью на краю, при  $x = H$ .

Свободная энергия щетки

$$\frac{F(H)}{k_B T} = \alpha N \ln \left[ \frac{a^2 \sqrt{3\pi\alpha}}{s \cdot \operatorname{erf}(H/H_0)} \right] \quad (29)$$

и ее производная

$$-\frac{\partial F(H)}{k_B T \partial H} = \frac{\alpha N}{H_0} \frac{2}{\sqrt{\pi} \cdot \operatorname{erf}(H/H_0)} \exp\left[-\frac{H^2}{H_0^2}\right] \quad (30)$$

монотонно убывают как функции  $H$ , стремясь асимптотически к нулю при  $H \rightarrow \infty$ . Это является следствием ПЛЭ. Действительно, при любом конечном  $H$  ПЛЭ означает скачок в концентрации противоионов на границе щетки с раствором и, тем самым, отличное от нуля разностное осмотическое давление внутри щетки.

Поэтому вместо полной толщины щетки можно приближенно оценить среднюю

$$H_m = \frac{\int_0^H x c_p(x) dx}{\int_0^H c_p(x) dx} \approx \frac{\int_0^\infty x \exp(-x^2/H_0^2) dx}{\int_0^\infty \exp(-x^2/H_0^2) dx} = \frac{H_0}{\sqrt{\pi}} \quad (31)$$

или среднеквадратичную

$$H_{rms}^2 = \frac{\int_0^H x^2 c_p(x) dx}{\int_0^H c_p(x) dx} \approx \frac{\int_0^\infty x^2 \exp(-x^2/H_0^2) dx}{\int_0^\infty \exp(-x^2/H_0^2) dx} = \frac{H_0^2}{2} \quad (32)$$

толщину щетки, распространяя пределы интегрирования до бесконечности. Поскольку профиль плотности мономерных звеньев спадает по гауссову закону, то в условиях, когда  $H \geq H_0$ , что эквивалентно условию удерживания большинства противоионов внутри щетки и соответствует области применимости ПЛЭ, вклад в интегралы 31 и 32 от области  $x \geq H$  пренебрежимо мал. Тем самым, характерная толщина щетки в осмотическом режиме оказывается пропорциональной  $H_0$ , в соответствии с выводами, сделанными в предыдущем параграфе на основе упрощенного скейлингового рассмотрения.

В общем случае, когда раствор содержит в произвольной концентрации добавленную соль, выражение для профиля концентрации мономерных звеньев имеет вид

$$c_p(x) = \frac{\Phi_{ion}}{\alpha} \operatorname{sh}\left(\frac{\tilde{\lambda}^2 - x^2}{H_0^2}\right), \quad (33)$$

где величина  $\tilde{\lambda}(H)$  может быть найдена из условия нормировки профиля. В условиях высокой концентрации соли, когда толщина щетки  $H$  существенно меньше характерной толщины щетки в бессолевом режиме  $H_0$ , можно приблизенно положить  $\tilde{\lambda} \approx H$ . В этом случае условие нормировки концентрации мономерных звеньев приобретает вид

$$\exp\left(\frac{H^2}{H_0^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{H}{H_0}\right) + i \exp\left(-\frac{H^2}{H_0^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{iH}{H_0}\right) = 2 \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{\alpha^{1/2}}{s\Phi_{ion}}, \quad (34)$$

где

$$i \cdot \operatorname{erf}(iy) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(t^2) dt,$$

$i^2 = -1$  и откуда в пределе  $H/H_0 \ll 1$  следует  $H \approx (2/\pi)^{2/3} Na(\alpha^2/sa\Phi_{ion})^{1/3}$ , что, с точностью до численного коэффициента, совпадает с результатом, полученным в предыдущем разделе на основе скейлингового рассмотрения, уравнение 15.

## 1.4. Теория полиэлектролитных щеток в приближении Пуассона-Больцмана

Точное аналитическое решение задачи о распределении электростатического потенциала, концентрации подвижных ионов и конформации цепей в плоской ПЭ щетке в условиях доминирования электростатических взаимодействий было получено в приближении Пуассона-Больцмана с учетом конформационных степеней свободы в приближении сильного растяжения методом ССП. Такой подход является наиболее общим, поскольку он не требует *a priori* предположений относительно пространственного распределения подвижных противоионов. Напротив, это распределение находится в результате решения системы самосогласованных уравнений для электростатического потенциала внутри щетки и в объеме растворителя и гладкой сшивки этих решений на границе щетки. Детали решения изложены в Приложениях 2 и 3, здесь приводятся лишь основные результаты.

В условиях, когда энтропийная упругая сила пропорциональна растяжению цепей в щетке относительно невозмущенных размеров идеального клубка (режим гауссовой эластичности), распределение электростатического потенциала внутри щетки описывается квадратичной функцией расстояния  $x$  от плоскости прививки:

$$e\Psi(x)/k_B T \equiv \psi(x) = \pm(H^2 - x^2)/H_0^2, \quad (35)$$

где знаки  $\pm$  соответствуют поликатионной или полианионной щетке. При этом калибровка электростатического потенциала выбрана так, что потенциал обращается в ноль на границе щетки. В дальнейшем будем для определенности рассматривать полианионные щетки, обобщение результатов на случай поликатионных щеток очевидно.

Поскольку подвижные ионы распределены в пространстве по закону Больцмана, то, в соответствии с уравнением 35, профиль концентрации ионов

обоих знаков в щетке описывается уравнениями

$$c_+(x) = c_+(H) \exp[(H^2 - x^2)/H_0^2] \quad (36)$$

$$c_-(x) = c_-(H) \exp[(x^2 - H^2)/H_0^2]. \quad (37)$$

Величины  $c_+(H)$  и  $c_-(H)$  могут быть найдены из условия непрерывности электростатического потенциала (и, как следствие, непрерывности распределений ионов обоих знаков) на границе щетки.

Для этого, подставляя уравнение 35 в уравнение Пуассона

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} = -4\pi l_B q_1(x) = 4\pi l_B [\alpha c_p(x) + c_-(x) - c_+(x)], \quad x \leq H \quad (38)$$

находим в явном виде величину объемной плотности нескомпенсированного заряда в щетке (индекс 1 относится к области  $x \leq H$ )

$$q_1(x) = c_+(x) - c_-(x) - \alpha c_p(x) = -\frac{1}{2\pi l_B H_0^2}, \quad (39)$$

которая оказывается постоянной (не зависящей от координаты  $x$ ) в пределах щетки, и полный нескомпенсированный заряд на единицу площади щетки как

$$Q_1 = \int_0^H q_1(x) dx = -\frac{H}{2\pi l_B H_0^2}. \quad (40)$$

Уравнения 39 и 40 количественно характеризуют, соответственно, отклонение от локальной электронейтральности и полной электронейтральности щетки (на единицу площади поверхности).

Пользуясь уравнением 40, можно найти длину Гуи-Чэпмена  $\Lambda_1$ ,

$$\Lambda_1 = -\frac{1}{2\pi l_B Q_1} = \frac{H_0^2}{H}, \quad (41)$$

определяющую распределение электростатического потенциала и концентрации ионов в растворе за пределами щетки. Это распределение совпадает с распределением ионов около плоской поверхности, расположенной на расстоянии  $H$  от поверхности прививки и равномерно заряженной с плотностью  $Q_1$ .

**Бессолевой раствор.** Рассмотрим сначала наиболее простой случай, когда ПЭ щетка находится в контакте с бессолевым раствором, т.е.  $\Phi_{ion} = 0$ . В этом случае  $Q_1$  совпадает по абсолютной величине с числом противоионов (на единицу поверхности), находящихся в растворе за пределами щетки. Распределения электростатического потенциала и концентрации противоионов в растворе имеют, соответственно, вид:

$$\psi_2(x) = 2 \ln \left( 1 + \frac{x - H}{\Lambda_1} \right), x \geq H \quad (42)$$

$$c_+(x) = \frac{1}{2\pi l_B [(z - H) + \Lambda_1]^2}, x \geq H \quad (43)$$

Заметим, что, в соответствии с выбранной калибровкой, потенциал, описываемый уравнением 42, обращается в ноль на границе раствора с щеткой, т.е. при  $x = H$ , и логарифмически расходится на бесконечности. Подставляя полученное из уравнения 43 значение концентрации противоионов на границе щетки с раствором

$$c_+(H) = (2\pi l_B \Lambda_1^2)^{-1} = \left( \frac{H}{2\pi l_B H_0^2} \right)^2 \quad (44)$$

в уравнение 36, получаем профиль концентрации противоионов внутри щетки

$$c_+(x) = \frac{1}{2\pi l_B} \cdot \frac{H^2}{H_0^4} \exp[(H^2 - x^2)/H_0^2], x \leq H, \quad (45)$$

откуда, с помощью уравнения 39, получаем в явном виде выражение для профиля концентрации мономерных звеньев в щетке

$$\alpha c_p(x) = \frac{1}{2\pi l_B H_0^2} \left( 1 + \frac{H^2}{H_0^2} \exp[(H^2 - x^2)/H_0^2] \right), x \leq H. \quad (46)$$

Подставляя это выражение в условие нормировки профиля плотности мономерных звеньев, которое можно представить в виде

$$\int_0^H \alpha c_p(x) = \frac{\alpha N}{s} \equiv \frac{1}{2\pi l_B \Lambda},$$

получаем окончательно замкнутое уравнение для высоты щетки  $H$

$$H + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{H^2}{H_0^2} \exp\left(\frac{H^2}{H_0^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{H}{H_0}\right) = \frac{H_0}{\Lambda} \quad (47)$$

как функции степени полимеризации  $N$ , доли заряженных мономерных звеньев  $\alpha$  и густоты прививки  $1/s$ .

Последнее уравнение может быть удобно представлено в приведенных переменных

$$h + \frac{\sqrt{\pi}}{2} h^2 \exp(h^2) \operatorname{erf}(h) = \zeta, \quad (48)$$

где  $h = H/H_0$ ,  $\zeta = H_0/\Lambda$ .

Среднеквадратичная толщина щетки связана с ее полной толщиной уравнением

$$h_{rms}^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{h + h^3/3}{\zeta} \right], \quad (49)$$

которое может быть получено с использованием уравнений 48 и 46.

Наконец, функция распределения свободных концов цепей может быть получена из профиля плотности, уравнение 46, и имеет следующий вид

$$g(x) = \frac{x\Lambda}{H_0^2} \left[ \frac{H_0^2 - H^2}{H_0 \sqrt{H^2 - x^2}} + \sqrt{\pi} \frac{H^2}{H_0^2} \exp\left(-\frac{H^2 - x^2}{H_0^2}\right) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{H^2 - x^2}{H_0^2}}\right) \right] \quad (50)$$

Как видно из полученных уравнений, ключевым параметром, определяющим свойства ПЭ щетки в бессолевом растворе, является отношение характерной толщины щетки,  $H_0$ , к длине локализации  $\Lambda = s/2\pi l_B \alpha N$ . Все структурные и термодинамические свойства ПЭ щетки в бессолевом растворе являются универсальными функциями параметра

$$\zeta = \frac{H_0}{\Lambda} \sim l_B \alpha^{3/2} N^2 / s. \quad (51)$$

Как следует из уравнения 40 и определения  $\Lambda$ , отношение нескомпенсированного противоионами в объеме щетки заряда к ее полному заряду или, что то же самое, доля противоионов, находящихся в растворе за пределами щетки равна

$$\frac{Q_1}{Q} = h/\zeta, \quad (52)$$

а решение уравнения 48 для (приведенной) высоты щетки  $h$  имеет следующие асимптотики при больших и малых значениях  $\zeta$ :

$$h \approx \begin{cases} \zeta, & \zeta \ll 1 \\ \sqrt{\ln(2\zeta\sqrt{\pi})}, & \zeta \gg 1. \end{cases} \quad (53)$$

Отсюда нетрудно получить следующие асимптотические выражения для доли противоионов, находящихся в растворе за пределами щетки

$$\frac{Q_1}{Q} \approx \begin{cases} 1 - \zeta^2, & \zeta \ll 1 \\ \zeta^{-1} \sqrt{\ln(2\zeta\sqrt{\pi})}, & \zeta \gg 1, \end{cases} \quad (54)$$

а также для среднеквадратичной толщины щетки

$$(h_{rms}^2)^{1/2} \approx \begin{cases} \zeta/\sqrt{3}, & \zeta \ll 1 \\ 1/\sqrt{2}, & \zeta \gg 1. \end{cases} \quad (55)$$

Таким образом, в условиях достаточно густой прививки достаточно сильно заряженных цепей,  $\zeta \gg 1$ , основная доля противоионов удерживается силами кулоновского притяжения внутри щетки; доля противоионов, уходящих в раствор мала,  $\sim \ln^{1/2} \zeta / \zeta \ll 1$ . Тем самым, нескомпенсированный заряд внутри щетки близок к нулю и щетка может приближенно рассматриваться как локально электронейтральная. В этом случае набухание щетки определяется балансом осмотического давления, создаваемого удерживающими внутри щетки противоионами, и энтропийной упругости растянутых ПЭ цепей. В этом так называемом "осмотическом" режиме полная толщина щетки слабо (логарифмически) возрастает как функция густоты прививки  $1/s$ , в то время как среднеквадратичная толщина (второй момент распределения концентрации мономерных звеньев) стремится к пределу  $H_0/\sqrt{2}$ . Интересно, что это асимптотическое значение  $H_{rms}$  совпадает с полученным в ПЛЭ. Как следует из уравнения 40, толщина облака противоионов за пределами щетки в осмотическом режиме пропорциональна толщине щетки,  $\Lambda_1 \cong H_0$ .

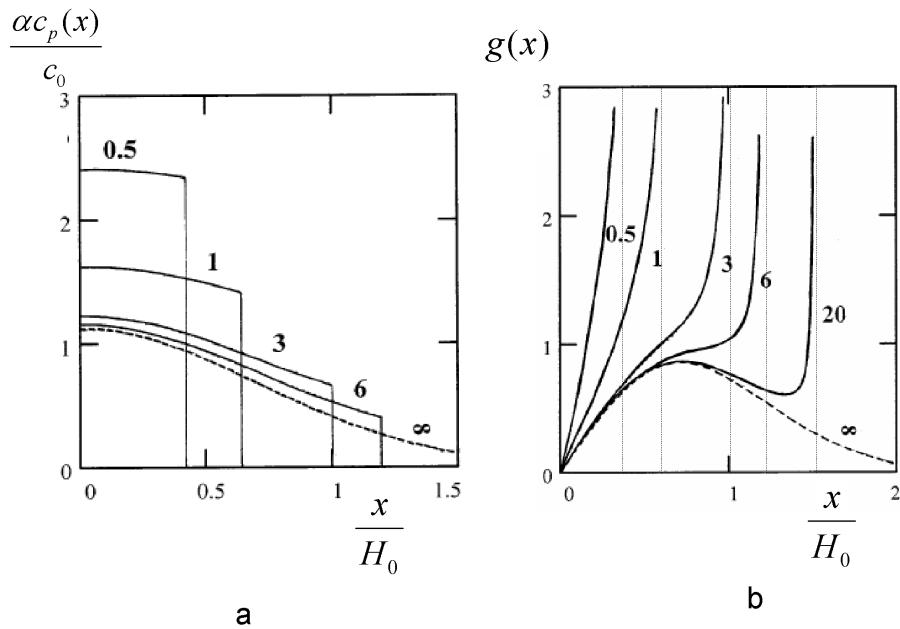


Рисунок 5 – Профили концентрации мономерных звеньев (а) и концевых сегментов цепей (б) в щетке сильного ПЭ, находящейся в контакте с бессолевым раствором, при различных значениях параметра  $\zeta$  (указанных около кривых).

В обратном случае  $\zeta \ll 1$ , отвечающем сравнительно редкой прививке слабо заряженных цепей, противоионы образуют диффузное "облако" с характерной толщиной  $\Lambda$ , существенно превышающей толщину щетки и простирающееся в растворе далеко за пределами ПЭ щетки. При этом лишь малая доля  $\approx \zeta^2 \ll 1$  противоионов находится внутри щетки, а полная и среднеквадратичная толщина щетки увеличиваются с ростом густоты прививки по закону  $H \sim H_{rms} \cong H_0\zeta \sim 1/s$ .

На Рисунке 5 представлены профили концентрации мономерных звеньев (отнесенные к характерной средней концентрации  $c_0 = N/sH_0$  мономерных звеньев в щетке в осмотическом режиме, когда толщина щетки  $\sim H_0$ ) и соответствующие им нормированные на единицу распределения концов цепей в ПЭ щетке как функции расстояния от поверхности прививки при различных значениях параметра  $\zeta$ .

Как видно из Рисунка 5, при больших значениях  $\zeta$ , т.е. в осмотическом режиме, профиль плотности имеет выраженную гауссову форму, а распределение свободных концов имеет широкий максимум при  $x_{max} \approx H_0/\sqrt{2}$  и расходится при  $x \rightarrow H$  как  $\sim (H^2 - x^2)^{-1/2}$ . Такая бимодальная форма функции распределения концов указывает на наличие двух популяций цепей, а именно, цепей с концами, расположенными в центральной области щетки, и цепей с концами, локализованными вблизи границы щетки с раствором.

Уменьшение параметра  $\zeta$ , вызванное уменьшением густоты прививки при фиксированном значении  $H_0$ , приводит к выравниванию профиля концентрации. Средняя концентрация звеньев в щетке  $N/Hs$  и величина скачка концентрации на границе щетки с раствором при этом уменьшаются, но их отношение  $c_p(H) \cdot Hs/N = \zeta^{-1}(1+h^2)$  увеличивается. Уменьшение толщины щетки с уменьшением  $\zeta$  сопровождается изменением формы распределения концов цепей и при  $\zeta \ll 1$  центральный максимум пропадает, функция распределения монотонно возрастает и расходится при  $x \rightarrow H$ . Это свидетельствует о приемущественной локализации концов цепей вблизи границы щетки с раствором.

**Солевой раствор.** Распределение электростатического потенциала в растворе за пределами щетки, т.е. при  $x \geq H$ , совпадающее с распределением потенциала, создаваемого однородно заряженной плоскостью с поверхностной плотностью заряда  $Q_1$ , находящейся в контакте с солевым раствором, имеет вид

$$\psi_2(x) = -2 \ln \left[ \frac{\sqrt{(\kappa\Lambda_1)^2 + 1} - 1}{\kappa\Lambda_1} \right] \frac{\left( \kappa\Lambda_1 + \sqrt{(\kappa\Lambda_1)^2 + 1} - 1 \right) + \left( \kappa\Lambda_1 - \sqrt{(\kappa\Lambda_1)^2 + 1} + 1 \right) e^{-\kappa(x-H)}}{\left( \kappa\Lambda_1 + \sqrt{(\kappa\Lambda_1)^2 + 1} - 1 \right) - \left( \kappa\Lambda_1 - \sqrt{(\kappa\Lambda_1)^2 + 1} + 1 \right) e^{-\kappa(x-H)}}, \quad (56)$$

где  $\kappa^2 = 4\pi l_B \Phi_{ion} = 8\pi l_B c_s$ . В растворе за пределами щетки,  $x \geq H$ , профили концентраций ионов обоих знаков имеют ту же функциональную форму, что и распределения ионов вблизи однородно заряженной плоскости с поверхностной плотностью заряда, равной нескомпенсированному (остаточному) заряду на

единицу площади щетки  $Q_1$ . При этом концентрации ионов обоих знаков в растворе на границе с щеткой описываются уравнением

$$c_{\pm}(H) = c_{b\pm} + \frac{1}{4\pi l_B \Lambda_1^2} \pm \sqrt{\frac{c_{b\pm}}{2\pi l_B \Lambda_1^2} + \left(\frac{1}{4\pi l_B \Lambda_1^2}\right)^2}, \quad (57)$$

где  $c_{b\pm} = c_s$  - концентрации положительных и отрицательных ионов в объеме раствора.

Подстановка уравнения 57 в уравнения 36, 37 позволяет найти в явном виде выражение для профилей концентрации ионов обоих знаков внутри щетки

$$\begin{aligned} c_{\pm}(x) = & \frac{1}{2\pi l_B H_0^2} \left[ (\kappa H_0/2)^2 + (H^2/2H_0^2) \right. \\ & \left. \pm (H/H_0) \sqrt{(\kappa H_0/2)^2 + H^2/4H_0^2} \right] \exp [\pm(H^2 - x^2)/H_0^2] \end{aligned} \quad (58)$$

и далее, пользуясь уравнением 39, найти в явном виде концентрационный профиль мономерных звеньев в щетке.

$$\begin{aligned} \alpha c_p(x) = & \frac{1}{2\pi l_B H_0^2} \left[ 1 + 2(\kappa H_0/2)^2 + (H^2/2H_0^2) \operatorname{sh}[(H^2 - x^2)/H_0^2] \right. \\ & \left. + (H/H_0) \sqrt{(\kappa H_0/2)^2 + H^2/4H_0^2} \operatorname{ch}[(H^2 - x^2)/H_0^2] \right]. \end{aligned} \quad (59)$$

Условие нормировки профиля плотности позволяет получить замкнутое уравнение для толщины щетки  $H$ :

$$\begin{aligned} & \frac{\pi^{1/2}}{8} \left[ \left( \frac{H}{H_0} + \sqrt{\frac{H^2}{H_0^2} + (\kappa H_0)^2} \right)^2 \exp \left( \frac{H^2}{H_0^2} \right) \operatorname{erf} \left( \frac{H}{H_0} \right) + \right. \\ & \left. i \left( \frac{H}{H_0} - \sqrt{\frac{H^2}{H_0^2} + (\kappa H_0)^2} \right)^2 \exp \left( -\frac{H^2}{H_0^2} \right) \operatorname{erf} \left( i \frac{H}{H_0} \right) \right] + \frac{H}{H_0} = \frac{\Lambda}{H_0}, \end{aligned} \quad (60)$$

которое может быть удобно представлено в приведенных переменных

$$\frac{\pi^{1/2}}{8} \left[ (h + \frac{\sqrt{1 + \rho^2 h^2}}{\rho})^2 \exp(h^2) \operatorname{erf}(h) + \right]$$

$$i\left(h - \frac{\sqrt{1 + \rho^2 h^2}}{\rho}\right)^2 \exp(-h^2) \operatorname{erf}(ih)\Big] + h = \zeta \quad (61)$$

путем нормировки характерных длин  $H, \Lambda, \kappa^{-1}$  на характерную толщину щетки в бессолевом осмотическом режиме  $H_0$ :  $h = H/H_0$ ,  $\zeta = H_0/\Lambda$ ,  $\rho = (\kappa H_0)^{-1}$ .

Среднеквадратичная толщина щетки  $H_{rms}^2$  связана с ее полной толщиной  $H$  следующим уравнением

$$H_{rms}^2 = \frac{\pi^{1/2}}{8} \Lambda H_0 \left[ \left( \frac{H}{H_0} + \sqrt{\frac{H^2}{H_0^2} + (\kappa H_0)^2} \right)^2 \exp\left(\frac{H^2}{H_0^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{H}{H_0}\right) - i \left( \frac{H}{H_0} - \sqrt{\frac{H^2}{H_0^2} + (\kappa H_0)^2} \right)^2 \exp\left(-\frac{H^2}{H_0^2}\right) \operatorname{erf}\left(i \frac{H}{H_0}\right) \right] - \frac{\Lambda H_0}{2} \left[ \frac{(H/H_0)^3}{3} + \kappa H H_0 \right]. \quad (62)$$

Распределение свободных концов цепей имеет вид

$$g(x) = \frac{x \Lambda}{H_0^2} \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{H}{H_0} + \sqrt{\frac{H^2}{H_0^2} + (\kappa H_0)^2} \right)^2 \cdot \exp\left(\frac{H^2 - x^2}{H_0^2}\right) \operatorname{erf}\sqrt{\frac{H^2 - x^2}{H_0^2}} - i \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{H}{H_0} + \sqrt{\frac{H^2}{H_0^2} + (\kappa H_0)^2} \right)^2 \cdot \exp\left(\frac{x^2 - H^2}{H_0^2}\right) \operatorname{erf}\left[i \sqrt{\frac{x^2 - H^2}{H_0^2}}\right] + \frac{H_0 + H \sqrt{\frac{H^2}{H_0^2} + (\kappa H_0)^2}}{\sqrt{H^2 - x^2}} \right]. \quad (63)$$

В условиях солевого раствора все структурные свойства щетки зависят от двух безразмерных параметров:  $\zeta = H_0/\Lambda$  и отношения длины Дебая  $r_D$  к характерной толщине щетки в бессолевом режиме,  $\rho = r_D/H_0$ .

На Рисунке 6 представлена диаграмма состояний ПЭ щетки в солевом растворе в координатах  $(\zeta, \rho^{-2})$ . При фиксированных  $N$  и  $\alpha$ , величина  $\zeta$  пропорциональна густоте прививки,  $1/s$ , а  $\rho^{-2}$  пропорционально концентрации соли в растворе. Заметим, что сверху и справа диаграмма граничит с областями, в которых взаимодействия исключенного объема доминируют над ионными взаимодействиями и определяют свойства щетки. Три области диаграммы состояний, представленной на Рисунке 6, соответствуют физически различным режимам поведения ПЭ щетки. Этим режимам отвечают различные асимптотики

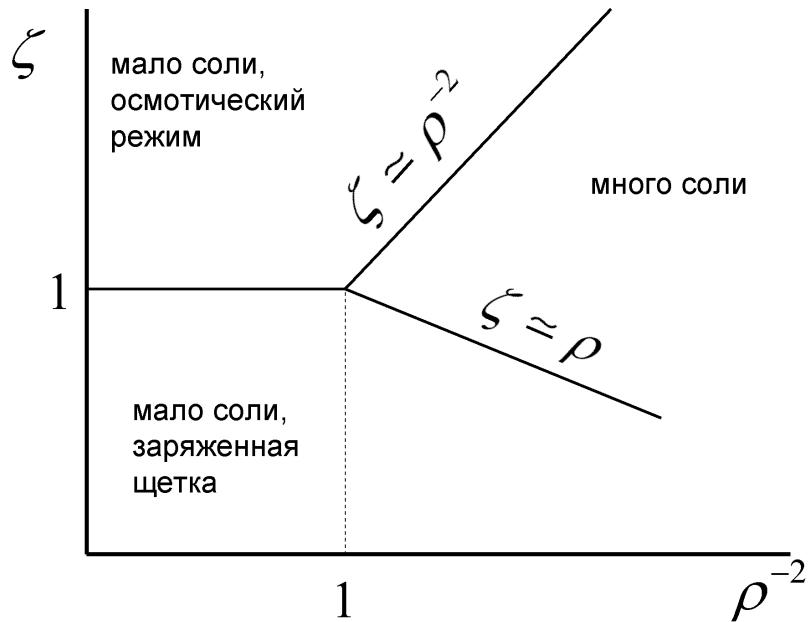


Рисунок 6 – Диаграмма состояний ПЭ щетки в солевом растворе.

для структурных характеристик ПЭ щетки как функции параметров  $\zeta$  и  $\rho$ , а именно: 1) осмотический режим, в котором заряд щетки скомпенсирован удерживаемыми в щетке противоионами, а концентрация ко-ионов соли в щетке пренебрежимо мала; набухание щетки определяется осмотическим давлением противоионов; 2) режим заряженной щетки, в котором вытяжка цепей контролируется неэкранированными кулоновскими взаимодействиями; 3) режим доминирования соли, в котором концентрации ионов обоих знаков в щетке близки к их концентрации в растворе, а разностное осмотическое давление, определяющее остаточное набухание щетки, существенно меньше осмотического давления противоионов в режиме (1).

Из уравнений 61 и 62 можно получить следующие предельные асимптотические зависимости для полной и среднеквадратичной толщины щетки:

$$h(\zeta, \rho) \approx \begin{cases} \zeta, & \zeta \ll \min\{1, \rho\} \\ \sqrt{\ln(2\zeta\sqrt{\pi})}, & \zeta \ll \max\{1, \rho^{-2}\} \\ (3\zeta\rho^2/4)^{1/3}, & \rho \ll \zeta \ll \rho^{-2}. \end{cases} \quad (64)$$

$$h_{rms}(\zeta, \rho) \approx \begin{cases} \zeta/\sqrt{3}, & \zeta \ll \min\{1, \rho\} \\ 1/\sqrt{2}, & \zeta \ll \max\{1, \rho^{-2}\} \\ (3\zeta\rho^2/20\sqrt{5})^{1/3}, & \rho \ll \zeta \ll \rho^{-2}. \end{cases} \quad (65)$$

Границы режимов на диаграмме состояний, представленной на Рисунке 6, могут быть получены из условия сшивки этих асимптотических зависимостей. Примечательно, что асимптотики для полной и среднеквадратичной толщины щетки в режиме доминирования соли отличаются только численными коэффициентами и совпадают (с точностью до численных коэффициентов) со степенной зависимостью для толщины щетки, полученной на основе упрощенного скейлингового подхода, уравнение 15, или в приближении локальной электронейтральности.

На Рисунке 7 представлены зависимости приведенной толщины ПЭ щетки от параметра  $\zeta$ , полученные из уравнения 61. Как видно из Рисунка 7, толщина щетки монотонно возрастает с увеличением параметра  $\zeta$  (с ростом густоты прививки), как в бессолевом, так и в солевом режиме, в соответствии с уравнением 64. При фиксированном значении параметра  $\zeta$  толщина щетки монотонно убывает с ростом концентрации соли, как это видно из Рисунков 7 и 8.

Интересно сравнить относительные изменения толщины ПЭ щетки, вызванные увеличением концентрации соли, при различных значениях параметра  $\zeta$ . На Рисунке 8 представлено отношение толщин ПЭ щетки в солевом и бессолевом растворах как функция концентрации соли для различных величин  $\zeta$ , т.е. для различных густот прививки. Как видно из Рисунка 8, эффект уменьшения толщины ПЭ щетки при добавлении соли наиболее выражен при  $\zeta \cong 1$ . Эта закономерность может быть объяснена следующим

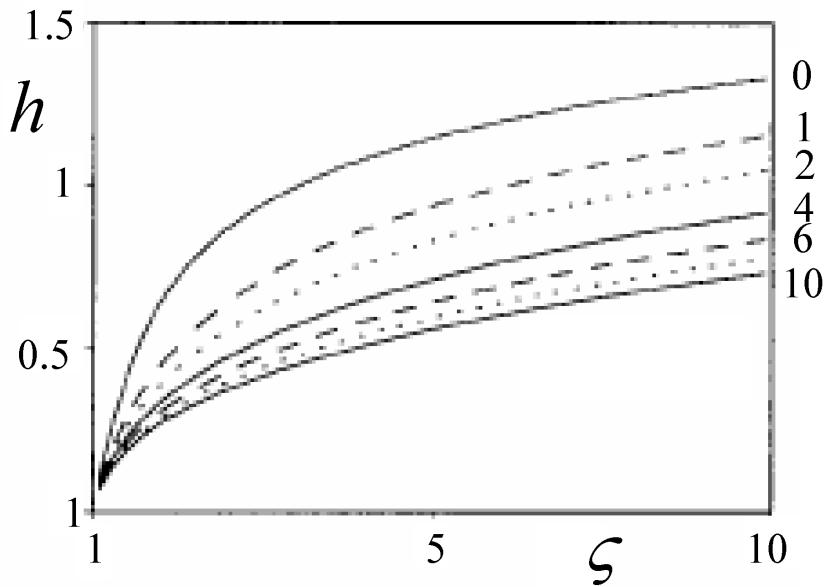


Рисунок 7 – Зависимость приведенной толщины ПЭ щетки в солевом растворе от параметра  $\zeta$  при разных концентрациях соли (соответствующие значения параметра  $\rho^{-2}$  указаны около кривых).

образом. В густо привитых щетках,  $\zeta \gg 1$ , большинство противоионов удерживается внутри щетки в бессолевом режиме. Добавление соли вызывает заметное уменьшение толщины щетки только тогда, когда концентрация соли в растворе превышает концентрацию противоионов, удерживаемых внутри щетки в бессолевом режиме. Поэтому, чем больше густота прививки, тем выше пороговая концентрация соли, отвечающая началу перестройки внутренней структуры ПЭ щетки. Напротив, в условиях сравнительно редкой прививки,  $\zeta \ll 1$ , толщина щетки в бессолевом режиме мала, большинство противоионов находится в растворе за пределами щетки. Эффект добавления соли становится существенным только при  $r_D \leq H$ , т.е. при  $\zeta/\rho \geq 1$ , поскольку толщина щетки растет в этом режиме пропорционально  $\zeta$ . Поэтому, чем меньше  $\zeta$ , тем выше пороговая концентрация соли, отвечающая переходу в режим доминирования соли и, соответственно, существенному уменьшению набухания ПЭ щетки.

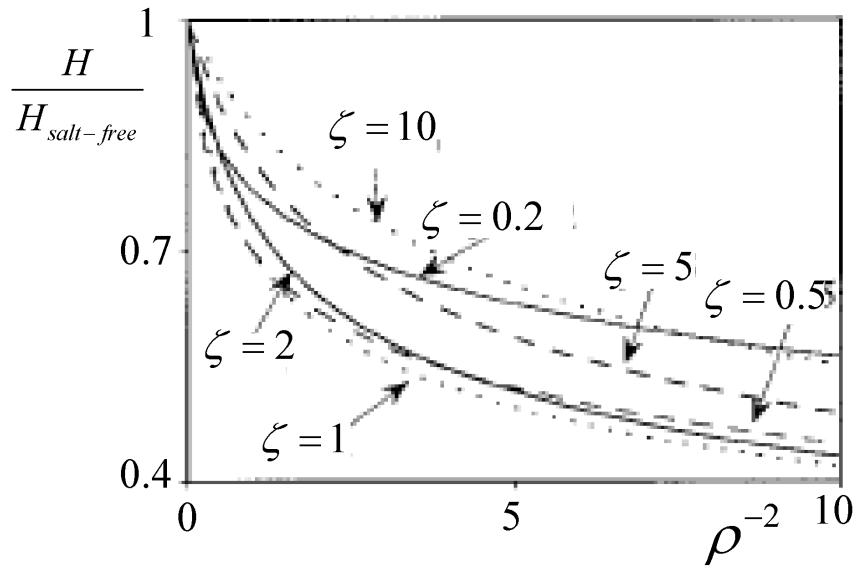


Рисунок 8 – Зависимость отношения толщины ПЭ щетки в солевом растворе к ее толщине в бессолевом растворах как функция концентрации соли при различных значениях параметра  $\zeta$  (указанных около кривых).

Рисунки 9, 10 и 11 иллюстрируют эволюцию профиля концентрации мономерных звеньев и распределения свободных концов цепей в щетке при увеличении концентрации соли. С ростом концентрации соли как полная толщина щетки  $H$ , так и ее среднеквадратичная толщина  $H_{rms}$  уменьшаются. Вследствие этого, как средняя концентрация мономерных звеньев в щетке, так и концентрация на краю щетки, при  $z = H$ , увеличиваются. При этом, как следует из уравнения 59, концентрация мономерных звеньев на краю щетки

$$c_p(H) = \frac{N}{sH_0} \zeta^{-1} [1 + h \sqrt{\rho^{-2} + h^2}] \approx \frac{N}{sH_0} \zeta^{-1} (1 + O((\zeta/\rho)^{1/3}))$$

увеличивается с ростом концентрации соли слабее, чем средняя концентрация мономерных звеньев в щетке

$$c_p = \frac{N}{sH} = \frac{N}{sH_0} h^{-1} \sim (\rho^2 \zeta)^{-1/3}.$$

Тем самым, в области высокой концентрации соли профиль концентрации мономерных звеньев в щетке приближается к параболическому с

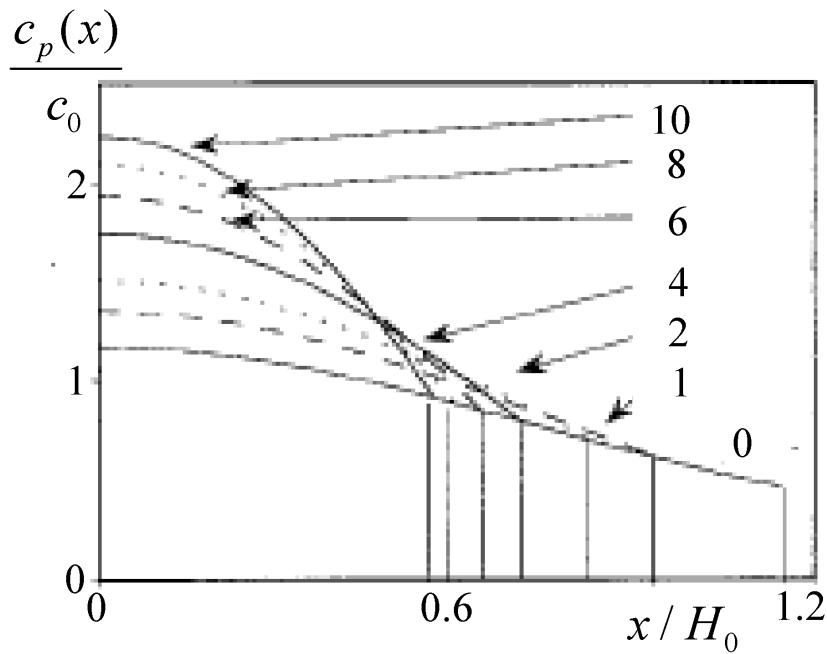


Рисунок 9 – Профиль концентрации мономерных звеньев в ПЭ щетке нормированной на  $c_0 = N/sH_0$  при  $\zeta = 5$  и различных концентрациях соли (соответствующие значения параметра  $\rho^{-2}$  указаны около кривых).

уменьшающимся (по отношению к средней концентрации) скачком на краю щетки. Параболический профиль концентрации характерен для незаряженных полимерных щеток в условиях хорошего растворителя, когда межмолекулярные взаимодействия в щетке определяются короткодействующими парными отталкивательными взаимодействиями между мономерными звеньями. В условиях высокой концентрации соли частично экранированные кулоновские взаимодействия между заряженными мономерными звеньями в ПЭ щетке имеют характер короткодействующего отталкивания, что определяет похожесть внутренней структуры ПЭ щетки и нейтральной щетки в хорошем растворителе, а также одинаковую зависимость толщины заряженной и незаряженной щетки от густоты прививки,  $H \sim (1/s)^{1/3}$ .

На Рисунках 10 и 11 представлена эволюция функции распределения концов цепей в ПЭ щетке, описываемой уравнением 63, при увеличении концентрации соли. В случае сравнительно негустой прививки ПЭ цепей в щетке ( $\zeta \ll 1$ ),

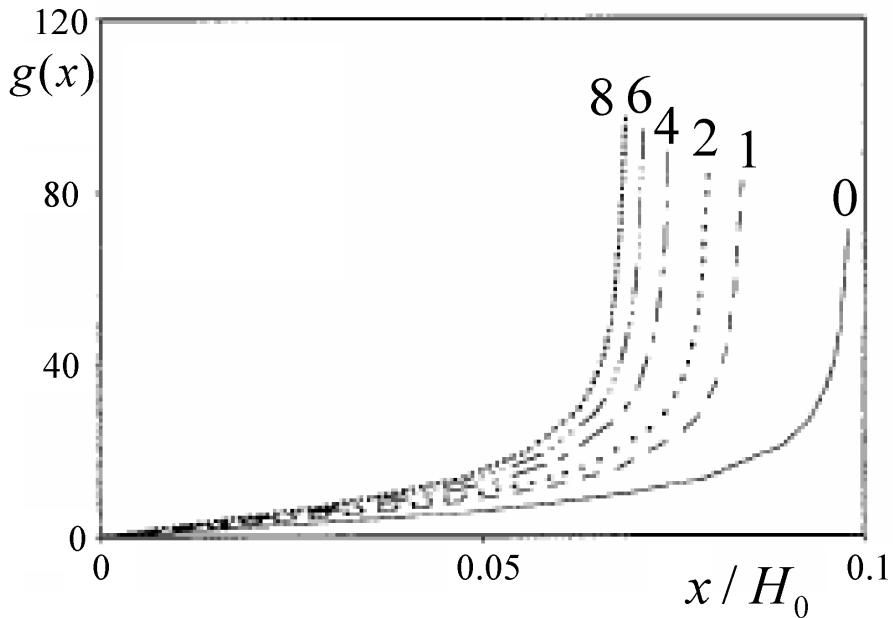


Рисунок 10 – Распределение концевых звеньев цепей в ПЭ щетке при  $\zeta = 0.5$  и различных концентрациях соли (соответствующие значения параметра  $\rho^{-2}$  указаны около кривых).

концентрация концевых звеньев монотонно возрастает по мере удаления от поверхности прививки и расходится на краю щетки, Рисунок 10. Увеличение концентрации соли приводит к уменьшению толщины щетки и, тем самым, к смещению области преимущественной локализации концов цепей в сторону поверхности прививки.

Напротив, в случае густо привитых ПЭ щеток ( $\zeta \gg 1$ ), увеличение концентрации соли приводит к существенному изменению формы распределения концов цепей, как это видно из Рисунка 11. В пределе низкой концентрации соли функция распределения концов имеет широкий максимум в центральной области и расходится на краю щетки, т.е. при  $x = H$ . С ростом концентрации соли и уменьшением вытяжки ПЭ цепей щетка становится более компактной, концы цепей в большей степени локализуются около границы щетки с раствором и центральный максимум на функции распределения пропадает.

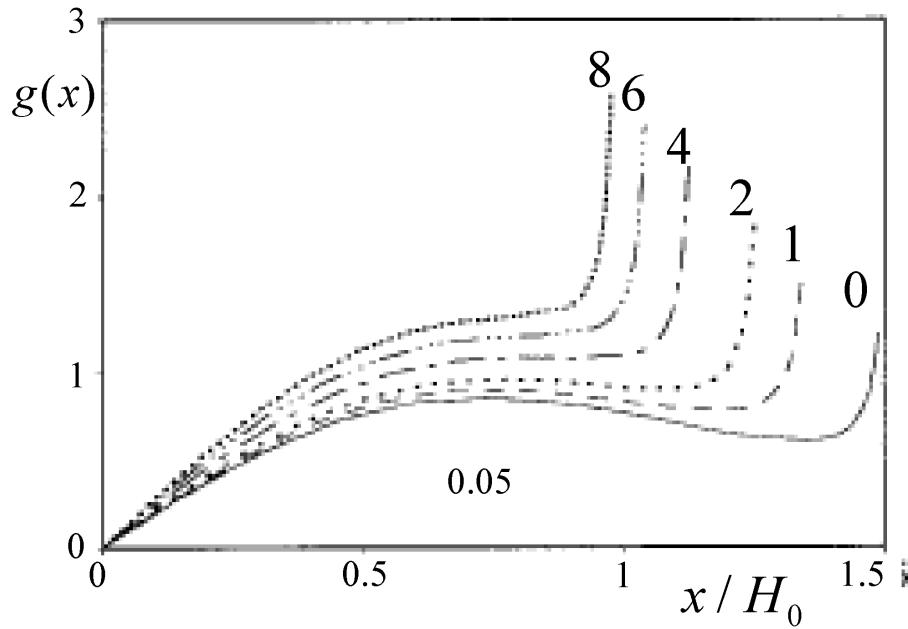


Рисунок 11 – Распределение концевых звеньев цепей в ПЭ щетке при  $\zeta = 20$  и различных концентрациях соли (соответствующие значения параметра  $\rho^{-2}$  указаны около кривых).

В заключение этого раздела следует отметить, что скачкообразное изменение концентрации мономерных звеньев на краю ПЭ щетки,  $c_p(x = H) > 0$ , и связанная с этим скачком расходимость функции распределения свободных концов цепей,  $g(x \rightarrow H) \rightarrow \infty$ , являются следствием используемого в развитой аналитической теории предположения о сильном растяжении цепей, образующих щетку, на любых масштабах. Если же корректно учесть гауссовые флуктуации нерастянутых концевых участков цепей, то скачок концентрации на краю щетки размывается, т.е. концентрация мономерных звеньев гладким образом обращается в ноль при  $x \geq H$ , а краевая расходимость функции распределения концов превращается в максимум при  $x_{max} \approx H$ . Однако, учет эффектов, обусловленных флуктуациями нерастянутых концевых участков цепей в рамках аналитической теории не представляется возможным. Напротив, численный метод ССП позволяет рассчитать различные структурные характеристики щетки, например, профиль концентрации мономерных звеньев,

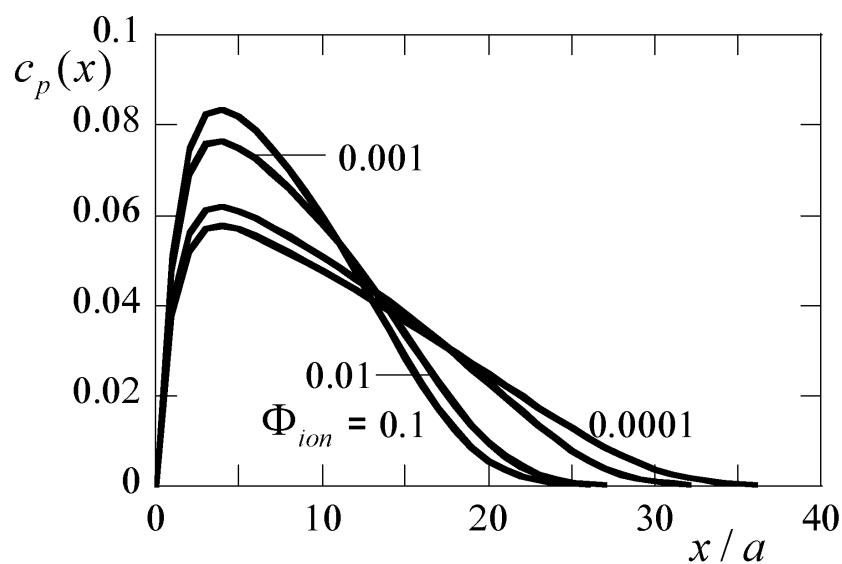


Рисунок 12 – Профиль концентрации (объемной доли) мономерных звеньев в ПЭ щетке при  $N = 100$ ,  $a^2/s = 10^{-2}$ ,  $\alpha = 10^{-1}$  и различных концентрациях соли (соответствующие значения объемной доли соли в растворе указаны около кривых). Расчет численным методом ССП.

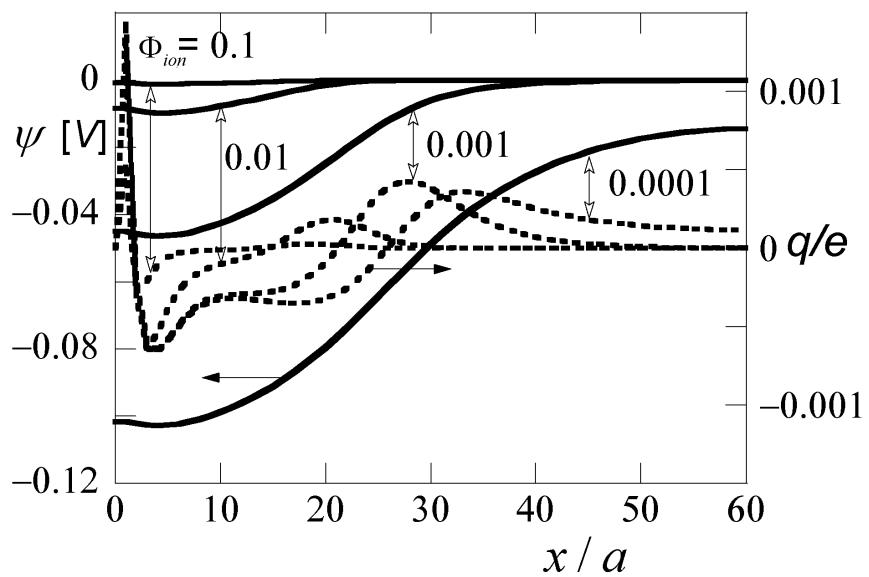


Рисунок 13 – Распределение электростатического потенциала (сплошные кривые) и плотности объемного заряда в ПЭ щетке при различных концентрациях соли (соответствующие значения объемной доли соли в растворе указаны около кривых). Расчет численным методом ССП при тех же значениях параметров, что и на Рисунке 12.

при заданных значениях таких параметров, как длина цепей, густота прививки, концентрация соли и т.п., без каких-либо предположений относительно растяжения образующих щетку цепей. На Рисунках 12 и 13 приведены профили концентрации (объемной доли) мономерных звеньев и распределение электростатического потенциала в ПЭ щетках, расчетанные численно при различных концентрациях соли. Как видно из Рисунка 12 концентрация мономерных звеньев плавно обращается в ноль на границе щетки с раствором, рост концентрации соли приводит к пождатию щетки как целого и увеличению средней концентрации полимера в щетке. Плавность обращения концентрации мономерных звеньев в ноль на границе щетки приводит к сглаживанию краевого максимума в функции распределения концов, который превращается в плечо распределения и пропадает при высоких концентрациях соли (см. ниже). Расчитанная численно зависимость электростатического потенциала от координаты  $x$ , представленная на Рисунке 13, близка к предсказанной теоретически квадратичной функции, уравнение 71.

### **1.5. Полиэлектролитная цепь, привитая к заряженной поверхности**

Если индивидуальные ПЭ цепи привиты к поверхности достаточно далеко друг от друга, то межмолекулярные взаимодействия пренебрежимо малы. В этих условиях внутрицепные взаимодействия и взаимодействия цепей с поверхностью играют основную роль, особенно в случае, когда поверхность заряжена. Наличие заряда, иммоболизованного на поверхности, приводит к дальнодействующему притяжению или отталкиванию между поверхностью и привитым полионом. Связанный заряд может присутствовать на поверхности из-за диссоциации поверхностных ионогенных групп (как в случае окиси кремния или кальцита). В случае гидрофобных поверхностей, адсорбция ионных ПАВ может приводить к самосборке заряженных поверхностных монослоев ПАВ.

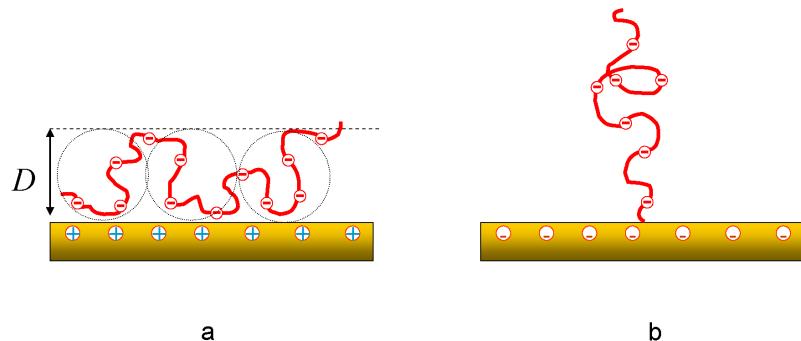


Рисунок 14 – Схематическое представление конформации ПЭ цепи привитой к противоположно (а) и одноименно (б) заряженной поверхности.

В зависимости от знака поверхностного заряда можно различить два сценария взаимодействия ПЭ цепи с поверхностью: 1) цепь отталкивается от одноименно заряженной поверхности; 2) цепь притягивается и адсорбируется на противоположно заряженной поверхности. Ниже рассматриваются случаи взаимодействия ПЭ цепи с одноименно и противоположно заряженной поверхностью и анализируется влияние электростатического поля, создаваемого поверхностью, на конформацию привитой цепи сильного или слабого ПЭ. При этом основной интерес представляет зависимость равновесных конформационных характеристик ПЭ цепи от поверхностной плотности заряда и от ионной силы раствора.

Рассмотрим длинную положительно заряженную ПЭ цепь (поликатион), привитую одним концом к непроницаемой плоской поверхности и погруженную в раствор одновалентной соли. Рисунок 14. Пусть  $N \gg 1$  - число мономерных звеньев в цепи и длина сегмента Куна совпадает с длиной мономерного звена  $a$  (гибкая цепь), которая приблизительно равна длине Бъеррума  $l_B$ . Растворитель

предполагается хорошим или тета-растворителем для в отсутствии зарядов на цепи и характеризуется значением показателя Флори  $\nu \approx 3/5$  и  $\nu = 1/2$ , соответственно.

Поверхность заряжена равномерно положительно или отрицательно с плотностью заряда  $e\rho$  на единицу поверхности. Пусть  $\alpha$  - доля элементарно положительно заряженных мономерных звеньев. Далее различаются случаи слабого и сильного ПЭ. Для сильного ПЭ доля заряженных звеньев фиксирована (независимо от внешних условий) и равна  $\alpha = \alpha_b$ . Для слабого ПЭ доля заряженных (ионизованных) звеньев на расстоянии  $x$  от поверхности определяется уравнением

$$\frac{\alpha(x)}{1 - \alpha(x)} \cdot \frac{1 - \alpha_b}{\alpha_b} = \exp(-\psi(x)), \quad (66)$$

где  $\alpha_b$  - средняя степень ионизации изолированного (положительно заряженного) мономерного звена в объеме раствора с заданным pH,

$$\alpha_b = (1 + 10^{(pH - pK)})^{-1}, \quad (67)$$

а  $\psi(x) \equiv e\Psi(x)/k_B T$  - электростатический потенциал, создаваемый заряженной поверхностью в растворе на расстоянии  $x$  от поверхности. При этом калибровка потенциала выбрана так, что  $\psi(x = \infty) = 0$ , т.е. электростатический потенциал, создаваемый заряженной поверхностью, стремится к нулю при бесконечном удалении от нее.

Как следует из уравнения 66,  $\alpha(x) \leq \alpha_b$  в случае одноименно заряженной (отталкивающей) поверхности, в то время как  $\alpha(x) \geq \alpha_b$  около противоположно заряженной (притягивающей) поверхности. При  $\alpha, \alpha_b \ll 1$  уравнение 66 может быть упрощено к виду:

$$\alpha(x) \approx \alpha_b \exp(-\psi(x)). \quad (68)$$

Длина Гуи-Чэпмена

$$\lambda = (2\pi l_B \rho)^{-1} \quad (69)$$

и длина Дебая

$$\kappa^{-1} = (8\pi l_B c_s)^{-1/2} \quad (70)$$

являются двумя характерными длинами экранировки в системе. Последняя определяет характерный масштаб экранирования взаимодействия между ПЭ цепью и заряженной поверхностью, в условиях высокой концентрации соли. В отсутствии соли экранирование взаимодействия цепи с поверхностью на масштабах меньших, чем длина Гуи-Чэпмена обеспечивается только противоионами.

Пространственное распределение электростатического потенциала  $\psi(x)$ , создаваемого заряженной плоскостью в растворе может быть представлено как

$$\psi(x) = \pm 2 \ln \left[ \frac{\kappa\lambda + \sqrt{\kappa^2\lambda^2 + 1}}{\kappa\lambda + \sqrt{\kappa^2\lambda^2 + 1}} - 1 + (\kappa\lambda - \sqrt{\kappa^2\lambda^2 + 1} + 1) \exp(-\kappa x)}{\kappa\lambda + \sqrt{\kappa^2\lambda^2 + 1}} - 1 - (\kappa\lambda - \sqrt{\kappa^2\lambda^2 + 1} + 1) \exp(-\kappa x)} \right], \quad (71)$$

где знаки + и – относятся к положительно и отрицательно заряженной поверхности, соответственно. Уравнение 71 имеет следующие асимптотики:

$$\psi(x) \approx \mp [2 \ln(1 + \frac{2}{\kappa\lambda} \operatorname{th} \frac{\kappa x}{2}) - 2 \ln(1 + \frac{2}{\kappa\lambda})] \approx \mp 2 \ln(\frac{\kappa\lambda}{2} + \operatorname{th} \frac{\kappa x}{2}) \quad (72)$$

при  $\kappa\lambda \ll 1$  (предел низкой концентрации соли). В уравнении 72 знаки – и + относятся к положительно и отрицательно заряженной поверхности, соответственно и

$$\psi(x) \approx \pm \frac{2e^{-\kappa x}}{\kappa\lambda} \quad (73)$$

при  $\kappa\lambda \gg 1$  (предел высокой концентрации соли). В уравнении 73 знаки + и – относятся к положительно и отрицательно заряженной поверхности, соответственно.

**Адсорбция ПЭ цепи на противоположно заряженной поверхности.** В случае прививки к противоположно заряженной поверхности конформация цепи определяется балансом кулоновского притяжения заряженных мономерных звеньев к поверхности и потерями конформационной энтропии, возникающими из-за локализации и деформации цепи около поверхности. Свободная энергия,

связанная с энтропийными потерями при сжатии цепи в слое толщиной  $D$  может быть представлена как [3]

$$F_{conf}/k_B T \cong \frac{N}{(D/a)^{1/\nu}}. \quad (74)$$

Соответствующая расталкивающая упругая сила равна

$$f_{conf}/k_B T \cong \frac{N}{a(D/a)^{(1+\nu)/\nu}}. \quad (75)$$

Рассмотрим сначала **предел низкой концентрации соли**,  $\kappa\lambda \ll 1$ , когда электростатический потенциал описывается уравнением 72 (случай отрицательно заряженной поверхности). Как следует из уравнения 72, в пределе низкой концентрации соли заряженная поверхность создает почти однородное электростатическое поле,  $\psi \cong 2x/\lambda + 2\ln(\kappa\lambda/2)$  на малых расстояниях  $0 \leq x \leq \lambda$  от поверхности. На расстояниях  $\lambda \leq x \leq \kappa^{-1}$  электростатический потенциал возрастает логарифмически как функция  $x$ ,  $\psi \cong 2\ln(1+x/\lambda) + 2\ln(\kappa\lambda/2)$ , из-за экранировки противоионами. Наконец, на расстояниях  $x \geq \kappa^{-1}$  поверхностный заряд полностью экранирован,  $\psi \approx 0$ .

Энергия кулоновского притяжения цепи к противоположно заряженной поверхности может быть по-разному представлена для случаев сильного и слабого ПЭ.

В случае сильного ПЭ, когда  $\alpha \equiv \alpha_b$ ,

$$\frac{F_{Coulomb}}{k_B T} \cong \alpha_b N \left[ \ln\left(1 + \frac{D}{\lambda}\right) + 2 \ln \frac{\kappa\lambda}{2} \right]. \quad (76)$$

В случае слабого (pH-чувствительного) ПЭ, свободная энергия цепи со степенью ионизации  $\alpha$  в поле  $\psi$ , создаваемом заряженной поверхностью, равна

$$\frac{F(\alpha)}{Nk_B T} = [\alpha \ln \alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)] - \alpha \ln K + \alpha \psi + \alpha \mu_{ion}, \quad (77)$$

где первое и второе слагаемые описывают энтропию распределения ионизированных и неионизированных мономерных звеньев вдоль цепи, а  $K$  - константа ионизации. Слагаемле  $\alpha\psi$  учитывает энергию

кулоновского взаимодействия ионизованных мономерных единиц с внешним электростатическим полем, а последний член возникает за счет равновесия с раствором, где концентрация противоионов (в данном случае, для полиоснования, ионов  $OH^-$ ) определяется величиной рН.

Минимизация свободной энергии, уравнение 77 по отношению к  $\alpha$  приводит к следующему выражению

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{K}{\exp(\mu_{ion} + \psi)}. \quad (78)$$

Степень ионизации  $\alpha_b$  изолированного мономерного звена в объеме раствора (при  $\psi = 0$ ) определяется как

$$\frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} = \frac{K}{\exp(\mu_{ion})}. \quad (79)$$

Подставляя уравнение 78 в уравнение 77 получаем свободную энергию цепи во внешнем электростатическом поле

$$\frac{F}{Nk_B T} = \ln(1 - \alpha(\psi)) \approx -\alpha_b \exp(-\psi), \quad (80)$$

где последнее уравнение справедливо для поликатиона при  $\alpha, \alpha_b \ll 1$

Таким образом, из уравнений 72 и 80 следует, что свободная энергия взаимодействия цепи слабого ПЭ с противоположно заряженной поверхностью

$$\frac{F_{Coulomb}}{k_B T} \cong -\alpha(D)N \cong -\frac{\alpha_b N}{\kappa^2(\lambda + D)^2}. \quad (81)$$

Минимизация свободной энергии

$$F = F_{conf}(D) + F_{Coulomb}(D)$$

позволяет найти толщину адсорбированного слоя, образуемого слабым ПЭ:

$$D/a \cong \left(\frac{\lambda}{a\alpha_b}\right)^{\frac{\nu}{\nu+1}} (\kappa\lambda)^{\frac{2\nu}{\nu+1}} \quad \alpha_b^{1/2} \leq \kappa\lambda \leq 1. \quad (82)$$

Последнее выражение справедливо при  $\lambda \gg D$ . Соответственно, степень ионизации цепи описывается выражением

$$\alpha \cong \frac{\alpha_b}{(\kappa\lambda)^2} \geq \alpha_b, \quad \alpha_b^{1/2} \leq \kappa\lambda \leq 1. \quad (83)$$

Таким образом, в режиме низкой концентрации соли толщина  $D$  адсорбционного слоя, образуемого слабым ПЭ около противоположно заряженной поверхности, убывает, а степень ионизации  $\alpha$  возрастает как функция плотности поверхностного заряда  $\rho \sim \lambda^{-1}$ . При этом толщина адсорбционного слоя  $D$  возрастает, а степень ионизации  $\alpha$  убывает с ростом параметра экранирования  $\kappa$ .

В случае сильного ПЭ с постоянной степенью ионизации  $\alpha_b$  выражение для толщины адсорбционного слоя имеет вид

$$D/a \cong \begin{cases} (\lambda/a\alpha_b)^{\nu/(\nu+1)} & \lambda/a \gg \alpha_b^{-\nu} \\ \alpha_b^{-\nu} & \lambda/a \ll \alpha_b^{-\nu}. \end{cases} \quad (84)$$

В этом случае отсутствие степенной зависимости  $D$  от  $\lambda$  в области высокой поверхностной плотности заряда,  $\lambda/a \leq \alpha_b^{-\nu}$ , объясняется экранированием взаимодействия между ПЭ и поверхностью тонким и плотным облаком противоионов.

Как следует из уравнений 82 и 84, в режиме слабого экранирования,  $\kappa\lambda \ll 1$ , цепь слабого ПЭ адсорбирована сильнее, чем цепь сильного ПЭ с  $\alpha = \alpha_b$ , поскольку для слабого ПЭ взаимодействие с поверхностью приводит к увеличению степени ионизации, т.е.  $\alpha \geq \alpha_b$ .

Слабый ПЭ достигает максимума степени ионизации  $\alpha \cong 1$ , когда  $\kappa\lambda \cong \alpha_b^{1/2}$ . Заметим, что, поскольку размер мономерного звена  $a$  предполагается приблизительно равным бъеррумовской длине  $l_B$ , то даже на полностью ионизованной цепи не ожидается маннинговской конденсации противоионов. Если  $\kappa\lambda \leq \alpha_b^{1/2}$  и  $\alpha \cong 1$ , свободная энергия кулоновского притяжения цепи к

поверхности может быть оценена как

$$\frac{F_{Coulomb}}{k_B T} \cong N \ln(1 - \alpha(D)) \cong N\psi(D) \cong 2N \ln \frac{\kappa(\lambda + D)}{2}. \quad (85)$$

При выводе уравнения 85 использовалось соотношение  $(1 - \alpha) \cong (1 - \alpha_b)\alpha_b^{-1} \exp(\psi(D))$ , которое следует из уравнения 66 при  $\alpha \rightarrow 1$ , а постоянные члены в двух последних соотношениях опущены.

Баланс энергии электростатического притяжения полигона к поверхности (уравнение 85) с потерями свободной энергии из-за сжатия цепи (уравнение 74) приводит к следующему выражению для толщины адсорбционного слоя

$$D/a \cong \left(\frac{\lambda}{a}\right)^{\frac{\nu}{\nu+1}}. \quad (86)$$

Нетрудно убедиться, что  $D \ll \lambda$  при условии, что  $\lambda \geq a$ . Заметим, что уравнение 86 может также быть получено из уравнений 82 и 68 предельным переходом к  $\alpha \cong 1$ .

Увеличение концентрации соли (уменьшение радиуса Дебая  $\kappa^{-1}$ ) в условиях высокой плотности заряда поверхности,  $\lambda/a \leq \alpha_b^{-\nu}$ , приводит к постепенному уменьшению степени ионизации слабого ПЭ и, как следствие, к увеличению толщины адсорбционного слоя (уравнения 82 и 68) до тех пор, пока  $\kappa^{-1}/a \geq \alpha_b^{-\nu}$ . При  $\kappa^{-1}/a \leq \alpha_b^{-\nu}$  степень ионизации цепи падает до минимального значения  $\alpha_b$ , в то время как толщина адсорбционного слоя вырастает до  $D/a \cong \alpha_b^{-\nu}$  (ср. с уравнением 84).

Рассмотрим теперь **предел высокой концентрации соли**,  $\kappa\lambda \gg 1$ , когда профиль электростатического потенциала описывается уравнением 73. Максимальная степень ионизации, достигаемая мономерными звеньями ПЭ цепи в непосредственной близости от поверхности, определяется величиной поверхностного потенциала

$$\alpha(z = 0) \approx \alpha_b \left(1 + \frac{2}{\kappa\lambda}\right) \approx \alpha_b, \quad \kappa\lambda \gg 1.$$

Поэтому в пределе высокой концентрации соли эффект дополнительной ионизации цепи, вызванной присутствием противоположно заряженной

(адсорбирующей) поверхности пренебрежимо мал. Как следствие, адсорбция цепи слабого ПЭ противоположно заряженной поверхностью происходит так же, как и адсорбция цепи сильного ПЭ с долей заряженных мономерных звеньев  $\alpha_b$ . До тех пор, пока  $\kappa D \ll 1$  заряженные звенья ПЭ цепи испытывают действие неэкранированного притягательного кулоновского потенциала, создаваемого поверхностью. В этой области значений параметров, толщина адсорбционного слоя равна

$$D/a \cong \left( \frac{\lambda}{a\alpha_b} \right)^{\frac{\nu}{\nu+1}}. \quad (87)$$

Когда же  $\kappa D$  приближается к единице, экранировка кулоновского притяжения цепи к поверхности становится существенна, что проявляется в конформации адсорбированной цепи. Эта ситуация эквивалентна адсорбции нейтральной полимерной цепи на поверхности с короткодействующим приповерхностным притягательным потенциалом шириной  $\sim \kappa^{-1}$  и глубиной  $\sim \alpha_b/\kappa\lambda$ .

В случае непроницаемой твердой поверхности и бесконечно длинной цепи условие  $\kappa^{-1} \cong D \cong a(\lambda/a\alpha_b)^{\nu/(\nu+1)}$  отвечает критической энергии адсорбции [3]. Однако, если имеется короткодействующее (Ван дер Ваальсово) притяжение незаряженных звеньев цепи к поверхности, что часто встречается в экспериментальных системах, оно может компенсировать локальные конформационные ограничения, создаваемые непроницаемой поверхностью. В этом случае при  $\kappa^{-1} \leq D$  толщина адсорбционного слоя увеличивается с ростом концентрации соли как

$$D/a \cong \left( \frac{\kappa^2 \lambda a}{\alpha_b} \right)^{\nu/(1-\nu)}. \quad (88)$$

Диаграммы состояний цепей слабого и сильного ПЭ вблизи противоположной заряженной плоскости представлены на Рисунках 15а и 15б.

Заштрихованные области диаграмм соответствуют низкой плотности поверхностного заряда и/или высокой концентрации соли, когда сила кулоновского притяжения к поверхности не достаточна для сжатия цепи в

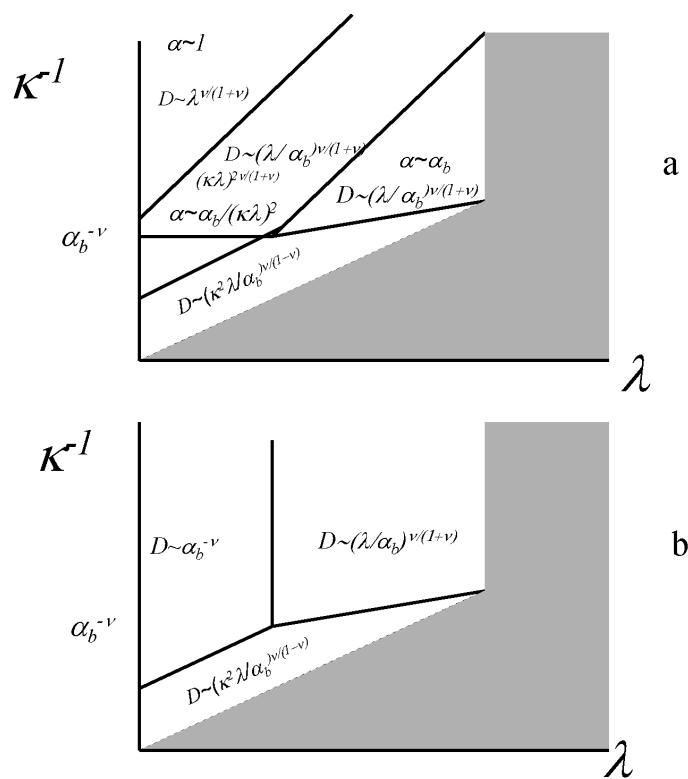


Рисунок 15 – Диаграммы состояний цепи слабого (а) и сильного (б) ПЭ, привитой к противоположно заряженной поверхности.

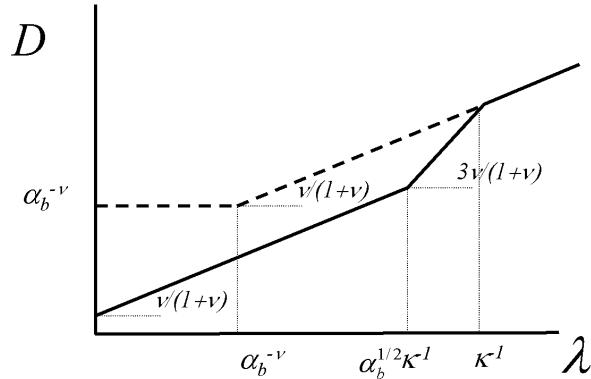


Рисунок 16 – Зависимость толщины адсорбционного слоя  $D$  от обратной плотности поверхностного заряда  $\lambda$  для слабого (сплошная линия) и для сильного (пунктирная линия) ПЭ, адсорбированного на противоположно заряженной поверхности, длина Дебая  $\kappa^{-1} \gg aN\alpha_b^{1-\nu}$ .

направлении, перпендикулярном поверхности, до размеров меньших размеров невозмущенного набухшего или гауссова клубка  $\sim aN^\nu$ .

На Рисунке 16 схематически приведены зависимости толщины адсорбционного слоя  $D$  от обратной плотности поверхностного заряда  $\lambda$  для случаев слабого и сильного ПЭ. Эти зависимости приведены в логарифмических координатах, соответствующие наклоны обозначены около кривых.

**Конформация ПЭ цепи, привитой к одноименно заряженной поверхности: скейлинговый анализ.** Рассмотрим ситуацию, когда ПЭ цепь привита одним концом к поверхности, знак заряда которой совпадает со знаком заряда полимера (положительный, в данном случае). Профиль приповерхностного электростатического потенциала  $\Psi(x)$  определяется теми

же уравнениями 71, 72, 73, но с противоположным знаком. Кулоновское отталкивание, действующее между заряженными звеньями ПЭ цепи и поверхностью вызывает вытяжку цепи в направлении перпендикулярном поверхности. Потери конформационной энтропии при растяжении цепи относительно размера  $aN^\nu$  свободного клубка определяются выражением [3]

$$F_{conf}(R_x)/k_B T \cong \left(\frac{R_x}{N^\nu a}\right)^{\frac{1}{1-\nu}}, \quad (89)$$

где  $R_x \geq aN^\nu$  - среднее расстояние конца цепи от поверхности. Возникающая упругая энтропийная сила, действующая в цепи равна

$$f_{conf}/k_B T \simeq \frac{1}{a} \left(\frac{R_x}{aN}\right)^{\frac{\nu}{1-\nu}}. \quad (90)$$

Рассмотрим сначала **случай малой концентрации соли**,  $\kappa\lambda \ll 1$ . В этих условиях экранировка отталкиватального взаимодействия между ПЭ цепью и поверхностью ионами соли незначительна.

В случае сильного ПЭ, когда  $\alpha \equiv \alpha_b$ , энергия кулоновского отталкивания цепи поверхностью равна

$$\frac{F_{Coulomb}}{k_B T} \cong -\alpha_b N \left[ \ln\left(1 + \frac{R_x}{\lambda}\right) + 2 \ln \frac{\kappa\lambda}{2} \right]. \quad (91)$$

В случае слабого ПЭ, с учетом уравнений 72 и 68, энергия кулоновского отталкивания может быть представлена в виде

$$\frac{F_{Coulomb}}{k_B T} \cong -\alpha(R_x)N \cong -\alpha_b N \kappa^2 (\lambda + R_x)^2. \quad (92)$$

Баланс потерь конформационной энтропии, уравнение 89, и энергии кулоновского отталкивания, уравнение 92, приводит к следующему выражению для равновесной вытяжки цепи слабого ПЭ, привитой к одноименно заряженной поверхности:

$$R_x/a \cong N^{1/\nu} \left(\frac{a\alpha_b}{\lambda}\right)^{\frac{1-\nu}{\nu}} (\kappa\lambda)^{\frac{2(1-\nu)}{\nu}} \quad (93)$$

и для степени ионизации

$$\alpha \cong \alpha_b (\kappa\lambda)^2 \quad (94)$$

при условии, что  $R_x \ll \lambda$ .

В случае сильного ПЭ, где  $\alpha = \alpha_b$ , с учетом уравнений 91 и 89, получаем

$$R_x/a \cong \begin{cases} N^{1/\nu} \left( \frac{a\alpha_b}{\lambda} \right)^{\frac{1-\nu}{\nu}} & \lambda/a \gg N\alpha_b^{1-\nu} \\ N\alpha_b^{1-\nu} & \lambda/a \ll N\alpha_b^{1-\nu}. \end{cases} \quad (95)$$

Как следует из уравнений 93 и 95, увеличение плотности поверхностного заряда (уменьшение  $\lambda$ ) приводит к увеличению вытяжки в случае сильного ПЭ, а в случае слабого ПЭ - к ее уменьшению. Последнее обстоятельство связано с уменьшением ионизации привитой к поверхности цепи слабого ПЭ при увеличении плотности поверхностного заряда. Добавление соли (увеличение  $\kappa$ ) приводит к увеличению степени ионизации цепи и, как следствие, к росту отталкивающей силы и увеличению вытяжки цепи.

Рассмотрим теперь **случай высокой концентрации соли**  $\kappa\lambda \gg 1$ . Как следует из уравнения 94 степень ионизации  $\alpha$  достигает своего максимального значения  $\alpha_b$  при  $\kappa\lambda \geq 1$ . Поэтому при высокой концентрации соли в растворе,  $\kappa\lambda \gg 1$ , различие между поведением слабого и сильного ПЭ вблизи одноименно заряженной поверхности пропадает и вытяжка цепи определяется выражением

$$R_x/a \cong \begin{cases} N^{1/\nu} (a\alpha_b/\lambda)^{\frac{1-\nu}{\nu}} & a\kappa N^{1/\nu} (a\alpha_b/\lambda)^{\frac{1-\nu}{\nu}} \ll 1 \\ (a\kappa)^{-1} & a\kappa N^{1/\nu} (a\alpha_b/\lambda)^{\frac{1-\nu}{\nu}} \gg 1. \end{cases} \quad (96)$$

При  $\kappa^{-1} \ll \lambda$ , конформация цепи практически не зависит от концентрации соли. При более высокой ионной силе размер цепи уменьшается пропорционально  $\kappa^{-1}$ , до тех пор, пока длина Дебая остается больше невозмущенных размеров клубка  $aN^\nu$ .

Аналогично размер цепи изменяется как функция концентрации соли и при более высокой плотности поверхностного заряда  $\lambda \leq aN\alpha_b^{1-\nu}$ . В этом случае, однако, растяжение цепи резко возрастает от  $R_x \cong \lambda$  до  $R_x \cong \kappa^{-1} \cong aN\alpha_b^{1-\nu}$  в узком интервале  $\Delta\kappa$  в окрестности  $\kappa^{-1} \cong aN\alpha_b^{1-\nu}$ ), а затем убывает по закону  $R_x \cong \kappa^{-1}$ .

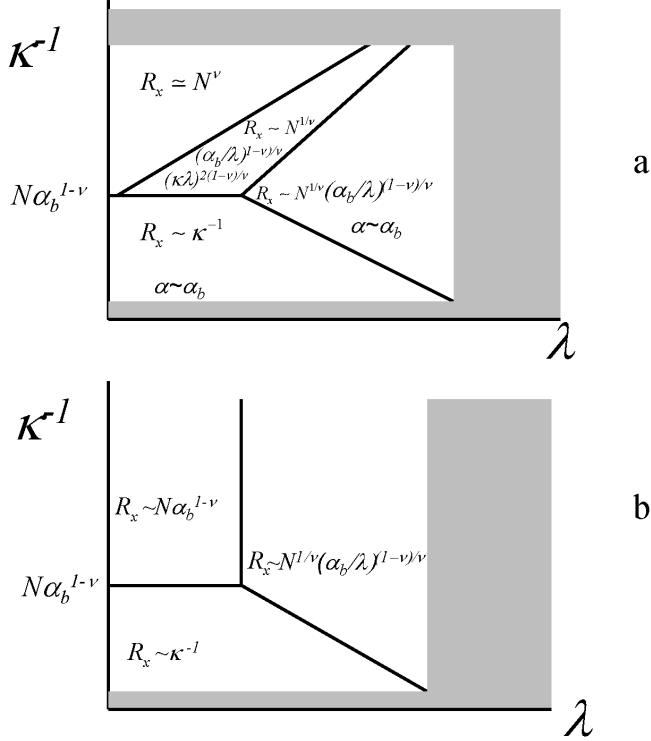


Рисунок 17 – Диаграммы состояний цепи слабого (а) и сильного (б) ПЭ, привитой к одноименно заряженной поверхности.

Диаграммы состояний слабого и сильного ПЭ, привитого к одноименно заряженной плоскости, приведены на Рисунках 17а и 17б.

Помимо режимов, обсуждавшихся выше, эти диаграммы содержат также заштрихованные области, расположенные при больших значениях  $\lambda$  (низкой поверхностной плотности заряда). В этих областях эффект поверхностного заряда на конформацию ПЭ цепи пренебрежимо мал и конформация определяется внутримолекулярным кулоновским отталкиванием. В частности, при  $\alpha_b \leq N^{\nu/2-1}$ , цепь сохраняет конформацию набухшего или гауссова клубка,  $R_x \cong aN^\nu$ . При более высоких значениях  $\alpha_b$  цепь испытывает вытяжку пропорционально контурной длине,  $R_x \cong aN(\alpha_b^2 l_B)^{(1-\nu)/(2-\nu)}$  при условии, что  $R_x \ll \kappa^{-1}$ . В этих условиях неэкранированные электростатические взаимодействия действуют на масштабах всей цепи. При более высокой концентрации соли в растворе ( $R_x \gg \kappa^{-1}$ ), цепь может быть представлена

как последовательность блобов размера  $\kappa^{-1}$ . На расстояниях  $r \leq \kappa^{-1}$  кулоновское отталкивание между заряженными мономерными звеньями остается неэкранированным, а на расстояниях  $r \geq \kappa^{-1}$  цепь проявляет свойства набухшего клубка. Дальнейшее уменьшение  $\kappa^{-1}$  приводит к усилению экранирования внутрицепных кулоновских взаимодействий и в конечном итоге цепь приобретает размеры невозмущенного клубка  $aN^\nu$ .

Более сложная ситуация имеет место для слабого ПЭ привитого к поверхности. В этом случае подавление ионизации цепи за счет взаимодействия с одноименно заряженной поверхностью приводит к появлению дополнительных режимов. Так, при умеренно больших значениях  $\lambda$ , внутримолекулярное отталкивание все еще определяет конформацию цепи в заштрихованной области диаграммы на Рисунке 17а. Однако, в отличии от сильного ПЭ, степень ионизации цепи слабого ПЭ  $\alpha \leq \alpha_b$  и зависит от  $\kappa^{-1}$  и  $\lambda$  согласно уравнению 94. При сравнительно малых значениях  $\lambda$  и больших значениях длины экранировки  $\kappa^{-1} \geq N^{(1+\nu)/2}(\lambda\alpha_b)^{1/2}$ , ионизация ПЭ цепи подавлена настолько, что размеры цепи приближаются к размерам невозмущенного клубка  $aN^\nu$ . (Этот режим отмечен на диаграмме, Рисунок 17а.)

Схематически зависимость растяжения цепи  $R_x$  от обратной плотности поверхностного заряда  $\lambda$  представлена на Рисунке 18.

**Конформация ПЭ цепи, привитой к одноименно заряженной поверхности: приближение сильного растяжения.** Приближение сильного растяжения позволяет проанализировать более детально конформацию ПЭ цепи, привитой к одноименно заряженной поверхности, т.е. находящейся в неоднородном растягивающем электрическом поле, в предположении гауссовой эластичности цепи. В пределе сильного растяжения,  $R_x \gg N^{1/2}a$ , конформация цепи растянутой во внешнем поле характеризуется средним (наиболее вероятным)  $x$ -положением концевого звена и распределением локального растяжения вдоль цепи  $E(x, R_x) = dx/dn$ . Предполагается, что последнее является монотонно-убывающей и неотрицательной функцией координаты  $x$

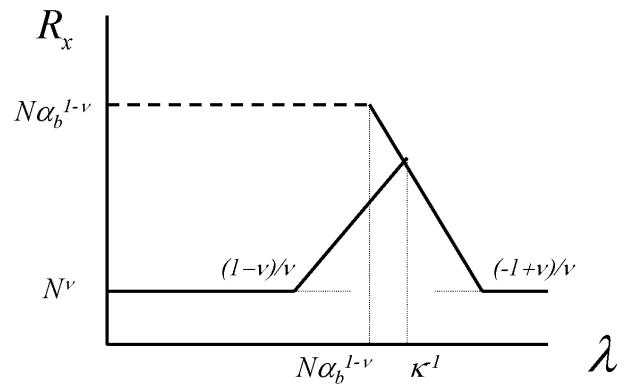


Рисунок 18 – Схематическая зависимость размеров ПЭ цепи  $R_x$ , привитой к одноименно заряженной поверхности, от обратной плотности поверхностного заряда  $\lambda$  для слабого (сплошная кривая) и сильного (пунктир) ПЭ, длина Дебая  $\kappa^{-1} \gg aN\alpha_b^{1-\nu}$ .

или порядкового номера мономерного звена  $n$  ( $n = 0$  и  $n = N$  соответствуют привитому и свободному концу цепи). Таким образом, предполагается, что распределение положения концевого звена по координате  $x$  является узким, а флуктуации положения конца цепи ( $\langle R_x^2 \rangle - \langle R_x \rangle^2)^{1/2} \ll \langle R_x \rangle$  малы. (В дальнейшем опускаем знак усреднения  $\langle \dots \rangle$ ). Число мономерных звеньев  $dn$ , расположенных в бесконечно тонком слое от  $x$  до  $x + dx$ , равно  $dx/E(x, R_x)$ .

Свободная энергия ПЭ цепи может быть представлена как функционал от функции локального растяжения  $E(x, R_x)$  и включает в себя два члена: упругую свободную энергию неоднородно растянутой гауссовой цепи (конформационную энтропию) и свободную энергию заряженных мономерных звеньев в неоднородном электростатическом поле,  $\psi(x)$ , определенном уравнением 71.

Свободная энергия цепи сильного ПЭ имеет вид

$$F/k_B T = \frac{3}{2a^2} \int_0^{R_x} E(x, R_x) dx + \alpha_b \int_0^{R_x} \frac{\psi(x) dx}{E(x, R_x)}, \quad (97)$$

а свободная энергия цепи слабого ПЭ имеет вид:

$$F/k_B T = \frac{3}{2a^2} \int_0^{R_x} E(x, R_x) dx + \int_0^{R_x} \frac{\ln(1 - \alpha(\psi(x))) dx}{E(z, R_x)}. \quad (98)$$

Минимизация свободной энергии, задаваемой уравнениями 97 и 98, по отношению к  $E(x, R_x)$ , с учетом условия нормировки

$$\int_0^{R_x} \frac{dx}{E(x, R_x)} = N \quad (99)$$

и условия зануления натяжения на свободном конце цепи,  $E(R_x, R_x) = 0$ , позволяет определить искомые конформационные характеристики цепи.

**Случай слабого ПЭ.** Распределение локального растяжения в цепи слабого ПЭ описывается функцией,

$$E(x, R_x) = \left[ \frac{2}{3} \ln \left( \frac{1 - \alpha(x)}{1 - \alpha(R_x)} \right) \right]^{1/2} a, \quad (100)$$

где  $\alpha(x)$  определяется уравнениями 66 и 71. Поскольку  $\alpha(x)$  является монотонно возрастающей функцией  $x$ , локальное растяжение цепи, описываемое

уравнением 100 монотонно убывает вдоль цепи, от привитого к свободному концу.

В пределе низкой концентрации соли,  $k\lambda \ll 1$ , можно воспользоваться уравнением 72 для электростатического потенциала  $\psi(x)$  (при  $\alpha_b \ll 1$ ). Тогда уравнение 100 приобретает более простой вид

$$E(x, R_x) = \left[ \frac{\alpha_b \kappa^2}{6} \left( R_x^2 - x^2 + 2\lambda(R_x - x) \right) \right]^{1/2} a. \quad (101)$$

Далее, используя условие нормировки (уравнение 99) нетрудно получить следующее уравнение для среднего положения концевого звена цепи

$$\arcsin \frac{\lambda}{\lambda + R_x} = \frac{\pi}{2} - N\kappa a \left( \frac{\alpha_b}{6} \right)^{1/2}, \quad (102)$$

решение которого при  $R_x \ll \lambda$  имеет вид

$$R_x \approx \frac{1}{12} \lambda N^2 \alpha_b (\kappa a)^2. \quad (103)$$

Заметим, что показатели степени в уравнении 103 совпадают с соответствующими показателями в уравнении 93 при  $\nu = 1/2$ .

В условиях высокой концентрации соли,  $\kappa\lambda \gg 1$ , можно воспользоваться разложением  $\ln(1 - \alpha(x)) \approx \alpha_b \psi(x) + const$  в уравнении 98, и, в результате варьирования свободной энергии, получить

$$E(x, R_x) = \left[ \frac{4\alpha_b a^2}{3\kappa\lambda} \left( \exp(-\kappa x) - \exp(-\kappa R_x) \right) \right]^{1/2}. \quad (104)$$

Положение свободного конца цепи, определяемое с помощью уравнения 99), находится из следующего уравнения

$$\exp(\kappa R_x) (\operatorname{arctg} \sqrt{\exp(\kappa R_x) - 1})^2 = \frac{N^2 \alpha_b \kappa a^2}{3\lambda}, \quad (105)$$

асимптотические решения которого имеют вид:

$$R_z/a \approx \begin{cases} N^2 a \alpha_b / 3\lambda, & \kappa a^2 N^2 \alpha_b / \lambda \ll 1 \\ (a\kappa)^{-1}, & \kappa a^2 N^2 \alpha_b / \lambda \gg 1. \end{cases} \quad (106)$$

Эти выражения совпадают (с точностью до численных множителей) с выражениями, представленными уравнением 96 при  $\nu = 1/2$ .

**Случай сильного ПЭ.** В пределе низкой концентрации соли,  $k\lambda \ll 1$ , воспользовавшись уравнением 72 для электростатического потенциала  $\psi(x)$ , получаем следующее выражение для функции локального растяжения цепи сильного ПЭ

$$E(x, R_x) = \left[ \frac{4\alpha_b}{3} \ln \left( \frac{R_x + \lambda}{x + \lambda} \right) \right]^{1/2} a \quad (107)$$

и далее, с помощью условия нормировки (уравнение 99), получаем уравнение для положения свободного конца цепи

$$(R_x + \lambda) \operatorname{erf} \left( \sqrt{\ln \frac{R_x + \lambda}{\lambda}} \right) = \frac{2}{\sqrt{3\pi}} \alpha_b^{1/2} N a. \quad (108)$$

В асимптотических пределах слабой и сильной экранировки заряда поверхности противоионами это уравнение имеет следующие решения:

$$R_x/a \approx \begin{cases} N^2 a \alpha_b / 3\lambda, & \lambda \gg N \alpha_b^{1/2} a \\ (2/\sqrt{3\pi}) N \alpha_b^{1/2} a, & \lambda \ll N \alpha_b^{1/2} a. \end{cases} \quad (109)$$

## 1.6. Полиэлектролитная щетка, привитая к противоположно заряженной поверхности

Подход, основанный на приближении сильного растяжения цепей в ПЭ щетке и приближения Пуассона-Больцмана для учета ионных взаимодействий может быть обобщен для построения аналитической теории ПЭ щетки, привитой к заряженной поверхности раздела фаз жидкость-твердое тело и погруженной в раствор одновалентной соли.

Предположим, что объемный заряд противоположного знака по отношению к заряду цепей щетки однородно распределен в области (слое)  $x \in [0, R]$ , примыкающей к поверхности прививки. Плотность иммобилизованного заряда в слое (измеряемая в единицах элементарного заряда  $e$ )  $\rho(x) \geq 0$  при  $x \in [0, R]$  и  $\rho(x) = 0$  при  $x \geq R$ . Заметим, что  $\rho(x)$  не включает вклады заряженных мономерных звеньев цепей и подвижных ионов.

Предположим, что слой связанного объемного заряда свободно проницаем как для привитых ПЭ цепей, так и для подвижных ионов, т.е. учитываются только ионные взаимодействия в системе. Предполагается также, что толщина заряженного слоя  $R$  превышает идеальный (гауссов) размер цепей щетки  $N^{1/2}a$ , но меньше их контурной длины  $Na$ .

Полный связанный заряд на единицу поверхности  $\sigma$  определяется как

$$\sigma = \int_0^R \rho(x) dx. \quad (110)$$

В качестве меры связанного в слое заряда можно ввести также его отношение к величине заряда привитых ПЭ цепей

$$\gamma = \frac{\sigma}{Q}.$$

В дальнейшем предполагается, что  $\gamma \leq 1$ .

Пространственное распределение заряда в щетке (создаваемое иммобилизованным зарядом слоя, зарядом привитых ПЭ цепей и подвижными ионами) приводит к появлению избыточного электростатического потенциала  $\psi(x) \equiv e\Psi(x)/k_B T \geq 0$  по отношению к объему раствора. В данном случае выбираем калибровку потенциала  $\psi(x = \infty) = 0$ . Концентрации ионов соли в растворе на бесконечном удалении от поверхности  $c_{b+} = c_{b-} = c_s$ . Тогда концентрации ионов соли обоих знаков в щетке и в растворе за пределами щетки определяются распределением Больцмана как

$$c_+(z) = c_s \exp(-\psi(x)) \quad (111)$$

и

$$c_-(z) = c_s \exp(+\psi(x)). \quad (112)$$

Уравнение Пуассона-Больцмана для (приведенного) электростатического потенциала  $\psi(x) = e\Psi(x)/k_B T$  решается в двух смежных областях: внутри щетки  $x \in [0, H]$  (область 1), и в растворе за пределами щетки  $x \geq H$

(область 2). Соответственно, уравнение Пуассона-Больцмана в этих областях имеет следующий вид:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi_1(x) = -4\pi l_B[\alpha c_p(x) + c_s \exp(-\psi_1(x)) - c_s \exp(\psi_1(x)) - \rho(x)], \quad (113)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi_2(x) = 4\pi l_B[c_s \exp(\psi_2(x)) - c_s \exp(-\psi_2(x))]. \quad (114)$$

с граничными условиями

$$\psi_2(\infty) = 0; \quad \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=\infty} = 0. \quad (115)$$

Первое условие определяется выбором начала отсчета потенциала, а второе - глобальной электронейтральностью системы щетка + раствор.

Помимо этого, электростатический потенциал и его первая производная должны быть непрерывны на границе щетки с раствором, т.е.

$$\psi_1(H) = \psi_2(H); \quad \left(\frac{d\psi_1}{dx}\right)_{x=H} = \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=H}. \quad (116)$$

Решение уравнений 113, 114 с граничными условиями 115, 116 позволяет найти электростатический потенциал  $\psi(x)$  при заданном пространственном распределении заряда на полимерных цепях  $\alpha c_p(x)$  и связанного заряда слоя  $\rho(x)$ . Поскольку обе функции  $\psi(x)$  and  $c_p(x)$  неизвестны, для самосогласованного решения требуется еще одно дополнительное уравнение для  $\psi(x)$  или  $c_p(x)$ .

Как обсуждалось выше и следует из минимизации полной свободной энергии, в условиях доминирования электростатических взаимодействий и сильной вытяжки цепей распределение электростатического потенциала в ПЭ щетке описывается квадратичной функцией:

$$\psi_1(x) = \psi_1(0) - \frac{x^2}{H_0^2}, \quad (117)$$

где значение потенциала на поверхности прививки  $\psi_1(0)$  пока остается неопределенным.

Как следует из уравнений 113, 117 локальная плотность нескомпенсированного заряда внутри щетки  $q(x)$  не зависит от  $x$  и равна

$1/2\pi l_B H_0^2$  при  $x \in [0, H]$ . Эта независимость плотности заряда в щетке от координаты  $x$  имеет место при любом произвольном распределении связанного заряда  $\rho(x)$ .

Вместе с условием нормировки профиля плотности мономерных звеньев

$$s \int_0^H c_p(x) dx = N \quad (118)$$

уравнения 113, 114 and 117 составляют полный набор уравнений для определения всех структурных характеристик ПЭ щетки в присутствии иммобилизованного приповерхностного заряда.

Совместное решение уравнений 113 - 118 позволяет получить следующее уравнение для приведенной толщины щетки  $h = H/H_0$ :

$$(1 - \gamma)\zeta = h + \frac{\sqrt{\pi}}{8}(h + \sqrt{\rho^{-2} + h^2})^2 \exp(h^2) \operatorname{erf}(h) + \frac{i\sqrt{\pi}}{8}(h - \sqrt{\rho^{-2} + h^2})^2 \exp(-h^2) \operatorname{erf}(ih). \quad (119)$$

Как следует из уравнения 119, толщина щетки зависит от ренормализованной длины Гуи-Чэпмена  $\Lambda' = \Lambda/(1 - \gamma)$ , которая превышает длину  $\Lambda$  из-за наличия иммобилизованного приповерхностного заряда противоположного по отношению к щетке знака, и от (приведенной) длины Дебая  $\rho$ .

Профиль концентрации мономерных звеньев в щетке имеет вид:

$$\frac{c_p(x)}{c_0} = \frac{\rho(x)}{c_0} + \zeta^{-1} \left[ 1 + \frac{1}{4}(h + \sqrt{\rho^{-2} + h^2})^2 \exp(h^2) - \frac{x^2}{H_0^2} \right] - \frac{1}{4}(h - \sqrt{\rho^{-2} + h^2})^2 \exp(-h^2 + \frac{x^2}{H_0^2}), \quad (120)$$

где  $c_0 \equiv N/sH_0$ .

Распределение свободных концов цепей в щетке имеет следующий вид:

$$g(x) = \frac{x}{H_0} \zeta^{-1} \left\{ \frac{1 + h\sqrt{\rho^{-2} + h^2}}{\sqrt{h^2 - \frac{x^2}{H_0^2}}} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\sqrt{\pi}}{8} [h + \sqrt{\rho^{-2} + h^2}]^2 \exp(h^2 - \frac{x^2}{H_0^2}) \operatorname{erf}(\sqrt{h^2 - \frac{x^2}{H_0^2}}) - \\
& \frac{i\sqrt{\pi}}{8} [h - \sqrt{\rho^{-2} + h^2}]^2 \exp(\frac{x^2}{H_0^2} - h^2) \operatorname{erf}(i\sqrt{h^2 - \frac{x^2}{H_0^2}}) \} - \\
& \Theta(R - x) \frac{x}{H_0} \int_{x/H_0}^{R/H_0} \left( \frac{d}{dt} \frac{\rho(t)}{\alpha c_0} \right) \frac{dt}{\sqrt{t^2 - (x/H_0)^2}}, \tag{121}
\end{aligned}$$

где  $\Theta(x)$  - функция Хевисайда.

Функция распределения, определяемая уравнением 121, нормирована так, что  $\int_0^H g(x)dx = 1$ . Поскольку заряженный слой полностью погружен в щетку,  $R \leq H$ , то, помимо сингулярностей на границе щетки с раствором,  $x = H$ , как профиль концентрации мономерных звеньев, так и распределение свободных концов цепей могут испытывать сингулярности на границе заряженного слоя,  $x = R$ , если распределение связанного объемного заряда  $\rho(x)$  или его производная  $d\rho(x)/dx$  испытывают разрыв при  $x = R$ . Например, если  $\rho(x)$  спадает скачком до нуля при  $x = R$  (как это имеет место при однородном распределении связанного заряда в пределах слоя,  $\rho(x) = \rho$ ), то профиль концентрации мономерных звеньев  $c_p(x)$  испытывает скачок на величину  $\rho/\alpha$ , а функция распределения концов  $g(x)$  расходится при  $x \rightarrow R - 0$ .

В последнем случае распределение концов цепей  $g(x)$  имеет три максимума: первый максимум, расположенный при  $x \approx R$ , соответствует цепям, полностью погруженным в приповерхностный заряженный слой; второй “основной” максимум при  $x \sim H_0$  соответствует цепям, концы которых распределены по толщине щетки; наконец, слабо выраженный краевой максимум при  $x \approx H$  отвечает цепям, концы которых локализованы вблизи границы щетки с раствором. (Как видно из приведенных ниже результатов численных расчетов, последний, краевой максимум размывается из-за флюктуаций и превращается в “плечо” распределения, которое заметно только при низкой концентрации соли).

Доля цепей  $\Gamma$ , концы которых распределены в пределах заряженного слоя, т.е. при  $x \leq R$ , может быть определена как

$$\Gamma = \int_0^R g(x) dx. \quad (122)$$

Как следует из уравнений 121 и 122,  $\Gamma \rightarrow \gamma$  при  $R \rightarrow 0$  (что может быть проверено изменением порядка интегрирования последнего члена уравнения 121), в то время как  $\Gamma \geq \gamma$  при  $R \geq 0$ . Таким образом, при любой конечной толщине заряженного слоя его связанный заряд с избытком компенсирован в объеме слоя зарядом мономерных звеньев цепей, полностью находящихся внутри слоя.

Заметим, что, как следует из уравнения 121, используемый подход применим только при условии, что функция  $\rho(x)$  является невозрастающей или слабо возрастающей функцией  $x$  в области  $x \in (0, R]$ . Если же плотность объемного заряда  $\rho(x)$  достаточно сильно возрастает по мере удаления от поверхности прививки, то это может привести к формированию “мертвой зоны” вблизи поверхности, где отсутствуют свободные концы цепей.

**Бессолевой раствор.** В пределе бессолевого раствора,  $c_s \rightarrow 0$ , уравнение 119 для полной толщины ПЭ щетки сводится к виду

$$(1 - \gamma)\zeta = h + \frac{\sqrt{\pi}}{2}h^2 \exp(h^2) \operatorname{erf}(h), \quad (123)$$

а профиль концентрации мономерных звеньев в щетке

$$\frac{c_p(x)}{c_0} = \frac{\rho(x)}{\alpha c_0} + \zeta^{-1}[1 + h^2 \exp(h^2 - (x/H_0)^2)]. \quad (124)$$

Примечателен “универсальный” характер зависимости приведенной толщины щетки  $h$  от относительного заряда слоя  $\gamma = \sigma/Q$ . Как следует из уравнения 123, в условиях, когда толщина приповерхностного заряженного слоя меньше, чем толщина щетки, последняя не зависит от формы  $\rho(x)$  и ширины  $R$  области распределения объемного заряда. Напротив, форма профиля концентрации мономерных звеньев в щетке воспроизводит форму распределения иммобилизованного заряда, как это следует из уравнения 124.

**Солевой раствор.** В режиме доминирования соли, т.е. высокой концентрации соли в растворе, разложение уравнения 119 по малому параметру  $h \ll 1$  с учетом условия  $\rho \ll h$  приводит к следующему асимптотическому выражению для толщины щетки:

$$h = \left[ \frac{3(1-\gamma)\zeta}{\rho^{-2}} \right]^{1/3}, \quad (125)$$

что эквивалентно

$$H = a \left( \frac{2}{\pi^2} \right)^{1/3} (1-\gamma)^{1/3} \alpha^{2/3} N (c_s s a)^{-1/3}. \quad (126)$$

Тем самым, в условиях доминирования соли толщина щетки  $H$  пропорциональна  $[(1-\gamma)/c_s]^{1/3}$ , т.е. сохраняется зависимость  $H(c_s) \sim c_s^{-1/3}$ , характерная для ПЭ щетки, привитой к незаряженной поверхности.

Профиль концентрации мономерных звеньев в щетке в режиме доминирования соли приобретает вид

$$\frac{c(x)}{c_0} = \frac{\rho(x)}{\alpha c_0} + \frac{\rho^{-2}}{2\zeta} (h^2 - (x/H_0)^2) + \frac{\rho^{-1} h}{\zeta}. \quad (127)$$

Как следует из уравнения 127, профиль концентрации мономерных звеньев за пределами заряженного слоя, т.е. в области  $x \geq R$ , приобретает параболическую форму, характерную для щетки, привитой к незаряженной поверхности, а вблизи поверхности прививки,  $x \leq R$ , профиль концентрации заряженных мономерных звеньев воспроизводит форму распределения иммобилизованного заряда  $\rho(x)$ .

Представляется интересным исследовать поведение не только полной толщины щетки  $H$ , но также следующих моментов распределения концентрации мономерных звеньев, которые могут быть непосредственно измерены в эксперименте.

Определим  $i$ -ый момент распределения концентрации мономерных звеньев  $c_p(x)$  как

$$\langle H^i \rangle = \frac{s}{N} \int_0^H c_p(x) x^i dx. \quad (128)$$

где  $i = 0, 1..∞$ .

Определим также сходным образом моменты распределения плотности объемного заряда в слое как

$$\langle R^i \rangle = \frac{s}{\gamma \alpha N} \int_0^R \rho(x) x^i dx. \quad (129)$$

В соответствии с принятыми определениями  $\langle H^0 \rangle = \langle R^0 \rangle = 1$ , в то время как более высокие моменты ( $i > 0$ ) являются мерой усредненной толщины щетки или заряженного слоя, соответственно.

Подстановка уравнения 127 для профиля концентрации мономерных звеньев в уравнение 128 с учетом уравнения 129 позволяет получить следующее выражение для  $i$ -го момента распределения концентрации мономерных звеньев, справедливо в режиме доминирования соли:

$$\langle H^i \rangle = \gamma \langle R^i \rangle + \frac{3(1-\gamma)}{(i+1)(i+3)} H^i, \quad (130)$$

где толщина щетки  $H$  определена уравнением 126. Пренебрегая первым членом в правой части уравнения 130, можно получить следующее асимптотическое выражение для  $i$ -го момента, справедливо в пределе  $a\sqrt{N} \ll R \ll H$ :

$$H_i = \langle H^i \rangle^{1/i} \approx \left( \frac{3(1-\gamma)}{(i+1)(i+3)} \right)^{1/i} H. \quad (131)$$

Таким образом, в режиме доминирования соли усредненная толщина щетки  $H_i$  пропорциональна полной толщине щетки  $H$  с точностью до зависимости от  $\gamma$ , а именно

$$H_i = \langle H^i \rangle^{1/i} \sim (1-\gamma)^{1/3+1/i},$$

поскольку  $H \sim (1-\gamma)^{1/3}$  в соответствии с уравнением 126.

**Численное моделирование методом ССП.** Численный метод ССП позволяет исследовать структуру ПЭ щетки при наличии связанного заряда противоположного знака в слое, примыкающем к поверхности прививки. При этом, в отличие от аналитической теории, построенной в приближении сильного растяжения цепей щетки, численный подход применим при произвольной

толщине заряженного слоя и учитывает флуктуации нерастянутых концевых участков цепей, что особенно существенно при описании структуры ПЭ щетки вблизи границы с раствором,  $x \approx H$ , а также на границе области объемного заряда  $x \approx R$ . Для численного моделирования методом ССП использовалась программа *sffbox*, разработанная в университете г. Вагенинген (Нидерланды). В численных расчетах длина цепей щетки была выбрана равной  $N = 200$ , доля заряженных мономерных звеньев  $\alpha = 0.2$  и площадь прививки на цепь  $s = 200a^2$ . Выбранное значение параметра Флори-Хаггинса  $\chi = 0.5$ , отвечающее условиям тета-растворителя для незаряженных цепей, обеспечивает доминирование ионных взаимодействий в щетке над короткодействующими неэлектростатическими взаимодействиями при не слишком высокой концентрации соли в растворе. Связанный заряд противоположного знака был распределен равномерно в слое толщины  $R$ . Как толщина слоя  $R$ , так и величина связанного заряда на единицу площади  $\gamma Q$  являлись изменяемыми параметрами наряду с концентрацией соли в растворе  $c_s$ .

На Рисунке 19 приведены зависимости электростатического потенциала от квадрата расстояния от поверхности прививки. Как видно из Рисунка 19, в соответствии с предсказанием аналитической теории, в пределах щетки (включая приповерхностный заряженный слой) электростатический потенциал спадает по квадратичному закону как функция расстояния от поверхности. При этом наклон кривых не зависит ни от концентрации соли, ни от величины  $\gamma$ .

Увеличение концентрации соли приводит к уменьшению полной толщины щетки  $H$  (в согласии с уравнением 119), но линейная зависимость  $\psi$  от  $x^2$  внутри щетки всегда сохраняется. Примечательно, что квадратичная зависимость электростатического потенциала от расстояния  $x$  сохраняется даже в случае противоположно заряженной поверхности ( $R = 0$ ), когда приближение сильной вытяжки не выполняется для адсорбированных на поверхности ПЭ цепей щетки.

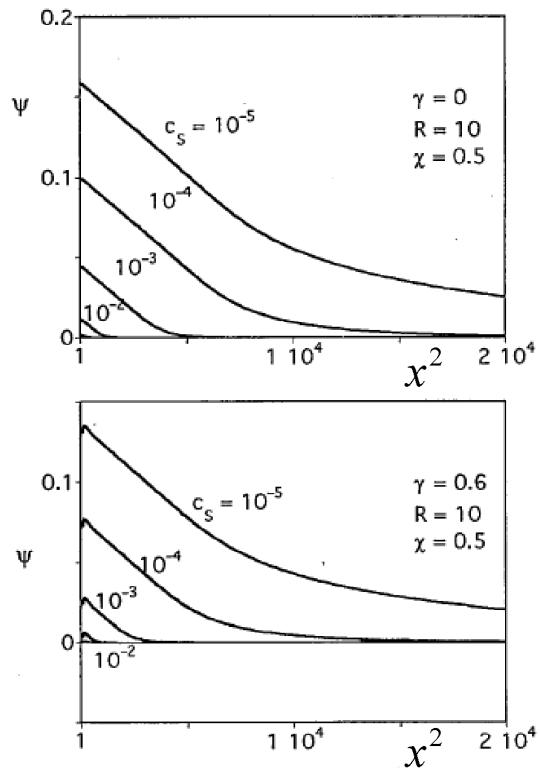


Рисунок 19 – Распределение электростатического потенциала в ПЭ щетке, привитой к заряженной поверхности при различных концентрациях соли (соответствующие значения объемной доли соли в растворе указаны около кривых) и различных значениях иммобилизованного приповерхностного заряда. Расчет численным методом ССП при  $N = 200$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $R = 10$ .

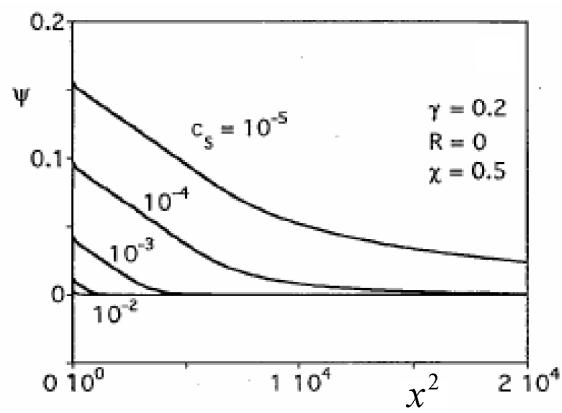


Рисунок 20 – Распределение электростатического потенциала в ПЭ щетке, привитой к заряженной поверхности при  $R = 0$ ,  $\gamma = 0.2$  и различных концентрациях соли (соответствующие значения объемной доли соли в растворе указаны около кривых.) Расчет численным методом ССП при  $N = 200$ ,  $\alpha = 0.5$ .

Рисунок 21 иллюстрирует влияние соли на профили концентрации мономерных звеньев  $c_p(x)$  и соответствующие им распределения свободных концов цепей в щетке  $g(x)$  при толщине приповерхностного заряженного слоя  $R = 10$  и различных значениях заряда  $\gamma$ . Рисунки 21а и 21б соответствуют ПЭ щетке, привитой к нейтральной поверхности ( $\gamma = 0$ ). Как видно из Рисунков 21а и 21б, в ПЭ щетке, привитой к незаряженной поверхности, профили концентрации мономерных звеньев всегда описываются непрерывными и гладкими кривыми, а распределение свободных концов  $g(x)$  имеет один широкий максимум. Только при предельно малой концентрации соли на распределении концов появляется плечо вблизи границы щетки с раствором, означающее обогащение периферии щетки свободными концами. Это плечо соответствует краевой расходимости функции распределения концов, предсказываемой аналитической теорией. В численных расчетах методом ССП происходит размытие острого краевого пика в функции распределения за счет флуктуаций нерастянутых концевых участков цепей.

При наличии противоположно заряженного слоя вблизи поверхности прививки (Рисунки 21с и 21д) формы профилей концентрации мономерных звеньев и распределений свободных концов существенно отличаются от случая незаряженной поверхности. В соответствии с результатами аналитической теории (уравнение 124), при малой концентрации соли в щетке образуется более плотная область в пределах противоположно заряженного слоя (в данном случае при  $x \leq 10$ ) и более разреженная область за его пределами ( $x \geq 10$ ). Обогащение области заряженного слоя мономерными звеньями противоположно заряженных ПЭ цепей щетки приводит к бимодальному (а при низкой концентрации соли - к trimодальному, с плечом вблизи границы щетки с раствором) распределению концов цепей, как и следует из результатов аналитической теории.

Рисунок 22 демонстрирует влияние величины плотности приповерхностного заряда  $\gamma$  на распределения концентрации мономерных звеньев и концов цепей в условиях умеренной концентрации соли при толщине заряженного слоя

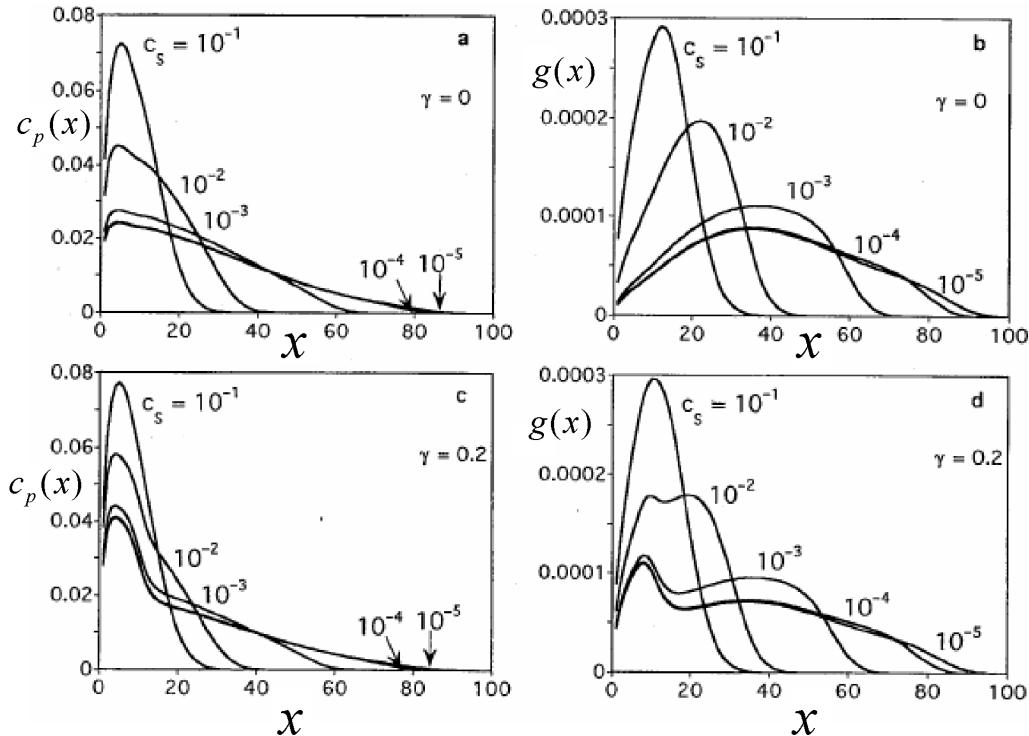


Рисунок 21 – Профили концентрации мономерных звеньев и свободных концов цепей в ПЭ щетке при различных концентрациях соли (соответствующие значения объемной доли соли в растворе указаны около кривых) для случая незаряженной поверхности (а,б) и при значениях иммобилизованного приповерхностного заряда  $\gamma = 0.2$  (с,д). Расчет численным методом ССП при  $N = 200$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $R = 10$ .

$R = 10$ . Как видно из Рисунка 22, увеличение  $\gamma$  (т.е. рост приповерхностного заряда) приводит к перераспределению заряженных мономерных звеньев с периферии щетки внутрь приповерхностного заряженного слоя и, при  $\gamma = 1$ , преимущественной абсорбции цепей в заряженном слое. Эта структурная перестройка сопровождается перераспределением свободных концов цепей. При  $\gamma = 0$  функция распределения испытывает один широкий максимум и слабо выраженное плечо на краю щетки. При промежуточных значениях  $\gamma$  распределение концов имеет два выраженных максимума, один из которых соответствует цепям, растянутым только до границы заряженного слоя, а второй - более вытянутым цепям, образующим разреженную щетку. Наконец, при  $\gamma = 1$  распределение концов снова становится одномодальным, что соответствует распределению концов цепей в пределах заряженного приповерхностного слоя с преимущественной локализацией вблизи его границы.

На Рисунке 23 представлена зависимость средней толщины щетки (первого момента распределения плотности  $H_1$ ) от концентрации соли  $c_s$  при различной толщине слоя приповерхностного заряда  $R$  и различных значениях  $\gamma$ . Пунктирные линии с наклоном  $-1/3$  соответствуют предельному поведению толщины щетки как функции концентрации соли, предсказываемому аналитической теорией (уравнения 131 и 126). Как видно из Рисунка 23, средняя толщина щетки является монотонно убывающей или, наоборот, монотонно возрастающей функцией концентрации соли, соответственно, при малых или при больших значениях  $\gamma$ . При малых значениях  $\gamma$  наклон зависимости  $H_1$  от  $c_s$  (в логарифмических координатах) близок к  $-1/3$ , как и предсказывается уравнением 126. При промежуточных значениях  $\gamma$  средняя толщина щетки сначала убывает, проходит через минимум и далее возрастает как функция концентрации соли. Такое поведение объясняется следующим образом: начальное увеличение концентрации соли влияет главным образом на внешнюю, более разреженную область щетки, которая испытывает уменьшение вытяжки, проявляющееся в убывании  $H_1$  как функции  $c_s$ . Однако, дальнейшее

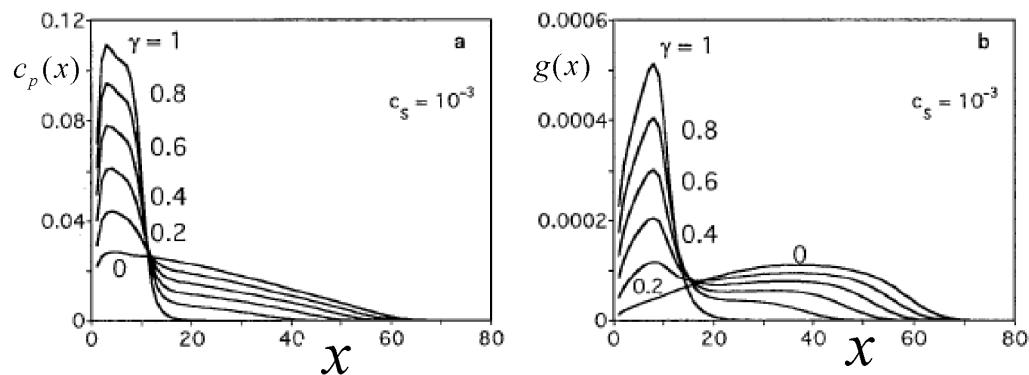


Рисунок 22 – Профили концентрации мономерных звеньев и свободных концов цепей в ПЭ щетке при различных значениях плотности приповерхностного заряда. Расчет численным методом ССП при  $N = 200$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $R = 10$ .

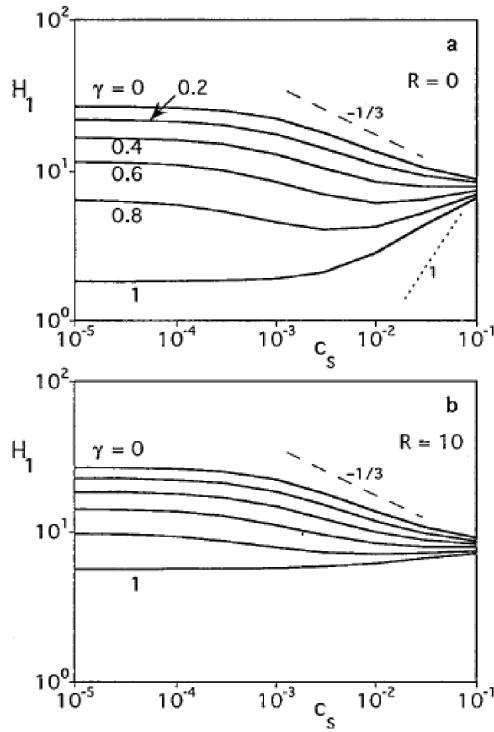


Рисунок 23 – Средняя толщина ПЭ щетки как функция концентрации соли при различных значениях плотности приповерхностного заряда и толщины приповерхностного заряженного слоя  $R$ . Расчет численным методом ССП при  $N = 200$ ,  $\alpha = 0.5$ .

увеличение концентрации соли приводит к экранировке притяжения ПЭ цепей щетки к приповерхностному слою противоположного заряда и увеличению вытяжки цепей во внутренней, более плотной области щетки. Как следствие, средняя толщина щетки немонотонно зависит от концентрации соли. Минимум на зависимости средней толщины щетки от концентрации соли выражен тем сильнее, чем тоньше (при той же величине  $\gamma$ ) слой приповерхностного заряда.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что ПЭ щетки, привитые к противоположно заряженной поверхности, демонстрируют довольно сложное поведение. Использование двух взаимодополняющих методов анализа (аналитическая теория в приближении Пуассона-Больцмана и численное моделирование методом ССП) оказывается в данном случае особенно полезным,

поскольку аналитические результаты являются асимптотически точными в пределе длинных цепей и широкого заряженного слоя, в то время, как численный подход позволяет исследовать свойства системы с экспериментально реализуемой длиной цепей и в пределе тонкого заряженного слоя.

В согласии с предсказаниями аналитической теории, численные расчеты методом ССП подтверждают квадратичную зависимость электростатического потенциала в щетке от координаты в случае широкого заряженного слоя  $R \geq a\sqrt{N}$ . Интересно отметить, что эта форма зависимости сохраняется как для тонкого слоя  $R \leq a\sqrt{N}$ , так и в пределе  $R = 0$ , когда используемое аналитической теорией предположение о сильной вытяжке очевидно нарушается для цепей, адсорбированных на поверхности.

Как аналитическая теория, так и численное моделирование предсказывают разделение цепей щетки на две популяции, а именно, цепи абсорбированные внутри противоположно заряженного слоя и цепи вытянутые в меру полной толщины щетки. Абсорбированные цепи экранируют заряд приповерхностного слоя. Поэтому вытянутые цепи практически не испытывают влияния приповерхностного заряда и образуют разреженную ПЭ щетку с эффективно меньшей плотностью прививки. В случае достаточно широкого приповерхностного слоя заряд цепей, полностью находящихся внутри слоя, превышает (по абсолютной величине) заряд слоя. С уменьшением толщины заряженного слоя доля абсорбированных в слое цепей  $\Gamma$  монотонно убывает, стремясь к  $\gamma$  при  $R \rightarrow 0$ . Прямым следствием разделения цепей щетки на две популяции является немонотонное изменение средней толщины щетки как функции концентрации соли в случае промежуточных значений плотности иммобилизованного заряда.

## 1.7. Теория pH-чувствительных полиэлектролитных щеток

Основные особенности поведения щеток, образованных слабыми поликислотами или полиоснованиями (pH-чувствительными ПЭ), определяются

взаимосвязью между локальным рН внутри щетки и конформациями образующих щетку ПЭ цепей.

**Теория рН-чувствительных ПЭ щеток: приближение локальной электронейтральности.** Специфические особенности поведения щеток, образованных слабыми полиэлектролитами, отличающие их от щеток, образованных сильными полиэлектролитами, могут быть исследованы в рамках приближения локальной электронейтральности с помощью упрощенной модели, предполагающей равномерную вытяжку цепей и однородное распределение концентрации полимера внутри щетки. Подробности вычисления свободной энергии щетки слабого полиэлектролита в ПЛЭ приведены в Приложении 1.

Равновесная толщина щетки  $H$  может быть найдена из условия баланса упругой силы, возникающей при растяжении цепи, и разностного (избыточного) осмотического давления  $\Delta\Pi$ , создаваемого всеми подвижными ионами в щетке:

$$\frac{3H}{Na^2} \equiv \frac{3}{sc_p} = s \cdot \frac{\Delta\Pi}{k_B T}, \quad (132)$$

где  $c_p = N/sH$ , как обычно, - средняя концентрация мономерных звеньев в щетке.

Разностное осмотическое давление в щетке может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Pi}{k_B T} &= \sum_j c_j(r) - \sum_j c_{bj} = \Phi_{ion} \left( \sqrt{1 + \frac{\alpha(r)c_p(r)}{\Phi_{ion}}} - 1 \right) \\ &\approx \begin{cases} \alpha(r)c_p(r), & \alpha_b c_p(r)/\Phi_{ion} \gg 1 \\ \frac{\alpha^2(r)c_p^2(r)}{2\Phi_{ion}}, & \alpha_b c_p(r)/2\Phi_{ion} \ll 1, \end{cases} \end{aligned} \quad (133)$$

где

$$\Phi_{ion} \equiv \sum_j c_{bj} \quad (134)$$

равно осмотическому давлению в растворе и суммирование производится по всем видам подвижных ионов, включая  $H^+$  и  $OH^-$ , концентрации которых  $c_{bj}$  в растворе считаются постоянными.

Степень ионизации  $\alpha(r)$  цепей в щетке слабого полиэлектролита не является постоянной, а зависит от локального рН в соответствии с законом действующих масс, который в случае слабой поликислоты имеет вид

$$\frac{\alpha(r)}{1 - \alpha(r)} = \frac{K_a}{c_{H^+}}, \quad (135)$$

где  $K_a$  - константа диссоциации, а локальная концентрация ионов водорода в щетке  $c_{H^+}$  определяется их концентрацией  $c_{bH^+}$  в растворе (буфере) и избыточным (по отношению к раствору) электростатическим потенциалом внутри щетки  $\Psi(r)$

$$c_{H^+} = c_{bH^+} \exp(-e\Psi(r)/k_B T),$$

который, в свою очередь, может быть представлен, как

$$\exp(e\Delta\Psi(r)/k_B T) = \sqrt{1 + (\alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion})^2} - \alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion} \quad (136)$$

т.е. зависит от конформации цепей (концентрации мономерных звеньев) в щетке и концентрации соли в растворе. Вводя также степень диссоциации  $\alpha_b$  изолированного мономерного звена в растворе с заданным рН

$$\frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} = \frac{K_a}{c_{bH^+}}, \quad (137)$$

можно записать уравнение для степени ионизации цепей в щетке в виде

$$\begin{aligned} \frac{\alpha(r)}{1 - \alpha(r)} \cdot \frac{1 - \alpha_b}{\alpha_b} &= \\ &= \sqrt{1 + (\alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion})^2} - \alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion}, \end{aligned} \quad (138)$$

асимптотические решения которого имеют вид

$$\alpha(r) \cong \begin{cases} \left(\frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} \cdot \frac{\Phi_{ion}}{2c_p(r)}\right)^{1/2}, & \alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion} \gg 1 \\ \alpha_b, & \alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion} \ll 1. \end{cases} \quad (139)$$

Подстановка уравнения 139 в уравнение 133 позволяет получить соответствующие асимптотики для разностного осмотического давления

$$\frac{\Delta \Pi}{k_B T} \cong \begin{cases} \left( \frac{\alpha_b}{1-\alpha_b} \cdot \frac{\Phi_{ion} c_p(r)}{2} \right)^{1/2}, & \alpha(r) c_p(r) / \Phi_{ion} \gg 1 \\ \frac{\alpha_b^2(r) c_p^2(r)}{2 \Phi_{ion}}, & \alpha(r) c_p(r) / \Phi_{ion} \ll 1, \end{cases} \quad (140)$$

откуда, используя уравнение 132, получаем приближенные выражения для толщины щетки слабого полиэлектролита в асимптотических пределах низкой и высокой концентрации соли в растворе:

$$H \cong \begin{cases} Na \left( \frac{\alpha_b}{1-\alpha_b} \cdot sa \Phi_{ion} \right)^{1/3}, & \alpha(r) c_p(r) / \Phi_{ion} \gg 1 \\ Na \left( \frac{\alpha_b^2}{\Phi_{ion} sa} \right)^{1/3}, & \alpha(r) c_p(r) / \Phi_{ion} \ll 1. \end{cases} \quad (141)$$

Зависимости степени ионизации цепей и толщины щетки слабого полиэлектролита от концентрации соли, схематически представлены на Рисунке 24

Наиболее примечательной является предсказанная теорией немонотонная зависимость толщины pH-чувствительной ПЭ щетки от концентрации соли в растворе: при  $pH \approx pK$  толщина щетки возрастает как функция ионной силы раствора в области низкой концентрации соли, проходит через максимум и убывает при высокой концентрации соли. Аномальное набухание щетки при начальном увеличении концентрации соли вызвано увеличением степени ионизации цепей и сопровождающим его ростом осмотического давления противоионов внутри щетки. Напротив, в области высокой ионной силы раствора степень ионизации цепей в щетке близка к максимальной (при заданном pH в растворе), дальнейшее увеличение концентрации соли приводит только к уменьшению разностного осмотического давления и, соответственно, к уменьшению вытяжки цепей в щетке.

В условиях низкой ионной силы раствора теория, развитая в предположении доминирования ионных взаимодействий в системе, предсказывает уменьшение толщины щетки при увеличении густоты прививки, приводящем к уменьшению степени ионизации цепей в щетке. Этот эффект, однако, трудно обнаружить

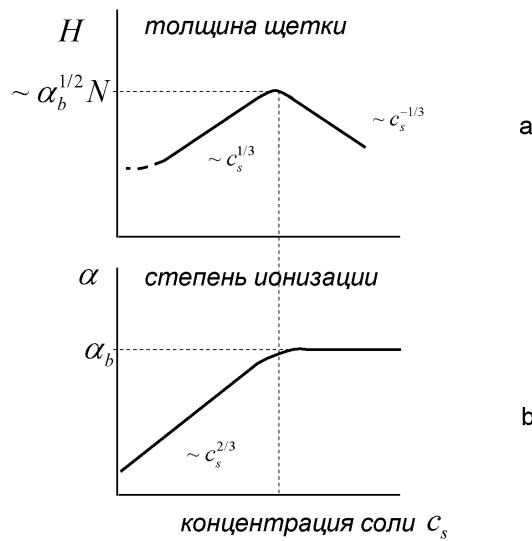


Рисунок 24 – Схематическая зависимость толщины (а) и степени ионизации (б) щетки слабого полизелектролита от концентрации соли в растворе.

в эксперименте из-за одновременного усиления отталкивательных объемных взаимодействий в щетке.

**Теория рН-чувствительных ПЭ щеток: приближение Пуассона-Больцмана.** Точное решение задачи в приближении ССП-Пуассона-Больцмана (см. Приложение 2) позволило детально проанализировать внутреннюю структуру ПЭ щетки и описать пространственно-неоднородное распределение электростатического потенциала, концентрации и степени ионизации мономерных звеньев. В частности, показано, что локальная степень ионизации мономерных звеньев  $\alpha(x)$  увеличивается по мере удаления от плоскости прививки по универсальному закону

$$\alpha(x) = 1 - (1 - \alpha_H) \exp[b^2(H^2 - x^2)]. \quad (142)$$

Эволюция профиля концентрации мономерных звеньев в рН-чувствительной ПЭ щетке при начальном увеличении концентрации соли (набухание) и в области высокой ионной силы раствора (сжатие) представлена на Рисунках 25 и

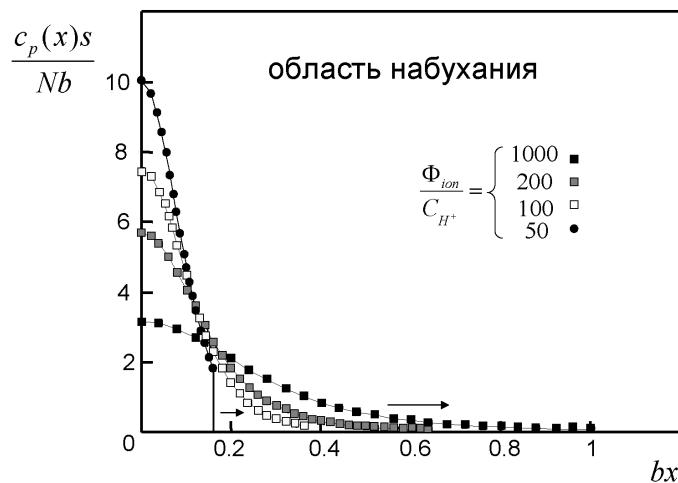


Рисунок 25 – Профиль концентрации мономерных звеньев в рН-чувствительной ПЭ щетке в области низких концентраций соли, Значения параметров:  $\alpha_b = 0.9$ ,  $4\sqrt{2/3}al_BN^2/s = 10^2$ ,  $(16/3\pi^2)a^2l_BK_aN^2 = 10^{-2}$ .

26, соответственно. Анализ соответствующих функций распределения концевых сегментов показывает, что вызванное начальным увеличением ионной силы раствора аномальное набухание щетки сопровождается сосуществованием двух популяций цепей: слабо ионизованных и мало вытянутых с более вытянутыми и сильно ионизованными. Эффект аномального набухания рН-чувствительных ПЭ щеток, предсказанный теорией, был убедительно подтвержден в ряде экспериментов по измерению толщины рН-чувствительных щеток как функции ионной силы раствора методами эллипсометрии. [44, 45].

## 1.8. Взаимодействие полиэлектролитных щеток с мультивалентными ионами

Увеличение заряда противоионов соли приводит к существенным конформационным изменениям в ПЭ щетках. Наиболее сильный эффект возникает в условиях низкой ионной силы раствора при добавлении в раствор

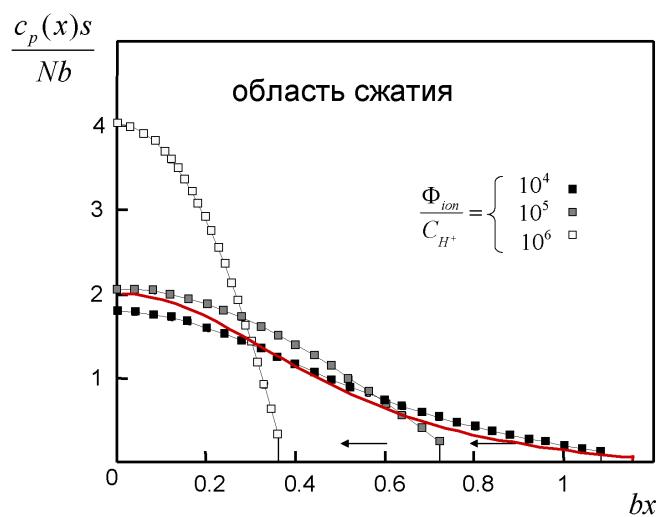


Рисунок 26 – Профиль концентрации мономерных звеньев в pH-чувствительной ПЭ щетке в область высоких концентраций соли. Значения параметров такие же, как на Рисунке 25; сплошной линией показан профиль концентрации, отвечающий максимальной толщине щетки.

мультивалентных противоионов. В этом случае даже при сравнительно низкой концентрации мультивалентных противоионов в растворе происходит преимущественное замещение ими одновалентных противоионов внутри щетки. Вследствие вызванного таким замещением падения осмотического давления внутри щетки происходит резкое уменьшение ее толщины.

К сожалению, точное аналитическое решение задачи Пуассона-Больцмана для ПЭ щетки, находящейся в контакте с раствором соли, содержащей мультивалентные ионы, не представляется возможным. Поэтому для анализа эффекта валентности противоионов соли на конформации цепей в ПЭ щетках можно использовать ПЛЭ. Рассмотрим наиболее интересный случай, когда раствор содержит в произвольной пропорции как одновалентные, так и мультивалентные противоионы соли с зарядом  $+Ze$  (ко-ионы предполагаются одновалентными).

Пусть  $\sum_{j^-} c_{bj^-} = c_s$  - концентрация мультивалентных ко-ионов,  $\sum_{j^+} c_{bj^+}$  - концентрация одновалентных противоионов, а  $c_{bZ+}$  - концентрация  $Z$ -валентных противоионов в растворе ( $Z = 1, 2$  и  $3$  для, например, ионов  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$ )

Условие электронейтральности раствора может быть записано как

$$\sum_{j^-} c_{bj^-} = \sum_{j^+} c_{bj^+} + Zc_{bZ+} = c_s, \quad (143)$$

Введем также отношение

$$\zeta = \frac{c_{bZ+}}{Z \sum_{j^+} c_{bj^+}}. \quad (144)$$

Тогда

$$\sum_{j^+} c_{bj^+} = \frac{c_s}{1 + \zeta Z^2}, \quad (145)$$

а

$$c_{bZ+} = Z\zeta \sum_{j^+} c_{bj^+} = \frac{c_s \zeta Z}{1 + \zeta Z^2}. \quad (146)$$

Оsmотическое давление в растворе

$$\frac{\Pi_b}{k_B T} = \sum_{j^+} c_{bj^+} + \sum_{j^-} c_{bj^-} + c_{bZ^+} = c_s \frac{2 + Z\zeta + Z^2\zeta}{1 + Z^2\zeta}, \quad (147)$$

а радиус Дебая

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \left( \sum_{j^+} c_{bj^+} + \sum_{j^-} c_{bj^-} + Z^2 c_{bZ^+} \right) = 4\pi l_B c_s \frac{2 + Z^2\zeta(1 + Z)}{1 + \zeta Z^2}. \quad (148)$$

Внутри щетки условие электронейтральности принимает вид

$$\sum_{j^-} c_{j^-} + \alpha c_p = \sum_{j^+} c_{j^+} + Z c_{Z^+} \quad (149)$$

(где рассматриваем случай сильного ПЭ с фиксированной долей заряженных мономерных звеньев  $\alpha$ ).

Больцмановское распределение концентраций ионов между объемом щетки и раствором (Доннановское равновесие) имеет вид

$$c_{Z^+}/c_{bZ^+} = (c_{j^+}/c_{bj^+})^Z = (c_{bj^-}/c_{j^-})^Z = \exp(-Z\psi) \equiv \lambda^{-Z}. \quad (150)$$

Воспользовавшись уравнениями 149 и 150, можно вывести уравнение для избыточного электростатического потенциала внутри щетки  $\psi = \ln \lambda$ :

$$\lambda^{Z+1} + \frac{\alpha c_p}{c_s} \lambda^Z - \frac{\lambda^{Z-1}}{1 + Z^2\zeta} - \frac{Z^2\zeta}{1 + Z^2\zeta} = 0, \quad (151)$$

которое принимает простой вид в случае, когда раствор содержит только одновалентные противоионы ( $Z = 1$  или  $\zeta = 0$ )

$$\lambda^2 + \frac{\alpha c_p}{c_s} \lambda - 1 = 0. \quad (152)$$

Оsmотическое давление ионов внутри щетки равно

$$\frac{\Pi}{k_B T} = \sum_{j^+} c_{j^+} + \sum_{j^-} c_{j^-} + c_{Z^+} = c_s \left[ \lambda + \frac{\lambda^{-1}}{1 + \zeta Z^2} + \frac{\lambda^{-Z}}{1 + \zeta Z^2} Z\zeta \right]. \quad (153)$$

Используя уравнения 147 и 154, можно получить избыточное осмотическое давление ионов в щетке

$$\frac{\Delta\Pi}{k_B T} = \Pi - \Pi_b = c_s \left[ (\lambda - 1) + \frac{\lambda^{-1} - 1}{1 + \zeta Z^2} + \frac{Z\zeta}{1 + \zeta Z^2} (\lambda^{-Z} - 1) \right]. \quad (154)$$

В пределе низкой ионной силы раствора,  $c_s \rightarrow 0$  и  $\lambda \ll 1$ , из уравнения 152 следует, что

$$\lambda^{-Z} \approx \frac{\alpha c_p}{c_s} \frac{1 + Z^2 \zeta}{Z^2 \zeta},$$

откуда  $\Delta\Pi/k_B T \approx \alpha c_p / Z$ . В пределе высокой ионной силы раствора ( $\lambda \leq 1$ ) разностное осмотическое давление

$$\frac{\Delta\Pi}{k_B T} = \frac{\Pi - \Pi_b}{k_B T} = \frac{\alpha^2 c_p^2}{2c_s} \cdot \frac{1 + Z^2 \zeta}{2 + Z^2 \zeta (1 + Z)} = \alpha^2 c_p 2\pi l_B \kappa^{-2}. \quad (155)$$

Равновесная толщина щетки определяется балансом разностного осмотического давления, описываемого уравнением 154, и энтропийной упругой силы, возникающей при растяжении цепей, что может быть записано, как

$$s\Delta\Pi/k_B T = \frac{3}{c_p s} \quad (156)$$

в предположении равномерной вытяжки и гауссовой эластичности.

Изменение гидродинамических размеров коллоидных ПЭ щеток, образованных цепями полистирол сульфоната, при замещении противоионов натрия ионами лантана изучалось методом динамического светорассеяния, Рисунок 27 [55]. Результаты эксперимента качественно подтверждают предсказания теории относительно коллапса щеток, вызванного изменением валентности противоионов. Вместе с тем, количественный анализ полученных зависимостей толщины щетки от относительного содержания трехвалентных ионов лантана в растворе указывает на существенную роль корреляций зарядов в щетке. Такие корреляции вызывают эффективное притяжение, приводящее к более глубокому коллапсу щетки. Эффект преимущественной

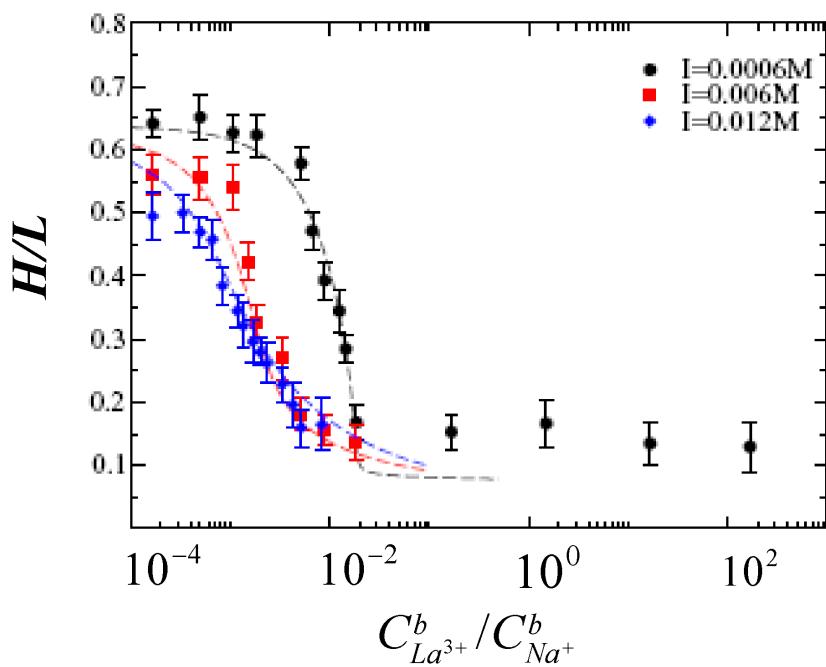


Рисунок 27 – Зависимость толщины коллоидной щетки поли(стирол сульфоната), определенной методом динамического светорассеяния, от соотношения концентраций ионов лантана и натрия в растворе и сравнение с предсказаниями теории, уравнение 156.

абсорбции мультивалентных ионов ПЭ щетками может быть использован для пре-концентрирования ионов тяжелых, в том числе радиоактивных металлов в процессах водоочистки и в экологическом мониторинге.

### **1.9. Взаимодействие полиэлектролитных щеток с глобулярными белками**

Понимание механизмов взаимодействия глобулярных белков с полимерными и ПЭ щетками является важным для создания биосовместимых покрытий и коллоидных био-реакторов. Иммобилизация белков-ферментов в полимерной щетке позволяет сохранить их ферментативную активность, в то время как высокая степень гидратации щетки обеспечивает свободную диффузию субстрата и продукта ферментативной реакции.

Экспериментально было обнаружено [57], что глобулярные белки могут абсорбироваться ПЭ щетками в условиях, когда суммарный заряд белковой глобулы совпадает по знаку с зарядом цепей, образующих ПЭ щетку, причем количество абсорбированного щетками белка максимально при низкой ионной силе раствора и существенно уменьшается при добавлении соли. Это наблюдение указывает на электростатический механизм связывания белковых глобул с одноименно заряженными ПЭ щетками.

Для объяснения обнаруженного эффекта в работе было предпринято численное моделирование методом ССП взаимодействия белково-подобной частицы, поверхность которой содержит области как положительного, так и отрицательного заряда, с ПЭ щеткой. Электростатические взаимодействия учитывались в приближении Пуассона-Больцмана.

Результаты моделирования подтверждают уменьшение свободной энергии системы при погружении биполярной белково-подобной частицы в ПЭ щетку и, тем самым, термодинамическую выгодность абсорбции частицы щеткой в условиях низкой ионной силы раствора, Рисунок 30. При высокой ионной силе раствора доминирует стерическое отталкивание, препятствующее абсорбции белка щеткой.

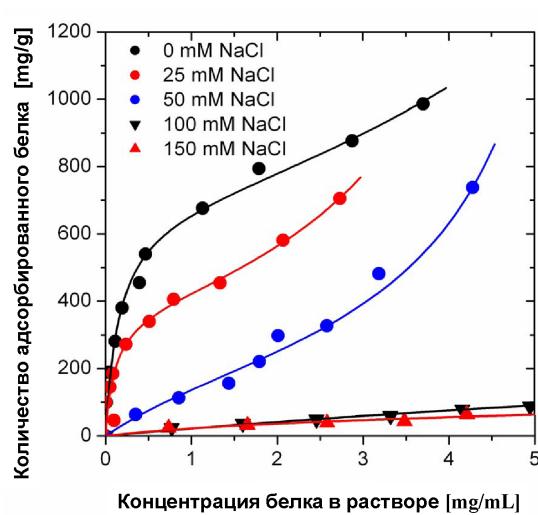


Рисунок 28 – Зависимость количества белка (бычий сывороточный альбумин), адсорбированного коллоидной полиэлектролитной щеткой полистирол сульфоната, от концентрации белка в растворе при различной ионной силе раствора, по данным работы [57]

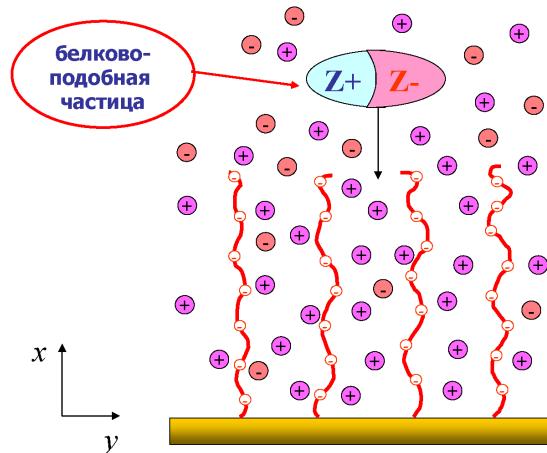


Рисунок 29 – Схематическое представление модели взаимодействия белково-подобной частицы, погруженной в ПЭ щетку, использовавшееся в расчете численным методом ССП.

Более детальный анализ показал, что природа обнаруженного эффекта заключается в асимметрии взаимодействия ПЭ цепей щетки с участками поверхности глобулы, несущими заряды различных знаков. В частности, эта асимметрия обусловлена адсорбцией ПЭ цепей и высвобождением низкомолекулярных противоионов, исходно локализованных вблизи участков поверхности глобулы, несущих заряд противоположного знака по отношению к щетке. Освобождение противоионов приводит к существенному выигрышу в энтропии системы и термодинамической выгодности адсорбции белковой глобулы щеткой [59, 60].

Напротив, одноименно заряженные участки поверхности глобулы эффективно экранируются противоионами и слабо взаимодействуют с ПЭ цепями щетки. Эксперименты методом изотермического калориметрического титрования указывают на существенное повышение энтропии при связывании белка одноименно заряженными ПЭ щетками, что находится в соответствии

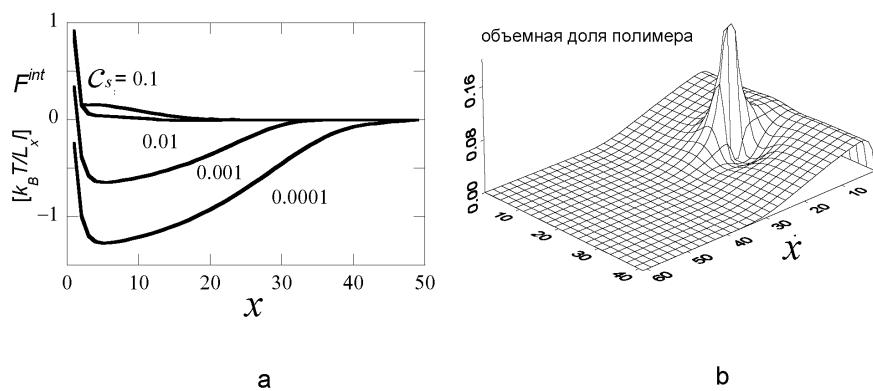


Рисунок 30 – Зависимость эффективного потенциала взаимодействия от положения белково-подобной частицы в ПЭ щетке (а) и распределение плотности полимера вокруг белково-подобной частицы, погруженной в щетку (б).

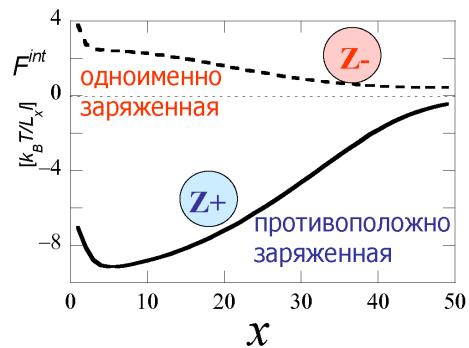


Рисунок 31 – Зависимость эффективного потенциала взаимодействия монополярной пробной частицы,  $Z = 4$ , от положения частицы в ПЭ щетке. Знак заряда монополярной частицы совпадает или противоположен знаку заряда цепей щетки. Параметры щетки:  $N = 100$ ,  $\alpha = 0.1$ .

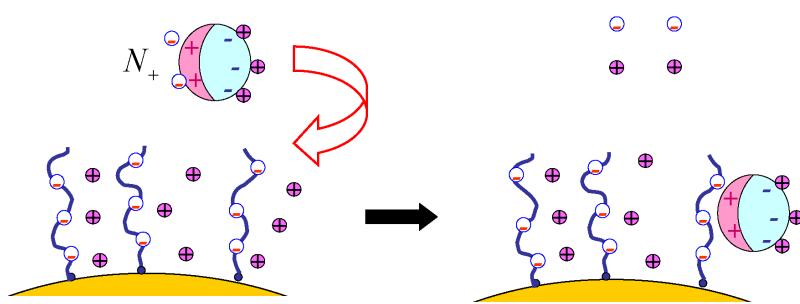


Рисунок 32 – Схематическое представление механизма высвобождения ионов при взаимодействии белковой глобулы с ПЭ щеткой.

с предложенным теоретически механизмом адсорбции глобулярных белков одноименно заряженными ПЭ щетками [59, 60].

### **1.10. Взаимодействие полимерных щеток с наноколлоидами**

Взаимодействие полимеров с наноколлоидными частицами, например с мицеллами ПАВ, в водных средах приводит к формированию водорастворимых полимер-коллоидных комплексов. В таких комплексах стерическое или электростатическое отталкивание между связанными с полимерной молекулой частицами вызывает дополнительное набухание макромолекулярной цепи. В разбавленном растворе вклад внутрицепных взаимодействий между частицами, связанными набухшим полимерным клубком, мал по сравнению с энергией адсорбции. Иная ситуация имеет место в полуразбавленных растворах, в полимерных щетках или других густо разветвленных макромолекулярных структурах, а также в полимерных глобулах. В этом случае количество связанных частиц определяется балансом между выигрышем в свободной энергии адсорбции и отталкиванием между связанными частицами. Тем самым возникает взаимосвязь между адсорбцией частиц на полимерных цепях и их конформацией.

Для анализа равновесного комплексообразования между наноколлоидными частицами и полимерными цепями в растворе и в полимерных щетках в работе была использована модель двух состояний. В этой модели эффективный параметр исключенного объема звена зависит от числа связанных частиц на единицу длины цепи. Последнее определяется самосогласованным образом из условия минимума полной свободной энергии. Для описания комплексообразования наноколлоидов с полимерными щетками, Рисунок 33, нами была использована модель двух состояний в сочетании с аналитическим подходом ССП.

Рассмотрим полимерную щетку, находящуюся в контакте с полубесконечным раствором ПАВ с концентрацией меньшей ККМ, но большей критической

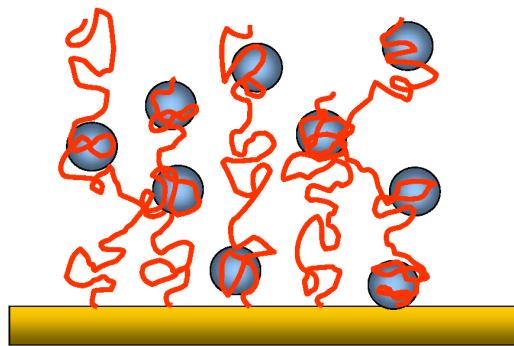


Рисунок 33 – Схематическое представление полимерной щетки с абсорбированными наноколлоидными частицами.

концентрации ассоциации. При этом как в растворе, так и внутри щетки отсутствуют свободные мицеллы ПАВ. Мицеллярные агрегаты образуются, однако, при кооперативном связывании молекул ПАВ с полимерными цепями. Предполагаем, что каждый такой агрегат адсорбирует на себе участок полимерной цепи, состоящий из  $N_{ad}$  сегментов (или мономерных звеньев, что то же самое в предположении гибкости полимерных цепей щетки) и при этом обладает трансляционной подвижностью вдоль цепи. Данная модель применима для описания взаимодействия и комплексообразования любого типа наноколлоидных частиц с полимерной щеткой при больших значениях константы связывания, что позволяет пренебречь наличием свободных частиц в щетке.

Средняя степень заполнения цепи частицами может быть определена как

$$\theta = \frac{MN_{ads}}{N}, \quad (157)$$

где  $M$  - среднее число частиц, адсорбированных одной цепью. Поскольку предполагается, что частицы распределены неравномерно вдоль привитых к поверхности цепей щетки, можно ввести локальную степень заполнения  $\theta(x)$  и локальную численную концентрацию связанных с цепями частиц  $m(x)$  как

$$\theta(x) = \frac{m(x)N_{ad}}{c_p(x)}, \quad (158)$$

где  $c_p(x)$  - локальная численная концентрация мономерных звеньев (сегментов) цепей, а  $x$ , как обычно, расстояние до поверхности прививки.

Если выигрыш в свободной энергии  $-k_B T N_{ad} u$  приписывается каждой связанной с цепью частице, то соответствующий вклад в свободную энергию щетки (в расчете на цепь) представляется в виде

$$F_{ads}/k_B T = su \int_0^H c_p(x)\theta(x)dx. \quad (159)$$

Как обычно, в последнем уравнении  $s$  - площадь прививки на цепь, а  $H$  - полная высота щетки.

Вклад в свободную энергию, связанный с энтропией неравномерного распределения связанных частиц вдоль цепей может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} F_{mix}/k_B T = & \frac{s}{N_{ad}} \int_0^H c_p(x) \left[ \theta(x) \ln \frac{\theta(x)}{N_{ad}(1-\theta(x))+\theta(x)} \right. \\ & \left. + N_{ad}(1-\theta(x)) \ln \frac{N_{ad}(1-\theta(x))}{N_{ad}(1-\theta(x))+\theta(x)} \right] dx. \end{aligned} \quad (160)$$

Действительно, число способов разместить  $M$  частиц, каждая из которых занимает участок, содержащий  $N_{ad}$  сегментов вдоль цепи длины  $N$  равно

$$Z = \frac{(N - M(N_{ad} - 1))!}{M!(N - MN_{ad})!}$$

или, с учетом уравнения 157,

$$Z = \frac{(N(1-\theta) + N\theta/N_{ad})!}{(N\theta/N_{ad})!(N(1-\theta))!}. \quad (161)$$

Соответствующая конфигурационная энтропия  $S_{mix} = k_B \ln Z$  может быть представлена, используя приближение Стирлинга ( $\ln N! \approx N \ln N - N$ ), в виде

$$-\frac{S_{mix}}{k_B} = \frac{N}{N_{ads}} \left( \theta \ln \frac{\theta}{N_{ad}(1-\theta) + \theta} + N_{ad}(1-\theta) \ln \frac{N_{ad}(1-\theta)}{N_{ad}(1-\theta) + \theta} \right). \quad (162)$$

В предельном случае  $N_{ad} = 1$  уравнение 162 сводится к

$$-\frac{S_{mix}}{k_B} = N[\theta \ln \theta + (1-\theta) \ln(1-\theta)]. \quad (163)$$

Заметим, что для изолированной полимерной цепи, связывающей на себе наноколлоидные частицы, вклады в свободную энергию  $F_{ads}$  и  $F_{mix}$  являются доминирующими, так как оба они пропорциональны  $N$ . Поэтому равновесная степень заполнения цепи связанными частицами может быть получена путем минимизации свободной энергии  $F = F_{ads} + F_{mix}$  по отношению к  $\theta$ . В результате получаем, что цепь в растворе равномерно (по длине) заполнена адсорбированными частицами со средней степенью заполнения  $\theta_b$ , определяемой из уравнения

$$\ln \frac{N_{ad}(1-\theta_b)}{N_{ad}(1-\theta_b) + \theta_b} - \frac{1}{N_{ad}} \ln \frac{\theta_b}{N_{ad}(1-\theta_b) + \theta_b} = u, \quad (164)$$

где индекс  $b$  относится к состоянию в растворе. Как следует из уравнения 164, степень заполнения цепи связанными частицами в растворе  $\theta_b$  является монотонно возрастающей функцией  $-u$  (т.е., возрастает с ростом концентрации ПАВ в растворе).

В случае полимерной щетки свободная энергия системы включает в себя еще два вклада пропорциональных длине цепей  $N$ , а именно: вклад  $F_{osm}$  стерических взаимодействий между декорированными связанными частицами цепями щетки и потери в конформационной энтропии, вызванные растяжением цепей в направлении, перпендикулярном поверхности прививки,  $F_{conf}$ . Заметим, что локальные потери конформационной энтропии, связанные с адсорбцией участков цепей длины  $N_{ad}$  на частицах, учитываются в параметре взаимодействия  $u$ .

Вклад стерических взаимодействий может быть записан в вириальном приближении с учетом парных взаимодействий между мономерными звеньями и адсорбированными частицами

$$F_{osm}/k_B T = s \int_0^H v(x) c_p^2(x) dx, \quad (165)$$

где эффективный второй вириальный коэффициент  $v(x)$  зависит от локальной степени заполнения цепей частицами  $\theta(x)$  как

$$v(x) \equiv v[\theta(x)] = v_0(1 - \theta(x))^2 + v_1\theta^2(x) + 2v_2\theta(x)(1 - \theta(x)). \quad (166)$$

Первый член в уравнении 166 описывает парные взаимодействия между мономерными звеньями в участках цепей, не связанных с частицами, и включает в себя "затравочный" второй вириальный коэффициент взаимодействия двух мономрных звеньев  $v_0$ , умноженный на априорную вероятность их контакта  $(1 - \theta)^2$ . Поскольку длина мономерного звена (сегмента) цепи используется в качестве единицы длины, в условиях хорошего растворителя величина  $v_0$  порядка единицы.

Второй и третий члены в уравнении 166 описывают парные взаимодействия между адсорбированными на цепях частицами и между свободными от частиц мономерными звеньями и адсорбированными частицами. Оба члена включают в себя априорные вероятности соответствующих парных контактов. В общем случае оценка загруженных параметров взаимодействия  $v_1$  и  $v_2$  представляет собой довольно сложную задачу, требующую учета локальной конформационной структуры участка цепи, связанного с частицей. Однако, в ситуации, когда  $N_{ad} \sim 1$  можно полагать  $v_2 \geq 1$ , в то время, как в величина  $v_1$  может существенно превышать единицу (как, например, в случае ассоциации ионных ПАВ с незаряженными водорастворимыми полимерами). Заметим, что при  $N_{ad} = 1$  данная модель эквивалентна модели полимерной щетки, в которой

мономерные звенья цепей могут находиться в двух состояниях с константой равновесия  $\exp(u)$ .

Вклад в свободную энергию, отвечающий конформационной энтропии растяжения цепей в щетке, представляется в виде

$$\frac{F_{conf}}{k_B T} = \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} E(x, x') dx, \quad (167)$$

где  $E(x', x) = dx/dn$  - локальное растяжение на расстоянии  $x$  от поверхности прививки для цепи, у которой свободный конец расположен на расстоянии  $x'$  от поверхности. Функция  $g(x)$  описывает (нормированное на единицу) распределение концевых звеньев цепей

$$\int_0^H g(x) dx = 1, \quad (168)$$

а функция локального растяжения,  $E(x', x)$ , нормирована как

$$\int_0^{x'} \frac{dx}{E(x', x)} = N. \quad (169)$$

Распределение концентрации мономерных звеньев в направлении, перпендикулярном поверхности, может быть представлено в виде

$$c_p(x) = \frac{1}{s} \int_x^H \frac{g(x')}{E(x', x)} dx' \quad (170)$$

и нормировано как

$$\int_0^H c_p(x) dx = \frac{N}{s}. \quad (171)$$

Полная свободная энергия щетки

$$F = F_{ads} + F_{mix} + F_{osm} + F_{conf} \quad (172)$$

определяется уравнениями 159, 160, 165, 166, 167, 170 как функционал от трех независимых функций:  $E(x', x)$ ,  $g(x)$  и  $\theta(x)$ .

Вариация полной свободной энергии, уравнение 172, по отношению к  $E(x', x)$  с учетом условий нормировки 169 и 171 приводит к универсальной

(определенной гауссовой эластичностью цепей щетки) форме функции локального растяжения

$$E(x', x) = \frac{\pi}{2N} \sqrt{(x')^2 - x^2}$$

и к уравнению, связывающему локальную концентрацию мономерных звеньев  $c_p(x)$  и локальную степень заполнения цепей частицами  $\theta(x)$ :

$$\begin{aligned} & 2v(x)c_p(x) + u\theta(x) + \\ & \frac{1}{N_{ad}} \left( \theta(x) \ln \frac{\theta(x)}{N_{ad}(1 - \theta(x)) + \theta(x)} + \right. \\ & \left. N_{ad}(1 - \theta(x)) \ln \frac{N_{ad}(1 - \theta(x))}{N_{ad}(1 - \theta(x)) + \theta(x)} \right) = \\ & = \Lambda - \frac{3\pi^2 x^2}{8N^2}. \end{aligned} \quad (173)$$

Неопределенный множитель Лагранжа  $\Lambda$  должен быть определен из условия нормировки профиля концентрации мономерных звеньев, уравнение 171, после минимизации свободной энергии щетки по отношению к ее полной толщине  $H$ . Заметим, что в случае "голой"(не связывающей наночастицы) щетки  $v(x) \equiv v_0$  и только первый член присутствует в левой части уравнения 173, что приводит к обычной квадратичной зависимости концентрации мономерных звеньев в щетке от координаты  $x$ .

Вариация полной свободной энергии щетки, уравнение 172, по отношению к степени заполнения  $\theta(x)$  позволяет получить второе уравнение, связывающее между собой локальную концентрацию мономерных звеньев  $c_p(x)$  и локальную степень заполнения цепей частицами  $\theta(x)$ :

$$\begin{aligned} & c_p(x) = \\ & -\frac{1}{N_{ad}v'(x)} \left[ \ln \left( \frac{\theta(x)}{\theta_b} \cdot \frac{N_{ad}(1 - \theta_b) + \theta_b}{N_{ad}(1 - \theta(x)) + \theta(x)} \right) + \right. \\ & \left. N_{ad} \ln \left( \frac{1 - \theta_b}{1 - \theta(x)} \cdot \frac{N_{ad}(1 - \theta(x)) + \theta(x)}{N_{ad}(1 - \theta_b) + \theta_b} \right) \right], \end{aligned} \quad (174)$$

где

$$v'(x) \equiv \frac{dv(\theta(x))}{d\theta(x)}$$

и использовалось уравнение 164 для  $\theta_b$ .

Система из двух уравнений 173 и 174 позволяет определить профиль концентрации мономерных звеньев  $c_p(x)$  и профиль степени заполнения цепей частицами  $\theta(x)$  как функции расстояния  $x$  от плоскости прививки.

Как упоминалось выше, неопределенный множитель Лагранжа  $\Lambda$  зависит от полной толщины щетки  $H$  и должен быть определен из условия нормировки, уравнение 171. Можно, однако, найти  $\Lambda$  из условия обращения в ноль концентрации полимера на краю щетки, т.е. из условия  $c_p(H) = 0$ , которое выполняется, если взаимодействия исключенного объема в щетке носят характер отталкивания. Тогда степень заполнения цепей на краю щетки должна принимать значение  $\theta_b$ , определяемое уравнением 164, т.е.

$$\theta(H) = \theta_b. \quad (175)$$

Подстановка уравнения 175 в уравнение 173 приведет к следующему выражению для  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \frac{3\pi^2 H^2}{8N^2} + \ln \frac{N_{ad}(1 - \theta_b)}{N_{ad}(1 - \theta_b) + \theta_b}. \quad (176)$$

Как следует из уравнения 174, локальная степень заполнения цепей в щетке  $\theta(x)$  всегда меньше, чем  $\theta_b$ , если производная  $v' \equiv \frac{dv(\theta)}{d\theta}$  положительна, т.е. если адсорбция наночастиц усиливает стерическое отталкивание между цепями в щетке.

Распределение свободных концов цепей в щетке  $g(x)$  может быть получено из профиля плотности мономерных звеньев  $c_p(x)$  путем обращением уравнения 170.

В дальнейшем удобно воспользоваться приведенными толщиной щетки и расстоянием до поверхности прививки:

$$h = \frac{H}{\sqrt{8N^2/3\pi^2}}$$

$$z = \frac{x}{\sqrt{8N^2/3\pi^2}}.$$

Совместное решение уравнений 173, 174 и 176 позволяет получить замкнутое уравнение для профиля степени заполнения  $\theta(z)$ , которое в приведенных переменных имеет вид:

$$h^2 - z^2 =$$

$$-\frac{2v(z) - \theta(z)v'(z)}{N_{ad}v'(z)} \ln\left(\frac{\theta(z)}{\theta_b} \cdot \frac{N_{ad}(1 - \theta_b) + \theta_b}{N_{ad}(1 - \theta(z)) + \theta(z)}\right) +$$

$$\frac{2v(z) + (1 - \theta(z))v'(z)}{v'(z)} \ln\left(\frac{1 - \theta(z)}{1 - \theta_b} \cdot \frac{N_{ad}(1 - \theta_b) + \theta_b}{N_{ad}(1 - \theta(z)) + \theta(z)}\right), \quad (177)$$

а также уравнение для профиля концентрации мономерных звеньев

$$c_p(z) = \frac{1}{2v(z) - \theta(z)v'(z)} \left[ h^2 - z^2 - \right.$$

$$\left. \ln\left(\frac{1 - \theta(z)}{1 - \theta_b} \cdot \frac{N_{ad}(1 - \theta_b) + \theta_b}{N_{ad}(1 - \theta(z)) + \theta(z)}\right) \right]. \quad (178)$$

Приведенная полная толщина щетки  $h$  может быть получена путем подстановки профиля концентрации  $c_p(z)$ , определяемого уравнениями 178 и 177 в условие нормировки 171.

Наконец, абсорбционная емкость щетки, определяемая как число связанных частиц на единицу площади щетки, может быть вычислена как

$$\Gamma = N_{ad}^{-1} \int_0^h c_p(z)\theta(z)dz. \quad (179)$$

На Рисунке 34 представлены профили степени заполнения цепей щетки связанными частичками как функции расстояния от поверхности прививки. Как видно из Рисунка 34, степень заполнения монотонно возрастает по

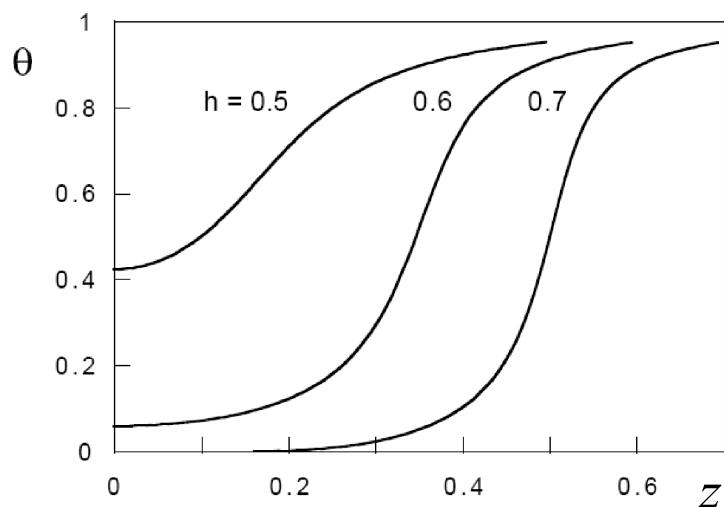


Рисунок 34 – Степень заполнения цепей щетки адсорбированными наноколлоидными частицами как функция расстояния от поверхности прививки для различных значений густоты прививки.

мере удаления от поверхности, достигая предельного значения  $\theta_b$  на границе щетки с раствором. При этом в случае достаточно густой прививки степень заполнения во внутренних областях щетки близка к нулю, а при сравнительно редкой прививке распределение связанных частиц вдоль цепей приближается к равномерному.

Неоднородность распределения связанных частиц вдоль цепей проявляется в форме профилей концентрации мономерных звеньев, Рисунок 35. В густой щетке частицы связаны в основном ближе к свободным концам наиболее вытянутых цепей. Поэтому профиль концентрации мономерных звеньев во внутренних областях густой щетки мало отличается от профиля концентрации в исходной (не абсорбирующей наночастицы) щетке и только периферийная область щетки оказывается более разреженной из-за дополнительной вытяжки концевых участков цепей, нагруженных связанными наночастицами. Напротив, в сравнительно редко привитой щетке профиль концентрации мономерных

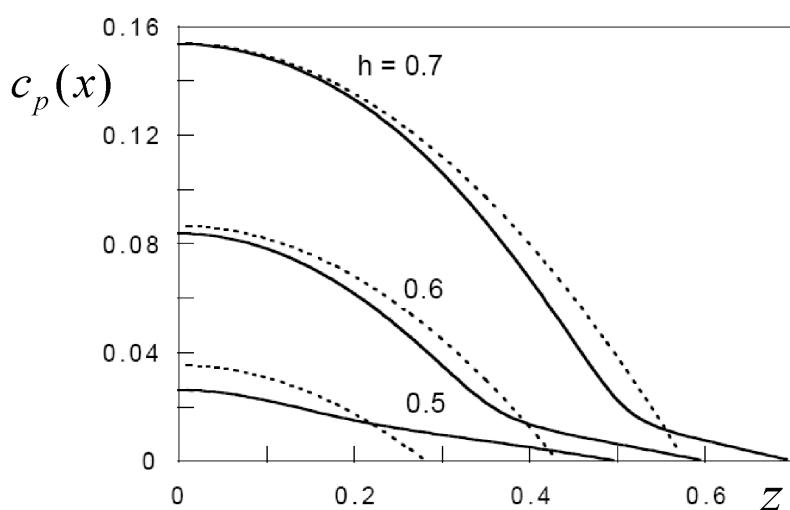


Рисунок 35 – Концентрация мономерных звеньев цепей в свободной щетке (пунктир) и в щетке, абсорбирующей наноколлоидные частицы (сплошные кривые) как функция расстояния от поверхности при различной густоте прививки.

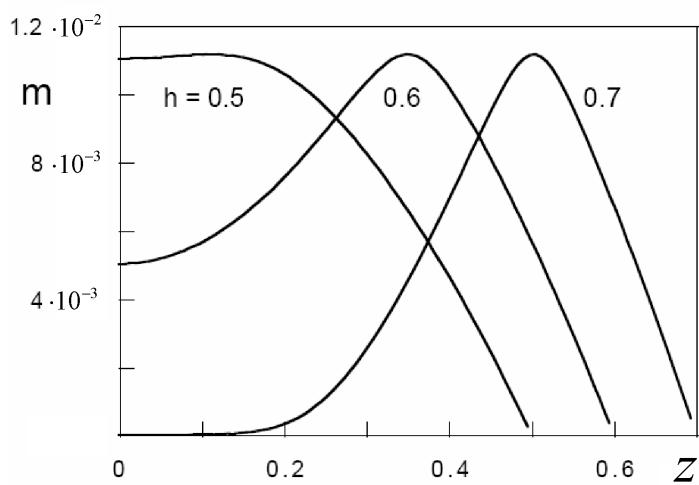


Рисунок 36 – Концентрация абсорбированных щеткой наноколлоидных частиц как функция расстояния от поверхности при различной густоте прививки.

звеньев отражает более однородное увеличение локальной вытяжки цепей по всей толщине щетки, которая заметно набухает как целое (а не только периферийной областью) за счет дополнительного отталкивания между связанными на цепях частицами.

Поскольку локальная плотность связанных в щетке частиц  $m(x) \sim \theta(x)c_p(x)$ , то в сравнительно редко привитых щетках она убывает как функция расстояния от поверхности, что отражает приблизительно равномерную степень заполнения и убывание концентрации мономерных звеньев, а в густо привитых щетках  $m(z)$  испытывает максимум вблизи периферии щетки, где оказывается сосредоточено большинство связанных частиц, Рисунок 36.

Общее число частиц, связанных на единицу поверхности в щетке демонстрирует немонотонное поведение как функция густоты прививки, проходя через максимум, Рисунок 37. При этом начальный рост числа связанных частиц вызван увеличением абсорбционной емкости из-за роста числа привитых цепей на единицу площади. Убывание числа связанных частиц в области

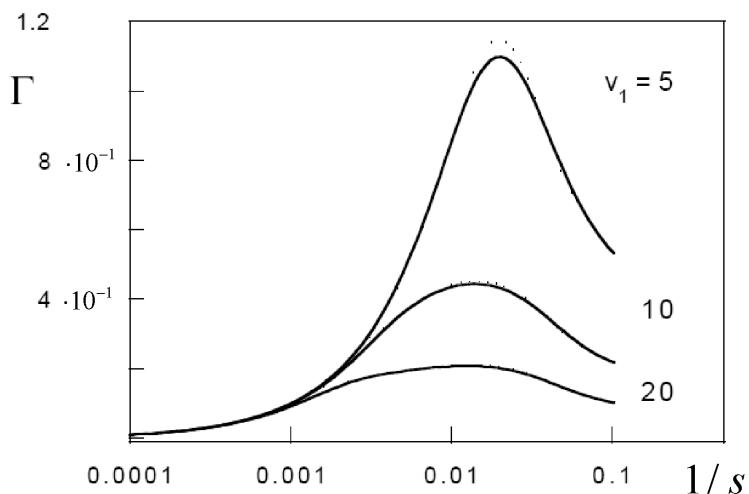


Рисунок 37 – Количество абсорбированных щеткой наноколлоидных частиц на единицу площади как функция густоты прививки.

большой густоты прививки объясняется ростом стерического отталкивания (уменьшением свободного объема, доступного для частиц) в щетке.

### 1.11. Силы взаимодействия между полиэлектролитными щетками

Силы отталкивания, возникающие при перекрывании полимерных щеток, определяют агрегативную устойчивость стерически стабилизованных коллоидных дисперсий. В водных средах использование ПЭ щеток позволяет достигать лучшего эффекта за счет комбинации стерических и электростатических отталкивательных взаимодействий.

Теория сил взаимодействия между двумя плоскими или сферическими ПЭ щетками была развита в работе на основе аналитического подхода ССП, ионные взаимодействия учитывались в приближении Пуассона-Больцмана (см. Приложение 3). Для вычисления сил взаимодействия между сферическими щетками использовался метод Дерягина. В результате были получены

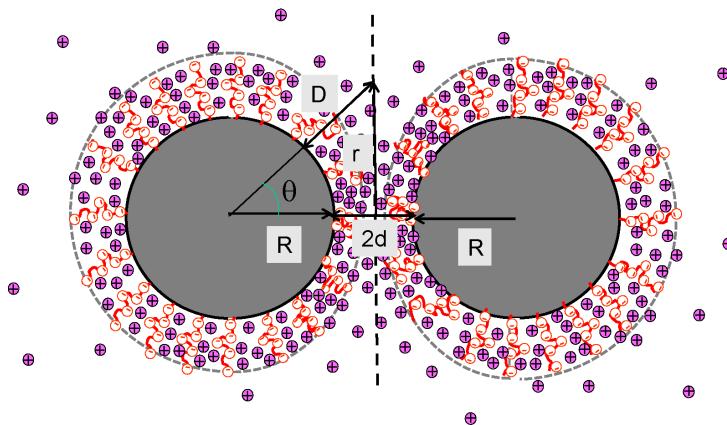


Рисунок 38 – Две взаимодействующие коллоидные ПЭ щетки.

аналитические выражения и степенные асимптотики для силы отталкивания как функции расстояния между поверхностями прививки (кривые деформации).

Силы стерического отталкивания между нейтральными полимерными щетками возникают только при их перекрывании. Неоднородность внутренней структуры щеток и распределение концевых звеньев цепей приводят к плавному росту силы отталкивания при начальном перекрывании щеток. В этом режиме рост свободной энергии объемных взаимодействий частично компенсируется уменьшением потерь в конформационной энтропии за счет уменьшения растяжения цепей в щетке. В области сильной деформации упругий отклик определяется главным образом усилением отталкивательных взаимодействий мономерных звеньев в сжатых щетках. Примечательно, что взаимопроникновение щеток, привитых к противоположным поверхностям, остается незначительным до тех пор, пока толщина щетки остается больше гауссова размера отдельной цепи. Ширина зоны взаимопроникновения, образуемой нерастянутыми концевыми участками цепей, увеличивается по мере сжатия. Ухудшение качества растворителя приводит к поджатию

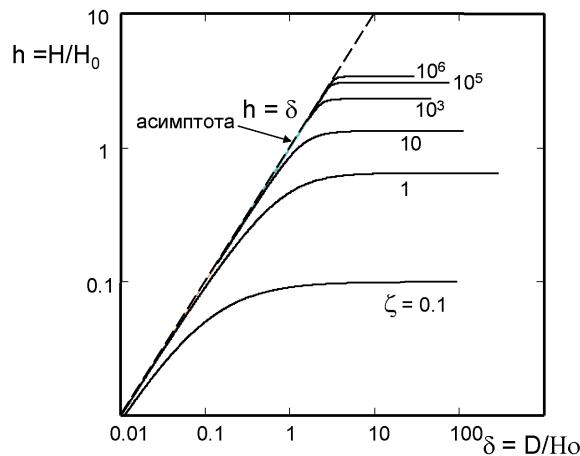


Рисунок 39 – Зависимость толщины  $H$  плоской ПЭ щетки от расстояния  $D$  между поверхностью прививки и сжимающей плоскостью для различных значений параметра  $\zeta$ .

щеток и, тем самым, к уменьшению радиуса действия и амплитуды стерического отталкивания между поверхностями, а также к изменению формы кривых деформации. Аналогичный эффект, связанный с экранировкой отталкивательных взаимодействий в щетках, вызывает добавление в раствор свободных полимерных цепей, увеличение их концентрации и/или степени полимеризации [17, 20–22].

Силы отталкивания между ПЭ щетками в бессолевом растворе имеют дальнодействующий характер. Начальное отталкивание возникает при перекрывании облаков противоионов, простирающихся далеко за пределы щеток. По мере сближения щеток происходит сжатие облаков противоионов и их частичное перераспределение внутрь щеток, что вызывает уменьшение разностного осмотического давления и соответственно уменьшение вытяжки ПЭ цепей в щетках. В этом режиме сила отталкивания определяется ростом осмотического давления противоионов в сжатых щетках и пропорциональна

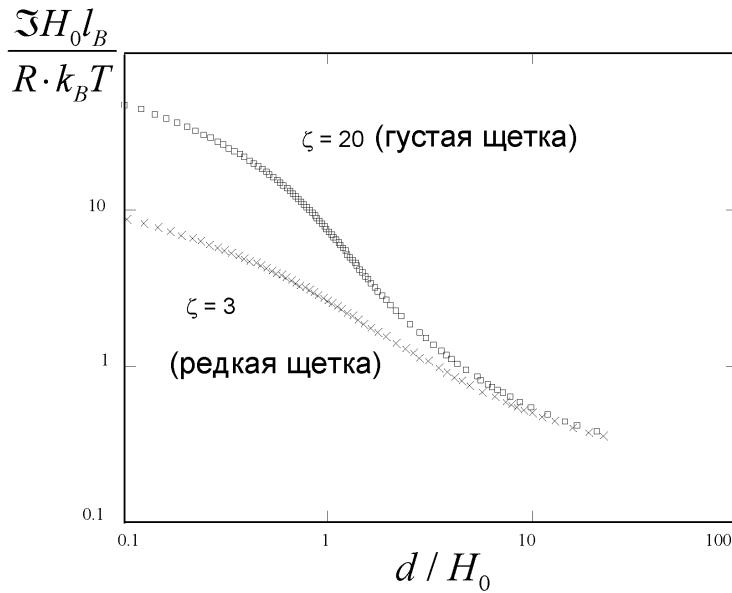


Рисунок 40 – Зависимость силы отталкивания между двумя коллоидными полизэлектролитными щетками от расстояния между центрами частиц при различной густоте прививки ПЭ цепей.

поверхностной плотности заряда, иммобилизованного на привитых к поверхности ПЭ цепях.

Рассмотрим две плоские щетки, образованные цепями сильного ПЭ (поликислоты) находящиеся на расстоянии  $2D$  между плоскостями прививки в бессолевом растворе. В силу симметрии системы напряженность электрического поля (производная от потенциала) обращается в ноль при  $x = D$ , задача о распределении потенциала и концентраций противоионов в системе двух взаимодействующих ПЭ щеток эквивалентна задаче для одной щетки в присутствие непроницаемой для противоионов плоскости, расположенной на расстоянии  $x = D$  от плоскости прививки. Действительно, в силу электронейтральности объема  $0 \leq x \leq D$  напряженность электрического поля равна в этом случае нулю в точке  $x = D$ .

Таким образом, расталкивающая сила, действующая на каждую из взаимодействующих ПЭ щеток, равна силе, действующей на непроницаемую

плоскость, ограничивающую облако противоионов, простирающееся в области  $x \geq H$  за пределами щетки. Эта сила (в расчете на единицу площади поверхности) равна осмотическому давлению, создаваемому облаком противоионов на сжимающую плоскость,  $\Pi = k_B T c_+(x = D)$ , где  $c_+(x)$  - концентрация противоионов на расстоянии  $x$  от плоскости прививки.

Щетка характеризуется своей толщиной,  $H = H(D)$ , которая зависит от положения  $D$  сжимающей плоскости. В пределе  $D = \infty$  структура щетки, распределения потенциала и подвижных ионов приобретают невозмущенную форму, описанную выше.

Как следует из минимизации свободной энергии щетки, описанной выше, электростатический потенциал внутри (полианионной) щетки описывается квадратичной функцией

$$\psi(x)/k_B T = x^2/H_0^2 - \text{const} \quad (180)$$

где величина константы (как и толщина щетки  $H$ ) зависит от положения  $D$  сжимающей плоскости.

Распределение противоионов в зазоре между краем щетки и сжимающей плоскостью совпадает с распределением противоионов в зазоре между однородно заряженной плоскостью с плотностью заряда на единицу поверхности  $Q_1 = -H/(2\pi l_B H_0^2)$ , и непроницаемой для ионов плоскостью, расположенной при  $x = D$ ,

$$c_+(x) = \frac{\beta^2}{2\pi l_B \Lambda_1^2} \cdot \frac{1}{\cos^2 [\beta(D-x)/\Lambda_1]}, \quad (181)$$

где  $\Lambda_1 = -1/(2\pi l_B Q_1)$ , а параметр сжатия  $\beta$  определяется из уравнения

$$\frac{1}{\beta} \arctan(1/\beta) = (D - H)/\tilde{\Lambda}. \quad (182)$$

Как следует из уравнения 181, концентрация противоионов, которая определяет осмотическое давление на сжимающую плоскость, расположенную при  $z = D$ ,

равно

$$c_+(D) = \frac{\beta^2}{2\pi l_B \Lambda_1^2}, \quad (183)$$

где два параметра,  $\beta$  и  $\Lambda_1$  зависят от положения сжимающей поверхности  $D$ .

Полагая  $H \rightarrow 0$  и  $\Lambda_1 \rightarrow \Lambda$  в уравнениях 181, 182 можно получить распределение противоионов в зазоре между однородно заряженной плоскостью с поверхностной плотностью заряда  $Q = -1/2\pi l_B \Lambda$  и сжимающей плоскостью и осмотическое давление, оказываемое газом противоионов на сжимающую плоскость, уравнение 183. В пределе  $D/\Lambda \gg 1$  соответствующем  $\beta \ll 1$  из уравнения 182 следует, что  $\beta \approx \pi\Lambda/2D$ . В обратном пределе сильного сжатия облака противоионов,  $D/\Lambda \ll 1$ , отвечающем  $\beta \gg 1$ , можно показать, что  $\beta \approx (\Lambda/D)^{1/2}$ . Таким образом, асимптотические выражения для осмотического давления, справедливые в пределах слабого и сильного сжатия имеют вид:

$$\frac{\Pi(D)}{k_B T} = c_+(D) \approx \begin{cases} \pi/(8l_B D^2), & D \gg \Lambda \\ 1/2\pi l_B \Lambda D = Q/D, & D \ll \Lambda. \end{cases} \quad (184)$$

Осмотическое давление при слабом,  $D \gg \Lambda$ , сжатии определяется разреженным "хвостом" распределения противоионов и не зависит от величины поверхностной плотности заряда. Напротив, при сильном сжатии,  $D \ll \Lambda$ , осмотическое давление совпадает с осмотическим давлением идеального газа противоионов, заполняющих зазор  $0 \leq z \leq D$  между поверхностями с приблизительно постоянной концентрацией. Характерная толщина облака противоионов  $\Lambda$  определяет положение кроссовера между этими двумя асимптотическими режимами.

При анализе сжатия ПЭ щетки удобно ввести безразмерные переменные, поделив все характерные длины на величину  $H_0$ . Тогда приведенные толщина щетки и расстояние от плоскости прививки до сжимающей плоскости равны

$$h = H/H_0; \quad h_\infty = H_\infty/H_0; \quad \delta = D/H_0,$$

где  $H_\infty$  - толщина невозмущенной щетки (отвечающая положению сжимающей плоскости  $D = \infty$ ). Тогда уравнение 182 для параметра сжатия  $\beta$  в приведенных

переменных принимает вид

$$h(\delta - h) = \frac{1}{\beta} \arctan \left( \frac{1}{\beta} \right). \quad (185)$$

Уравнение для толщины ПЭ щетки, полученное исходя из условия нормировки профиля плотности полимера, имеет в приведенных переменных вид

$$\zeta = h + h^2(1 + \beta^2)J(h), \quad (186)$$

где

$$J(h) \equiv \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{h^2} \operatorname{erf}(h) \equiv e^{h^2} \int_0^h e^{-t^2} dt$$

и  $\beta$  находится из уравнения 185. В пределе  $D \rightarrow \infty$ , отвечающем несжатой щетке,  $\beta \rightarrow 0$  и для (приведенной) толщины щетки  $h_\infty$  может быть получено замкнутое уравнение

$$\zeta = h_\infty + h_\infty^2 J(h_\infty),$$

которое имеет следующие асимптотики

$$h_\infty \approx \begin{cases} \zeta, & \zeta \ll 1 \\ \sqrt{\ln(2\zeta/\sqrt{\pi})}, & \zeta \gg 1. \end{cases} \quad (187)$$

С учетом уравнения 428 это позволяет получить следующие асимптотики для толщины облака противоионов, простирающегося за пределы свободной (несжатой) щетки

$$\tilde{\Lambda}_\infty \approx \begin{cases} \Lambda, & \zeta \ll 1 \\ H_0/\sqrt{\ln(2\zeta/\sqrt{\pi})}, & \zeta \gg 1. \end{cases} \quad (188)$$

При произвольной степени сжатия уравнения 185 и 186 могут быть преобразованы, что позволяет получить  $\delta$  как функцию  $h$  в следующем виде:

$$\delta = h + \sqrt{\frac{J(h)}{\zeta - h - h^2 J(h)}} \cdot \arctan \sqrt{\frac{J(h)h^2}{\zeta - h - h^2 J(h)}}. \quad (189)$$

Последнее уравнение описывает в неявном виде зависимость толщины сжатой щетки  $h$  от положения сжимающей плоскости  $\delta$ . Эта зависимость представлена на Рисунке 39 для различных значений параметра  $\zeta$ .

Заметим, что, как следует из уравнения 189 при любой степени сжатия сохраняется зазор между краем щетки и сжимающей плоскостью,  $h \leq \delta$ , но ширина этого зазора  $(\delta - h)$  монотонно уменьшается при уменьшении  $\delta$ . Как видно из Рисунка 39, более выраженное уменьшение толщины щетки при больших расстояниях сжимающей плоскости от края щетки  $D \geq H_\infty$  наблюдается при  $\zeta \leq 1$ , в то время как толщина сильно заряженных,  $\zeta \gg 1$ , щеток убывает при сжатии только в области  $D \lesssim H_\infty$ .

Как следует из уравнений 183 и 428, концентрация противоионов на сжимающей поверхности  $c_+(D)$ , которая определяет давление  $\Pi$  действующее на поверхность, может быть представлена в виде

$$\Pi = k_B T c_+(\delta) = k_B T \alpha c_0 \frac{\beta^2 h^2}{\zeta}, \quad (190)$$

где

$$\alpha c_0 = \alpha N / s H_0$$

совпадает (с точностью до численного коэффициента) со средней концентрацией противоионов внутри невозмущенной осмотической щетки, т.е. в пределе  $\beta \rightarrow 0, \zeta \gg 1$ .

Режим слабого сжатия отвечает значениям параметра сжатия  $\beta \ll 1$  и  $\delta \gg h \approx h_\infty$ . В этом случае из уравнений 185 и 186 следует, что

$$h \approx h_\infty; \quad \beta \approx \frac{\pi}{2\delta h} \approx \frac{\pi}{2\delta h_\infty} \quad (191)$$

и осмотическое давление противоионов на сжимающую плоскость равно

$$\frac{\Pi}{k_B T} \approx \alpha c_0 \frac{\pi^2}{4\delta^2 \zeta} = \frac{\pi}{8l_B D^2}. \quad (192)$$

Таким образом, сжатие удаленной от поверхности щетки разреженной части облака противоионов приводит к появлению отталкивающей силы, которая

зависит только от расстояния  $D$  между сжимающей плоскостью и поверхностью прививки, но не зависит от параметров щетки (заряда цепей, плотности прививки, и т.п.) Примечательно, что давление, определяемое уравнением 192, совпадает с давлением, возникающим при слабом сжатии облака противоионов около однородно заряженной поверхности.

Режим сильного сжатия отвечает значениям параметра сжатия  $\beta \gg 1$ , и  $\delta \ll h_\infty$ . В этом случае из уравнений 186 и 185 следует, что

$$h(\delta - h) \approx \frac{1}{\beta^2} , \quad h \approx \delta; \quad \beta \approx \frac{\zeta^{1/2}}{\delta^{3/2}}. \quad (193)$$

Последнее соотношение может быть получено из уравнения 186, если в правой части удерживается член  $\sim \beta^2$  и предполагается, что  $h \approx \delta$ . Этот же результат следует из того, что при сильном сжатии распределение концентрации противоионов в зазоре  $0 \leq x \leq D$ , приблизительно однородно, т.е.  $c_+(D) \approx Q/sD$ , что приводит к зависимости

$$\frac{\Pi}{k_B T} \approx \frac{\alpha N}{sD} = \frac{\alpha c_0 H_0}{D} = \frac{\alpha c_0}{\delta}. \quad (194)$$

Кроссовер между асимптотическими пределами слабого и сильного сжатия осуществляется при  $D \cong \Lambda_{1\infty} \cong \max\{H_0, \Lambda\}$  и носит различный характер для редкой/слабо заряженной щетки, ( $H_0 \ll \Lambda$ ), и для осмотической, ( $H_0 \gg \Lambda$ ), щетки. В общем виде

$$\frac{\Pi(D)}{k_B T} \approx \begin{cases} \alpha c_0 \pi^2 / (4\delta^2 \zeta) = \pi / (8l_B D^2), & \delta \gg \max\{1, 1/\zeta\} \\ \alpha c_0 / \delta = (\alpha N) / (sD), & \delta \ll \max\{1, 1/\zeta\} \end{cases} \quad (195)$$

где первая и вторая строки отвечают режимам слабого и сильного сжатия.

Для редко привитой/слабо заряженной щетки (из которой уходит в раствор большая часть противоионов) и для которой  $\Lambda \gg H_0$ , (т.е.  $\zeta \ll 1$ ), гладкий переход с одной асимптоты на другую происходит при  $D \cong \Lambda$  (т.е.  $\delta \cong 1/\zeta$ ) В этом случае толщина невозмущенной щетки  $H_\infty \cong \zeta H_0 \ll H_0$ . Зависимость силы отталкивания от деформации совпадает с аналогичной зависимостью для

случая сжатия облака противоионов вблизи однородно заряженной плоскости с такой же плотностью иммобилизованного поверхностного заряда  $1/2\pi l_B \Lambda = Q$  на единицу площади. В обоих случаях - однородно заряженной плоскости и редкой/слабо заряженной щетки - имеется единственная характерная длина  $\Lambda$ , контролируемая плотностью связанного заряда на единицу поверхности и определяющая распределение концентрации противоионов.

В случае густой/сильно заряженной (осмотической) щетки,  $\zeta \gg 1$ ,  $H_\infty \simeq H_0 \sqrt{\ln(2\zeta/\sqrt{\pi})}$  и  $\Lambda_{1\infty} \cong H_0(\sqrt{\ln(2\zeta/\sqrt{\pi})})^{-1}$ , противоионы распределены существенно неравномерно между внутренним объемом свободной (несжатой) щетки и раствором. Область слабой деформации  $D \gg \Lambda_1 \cong H_0$ , в которой  $\Pi/k_B T \sim D^{-2}$  отвечает сжатию удаленной области разреженного облака противоионов, простирающегося за пределами щетки. Примечательно, что при  $D \lesssim \Lambda_{1\infty}$  вместо плавного перехода к зависимости  $\Pi/k_B T \approx Q_1/sD$  (что имело бы место для однородно заряженной поверхности с плотностью заряда  $(Q_1)$ , происходит резкое (в пределе  $\zeta \gg 1$  почти скачкообразное) увеличение расталкивающего давления до величины  $\Pi/k_B T \approx Q/D$ .

Примечательно, что деформация ПЭ щеток происходит при сохранении разделяющего их водного зазора, Рисунок 39. Это предсказание теории позволяет объяснить, в частности, наблюдаемое экспериментально существенное уменьшение силы трения между скользящими поверхностями, модифицированными привитыми ПЭ цепями [119].

## 1.12. Выводы к Главе 1

- В приближении самосогласованного поля построена теория полиэлектролитных щеток, предсказывающая наличие крупномасштабных флюктуаций растяжения отдельных цепей и, как следствие, неоднородность распределения мономерных звеньев, электростатического потенциала и концентрации мобильных ионов в направлении, перпендикулярном поверхности прививки.
- Показано, что сильное набухание ПЭ щеток в бессолевых растворах обусловлено осмотическим давлением противоионов, удерживаемых сильным кулоновским притяжением преимущественно во внутреннем объеме щетки. Относительный вклад неэлектростатических взаимодействий (исключенного объема) в набухание щеток возрастает по мере увеличения густоты прививки и/или увеличения ионной силы раствора. Эффект локализации противоионов в полиэлектролитной щетке предсказан в рамках упрощенной скейлинговой модели и количественно проанализирован на основе точного решения, полученного в приближении Пуассона-Больцмана. Последнее позволяет описать распределение плотности мономерных звеньев, концевых звеньев цепей, а также низкомолекулярных ионов как в условиях бессолевого раствора, так и при произвольной ионной силе раствора.
- Предсказано, что щетки, образованные сильными или слабыми (рН-чувствительными) ПЭ цепями по разному реагируют на изменение ионной силы раствора и густоты прививки. Толщина щетки, образованной сильными ПЭ монотонно убывает как функция ионной силы раствора и возрастает с ростом густоты прививки. Напротив, толщина щетки, образованной рН-чувствительным ПЭ возрастает как функция ионной силы раствора в области низких концентраций соли, проходит через максимум и

убывает при высокой концентрации соли. В условиях низкой ионной силы раствора толщина "осмотической" щетки возрастает в случае сильного ПЭ и убывает в случае слабого ПЭ как функция густоты прививки. В условиях высокой ионной силы раствора увеличение густоты прививки приводит к росту толщины ПЭ щеток, образованных как сильными, так и слабыми полиэлектролитами.

- Изучено поведение полиэлектролитных щеток в растворах, содержащих наряду с одновалентными также и мультивалентные ко- и/или противоионы добавленной соли. Показано, что при добавлении в раствор следовых концентраций мультивалентных противоионов происходит их преимущественное накопление внутри щетки, что приводит (в условиях низкой ионной силы) к резкому коллапсу щетки.
- Изучено взаимодействие поверхностей и коллоидных частиц, модифицированных полимерными или полиэлектролитными щетками, получены аналитические зависимости силы отталкивания от расстояния между поверхностями частиц. Предсказано, что сближение поверхностей, модифицированных привитыми ПЭ цепями в условиях низкой ионной силы раствора, сопровождается уменьшением толщины ПЭ слоев при сохранении водного зазора между ними, что позволяет объяснить, например, существенное снижение трения между поверхностями, модифицированными привитыми ПЭ цепями.
- Построена теория взаимодействия полимерных щеток с наноколлоидами, выявлена взаимосвязь между абсорбией наноколлоидов и изменением внутренней структуры щетки, исследовано распределение частиц по толщине щетки, предсказаны зависимости абсорбционной емкости от густоты прививки и длины цепей. Показано, что в условиях хорошего растворителя связывание частиц в щетке приводит не только к

дополнительному набуханию, но и к перестройке внутренней структуры щетки, вызванной неоднородным распределением связанных частиц. При небольшой густоте прививки, частицы связываются равномерно вдоль цепей, их концентрация убывает по мере удаления от поверхности прививки. Напротив, в условиях густой прививки частицы связываются преимущественно вблизи свободных концов цепей, а по мере приближения к поверхности прививки их концентрация уменьшается. Это приводит, в частности, к дополнительной вытяжке концевых участков цепей. Абсорбционная емкость щетки (т.е. количество связанных частиц на единицу поверхности) оказывается зависящей немонотонным образом от густоты прививки.

- Предложена теоретическая модель, объясняющая экспериментально наблюдаемую абсорбции глобулярных белков одноименно заряженными ПЭ щетками: природа эффекта заключается в асимметрии взаимодействия цепей щетки с одноименно и противоположно заряженными участками поверхности белковой глобулы. В частности, эта асимметрия обусловлена "освобождением" противоионов, исходно локализованных вблизи участков поверхности глобулы, несущих заряд противоположного знака по отношению к щетке.
- Построена теория конформаций ПЭ цепей, привитых к одноименно или противоположно заряженной поверхности в условиях как редкой (одиночная цепь), так и густой (ПЭ щетка) прививки. В частности, методом скейлинга проанализирована адсорбция одиночной ПЭ цепи на противоположно заряженной поверхности, получены степенные зависимости толщины адсорбированного слоя от поверхностной плотности заряда и доли заряженных звеньев в цепи. Показано, что адсорбция слабого ПЭ происходит более кооперативно, чем в случае сильного ПЭ из-за вызываемой взаимодействием с поверхностью добавочной ионизации

цепи. Исследован эффект качества растворителя и ионной силы раствора на адсорбцию ПЭ цепи. Предсказан эффект сосуществования вытянутых и адсорбированных вблизи поверхности цепей в ПЭ щетке, привитой к противоположно заряженной поверхности.

## ГЛАВА 2. РАСТВОРЫ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 2.1. Общие положения

Растворы звездообразных макромолекул проявляют все наиболее характерные свойства растворов разветвленных полимеров [80]. Теория конформаций звездообразных макромолекул в разбавленном растворе была впервые предложена Б.Зиммом и В.Штокмайером [81] и в дальнейшем получила развитие на основе скейлингового подхода и блобной модели в работах М.Дауда и Ж.-П.Коттона [12] и Е.Б.Жулиной и Т.М.Бирштейн [14]. В последних работах было показано, что конформация изолированной полимерной звезды в разбавленном растворе определяется отталкивательными парными (в условиях хорошего растворителя) или тройными (в условиях тета-растворителя) взаимодействиями мономерных звеньев звезды. Равновесная вытяжка лучей (определяющая размер звезды как целого) контролируется балансом внутримолекулярных отталкивательных взаимодействий и возникающих при растяжении лучей звезды потерь в конформационной энтропии.

Как следствие, размер звезды превышает характерный размер изолированной ветви в условиях как хорошего, так и тета-растворителя и возрастает по степенному закону как функция числа ветвей  $p$  в звезде:  $R \cong aN^\nu p^{(1-\nu)/2}$ . (здесь и далее  $p$  - число ветвей в звезде,  $N$  - число мономерных звеньев в одной ветви,  $R$  - характерный размер, например, гидродинамический радиус звезды в разбавленном растворе,  $\nu \approx 3/5$  и  $\nu = 1/2$ , соответственно, в условиях хорошего и тета-растворителя.) Для описания внутренней структуры звезды Даудом и Коттоном и, одновременно, Жулиной и Бирштейн была предложена блобная модель, в рамках которой каждый луч представляется последовательностью растущих в радиальном направлении плотно упакованных блобов. Участок ветви в пределах блоба не испытывает взаимодействий с другими ветвями и сохраняет статистические свойства набухшего (в условиях хорошего растворителя) или гауссова (в тета-растворителе) клубка. Размер блоба определяется средним

расстоянием между соседними ветвями звезды на заданном удалении от центра и совпадает с локальной корреляционной длиной флюктуаций плотности. Тем самым, корона звезды эквивалентна полуразбавленному полимерному раствору, в котором локальная плотность и длина корреляции являются, соответственно, убывающей и возрастающей степенными функциями расстояния от центра звезды.

## 2.2. Растворы звездообразных полимеров

Блобная модель была далее использована в работе для построения скейлинговой теории структуры и радиационного рассеяния полуразбавленными растворами звездообразных макромолекул и для интерпретации результатов экспериментов по малоугловому рассеянию нейtronов растворами звездообразных мицелл с коронами, образованными цепями полиэтиленоксида.

Вследствие того, что в разбавленном растворе ветви звезд вытянуты в радиальном направлении, структура полуразбавленного раствора полимерных звезд существенно отличается от структуры полуразбавленного раствора линейных цепей. В частности, увеличение средней концентрации раствора в области  $c \geq c^*$ , где  $c^* \cong pN/R^3$ , сопровождается уменьшением вытяжки ветвей при незначительном взаимопроникновении соседних звезд [82]. Уменьшение размеров звезды сопровождается ростом конформационной энтропии частично вытянутых ветвей. Полуразбавленный раствор представляется системой плотно упакованных, квази-сегрегированных звезд, размер которых убывает с ростом концентрации по закону  $R(c) \cong (pN/c)^{1/3}$ .

В рамках модели, схематически представленной на Рисунке 41, полуразбавленный раствор полимерных звезд состоит из моря блобов одинакового размера, образованного частично поджатыми (по сравнению с состоянием в разбавленном растворе) периферийными участками ветвей, и погруженных в него внутренних, не возмущенных межмолекулярным взаимодействием центральных областей звезд. В этих центральных, более

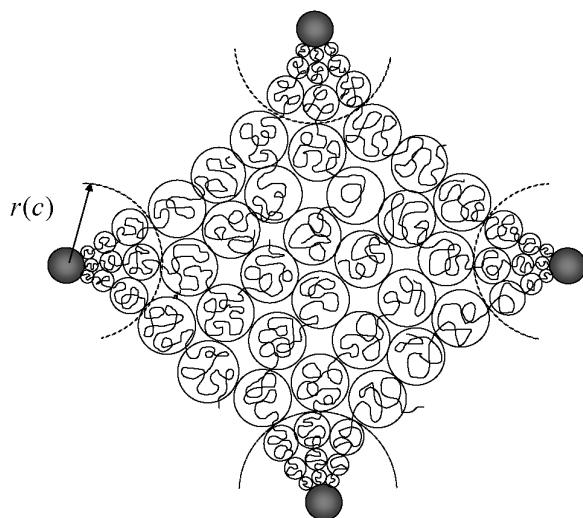


Рисунок 41 – Блобная модель полуразбавленного раствора полимерных звезд.

плотных областях звезд сохраняется структура растущих в радиальном направлении блобов, свойственная звездам в разбавленном растворе. Равенство размеров внешнего блоба в растущей последовательности и блоба в "море блобов определяет границу внутренней, невозмущенной области. Примечательно, что описанная выше конформационная структура звезды в полуразбавленном растворе аналогична структуре изолированной полимерной звезды частично коллапсированной в условиях плохого растворителя [83, 86–88]. Важно отметить, что участки лучей, составляющие однородное "море блобов" также остаются вытянутыми по сравнению с размерами линейной цепи такой же длины в полуразбавленном растворе той же концентрации. Взаимопроникновение корон звезд происходит только на масштабе, отвечающем размеру нерастянутых концевых сегментов. По мере увеличения средней концентрации раствора общая вытяжка лучей уменьшается, а ширина зоны взаимопроникновения увеличивается.

Ветви звезд теряют вытяжку и приобретают размеры, характерные для линейных цепей в полуразбавленном растворе соответствующей концентрации,

только при достижении раствором звезд другой пороговой концентрации,  $c^{**} \cong c^* \cdot p^{3(3\nu-1)/2}$ . Очевидно, что  $c^{**} \gg c^*$  и эффект сегрегации (взаимонепроникновения) звезд в полуразбавленном растворе ярко выражен и может быть обнаружен экспериментально только для звезд с большим числом лучей  $p \gg 1$ .

Описанная выше блобная модель была положена в основу развитой в работе теории радиационного рассеяния полуразбавленными растворами полимерных звезд. Эта теория была использована для интерпретации экспериментальных данных по малоугловому рассеянию нейтронов растворами звездообразных мицелл с коронами, образованными цепями полиэтиленоксида. Угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения приближенно представляется в виде

$$I(\mathbf{q}) = I_s(\mathbf{q}) + I_b(\mathbf{q}), \quad (196)$$

где первый член описывает рассеяние за счет коррелированных флюктуаций в положении звезд, а второй член учитывает локальные флюктуации концентрации мономерных звеньев в "море блобов" и в центральных, не возмущенных межмолекулярным взаимодействием областях звезд. Последний член может быть аппроксимирован функцией Лорентца  $\sim (1 + \xi^2 q^2)^{-1}$ , где в качестве корреляционной длины  $\xi$  выбрана корреляционная длина в море блобов, совпадающая с максимальным размером блобов в невозмущенных внутренних областях звезд. Первый член может быть представлен в виде

$$I(\mathbf{q}/c) \sim pN(\Delta N/N)^2 P_{star}(\mathbf{q}) \cdot S(\mathbf{q}), \quad (197)$$

где введен концентрационно-зависимый формфактор невозмущенной внутренней области звезды

$$P_{star}(\mathbf{q}) = \left[ \int_0^{r_c(c)} (c(r) - c_b)(\sin qr / qr) r^2 dr / \int_0^{r_c(c)} (c(r) - c_b) r^2 dr \right]^2$$

и

$$p\Delta N = 4\pi \int_0^{r_c(c)} (c(r) - c_b) r^2 dr$$

В условиях частичной потери вытяжки ветвей и незначительного взаимопроникновения звезд характерный радиус плотных центральных областей звезд, погруженных в "море блобов" превышает размер этих областей  $r_c(c)$  и близок к полному размеру звезды  $R(c)$ . Наличие отталкивания между звездами приводит к появлению характерного максимума на угловой зависимости структурного фактора  $S(\mathbf{q})$  и, соответственно, корреляционного пика в угловой зависимости интенсивности рассеянного излучения  $I(\mathbf{q})$ . С ростом концентрации раствора положение пика, обратно пропорциональное среднему расстоянию между звездами, смещается в область больших значений  $q$ . При этом интенсивность пика на зависимости  $I(\mathbf{q})/c$  меняется немонотонным образом, как функция концентрации раствора, проходя через максимум вблизи  $c^*$ . Предсказываемое теорией и обнаруженное в эксперименте убывание интенсивности корреляционного пика с ростом концентрации выше  $c^*$  объясняется уменьшением эффективного радиуса отталкивания невозмущенных центральных областей звезд и уменьшением их контраста на фоне однородного "моря блобов".

### **2.3. Растворы звездообразных полизелектролитов**

Дальнодействующие кулоновские взаимодействия в ПЭ звездах оказывают существенно более сильный эффект на конформации ветвей, чем внутримолекулярные взаимодействия исключенного объема в незаряженных полимерных звездах. При этом, однако, электростатические взаимодействия в растворах ПЭ звезд частично экранируются подвижными противоионами, которые всегда присутствуют в растворе в количестве, необходимом для обеспечения глобальной электронейтральности раствора. Распределение противоионов в бессолевых разбавленных растворах разветвленных ПЭ существенно неоднородно. Так же, как сильно заряженные коллоидные частицы, густо разветвленные ПЭ создают сильное электростатическое поле, способное удержать противоионы в непосредственной окрестности

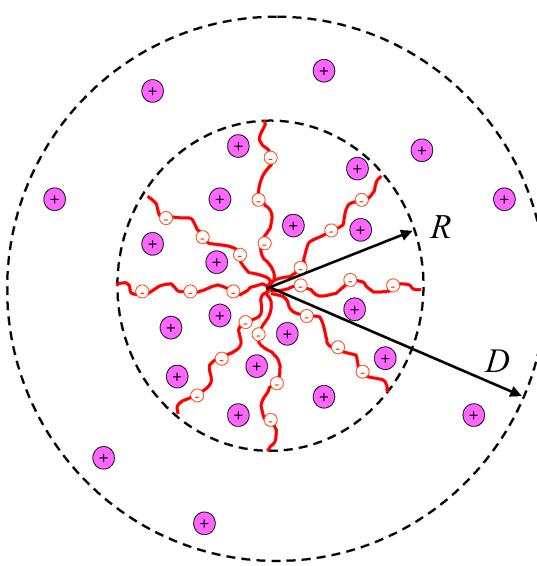


Рисунок 42 – Ячеичная модель раствора ПЭ звезд.  $r$  - число ветвей звезды,  $N$  - степень полимеризации ветви,  $Q = r\alpha N$  - полный заряд звезды. Звезда расположена в центре сферической ячейки радиуса  $D \geq R$ , содержащей  $Q$  одновалентных противоионов. Число  $Q^* \leq Q$  противоионов, находящихся в окружающем растворе, равно нескомпенсированному заряду в объеме звезды.

макроиона несмотря на связанные с этим потери в трансляционной энтропии. В отличие от твердых коллоидных частиц разветвленные ПЭ способны аккумулировать значительную часть противоионов во внутримолекулярном объеме. Поскольку удерживаемые противоионы сохраняют трансляционную подвижность, они создают избыточное внутримолекулярное осмотическое давление, приводящее к сильному набуханию разветвленных ПЭ. Равновесная степень набухания и размеры разветвленного полиэлектролита определяется балансом электростатических взаимодействий, трансляционной энтропии подвижных противоионов и потерь конформационной энтропии в растянутых ветвях.

**Эффект локализации противоионов в бессолевых растворах звездообразных ПЭ** был изучен в работе в рамках ячеичной модели,

позволяющей получить как приближенное аналитическое, так и точное численное решения уравнения Пуассона-Больмана для распределения электростатического потенциала и концентрации противоионов.

**Ячеичная модель ПЭ звезды в бессолевом растворе**, состоящей из  $p$  ветвей, каждая из которых включает  $N$  мономерных звеньев с долей элементарно заряженных звеньев  $\alpha$ , представлена на Рисунке 42. Общий заряд звезды, измеряемый в единицах элементарного заряда, равен  $Q = p\alpha N$ . Звезда расположена в центре сферической ячейки радиуса  $D \geq R$ , где  $R$  - среднее расстояние концов лучей до центра звезды (совпадающего с центром ячейки).

Кроме ПЭ звезды ячейка содержит (одновалентные) противоионы в количестве  $Q$ , необходимом для компенсации заряда звезды. В случае солевого раствора ячейка содержит также дополнительно равное количество ко- и противоионов соли. При этом концентрации мобильных ионов во внутримолекулярном объеме звезды,  $0 \leq r \leq R$ , и во внешней области ячейки, отвечающей межмолекулярному объему раствора,  $R \leq r \leq D$ , различны. Рассмотрим случай ПЭ звезды в бессолевом растворе, когда ячейка содержит только подвижные противоионы, которые обеспечивают частичную экранировку электростатических взаимодействий между заряженными лучами звезды. Полагаем, что доля  $\alpha \leq 1$  мономерных звеньев в звезде заряжены. Если длина Бъеррума  $l_B = e^2/\epsilon k_B T$  меньше или порядка размера мономерного звена  $a$ , то в условиях слабой зарядки ветвей,  $\alpha \leq 1$ , можно пренебречь эффектами локального ожестчения ветвей за счет кулоновских взаимодействий в индивидуальных ветвях. Полный заряд звездообразного полиона  $Qe = p\alpha Ne$ , где  $e$  - элементарный заряд.

Свободная энергия ячейки может быть представлена в виде

$$F = F_{conf} + F_{ev} + F_{Coulomb} + F_{ions}. \quad (198)$$

В условиях, когда ветви звезды растянуты по отношению к размерам невозмущенного (гауссова) клубка,  $R \geq aN^{1/2}$ , конформационная свободная энергия  $p$  равномерно растянутых лучей равна

$$F_{conf}/k_B T = p \frac{3R^2}{2Na^2} \quad (199)$$

Свободная энергия неэлектростатических взаимодействий мономерных звеньев может быть записана в вириальном приближении как

$$F_{ev}/k_B T = pN(vc + wc^2), \quad (200)$$

где

$$c = \frac{3}{4\pi} \frac{pN}{R^3} \quad (201)$$

средняя концентрация мономерных звеньев в объеме звезды. В отсутствии зарядов (или при малой доле заряженных мономерных звеньев) конформация звезды определяется балансом двух первых членов в уравнении 198, т.е. конкуренцией короткодействующего отталкивания между лучами и потери в конформационной энтропии лучей, вызванной их растяжением. В этих условиях размер (квази)нейтральной звезды описывается уравнением

$$R/a \cong \begin{cases} N^{3/5} v^{1/5} p^{1/5}, \\ N^{1/2} w^{1/8} p^{1/4}, \end{cases} \quad (202)$$

где первая и вторая строки относятся к условиям хорошего и тета-растворителя.

В случае заряженной (ПЭ) звезды первые два члена в уравнении 198 для свободной энергии должны быть дополнены энергией кулоновских взаимодействий между всеми зарядами в ячейке (заряженные мономерные звенья и подвижные ионы),  $F_{Coulomb}$ , и вкладом, описывающим трансляционную энтропию подвижных ионов,  $F_{ions}$ .

Полагаем, что  $Q^* \leq Q$  противоионов распределены во внешнем объеме ячейки,  $R \leq r \leq D$ , а оставшиеся  $(Q - Q^*)$  противоионов удерживаются во внутримолекулярном объеме звезды,  $0 \leq r \leq R$ . В первом приближении концентрации противоионов предполагаются постоянными (но различными)

внутри и вне объема, занимаемого звездой:  $c_{ions}^{(in)} = 3(Q - Q^*)/4\pi R^3$  и  $c_{ions}^{(out)} = 3(Q - Q^*)/4\pi(D^3 - R^3)$ , соответственно.

Энтропийный вклад в свободную энергию может быть представлен, соответственно, в виде

$$F_{ions}/k_B T = (Q - Q^*) \ln c_{ions}^{(in)} + Q^* \ln c_{ions}^{(out)}, \quad (203)$$

а вклад кулоновских взаимодействий имеет вид

$$F_{Coulomb}/k_B T = l_B \frac{Q^*}{R} \vartheta(R/D), \quad (204)$$

где

$$\vartheta(x) = \frac{1}{10} \left[ 1 + \frac{5 - 9x + 5x^3 - x^6}{(1 - x^3)^2} \right]. \quad (205)$$

В пределе, отвечающем разбавленному раствору, когда размер ячейки намного превышает размер звезды,  $x = R/D \rightarrow 0$ ,  $\vartheta(x) \rightarrow 3/5$ .

Минимизация свободной энергии, определяемой уравнениями 198, 199, 200, 203, и 204, позволяет получить равновесные значения размера звезды,  $R$ , и величину нескомпенсированного заряда,  $Q^*$ . Последняя представляет особый интерес и может быть найдена из уравнения

$$Q^* = \frac{R}{l_B} \frac{1}{2\vartheta(R/D)} \ln \left[ \left( \frac{Q}{Q^*} - 1 \right) \left( \frac{D^3}{R^3} - 1 \right) \right]. \quad (206)$$

Как следует из анализа уравнения 206, в пределе, отвечающем разбавленному раствору,  $D \gg R$ , распределение противоионов определяется величиной  $l_B Q/R$ , которая пропорциональна безразмерному (измеряемому в единицах  $k_B T/e$ ) электростатическому потенциалу, создаваемому затравочным зарядом звезды  $Q^* \approx Q$ .

Если  $Ql_B/R \ll 1$ , то кулоновское притяжение противоионов к звездообразному полииону слабо по сравнению с энергией теплового движения  $k_B T$  и противоионы распределены приблизительно равномерно в объеме раствора. Это равномерное распределение максимизирует трансляционную энтропию противоионов. В результате, в пределе разбавленного раствора,  $D \gg R$ , доля противоионов, находящихся во внутримолекулярном объеме звезды, пренебрежимо мала,  $Q^* \approx Q$ , и взаимодействие заряженных мономерных

звеньев ветвей имеет характер неэкранированного кулоновского отталкивания. Баланс кулоновского отталкивания, уравнение 204, и потеря конформационной энтропии, вызванных радиальным растяжением ветвей звезды, уравнение 199, в условиях, когда неэлектростатическими взаимодействиями мономерных звеньев, уравнение 200, можно пренебречь, приводит к следующей зависимости для размеров звезды:

$$R \cong aN(\alpha^2 l_B/a)^{1/3} p^{1/3}. \quad (207)$$

Согласно уравнению 207, ветви звезды вытянуты пропорционально их контурной длине, так же, как линейная ПЭ цепь в разбавленном бессолевом растворе [97, 98]. Дополнительный множитель  $p^{1/3} \geq 1$  связан с наличием кулоновского отталкивания между ветвями. Сравнение с уравнением 228 показывает, что дальнодействующее кулоновское отталкивание между лучами ПЭ звезды оказывает более сильный эффект на макромолекулярные размеры по сравнению с короткодействующим отталкиванием лучей в нейтральной звезде в условиях хорошего или тета-растворителя.

Как следует из уравнения 207, отношение  $Ql_B/R$  возрастает с увеличением числа ветвей  $p$ , поскольку размер звезды  $R \sim p^{1/3}$  растет с числом ветвей слабее, чем ее заряд  $Q \sim p$ . Избыточный электростатический потенциал на границе звезды достигает порядка  $k_B T/e$  при  $p \cong \alpha^{-1/2}(l_B/a)^{-1}$ . Дальнейшее увеличение числа ветвей приводит к тому, что электростатическое притяжение становится достаточно сильным для того, чтобы удержать большую часть противоионов во внутримолекулярном объеме звезды несмотря на связанные с этим потери в трансляционной энтропии. Действительно, как следует из уравнения 206, при  $Ql_B/R \gg 1$ , число противоионов, находящихся за пределами объема, занимаемого ПЭ звездой (и, соответственно, нескомпенсированный заряд  $Q^*$  в объеме звезды) пропорционален  $Q^* \cong R/l_B$ , т.е. возрастает только логарифмически с ростом  $Q$ .

При  $Q \gg Q^* \cong R/l_B$ , вкладом  $F_{Coulomb}$  и вторым членом в уравнении 203 можно пренебречь. Равновесный размер звезды определяется в этих условиях балансом трансляционной энтропии  $Q - Q^* \approx Q$  противоионов, локализованных в объеме звезды, и конформационной энтропии растянутых ветвей, что приводит к следующей зависимости:

$$R \cong aN\alpha^{1/2}, \quad (208)$$

которая может быть интерпретирована как результат баланса осмотического давления локализованных противоионов и упругой (энтропийной) силы растяжения ветвей. Важным следствием уравнения 208 является отсутствие степенной зависимости размеров ПЭ звезды  $R$  от числа ветвей  $p$ .

Переход из режима равномерного распределения противоионов в режим локализации противоионов происходит по мере увеличения числа лучей при достижении характерного (порогового) значения

$$p^* \cong \alpha^{-1/2}(l_B/a)^{-1}.$$

Дальнейший рост размеров ПЭ звезды с увеличением числа лучей обусловлен неэлектростатическими, объемными взаимодействиями.

В пределе разбавленного раствора,  $D \gg R$ , уравнение для размеров звезды, интерполирующее между пределами  $Ql_B/R \ll 1$  и  $Ql_B/R \gg 1$  (т.е., учитывающее вклады как внутримолекулярного кулоновского отталкивания, так и осмотического давления противоионов), имеет вид:

$$R \cong a(N/p)^{1/3}[Q^{*2}l_B/5a + R(Q - Q^*)a^{-1}]^{1/3}. \quad (209)$$

Ячеичная модель была далее использована в работе для анализа конформаций разветвленных ПЭ различной топологии (случайно-разветвленных ПЭ, ионных дендримеров) в разбавленных бессолевых растворах. При этом топология разветвленного полииона учитывалась через специфическую функциональную форму конформационной свободной энергии (уравнение 199 в случае звездообразного полииона).

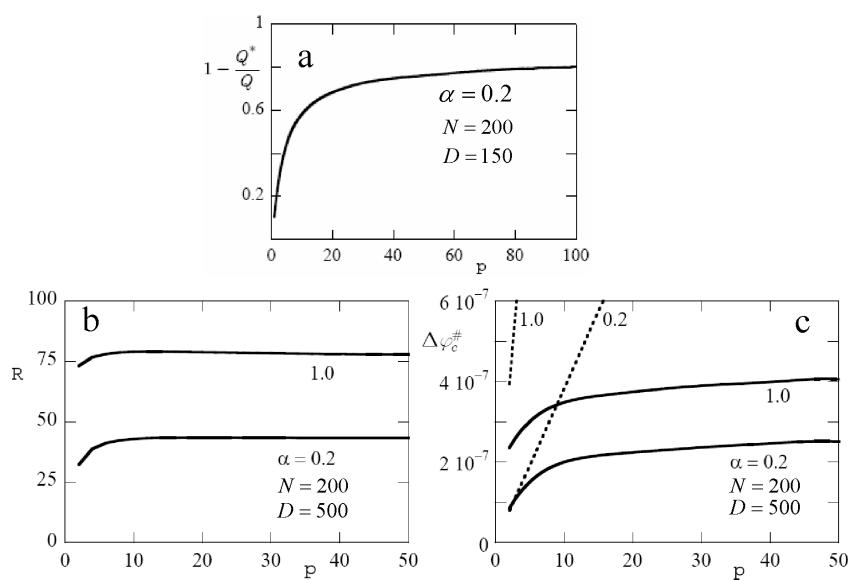


Рисунок 43 – Зависимость доли противоионов, локализованных внутри ПЭ звезды (а), среднего расстояния концов лучей от центра звезды (б) и концентрации противоионов на границе ячейки (с) от числа лучей. Пунктиром показана средняя концентрация противоионов в ячейке.

Основные результаты, полученные в рамках упрощенной аналитической теории, подтверждаются точным численным решением уравнения Пуассона-Больцмана для распределения электростатического потенциала и концентрации противоионов в сферической ячейке, содержащей ПЭ звезду и противоионы. При этом конформационные степени свободы лучей звезды учитывались в приближении ССП. Этот подход позволил вычислить концентрацию противоионов на внешней границе ячейки, которая определяет экспериментально измеряемое осмотическое давление раствора. На Рисунке 43 представлены зависимости доли локализованных во внутримолекулярном пространстве противоионов, размеров звезды и концентрации противоионов на внешней границе ячейки как функции числа лучей в звезде при фиксированной доле ( $\alpha = 0.2$  и  $\alpha = 1$ ) заряженных мономерных звеньев в условиях тета-растворителя для незаряженных звеньев. В согласии с предсказанием аналитической теории, размер звезды сначала возрастает как функция числа лучей, а далее выходит на плато, отвечающее режиму локализации противоионов во внутримолекулярном объеме звезды, Рисунок 43а,б. При малом числе лучей в звезде концентрация противоионов на внешней границе ячейки близка к их средней концентрации в растворе (что отвечает равномерному распределению противоионов), а в растворе многолучевых звезд эта концентрация оказывается существенно ниже средней (эффект локализации противоионов внутри звезд, Рисунок 43с). Интересно, что в последнем случае радиальное распределение  $Q^*$  противоионов вне объема, занимаемого звездой, близко к однородному.

Экспериментальные измерения отношения осмотического давления к средней объемной концентрации противоионов (осмотического коэффициента) в растворе звезд поли-(N-метакрилоилоксиэтил)-N,NН метиламмоний йодида [103] и полиакриловой кислоты [104] полностью подтверждают предсказанный теорией эффект локализации противоионов в растворах многолучевых звезд.

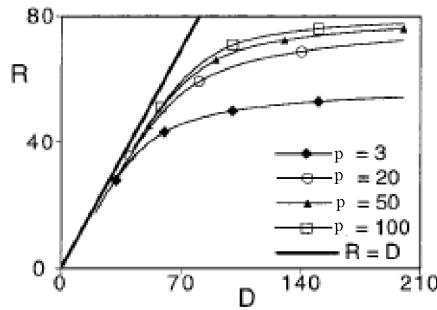


Рисунок 44 – Размер ПЭ звезды  $R$  как функция размера ячейки  $D$  для звезд с различным числом ветвей,  $N = 200$ ,  $\alpha = 0.2$ .

**Концентрационные эффекты в растворах ПЭ звезд.** Ячеичная модель в комбинации с численным методом ССП позволяет описать концентрационные эффекты, которые проявляются в бессолевом растворе ПЭ звезд уже в режиме разбавленного раствора. Раствор звезд моделируется системой сферических электронейтральных ячеек, каждая из которых содержит ПЭ звезду и ее противоионы. Диаметр ячейки  $2D$  равен расстоянию между центрами соседних звезд в растворе. Тем самым, в рамках ячеичной модели концентрационные эффекты в растворах ПЭ звезд могут быть проанализированы путем изменением размера ячейки.

Эффект уменьшения размеров ПЭ звезд в разбавленных растворах обусловлен постепенным перераспределением противоионов из межмолекулярного во внутримолекулярный объем и одновременным уменьшением разностного осмотического давления внутри и снаружи звезды. Уменьшение размеров ПЭ звезд с ростом концентрации полимера наиболее сильно выражено в растворах звезд с небольшим числом ветвей, где

распределение противоионов близко к равномерному. Напротив, в растворах многолучевых ПЭ звезд существенное уменьшение вытяжки лучей наблюдается только вблизи порога перекрывания, т.е. при  $D \approx R$ .

**Влияние ионной силы на размеры ПЭ звезды.** Аналогично тому, как концентрационные эффекты в бессолевых растворах сильнее выражены для звезд с малым числом лучей,  $p \leq \alpha^{-1/2}(l_B/a)^{-1}$ , чем для многолучевых,  $p \gg \alpha^{-1/2}(l_B/a)^{-1}$ , звезд, удерживающих противоионы во внутримолекулярном объеме, влияние ионной силы раствора также по разному проявляется для звезд с различным числом лучей.

При добавлении низкомолекулярной соли в раствор звезд с малым числом лучей эффект экранировки внутримолекулярных электростатических взаимодействий, вызывающей уменьшение размеров звезды, начинает проявляться, когда длина экранировки,  $r_D \cong (l_B c_s)^{1/2}$  становится меньше характерного размера звезды в бессолевом растворе. Напротив, многолучевые звезды остаются нечувствительны к добавлению соли вплоть до достаточно высоких концентраций. Этот вывод теории находится в согласии с экспериментом по измерению гидродинамических размеров звезд полистирол сульфоната с варьируемым числом ветвей в солевых растворах [105]. Пороговое значение концентрации соли, выше которого начинается поджатие лучей звезды, определяется концентрацией собственных противоионов, удерживаемых во внутримолекулярном объеме в условиях бессолевого раствора. Рисунок 45 иллюстрирует расчитанную методом ССП зависимость размеров звезд с различным числом ветвей от концентрации соли в растворе.

В условиях доминирования соли дифференциальное осмотическое давление ионов, вызывающее набухание ПЭ звезды, эквивалентно осмотическому давлению, создаваемому за счет короткодействующих парных взаимодействий со вторым вириальным коэффициентом  $v_{eff} \approx \alpha^2/2c_s$ . В результате, размеры ПЭ звезды в солевом растворе подчиняются тем же скейлинговым зависимостям,

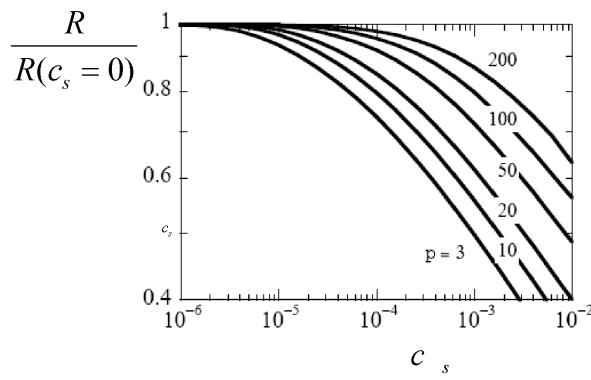


Рисунок 45 – Размер ПЭ звезды  $R$  как функция концентрации соли для звезд с различным числом ветвей,  $N = 200, \alpha = 0.2$ .

что и размеры нейтральной звезды в хорошем растворителе,

$$R \cong aN^{3/5}p^{1/5}(\alpha^2/2c_s)^{1/5}, \quad (210)$$

т.е. размеры ПЭ звезды убывают приблизительно по степенному закону как функция концентрации соли с показателем -0.2. Многочисленные эксперименты по измерению солевой зависимости размеров ПЭ корон звездообразных мицелл с замороженным ядром дают, как правило, близкое или несколько меньшее значение показателя степени, чем 0.2. Это отличие объясняется, прежде всего, усилением отталкивательных объемных взаимодействий ветвей по мере вызванного добавлением соли уменьшения размеров звезды. Асимптотические степенные зависимости размеров ПЭ звезд с фиксированной долей заряженных мономерных звеньев (сильный ПЭ) приведены на диаграмме состояний, Рисунок 48.

**рН-чувствительные ПЭ звезды.** Эффект преимущественной локализации противоионов во внутримолекулярном объеме приводит к существенно

различному поведению сильных и слабых (рН-чувствительных) ПЭ звезд в растворах низкой ионной силы. В частности, конформационный отклик на увеличение концентрации добавленной соли является более сложным для рН-чувствительных ПЭ звезд, чем для звезд с фиксированной долей заряженных мономерных звеньев.

Степень ионизации мономерных звеньев многолучевой звезды  $\alpha$  оказывается меньше, чем средняя степень ионизации  $\alpha_b$  изолированного мономерного звена в окружающем растворе с заданным рН. Это объясняется тем, что, вследствие локализации противоионов, значение рН во внутримолекулярном объеме звездообразно разветвленной поликислоты (полиоснования) меньше (больше), чем в окружающем растворе. Это отличие наиболее выражено в условиях низкой ионной силы раствора и постепенно уменьшается по мере увеличения концентрации добавленной соли.

Средняя степень ионизации лучей в многолучевой звезде может быть аппроксимирована как

$$\alpha \cong \begin{cases} \alpha_b^2 a^6 N^4 p^{-2} c_s^2, & \alpha_b c_p / c_s \gg 1 \\ \alpha_b, & \alpha_b c_p / c_s \ll 1, \end{cases} \quad (211)$$

где верхняя и нижняя строки соответствуют условиям низкой и высокой концентрации соли. Таким образом, в условиях низкой концентрации соли степень ионизации ветвей является возрастающей функцией концентрации соли и убывает с ростом числа ветвей в звезде. На Рисунке 46 представлены расчетанные методом ССП кривые титрования для звезд слабой поликислоты с различным числом лучей. Как видно из Рисунка 46, увеличение числа лучей приводит к систематическому сдвигу кривых титрования в область более высоких рН, что эквивалентно уменьшению кажущейся константы диссоциации мономерных звеньев звездообразного ПЭ.

Зависимость степени ионизации звезды  $\alpha$  от числа лучей и от концентрации соли приводит к примечательной скейлинговой зависимости для размеров рН-

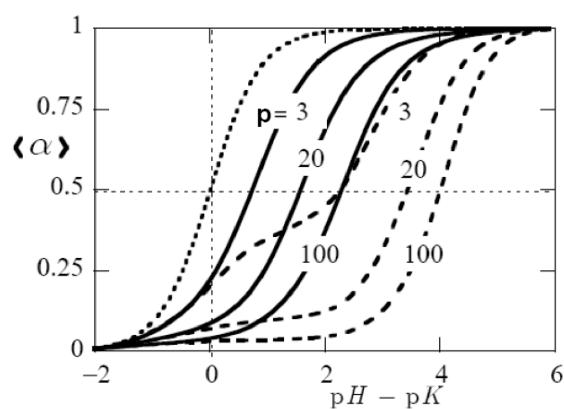


Рисунок 46 – Средняя степень диссоциации мономерных звеньев рН-чувствительных ПЭ звезд (слабая поликислота) как функция рН в окружающем растворе при концентрации соли  $10^{-4}$  М (сплошные кривые) и  $10^{-6}$  М (пунктирные кривые).

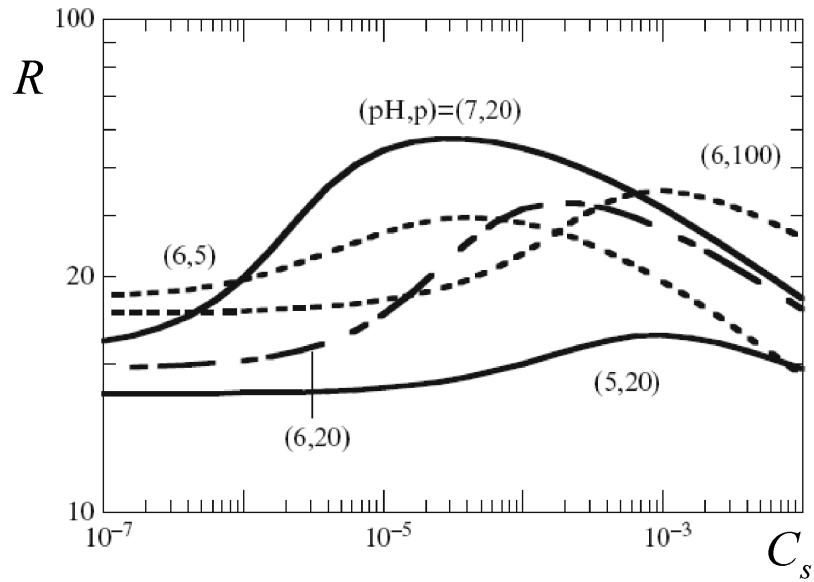


Рисунок 47 – Размер рН-чувствительных ПЭ звезд с разным числом ветвей как функция ионной силы раствора при  $N = 200, D = 500, pK_a = 6$  (расчет численным методом ССП).

чувствительной звезды в области низкой концентрации соли:

$$R \cong a^4 N^3 p^{-1} \alpha_b c_s. \quad (212)$$

Таким образом, теория предсказывает немонотонную зависимость размеров рН-чувствительной ПЭ звезды от концентрации соли. Начальное увеличение концентрации добавленной соли вызывает набухание звезды за счет увеличения степени ионизации лучей  $\alpha$ , как это видно из уравнений 211, 212. Достижение лучами звезды максимально возможной при заданном значении рН степени ионизации  $\alpha \approx \alpha_b$ , происходит при переходе в режим доминирования соли. Дальнейшее увеличение концентрации соли приводит только к уменьшению дифференциального осмотического давления внутри звезды и ее размеры уменьшаются согласно уравнению 210.

Таким образом, при высокой концентрации соли пропадает различие между поведением сильных и слабых ПЭ звезд. Предсказанное теорией немонотонное

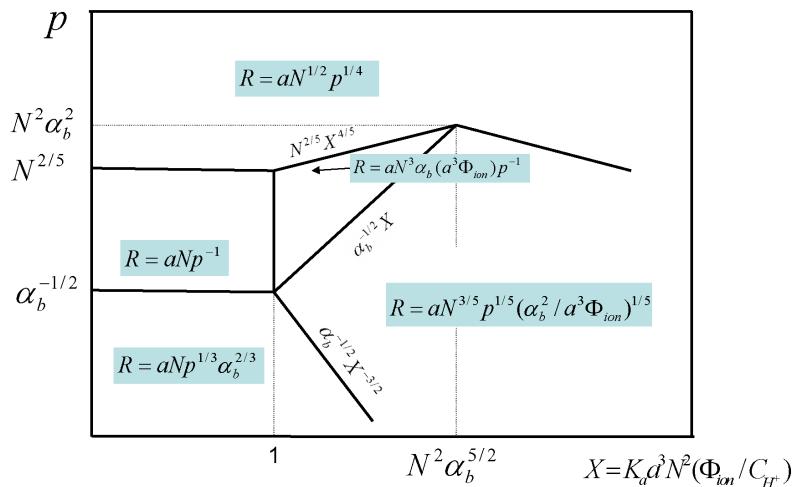


Рисунок 48 – Скейлинговая диаграмма состояний рН-чувствительной ПЭ звезды в условиях тета-растворителя для незаряженных мономерных звеньев.

изменение размеров звезды как функции концентрации соли было подтверждено численным моделированием с помощью метода ССП (см. Рисунок 47) и наблюдалось в эксперименте [106] для похожих на звезды сферических рН-чувствительных ПЭ щеток. Заметим, что согласно уравнению 212, размер рН-чувствительной ПЭ звезды в осмотическом режиме должен убывать как функция числа ветвей. Это эффект, однако, маскируется одновременным усилением объемных взаимодействий и поэтому мог бы проявиться только в эксперименте с исключительно длиннолучевыми звездами. Асимптотические степенные зависимости размеров рН-чувствительных ПЭ звезд приведены на диаграмме состояний, Рисунок 49.

**Локальная конформационная структура ПЭ звезды.** Локальное растяжение лучей в ПЭ звезде и, тем самым, характер убывания внутримолекулярной плотности как функции расстояния от центра звезды определяются общим балансом электростатических взаимодействий и конформационной энтропии растянутых лучей.

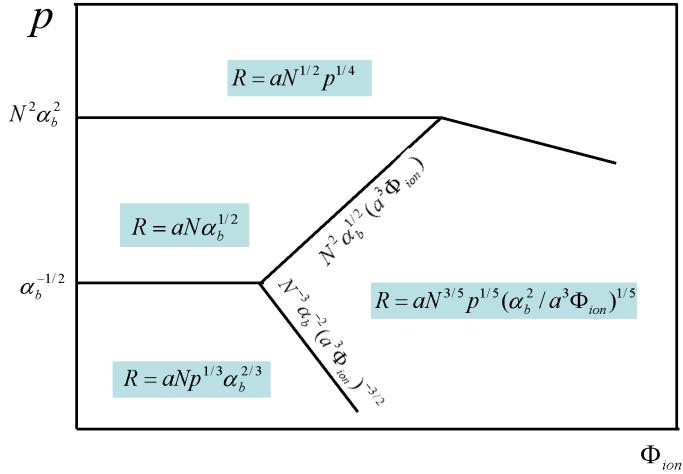


Рисунок 49 – Скейлинговая диаграмма состояний сильной ПЭ звезды со степенью ионизации лучей  $\alpha \equiv \alpha_b$  в условиях тета-растворителя для незаряженных мономерных звеньев.

В условиях низкой ионной силы раствора внутримолекулярная концентрация мономерных звеньев спадает по закону  $c(r) \sim r^{-2}$ , что отвечает равномерной вытяжке лучей. Заметим, что эта зависимость справедлива как для сильных, так и для слабых ПЭ звезд. В последнем случае локальная степень ионизации лучей возрастает как функция расстояния  $r$  от центра звезды. В рамках блобной модели каждый равномерно растянутый луч звезды может быть представлен как цепочка из блобов постоянного размера, обратно пропорционального степени растяжения луча  $R/Na$ . Увеличение ионной силы раствора приводит к формированию зоны доминирования соли на периферии звезды, характеризующейся радиальным спадом локального растяжения, в то время как во внутренней области лучи сохраняют равномерную вытяжку. При более высокой ионной силе раствора концентрационный профиль приобретает форму  $c(r) \sim r^{-4/3}$ , локальное растяжение лучей убывает как функция  $r$ , а размер блоба возрастает как функция  $r$ , оставаясь меньше расстояния между

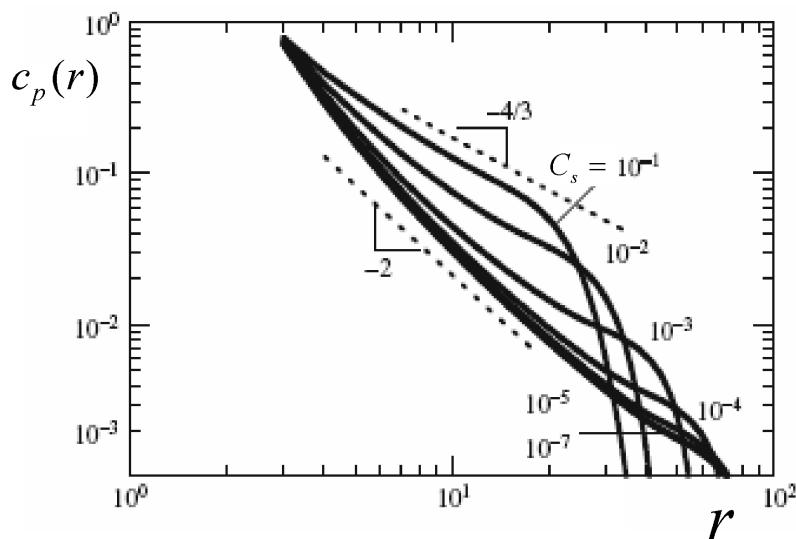


Рисунок 50 – Зависимость концентрации мономерных звеньев в сильной ПЭ звезде с  $p = 20$  лучами от расстояния до центра звезды при различных концентрациях соли, указанных на кривых (двойные логарифмические координаты). Пунктирная линия с наклоном  $-2$  отвечает асимптотическому пределу равномерной вытяжки лучей. Значения параметров:  
 $N = 200, D = 300, \alpha = 0.2$ .

лучами. В условиях доминирования соли степень ионизации мономерных звеньев в pH-чувствительной звезде выравнивается по всему ее объему и достигает максимального (при заданном pH в растворе) значения  $\alpha_b$ .

Результаты моделирования методом ССП подтверждают предсказания аналитической теории в отношении формы радиального распределения концентрации мономерных звеньев и указывают на то, что распределение концов лучей характеризуется выраженным максимумом на периферии звезды. Последнее обстоятельство служит обоснованием используемого в аналитической теории приближения одинаковости растяжения лучей.

**Коллапс ПЭ звезд в плохом растворителе.** В условиях плохого растворителя полимерная звезда претерпевает внутримолекулярный

конформационный переход типа клубок-глобула. Незаряженные мономерные звенья ПЭ звезды могут быть гидрофобными (как в случае частично сульфонированного полистирола) или же их растворимость в воде может зависеть от температуры (как для полидиметиламиноэтил метакрилата). Сочетание разветвленной архитектуры с дальнодействующими кулоновскими взаимодействиями приводит к ряду уникальных особенностей перехода клубок-глобула в ПЭ звездах. Теория перехода клубок-глобула в нейтральных звездах [83] предсказывает плавное уменьшение размеров звезды при ухудшении качества растворителя. При этом точка перехода (определяемая по обращению в ноль второго вириального коэффициента взаимодействия звезд) оказывается сдвинута в область более плохого растворителя по сравнению с точкой перехода в линейной макромолекуле такой же молекулярной массы. Переход клубок-глобула сопровождается формированием зоны постоянной плотности (равной плотности полимерной глобулы, образуемой линейным полимером) на периферии звезды, в то время как внутренние области сохраняют структуру, характерную для звезды в тета-условиях. Дальнейшее ухудшение качества растворителя сопровождается ростом концентрации во внешней, сколлапсированной области, ее расширением в направлении центра звезды и, как следствие, уменьшением размера звезды как целого. Предсказания теории находятся в согласии с экспериментами по измерению второго вириального коэффициента взаимодействия полистирольных звезд в циклогексане [107]. В этих экспериментах было продемонстрировано, что температура, при которой второй вириальный коэффициент обращается в ноль, оказывается ниже для звезд, чем для линейных цепей.

Теория коллапса ПЭ звезды, основанная на предположении об одинакости растяжения лучей и сохранения сферической симметрии коллапсирующей звезды, предсказывает скачкообразный характер перехода и возможность существования звезд с коллапсированными и вытянутыми ветвями. Более детальный анализ показал, что наличие короткодействующего притяжения

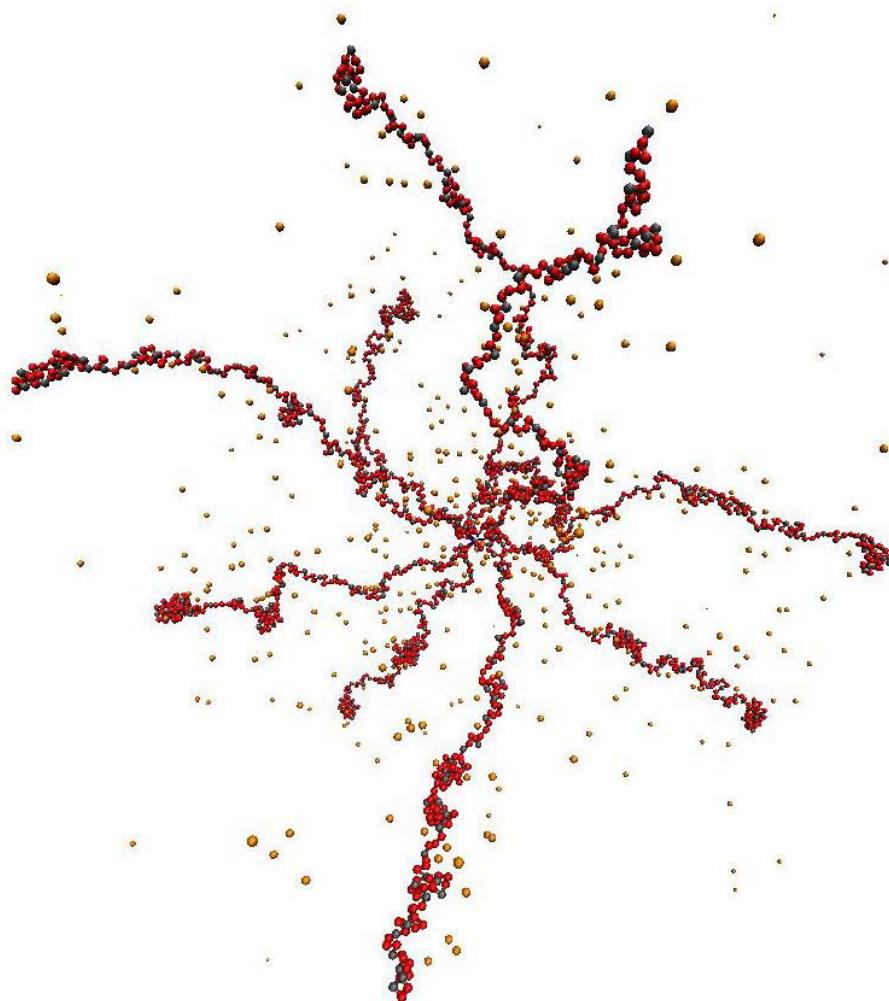


Рисунок 51 – ПЭ звезда в бессолевом растворе, частично коллапсированная в условиях плохого растворителя (моделирование методом молекулярной динамики). Значения параметров:  $p = 10$ ,  $N = 200$ ,  $\alpha = 0.25$ .

в условиях плохого растворителя может приводить к формированию нецентросимметричных внутримолекулярных структур, таких как пучки агрегированных ветвей. Компьютерное моделирование ПЭ звезды проведенное в работе методом молекулярной динамики показало, что ухудшение качества растворителя вызывает последовательность конформационных переходов, приводящих к формированию внутримолекулярных мультидоменных структур различной морфологии. В умеренно плохом растворителе ожерелья из коллапсированных доменов образуются в отдельных ветвях. Дальнейшее ухудшение качества растворителя приводит к объединению ветвей в пучки, причем этот структурный мотив наиболее выражен вблизи центра звезды, в то время как структуры типа ожерелья сохраняются ближе к концам ветвей. В целом, результаты моделирования подтверждают, что баланс короткодействующего притяжения и дальнодействующего кулоновского отталкиваний в сочетании с разветвленной топологией макромолекул приводит к сосуществованию множества топологически различных внутримолекулярных структур с близкими свободными энергиями, т.е. система оказывается сильно фрустрированной.

## **2.4. Растворы случайно-разветвленных полиэлектролитов и заряженных дендримеров**

Локализация противоионов во внутримолекулярном объеме является наиболее общим свойством бессолевых растворов разветвленных ПЭ различной топологии, включая случайно- и сверхразветвленные ПЭ, заряженные дендримеры, молекулярные щетки и т.п. Характерная степень разветвленности, отвечающая порогу локализации противоионов, зависит, как и в случае звездообразных ПЭ, от параметра Кулоновского взаимодействия  $\alpha(l_B/a)^2$ , но не зависит от длины линейных фрагментов (ветвей, развязок), образующих разветвленный ПЭ.

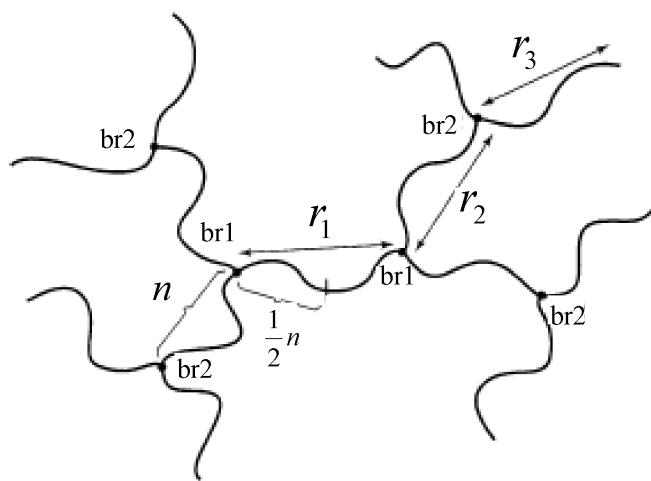


Рисунок 52 – Схематическое представление дендримера второго поколения

Равновесная конформация разветвленного ПЭ в бессолевом растворе определяется балансом потерь конформационной энтропии и внутримолекулярного осмотического давления противоионов и/или внутримолекулярного электростатического отталкивания.

**Заряженные дендримеры.** Для оценки конформационной энтропии изотропно набухшего дендримера в работе использовалось приближение, основанное на балансе сил в каждой точке ветвления. Такое приближение эквивалентно предположению об убывании среднего растяжения спейсеров по мере удаления от центра дендримера, что подтверждается численным расчетом методом ССП.

Модель регулярного дендримера с функциональностью точек ветвления равной 2 представлена на Рисунке 52.

Рассмотрим регулярный дендример, характеризующийся числом поколений  $g$ . Каждый спейсер (линейный фрагмент между соседними точками ветвления) включает  $n$  мономерных звеньев. Будем рассматривать дендримеры с функциональностью точек ветвления равной 2, обобщение на случай

произвольной функциональности точек ветвления очевидно. Общее число мономерных звеньев в дендримере равно

$$N = n(2^{g+1} - 3), \quad (213)$$

где число поколений  $g = 1, 2, \dots$ .

В изотропно набухшем дендримере все спейсеры растянуты в радиальном направлении. Конформационная свободная энергия может быть получена путем суммирования по всем поколениям спейсеров как

$$F_{conf}/k_B T \cong \frac{3}{2a^2} \left[ \frac{\Delta r_1^2}{n} + \sum_{j=2}^g 2^j \frac{\Delta r_j^2}{n} \right] \quad (214)$$

в предположении равномерного растяжения всех спейсеров. Исходя из условия бананса сил в точках ветвления,  $\Delta r_j \cong 2\Delta r_{j-1}$ , получаем, что среднее радиальное растяжение спейсеров убывает экспоненциально как функция порядкового номера поколения

$$\Delta r_j \cong \Delta r_1 / 2^{j-1}, \quad j = 1, 2, \dots, g. \quad (215)$$

Полный размер дендримера может быть вычислен как

$$R \cong \frac{\Delta r_1}{2} + \sum_{j=2}^g 2^j \Delta r_j. \quad (216)$$

Поэтому конформационная свободная энергия изотропно набухшего дендримера с расстоянием  $R$  от центра молекулы до концов последнего поколения спейсеров может быть представлена как

$$F_{conf}/k_B T \cong \frac{2R^2}{na^2} \left( 1 - \frac{4}{3} g^{-2} \right)^{-1}. \quad (217)$$

Подстановка уравнения 219 в уравнение 198 с учетом уравнений 204 - 206 приводит к следующему выражению для размеров заряженного дендримера в бессолевом растворе:

$$R_{dendr} \cong \begin{cases} aN^{2/3}(\alpha^2 l_B/a)^{1/3} n^{1/3}, & N/n \ll (\alpha(l_B/a)^2)^{-1} \\ aN^{1/2} \alpha^{1/2} n^{1/2}, & N/n \gg (\alpha(l_B/a)^2)^{-1}. \end{cases} \quad (218)$$

Локализация противоионов во внутримолекулярном объеме заряженного дендримера происходит тогда, когда число поколений  $g \approx \log_2(N/n)$  достигает характерного порогового значения, зависящего от комбинации параметров  $\alpha^{-1}(l_B/a)^{-2}$ , независимо от длины спейсеров  $n$ .

Таким образом, получены скейлинговые выражения для размера набухшего в бессолевом растворе заряженного дендримера,  $R_{den} \sim N^{2/3}$  и  $R_{den} \sim N^{1/2}$ , соответственно, при малом и при большом числе поколений. Следует отметить, что эти степенные зависимости были получены в предположении гауссовой упругости спейсеров. При большом числе поколений и/или при большом заряде размер спейсеров достигает их контурной длины, что требует учета эффектов конечной растяжимости.

В растворе низкомолекулярной соли размеры заряженного дендримера уменьшаются как функция концентрации соли  $\Phi_{ion}$  по закону

$$R_{dendr} \cong N^{2/5} \alpha^{2/5} n^{1/5} \Phi_{ion}^{-1/5} a^{2/5} \quad (219)$$

при условии, что концентрация соли превышает характерное пороговое значение

$$\Phi_{ion}^* \cong (\alpha N)^{-1/2} n^{-3/2} a^{-3}.$$

**Случайно-разветвленные полиэлектролиты.** Случайно-разветвленный полимер представляется как ветвящееся дерево (без петель), образованное двух- и трехфункциональными мономерными звеньями. Среднее число трифункциональных мономерных звеньев (точек ветвления) равно  $\sim N/n$ , так что среднее число мономерных звеньев в спейсере, соединяющим соседние точки ветвления, равно  $n$ . Условие  $N/n \gg 1$  отвечает пределу сильной разветвленности, а при  $N/n \cong 1$  свойства слабо-разветвленного полимера мало отличаются от свойств линейного полимера.

Известно, что в отсутствии внутримолекулярных взаимодействий характерный размер случайно-разветвленной макромолекулы [81] зависит от степени полимеризации  $N$  как  $R_{ideal} \sim N^{1/4}$ , что позволяет оценить

потери конформационной энтропии при изотропном набухании макромолекулы, вызванном внутримолекулярным осмотическим давлением противоионов и/или кулоновским отталкиванием заряженных звеньев, как

$$F_{conf}/k_B T \cong \frac{R^2}{(Nn)^{1/2} a^2}, \quad (220)$$

где  $R_{ideal} \cong a(Nn)^{1/4}$  - невозмущенный (гауссов) размер идеальной случайно-разветвленной макромолекулы [81].

Баланс энтропийной упругой силы с внутримолекулярным кулоновским взаимодействием и/или осмотическим давлением противоионов, заключенных во внутримолекулярном объеме, приводит к следующему выражению для размеров случайно-разветвленного полиэлектролита:

$$R_{random} \cong \begin{cases} aN^{5/6}(\alpha^2 l_B/a)^{1/3} n^{1/6}, & N/n \ll (\alpha(l_B/a)^2)^{-2} \\ aN^{3/4} \alpha^{1/2} n^{1/4}, & N/n \gg (\alpha(l_B/a)^2)^{-2}. \end{cases} \quad (221)$$

Как следует из уравнения 221, фрактальная размерность, связывающая число мономерных звеньев в случайно-разветвленной макромолекуле  $N$  и ее размер  $R$ , оказывается зависящей от  $N$ . Для сравнительно небольших случайно-разветвленных макромолекул, которые не способны удержать противоионы во внутримолекулярном объеме, фрактальная размерность равна  $d_f = 6/5$ . Напротив, в пределе больших  $N$  фрактальная размерность стремится к значению  $d_f = 4/3$ .

Так же, как в случае регулярно разветвленных (звездообразных) полиэлектролитов, порог локализации противоионов определяется электростатическим потенциалом  $\cong l_B Q/R$ , который возрастает с ростом степени полимеризации  $N$  как  $\sim N^{1/6}$  в режиме, когда противоионы равномерно распределены в растворе. Другая интересная особенность уравнения 221 заключается в том, что порог локализации противоионов определяется характерным значением среднего числа точек ветвления  $N/n$  равным  $\cong \alpha^{-1}(l_B/a)^{-2}$ . Примечательно, что эта величина не зависит от

длины спейсера  $n$ , аналогично тому, как это имеет место для разветвленных полиэлектролитов другой топологии.

Полученные в этом разделе результаты могут быть далее обобщены для ионных фракталов произвольной топологии, характеризующихся спектральной размерностью  $d_s$  и фрактальной размерностью  $d_f$  (в отсутствии зарядов) в  $d$ -мерном пространстве. Спектральная размерность связывает длину максимального пути на фрактале  $R_{max} \cong aN^{1/d_s}$  с его массой  $\sim N$ . Заметим, что для случайно-разветвленного полимера  $d_s = 4/3$ . Для идеальных (гауссовых) фракталов выполняется соотношение  $d_f = 2d_s/(2 - d_s)$ . Для заряженных фракталов,

$$R_{fractal} \cong \begin{cases} aN^{\frac{2d_f - d_s}{d_s d_f + (d-2)(d_f - d_s)}} (\alpha^2 l_B/a)^{\frac{d_f - d_s}{d_s d_f + (d-2)(d_f - d_s)}}, & N \ll N^* \\ aN^{1/d_s} \alpha^{\frac{d_f - d_s}{d_s d_f}}, & N \gg N^*. \end{cases} \quad (222)$$

Пороговое значение числа мономерных звеньев, отвечающее локализации противоионов, равно

$$N^* \cong \alpha^{\frac{d_s d_f - (d-2)(d_f - d_s)}{d_f(d-2-d_s)}} (l_B/a)^{\frac{d_s}{(d-2-d_s)}}. \quad (223)$$

Явление локализации противоионов приводит к росту эффективной (кажущейся) фрактальной размерности заряженных кластеров как функции их массы в пространстве размерности  $d \leq d_s + 2$ . Для больших кластеров, набухающих за счет осмотического давления удерживаемых противоионов, фрактальная размерность приближается к максимальному значению, равному спектральной размерности.

При добавлении низкомолекулярной соли в раствор случайно-разветвленных полиэлектролитов их размер уменьшается по закону

$$R_{branched} \cong N^{1/2} a (\alpha^2 / \Phi_{ion} a^3)^{1/5} n^{1/10} \quad (224)$$

при условии, что концентрация соли в растворе превышает пороговое значение

$$\Phi_{ion}^* \cong (Nn)^{-4/5} \alpha^{-1/2} a^{-3}$$

при  $N \gg N^*$  или

$$\Phi_{ion}^* \cong N^{-5/3} n^{-1/3} \alpha^{-4/3} (l_B/a)^{-5/3} a^{-3}$$

при  $N \ll N^*$ .

Заметим, что уравнение 224 может быть также представлено в виде

$$R_{branched} \cong (N/g_D)^{1/2} r_D, \quad (225)$$

где  $g_D$  - число мономеров в случайно-разветвленном блобе размера, совпадающего с радиусом экранировки Дебая, который определяется концентрацией соли в растворе:

$$r_D = g_D^{5/6} \alpha^{2/3} (l_B/a)^{1/3} n^{1/6} a.$$

В пределах блоба электростатические взаимодействия не экранированы и поэтому размер блоба связан с числом образующих его мономеров тем же соотношением, что и размер случайно-разветвленного полиэлектролита с число образующих его мономерных звеньев в режиме слабой экранировки, нижняя строка в уравнении 221. Напротив, на масштабах больших длины экранировки Дебая электростатические взаимодействия экранированы и блобы взаимодействуют в меру их эффективного исключенного объема  $\sim r_D^3$ . Поэтому зависимость размера случайно-разветвленного полиэлектролита от числа мономерных звеньев (или от числа блобов) характеризуется тем же показателем 1/2, как и молекулярно-массовая зависимость размеров незаряженного случайно разветвленного полимера в хорошем растворителе.

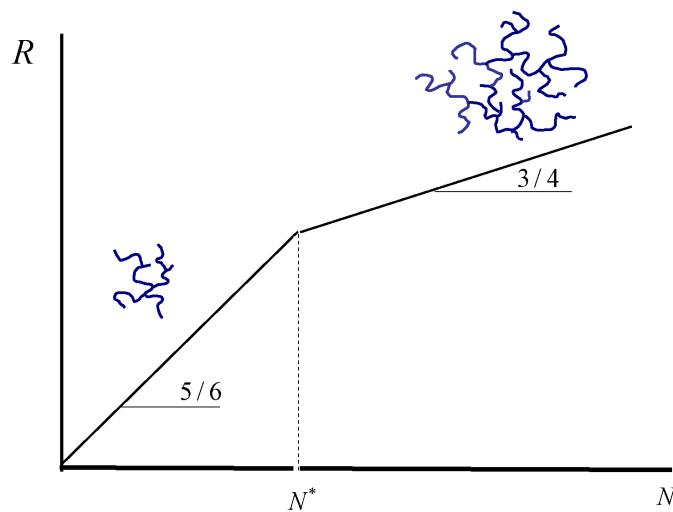


Рисунок 53 – Зависимость размеров случайно-разветвленного полиэлектролита от молекулярной массы в бессолевом растворе (логарифмические координаты).

## 2.5. Выводы к Главе 2

- Установлено, что существенно неоднородное распределение противоионов между внутри- и межмолекулярным объемами является наиболее общей чертой, определяющей характерные структурные и термодинамические свойства бессолевых растворов разветвленных ПЭ различной топологии, включая регулярно и случайно разветвленные ПЭ, заряженные дендримеры и т.п. При этом характерное (пороговое) значение степени ветвления, отвечающее переходу в режим локализации противоионов, зависит только от топологии и степени ионизации, но не зависит от длины линейных фрагментов разветвленного ПЭ.
- Как следствие, размеры ПЭ звезд мало изменяются при добавлении в раствор низкомолекулярной соли. Показано, что рост концентрации раствора в широкой области, предшествующей перекрыванию звезд,

сопровождается "поджатием"лучей и уменьшением гидродинамических размеров ПЭ звезд.

- Показано, что степень локализации противоионов в ионных фракталах возрастает с увеличением массы фрактального объекта. Как следствие, предсказано, что кажущаяся фрактальная размерность заряженных кластеров определенной топологии возрастает как функция их массы, стремясь в пределе к значению, равному их спектральной размерности.
- Предсказана немонотонная зависимость размеров слабых ПЭ звезд от концентрации соли в области  $pH \approx pK$ , т.е., возрастание размеров звезд при низкой и убывание при высокой концентрации соли. Кажущаяся константа диссоциации (для звездообразно-разветвленной слабой поликислоты) в бессолевом растворе убывает как функция числа ветвей из-за различия между значениями pH во внутримолекулярном объеме и в окружающем растворе. Эти предсказания теории подтверждены экспериментом.
- Показано, что внутримолекулярный конформационный переход, вызванный ухудшением качества растворителя, по-разному проявляется в нейтральных и в заряженных полимерных звездах: в первом случае коллапс происходит плавно и сопровождается формированием области постоянной плотности на периферии звезды; во втором случае коллапс имеет черты фазового перехода первого рода и сопровождается формированием внутримолекулярных мультидоменных структур различной морфологии.

## ГЛАВА 3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ И ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

### 3.1. Общие положения

Гребнеобразные полимеры состоят из длинной основной цепи (остова), к которой на регулярных интервалах химически привиты более короткие гибкие боковые цепи. В общем случае, основная и боковые цепи могут различаться по свой химической природе, жесткости и растворимости. Гребнеобразные полимеры, в которых расстояние между соседними боковыми цепями оказывается намного меньше их характерного размера, называют молекулярными щетками.

Молекулярные щетки активно исследуются как экспериментально, так и теоретически в последние десятилетия благодаря своим исключительным и потенциально полезным в приложениях свойствам. Высокорегулярные молекулярные щетки, включающие в себя сотни и даже тысячи практически идентичных боковых цепей, были синтезированы в последние годы методами контролируемой радикальной полимеризации, инициированной от основной цепи (макроинициатора) или путем полимеризации макромономеров, состоящих из полимеризуемой группы с прикрепленной к ней боковой цепью будущей щетки. Такие молекулярные щетки принимают в растворах конформацию длинных, статистически изогнутых червеобразных цепей с характерной толщиной порядка нескольких десятков и общими размерами порядка нескольких сотен нанометров и могут служить молекулярными матрицами для сборки элементовnano- и мезоскопических электронных устройств, коллоидных реакторов, молекулярных диагностических систем, систем доставки лекарств, и т.д. При этом важной является способность молекулярных щеток к взаимодействию и комплексообразованию с наноколлоидами, белками или другими биологическими или синтетическими макромолекулами. Наконец, молекулярные щетки с ПЭ боковыми цепями близки по структуре и могут

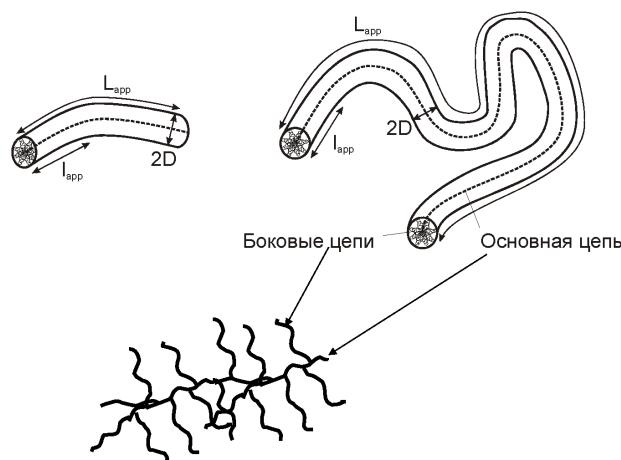


Рисунок 54 – Загруженное представление молекулярной щетки в виде червеобразной цепи.

использоваться для моделирования конформационных и механических свойств таких биомакромолекул, как агрекан.

Локальные и крупномасштабные конформационные свойства молекулярных щеток в растворах определяются, прежде всего, сильными отталкивательными взаимодействиями между соседними боковыми цепями в условиях их сильного перекрывания. Отталкивание боковых цепей в условиях хорошего или тетра растворителя (за счет парных или тройных взаимодействий мономерных звеньев, соответственно) приводит к вытяжке боковых цепей в радиальном направлении и вызывает аксиальное (растягивающее) напряжение в основной цепи. Если основная цепь является гибкой, т.е., каждый спейсер включает в себя по крайней мере несколько статистических сегментов, то она тоже оказывается растянутой на масштабах больших или сравнимых с толщиной щетки. Как следствие, молекулярная щетка приобретает локальную цилиндрическую симметрию на масштабах сравнимых или больших, чем характерный размер вытянутой боковой цепи.

### 3.2. Разбавленные и полуразбавленные растворы молекулярных щеток

Для описания крупномасштабных конформационных характеристик молекулярных щеток в растворах была предложена зарубленная модель эквивалентной червеобразной цепи с эффективной толщиной  $D$ , определяющейся размерами растянутых боковых цепей, и эффективной контурной длиной  $L_{app}$ . Последняя, в общем случае, меньше контурной длины полностью вытянутой основной цепи из-за локальных флюктуаций изгиба основной цепи на масштабах меньших  $D$ . Флюктуации изгиба молекулярной щетки на масштабах больших  $D$  контролируются эффективной (или кажущейся) персистентной длиной  $l_{app}$ . Эта длина определяется вкладом "собственной" жесткости (персистентной длины) основной цепи и "наведенной" жесткости, связанной с возникновением дополнительных отталкивательных взаимодействий боковых цепей при изгибе молекулярной щетки. Примечательно, что длинные,  $L_{app} \gg l_{app}$ , молекулярные щетки ведут себя как самонепересекающиеся цепи с исключенным объемом в условиях как хорошего, так и тета-растворителя для основной и боковых цепей. Это объясняется тем, что даже в условиях тета-растворителя тройные отталкивательные взаимодействия звеньев густо привитых боковых цепей приводят к значительному увеличению свободной энергии при перекрывании удаленных вдоль основной цепи участков молекулярной щетки, тем самым создавая эффективно исключенный объем  $\sim D^3$  участка молекулярной щетки с диной равной ее толщине  $D$ .

Вопрос об эффективной (кажущейся) **персистентной длине молекулярных щеток** долгое время оставался темой дискуссии в литературе из-за систематического расхождения теоретических предсказаний с данными реального и компьютерного эксперимента. Действительно, изгиб молекулярной щетки с радиусом кривизны большим  $D$  вызывает дополнительное перекрывание боковых цепей и, тем самым, увеличение свободной энергии

щетки. Это увеличение свободной энергии пропорционально (при слабых изгибах) квадрату кривизны и может быть описано в рамках загруженной модели в терминах "наведенной" жесткости молекулярной щетки. Нетрудно показать, что "наведенная" изгибная жесткость молекулярной щетки связана со свободной энергией  $\tilde{F}$  (в расчете на единицу длины) и с толщиной щетки  $D$  в исходной, неизогнутой конфигурации как

$$\kappa \cong \tilde{F}D^2. \quad (226)$$

Тем самым, "наведенная" жесткость должна расти с увеличением длины боковых цепей быстрее, чем толщина щетки  $D$ . На основании этого результата в работе Г.Фредриксона [116] был сделан вывод о том, что молекулярные щетки должны вести себя в растворах как полужесткие полимеры, у которых длина статистического сегмента существенно превышает эффективную толщину цепи. В этом случае следовало бы ожидать, например, способности молекулярных щеток образовывать лиотропные жидкые кристаллы вблизи границы полуразбавленного раствора. Вместе с тем, данные многочисленных компьютерных экспериментов и результаты изучения конформаций молекулярных щеток методами малоуглового нейтронного рассеяния однозначно указывали на то, что эффективная персистентная длина молекулярных щеток увеличивается с ростом длины боковых цепей пропорционально толщине щеток,  $l_{app} \cong D$  [117–121].

Небходимо отметить, что приведенное выше скейлинговое соотношение между наведенной жесткостью и толщиной щетки справедливо с точностью до численного коэффициента, величина которого зависит от деталей конформационной перестройки щетки при изгибе и не может быть с достаточной точностью вычислена аналитическими методами. Поэтому в работе были проведены расчеты численным методом ССП. При этом длина боковых цепей изменялась в пределах более чем трех декад. Заметим, что моделирование

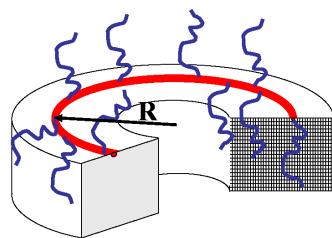


Рисунок 55 – Схематическое представление изогнутой молекулярной щетки, использовавшееся для вычисления наведенной жесткости численным методом ССП.

таких систем методами Монте Карло или молекулярной динамики находится на грани современных вычислительных возможностей.

На Рисунке 57 представлено радиальное распределение концентрации мономерных звеньев для молекулярных щеток, образованных длинными боковыми цепями ( $n = 1000$ ) с плотностью прививки к остилю, близкой к предельной. Как видно из Рисунка 57, общая толщина щетки больше, а средняя концентрация мономерных звеньев в щетке меньше в случае хорошего растворителя, чем в случае тета-растворителя, что объясняется более сильным межцепным отталкиванием. Как видно из Рисунка 57, в центральных областях щетки концентрация мономерных звеньев спадает как функция расстояния от основной цепи приблизительно по степенному закону с показателем, близким к предсказываемому скейлинговой теорией значению (-2/3 или -1/2 соответственно в условиях хорошего или тета-растворителя [13]). На периферии

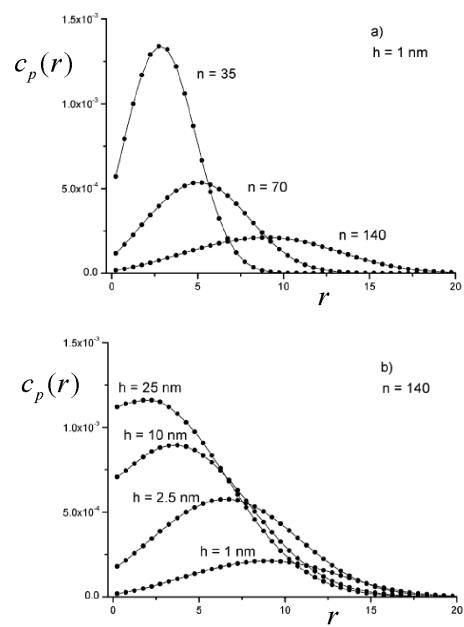


Рисунок 56 – Радиальное распределение концевых сегментов цепей в молекулярной щетке для различных длин боковых цепей  $n$  при расстоянии между точками прививки  $h = 1$  нм (а) и для различных расстояний между точками прививки при  $n = 140$  (б). Условия хорошего растворителя. Длина мономерного звена  $a = 0.5$  нм.

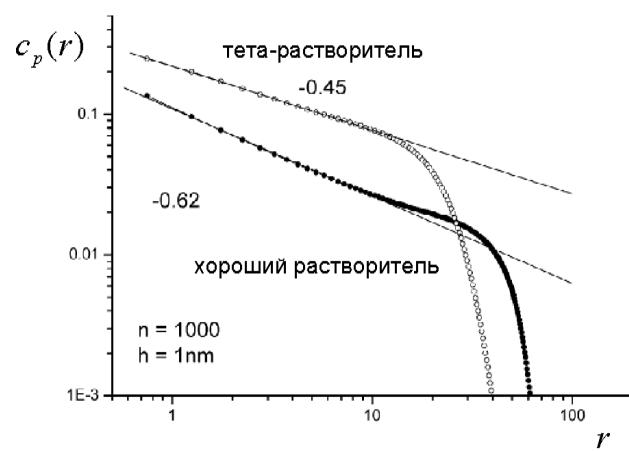


Рисунок 57 – Радиальное распределение концентрации мономерных звеньев в молекулярной щетке при  $n = 1000$  и расстоянии между точками прививки  $h = 1$  нм в двойных логарифмических координатах в условия хорошего и тета-растворителя. Длина мономерного звена  $a = 0.5$  нм.

щетки более резкий спад плотности происходит по более сложному закону, чем степенной.

Изгиб молекулярной щетки сопровождается перераспределением цепей с вогнутой стороны на выпуклую. Это позволяет уменьшить локальную концентрацию и, тем самым, число невыгодных (в условиях хорошего или тета-растворителя) контактов мономерных звеньев. Эффект перераспределения иллюстрируется Рисунком 58, где показаны распределения концевых звеньев цепей для прямой и изогнутой конфигурации основной цепи. На Рисунке 59 представлены отношения чисел концов цепей и чисел мономерных звеньев на выпуклой и вогнутой сторонах изогнутой молекулярной щетки как функции радиуса изгиба основной цепи. Как видно из Рисунка 59, это отношение равно единице в прямой конфигурации и монотонно возрастает при уменьшении радиуса изгиба. Примечательно, что, хотя доля цепей, перераспределяющихся при изгибе с вогнутой на выпуклую сторону щетки сравнительно мала, это позволяет уменьшить потери свободной энергии при изгибе щетки.

На Рисунке 60 представлена зависимость изменения свободной энергии (на единицу длины молекулярной щетки), отсчитанной от конфигурации с выпрямленной основной цепью, от обратного квадрата радиуса кривизны при различной длине боковых цепей и фиксированной густоте прививки. Как видно из Рисунка 60, в исследуемой области слабых изгибов эта зависимость практически линейна, что позволяет непосредственно определить изгибный модуль как половину тангенса угла наклона прямых. Как и следовало ожидать, наклон прямых возрастает при увеличении длины боковых цепей  $n$ , что отражает увеличение потерь в свободной энергии при изгибе молекулярной щетки, образуемой более длинными цепями.

Величина изгибного модуля, определенного из угла наклона зависимостей  $\Delta F(R^{-2})$ , представлена на Рисунке 61 как функция длины боковых цепей для случаев как хорошего, так и тета-растворителей. При любой длине боковых цепей изгибная жесткость щетки в хорошем растворителе превышает

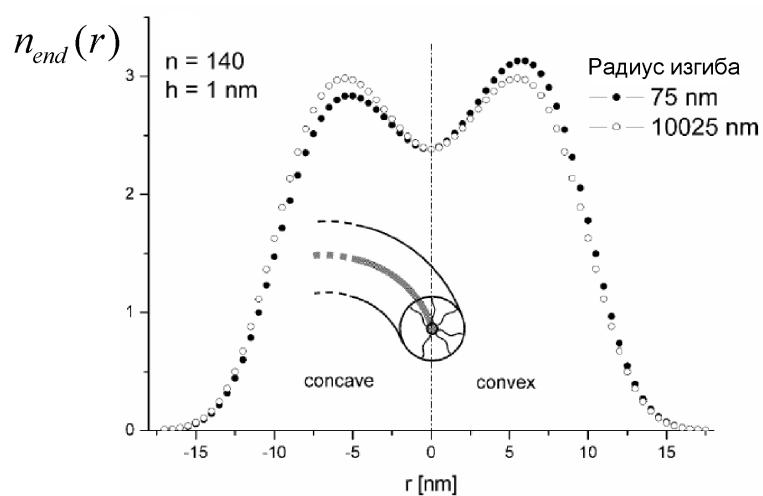


Рисунок 58 – Радиальное распределение концов цепей в изогнутой молекулярной щетке на выпуклой и вогнутой сторонах. Для сравнения приведено аналогичное распределение в конфигурации с предельно большим радиусом кривизны.

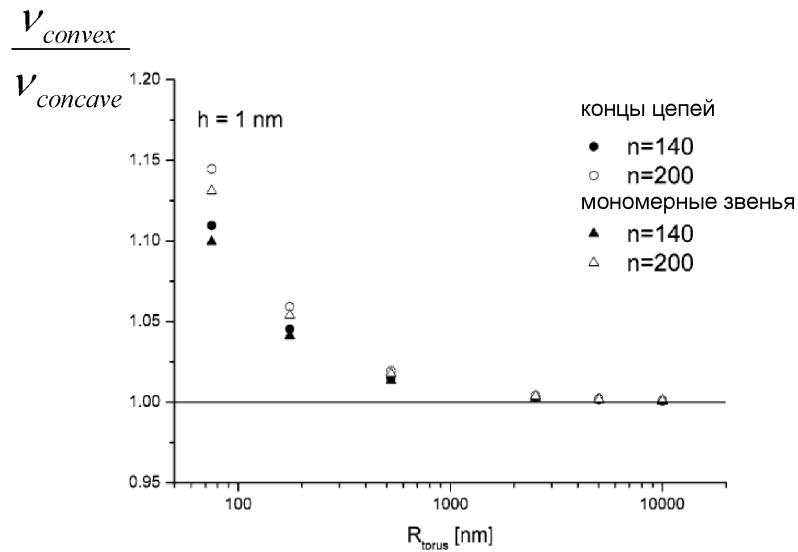


Рисунок 59 – Отношения чисел концов цепей и чисел мономерных звеньев на выпуклой и вогнутой сторонах изогнутой молекулярной щетки при различных радиусах кривизны.

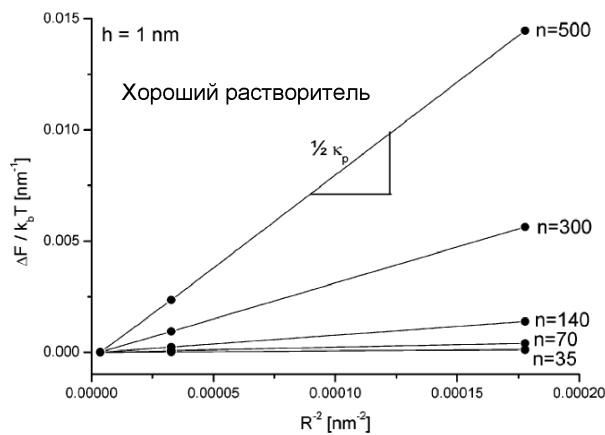


Рисунок 60 – Изменение свободной энергии (на единицу длины молекулярной щетки) как функция обратного квадрата радиуса кривизны для различных длин боковых цепей  $n$ . Расстояния между точками прививки  $h = 1$ .

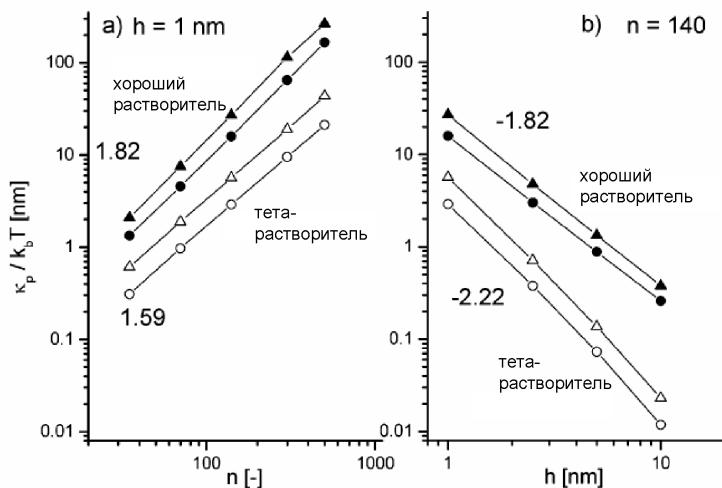


Рисунок 61 – Зависимости наведенной жесткости от степени полимеризации боковых цепей (а) и от обратной густоты прививки боковых цепей к основной цепи (б), полученные методом ССП, для молекулярной щетки в растворе (нижние кривые) и в состоянии, адсорбированном на поверхности (верхние кривые).

ее жесткость в тета-растворителе из-за более сильного дополнительного межцепного отталкивания, вызванного изгибом основной цепи.

Результаты расчетов показали, что зависимости как толщины щетки, так и ее изгибной жесткости от длины боковых цепей и густоты прививки хорошо описываются степенными зависимостями, полученными в рамках аналитической теории в среднеполевом приближении,

$$D/a \cong \begin{cases} n^{3/4} v^{1/4} h^{-1/4} a^{5/4}, \\ n^{2/3} h^{-1/3} a^{4/3} \end{cases} \quad (227)$$

$$\kappa/k_B T \cong \begin{cases} n^2 v a^3 / h^2, \\ n^{5/3} a^{10/3} / h^{7/3}, \end{cases} \quad (228)$$

где первая и вторая строки относятся к условиям хорошего и тета-растворителя.

Однако, вследствие конформационной перестройки в щетке при изгибе и, в частности, углового перераспределения боковых цепей с вогнутой на выпуклую сторону щетки, численный коэффициент в скейлинговом выражении для наведенной изгибной жесткости оказывается существенно меньше единицы. Как следствие, отношение  $\kappa/k_B T D$  хотя и возрастает монотонно с ростом длины боковых цепей  $n$ , но остается меньшим единицы при  $n \leq 10^3$ , Рисунок 62. Именно в этих пределах находилась длина боковых цепей в молекулярных щетках, изучавшихся до сих пор в реальном и в компьютерном эксперименте, что и объясняет полученный в этих работах результат  $l_{app} \cong D$ . Только в щетках с существенно более длинными боковыми цепями, флюкуации изгиба и кажущаяся персистентная длина контролируются наведенной жесткостью,  $l_{app} \cong \kappa/k_B T \gg D$ . Такие щетки могут проявлять в растворах характеристические свойства полужестких полимеров, например, способность к лиотропному упорядочению. Синтез регулярных молекулярных щеток со столь длинными боковыми цепями представляет собой крайне сложную экспериментальную задачу. Заметим, что наиболее перспективной стратегией синтеза полужестких молекулярных щеток является использование вместо линейных сильно разветвленных боковых цепей.

**Полуразбавленные растворы молекулярных щеток** проявляют, на соответствующих характерных масштабах и в различных интервалах концентрации, специфические черты,ственные растворам звездообразных или линейных макромолекул. Из-за наличия в системе нескольких характерных масштабов (локальная корреляционная длина  $\xi$  в молекулярной щетке, толщина щетки  $D$  и ее радиус инерции  $R_g$ ) различаются несколько характерных (пороговых) значений концентрации раствора и связанных с ними скейлинговых законов для структурных и термодинамических свойств раствора. Концентрация  $c_{brush}^*$  отвечает средней внутримолекулярной концентрации мономерных звеньев в объеме  $\sim R_g^3$  изолированной щетки. Эта концентрация аналогична концентрации перекрывания  $c^*$  в растворах линейных макромолекул, где она непосредственно связана с характеристической вязкостью. При  $c \geq c_{brush}^*$

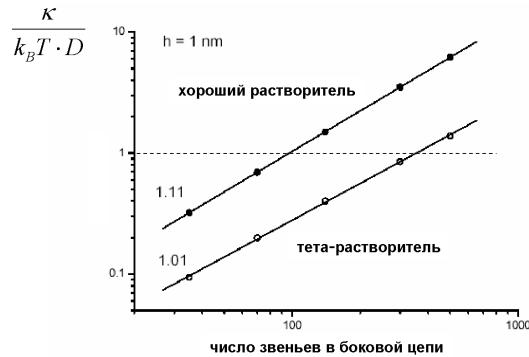


Рисунок 62 – Отношение наведенной жесткости  $\kappa/k_B T$  к толщине молекулярной щетки  $D$  (определенной средним расстоянием концов боковых цепей от оси), расчетанное методом ССП.

структура раствора молекулярных щеток на масштабах намного больших, чем  $D$ , совпадает со структурой полуразбавленного раствора линейных цепей длины  $L_{app}$  с персистентной длиной  $l_{app}$  и толщины  $D$ . Размер отдельной молекулярной щетки зависит при этом от общей степени полимеризации и от концентрации раствора как  $R_g \cong N_{tot}^{1/2} c^{-1/8}$ , т.е. убывает с ростом концентрации за счет экранирования отталкивателевых взаимодействий между участками щеток размера  $\cong D$ . При  $c \geq c_{brush}^*$  размер молекулярной щетки как целого убывает, но структура растянутых боковых цепей и основаной цепи на масштабах порядка  $D$  остается при этом неизменной. Другая, более высокая пороговая концентрация  $c_{graft}^* \geq c_{brush}^*$  отвечает средней концентрации мономерных звеньев в цилиндрическом слое толщины  $D$  вокруг остина молекулярной щетки. Очевидно, что различие между концентрациями  $c_{graft}^*$  и  $c_{brush}^*$  существенно только для молекулярных щеток с достаточно длинной основной цепью. При достижении раствором средней концентрации, сравнимой

с  $c_{graft}^*$ , межмолекулярные взаимодействия начинают влиять на локальную конформационную структуру растянутых боковых цепей и спейсеров, т.е. приводят к уменьшению их вытяжки. При этом остаточная вытяжка и эффективная взаимонепроницаемость щеток в пределах радиального размера боковых цепей  $D(c)$  сохраняется в некотором интервале концентраций,  $c_{graft}^* \leq c \leq c_{graft}^{**}$ , где отношение  $c_{graft}^{**}/c_{graft}^* \sim (n/m)^z$ , увеличивается с ростом густоты щетки  $n/m$  и показатель степени  $z = 14/25$  или  $3/8$  в условиях хорошего или тета-растворителя. Примечательно, что эволюция конформаций цепей щетки и локальной структуры раствора в интервале концентраций  $c_{graft}^* \leq c \leq c_{graft}^{**}$  сходна с описанной выше эволюцией структуры полуразбавленного раствора полимерных звезд в режиме сегрегации. Уменьшение вытяжки боковых цепей и спейсеров с ростом концентрации раствора приводит также к уменьшению эффективной жесткости и контурной длины молекулярной щетки. Это предсказание теории находится в согласии с экспериментальными данными [120].

Для изучения конформационной структуры молекулярных щеток в растворах наиболее эффективным является метод малоуглового рассеяния нейтронов или рентгеновских лучей. Угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения в области значений вектора рассеяния  $q \sim 0.1 \text{ нм}^{-1}$  содержит информацию о локальной конформационной структуре молекулярной щетки на масштабах, сравнимой с ее толщиной, в том числе об эффективной жесткости. Крупномасштабные конформационные свойства и межмолекулярные взаимодействия проявляются в форме кривых рассеяния в области малых значений  $q$ . Для анализа формы кривых рассеяния, т.е. для теоретического расчета угловой зависимости интенсивности рассеянного излучения, была использована загруженная модель молекулярной щетки как червеобразной полужесткой цепи и обобщен подход, развитый ранее при построении теории рассеяния растворами полимерных звезд. Разбавленный раствор молекулярных щеток с длинной основной цепью характеризуется флуктуациями плотности

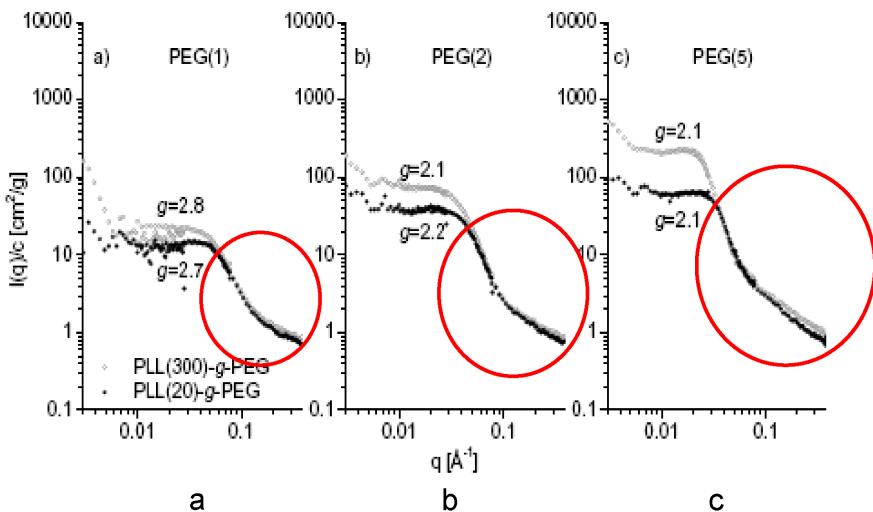


Рисунок 63 – Кривые малоуглового рассеяния нейтронов (зависимость интенсивности рассеяния от волнового вектора) для растворов молекулярных щеток ПЛЛ-графт-ПЭГ с молекулярной массой основной цепи ПЛЛ 20 КДа и 300 КДа в дейтерированной воде. Доля звеньев основной ПЛЛ цепи, к которым прикреплены боковые цепи ПЭГ составляла приблизительно 1/3. Молекулярная масса боковых цепей ПЭГ составляла 1 КДа (а), 2 КДа (б), 5 КДа (с).

на существенно различных масштабах. Флуктуации с характерным масштабом порядка размера молекулярной щетки как целого имеют тот же характер, что и флуктуации плотности в статистическом клубке, образуемом линейной (гибкой или полужесткой) цепью в хорошем растворителе. На масштабах меньших  $D$  щетка эквивалентна полуразбавленному раствору, образованному вытянутыми в радиальном направлении боковыми цепями. Этот полуразбавленный раствор характеризуется локальной корреляционной длиной  $\xi$ , которая совпадает (с точностью до численного коэффициента) со средним расстоянием между соседними цепями и возрастает как функция расстояния от оси щетки.

Исходя из предположения об аддитивности вкладов флуктуаций плотности на различных масштабах в интенсивность рассеяния и приближения локальной

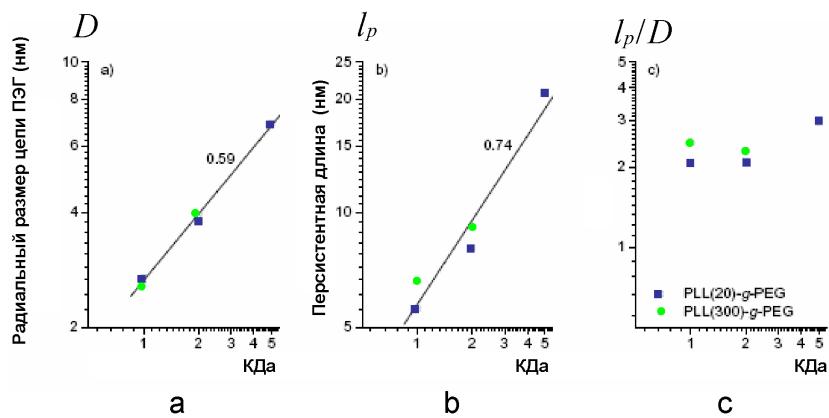


Рисунок 64 – Зависимости эффективной толщины (а) и эффективной персистентной длины (б) молекулярной щетки, а также их отношения (с) от молекулярной массы боковых цепей ПЭГ, полученные в результате аппроксимации кривых малоуглового нейтронного рассеяния.

цилиндрической симметрии молекулярной щетки, угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения может быть представлена в виде

$$I(\mathbf{q})/c \sim N_{tot} [\alpha P_{long}(\mathbf{q}) \cdot P_{CS}(\mathbf{q}) + \beta(1 + q^2 \xi^2)^{-1}] \quad (229)$$

где  $P_{long}(\mathbf{q})$  совпадает с формфактором полужесткой червеобразной цепи с контурной длиной  $L_{app}$  и персистентной длиной  $l_{app}$ , а

$$P_{CS}(\mathbf{q}) = \left[ \int_0^D c_p(r) J_0(qr) r dr / \int_0^D c_p(r) r dr \right]^2$$

учитывает радиальное распределение плотности в молекулярной щетке. Здесь  $J_0(y)$  - функция Бесселя первого рода нулевого порядка. Такое представление является тем более точным, чем больше отношение  $l_{app}/D$ . Для щеток со сравнительно короткой основной цепью,  $L_{app} \leq l_{app}$ , функция  $P_{long}(\mathbf{q})$  может быть аппроксимирована формфактором жесткого стержня. В обратном случае длинной основной цепи,  $L_{app} \gg l_{app}$ , необходимо использовать выражения, интерполирующие между формфактором стержня при  $ql_{app} \geq 1$  и функцией Дебая при  $ql_{app} \leq 1$ . в области малых значений вектора рассеяния,  $qD \leq 1$ , угловая зависимость интенсивности излучения, рассеянного раствором молекулярных щеток, совпадает с аналогичной зависимостью для раствора персистентных линейных цепей. Напротив, В области больших значений вектора рассеяния,  $qD \geq 1$ , форма кривых рассеяния определяется суперпозицией цилиндрически-симметричного среднего профиля плотности мономерных звеньев и локальных флюктуаций плотности в полимерной щетке, как в полуразбавленном полимерном растворе. Вклад таких локальных флюктуаций учитывается последним членом в уравнении 229, где для простоты пренебрегается радиальной зависимостью локальной корреляционной длины  $\xi$ .

Уравнение 229 было использовано для количественной интерпретации кривых малоуглового рассеяния нейtronов водными растворами молекулярных щеток (обозначаемых в дальнейшем ПЛЛ-ПЭГ) с поли(L-лизиновой) основной цепью и боковыми цепями полиэтиленгликоля варьируемой молекулярной

массы (от 1 до 5 KDa). Анализ полученных кривых рассеяния дает количественную оценку для поперечной толщины щетки (совпадающую с полученными другими авторами данными [121] для аналогичной системы) и подтверждает вывод теории о том, что персистентная длина молекулярной щетки растет пропорционально ее толщине при увеличении длины боковых цепей, Рисунок 64.

### **3.3. Адсорбция графт-сополимеров с полиэлектролитной основной цепью на заряженной поверхности**

Адсорбция граfft-сополимеров типа поли-(L-лизин)-графт-полиэтиленгликоль или поли-(L-лизин)-графт-полиоксазолин, с катионной основной цепью и неионными водорастворимыми боковыми цепями на отрицательно заряженных (в частности, окисленных металлических) поверхностях активно исследовалась в последние годы с целью создания биологически чистых, устойчивых по отношению к неспецифической абсорбции белков поверхностей для использования в протезировании, диагностике и т.д. При этом водорастворимые, не адсорбирующиеся на поверхности цепи ПЭГ создают стерический барьер, не позволяющий белковым молекулам из окружающей среды (кровь, плазма) контактировать с поверхностью и адсорбироваться на ней. Хотя полимерные щетки, получаемые путем концевой прививки молекул ПЭГ к поверхности, обладают достаточной густотой и латеральной однородностью, позволяющей эффективно препятствовать адсорбции белков, альтернативный подход, основанный на формировании ультра-тонкого полимерного покрытия путем адсорбции граfft-сополимеров представляется существенно более технологичным. Задача теории состоит в оптимизации молекулярной структуры граfft-сополимера в терминах густоты прививки и длины боковых цепей, с целью создания приповерхностных слоев, образованных гидратированными цепями ПЭГ.

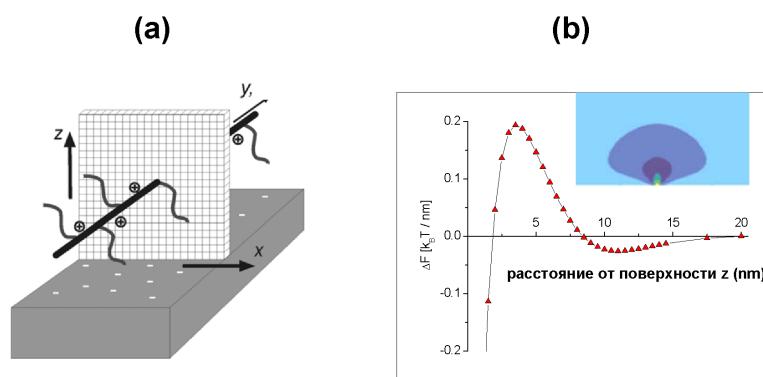


Рисунок 65 – Модель молекулярной щетки с заряженной основной цепью и нейтральными боковыми цепями около противоположно заряженной поверхности (а) и свободная энергия на единицу длины щетки как функция расстояния основной цепи от поверхности для случая  $n = 114$ ,  $m = 1$  (б). Вставка: распределение плотности звеньев боковых цепей в плоскости  $(x, z)$ .

Взаимодействие граffт-сополимера ПЛЛ-ПЭГ с поверхностью определяется балансом электростатического притяжения основной цепи ПЛЛ к отрицательно заряженной поверхности и стерического отталкивания водорастворимых боковых цепей ПЭГ поверхностью. Последнее связано с ограничениями, накладываемыми непроницаемой поверхностью на конформации цепей ПЭГ и соответствующими потерями в конформационной энтропии. Таким образом, баланс электростатического притяжения и стерического отталкивания цепей граffт-сополимера поверхностью зависит как от густоты прививки (контролирующей линейную плотность заряда на основной цепи) и длины боковых цепей, так и от внешних условий (ионной силы раствора). Наконец, в условиях высокой поверхностной концентрации адсорбированного граffт-сополимера межмолекулярное взаимодействие становится фактором, лимитирующим адсорбцию.

Для изучения адсорбции граffт-сополимера ПЛЛ-ПЭГ на равномерно отрицательно заряженной поверхности в работе использовался двухградиентный метод ССП, Рисунок 65. При этом основная цепь моделировалась равномерно заряженным тонким стержнем, к которому на регулярных интервалах привиты незаряженные гибкие боковые цепи. Вытянутая конфигурация основной цепи в реальном граffт-сополимере поддерживается аксиальной растягивающей силой, являющейся результатом комбинации внутримолекулярного электростатического отталкивания заряженных звеньев основной цепи и стерического отталкивания боковых цепей. Свободная энергия системы (эффективный потенциал) вычислялась как функция расстояния между основной цепью и заряженной поверхностью для различных значений густоты прививки и длины боковых цепей, а также при варьируемой концентрации соли.

Различные сценарии взаимодействия граffт-сополимера с поверхностью схематически представлены на Рисунке 66. Анализ свободной энергии адсорбированного слоя как функции поверхностной плотности связанного полимера позволил установить связь между равновесной адсорбционной

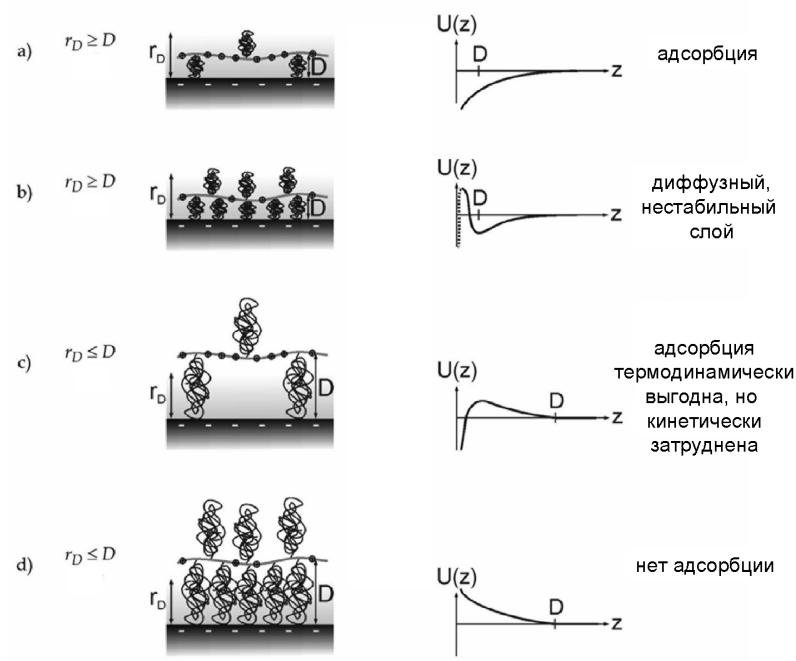


Рисунок 66 – Различные сценарии взаимодействия граffт-сополимера ПЛЛ-ПЭГ с отрицательно заряженной поверхностью в зависимости от молекулярной массы и густоты прививки боковых цепей ПЭГ.

емкостью поверхности и густотой прививки в молекулярных щетках. В согласии с экспериментальными данными по адсорбции граffт-сополимера ПЛЛ-ПЭГ на поверхности оксида ниobia [123] нами было показано, что увеличение густоты прививки боковых цепей приводит к немонотонному изменению количества цепей ПЭГ, иммобилизованных на единицу поверхности: количество ПЭГ в слое возрастает при начальном увеличении густоты прививки, проходит через максимум и слабо убывает при большой густоте прививки. Последнее объясняется конкуренцией межмолекулярного отталкивания в адсорбционном слое с электростатическим притяжением молекул граffт-сополимера к поверхности.

### **3.4. Внутримолекулярная самоорганизация в молекулярных щетках**

Молекулярные щетки с химически различными основной и боковыми цепями способны к внутри- и межмолекулярной организации в селективных растворителях.

Внутримолекулярный конформационный переход, вызванный ухудшением качества растворителя для боковых цепей в молекулярных щетках с жесткоцепным оством происходит по сценарию, сходному с коллапсом звездообразных макромолекул. Ухудшение качества растворителя приводит к уменьшению вытяжки боковых цепей и аксиального натяжения, создаваемого в основной цепи. В растворителе несколько хуже, чем тета-растворитель цилиндрический слой постоянной плотности формируется на периферии щетки, в то время, как внутренние, близкие к оству и более плотные области сохраняют невозмущенную структуру с радиально убывающим профилем плотности. По мере ухудшения качества растворителя граница между внешней, сколлапсированной, и внутренней областью сдвигается к оси молекулярной щетки, а продольное напряжение в основной цепи спадает до нуля, а потом меняет знак (от растяжения к сжатию). Существенно, что при густоте прививки боковых цепей несколько меньшей предельной, дальнейшее ухудшение качества растворителя приводит к появлению продольных модуляций толщины щетки и распада однородной цилиндрической структуры на квази-сферические домены. Такие мультидоменные структуры в сколлапсировавших молекулярных щетках действительно наблюдались методом атомно-силовой микроскопии [124, 125]. Потеря боковыми цепями вытяжки в радиальном направлении сопровождается появлением вытяжки в продольном направлении. При этом оказывается, что температура (качество растворителя), при котором появляется продольная неустойчивость уменьшается с ростом густоты прививки, но не зависит от длины боковых цепей. В растворах конечной концентрации коллапс боковых

цепей приводит к агрегации молекулярных щеток и макроскопическому фазовому разделению.

Качественно иное поведение в селективном растворителе предсказано теоретически и продемонстрировано в компьютерном эксперименте методом молекулярной динамики для гребнеобразных гraft-сополимеров и для молекулярных щеток с растворимыми боковыми цепями и плохо растворимой основной цепью.

Рассмотрим граfft-сополимер с боковыми цепями, каждая из которых содержит  $n$  мономерных звеньев и привита одним концом к основной цепи (остову), степень полимеризации которого равна  $M$ . Число мономерных звеньев в участке основной цепи между двумя соседними точками прививки (спейсере) равна  $(m - 1)$ . Полное число боковых цепей в макромолекуле равно  $M/m$  и общая степень полимеризации  $M + N$ , где  $N = nM/m$  - общее число мономерных звеньев в боковых цепях. Предполагается, что полное число боковых цепей в макромолекуле достаточно велико  $M/m \gg 1$ , что позволяет пренебречь эффектами, связанными с конечной длиной основной цепи. Предполагается также, что как основная, так и боковые цепи являются гибкими, т.е. длина мономерного звена  $a$  (используемая в дальнейшем в качестве единицы длины) приблизительно совпадает с длиной сегмента Куна.

Качество растворителя для основной и боковых цепей характеризуется величиной вторых,  $v_m$ ,  $v_n$  и третьих,  $w_m \simeq w_n \simeq 1$ , вироальных коэффициентов взаимодействия мономерных звеньев. Эти вироальные коэффициенты нормированы на величины  $a^{-3}$  и  $a^{-6}$ , соответственно. Предполагается, что растворитель является хорошим для боковых цепей,  $v_n \equiv v \lesssim 1$ . Качество растворителя для основной цепи может изменяться (например, путем изменения температуры) в пределах от тета- до плохого растворителя  $v_m \cong -\tau \leq 0$ , где  $\tau = (T - \theta)/\theta$  и  $\theta$  - тета-температура для основной цепи.

Степень разветвленности (густота прививки) в граffт-сополимере характеризуется отношением

$$\gamma \cong \frac{n^{3/5}v^{1/5}}{m^{1/2}}, \quad (230)$$

где  $n^{3/5}v^{1/5}a$  - размер изолированной боковой цепи в хорошем растворителе, а  $m^{1/2}a$  - гауссов размер спейсера в тета-растворителе. Для густо привитых сополимеров (молекулярных щеток)  $\gamma \gg 1$ , соседние боковые цепи сильно перекрыты. В этих условиях локальная конформационная структура граffт-сополимера, т.е. конформации боковых цепей и спейсеров, определяется взаимодействиями между боковыми цепями. В обратном пределе редкой прививки,  $\gamma \ll 1$ , взаимодействия боковых цепей сравнительно слабы, если растворитель является хорошим или тета-растворителем для основной цепи, но могут быть существенны в условиях, когда основная цепь коллапсирует в плохом растворителе. Ниже буду рассмотрены оба предельных случая,  $\gamma \gg 1$  и  $\gamma \ll 1$ , в предположении, что раствор граffт-сополимеров является разбавленным и межмолекулярные взаимодействия не влияют на конформации индивидуальных молекул граffт-сополимеров.

**Случай густой прививки  $\gamma \gg 1$  (молекулярные щетки).** В случае густой прививки,  $\gamma = n^{3/5}v^{1/5}/m^{1/2} \gg 1$ , граffт-сополимеры приобретают локальную цилиндрическую симметрию на масштабах больших или сравнимых с их толщиной. Аксиальное расстояние между соседними привитыми цепями  $h$  служит мерой степени растяжения основной цепи и определяется балансом отталкивания боковых цепей и энтропийной упругости спейсеров или притягательных взаимодействий между мономерными звеньями основной цепи. Кажущаяся контурная длина граffт-сополимера  $L = hM/m \leq M$  поскольку основная цепь не полностью вытянута и сохраняет гибкость на масштабах меньших или порядка  $h$ .

Свободная энергия графт-сополимера (в расчете на боковую цепь) может быть представлена в виде

$$F(D, h) = F^{(n)}(D, h) + F^{(m)}(h), \quad (231)$$

где

$$F^{(n)}(D, h) = F_{conf}^{(n)}(D, h) + F_{int}^{(n)}(D, h) \quad (232)$$

описывает свободную энергию боковой цепи ( $F_{conf}^{(n)}(D, h)$ ) учитывает энтропийные потери, связанные с растяжением боковой цепи,  $F_{int}^{(n)}(D, h)$  описывает отталкивание боковых цепей), а  $F^{(m)}(h)$  - свободная энергия спейсера.

Заметим, что уравнение 231 включает только вклады в свободную энергию пропорциональную полной молекулярной массе графт-сополимера  $M$ , в то время как члены низших порядков по  $M$  опущены. Такое приближение достаточно аккуратно для описания локальной конформационной структуры графт-сополимеров с длинной основной цепью и для анализа характера конформационных переходов, вызванных изменением растворимости основной цепи.

Для описания локальной конформационной структуры графт-сополимера, будем пользоваться скейлинговыми соотношениями для свободной энергии, учитывающими локальные корреляции флуктуаций плотности с точностью до численных коэффициентов порядка единицы.

$$F_{conf}^{(n)}(D, h)/k_B T \cong \frac{D^2}{n(ca^3)^{-1/4} v^{1/4} a^2} \quad (233)$$

$$F_{int}^{(n)}(D, h)/k_B T \cong n(ca^3)^{5/4} v^{3/4}. \quad (234)$$

Здесь

$$c(D, h) \cong n/D^2 h$$

средняя концентрация мономерных звеньев боковых цепей в пределах расстояния  $D$  от основной цепи. Свободная энергия основной цепи  $F_{conf}^{(m)}(h)$  зависит от качества растворителя и будет определена ниже.

Равновесное растяжение боковых цепей  $D = D(h)$  может быть получено путем минимизации свободной энергии, уравнение 231, по отношению к  $D$  и равно

$$D(h) \cong n^{3/4} h^{-1/4} v^{1/4} a^{5/4}. \quad (235)$$

Свободная энергия молекулярной щетки с осевым расстоянием  $h$  между соседними цепями равна

$$\frac{F^{(n)}(h)}{k_B T} = \frac{F_{conf}^{(n)}(h) + F_{int}^{(n)}(h)}{k_B T} \cong n^{3/8} h^{-5/8} v^{1/8} a^{5/8}. \quad (236)$$

Основная цепь испытывает продольное растяжение, вызванное отталкиванием боковых цепей. Растигающая сила, действующая в основной цепи, может быть вычислена как

$$\frac{f(h)}{k_B T} = -\frac{\partial F(h)}{\partial h} \cong n^{3/8} h^{-13/8} v^{1/8} a^{5/8}. \quad (237)$$

Радиальный профиль концентрации мономерных звеньев боковых цепей имеет форму

$$c(r) \cong h^{2/3} v^{-1/3} r^{-2/3} a^{-3} \quad (238)$$

в пределах  $r \leq D$ .

**В условиях тета-растворителя для основной цепи**  $F^{(m)}(h) \cong h^2 / m a^2$  и расстояние между соседними боковыми цепями и толщина щетки описываются соотношениями

$$h_\theta \cong m^{8/21} n^{1/7} v^{1/21} \equiv m^{1/2} \gamma^{5/21} a \quad (239)$$

и

$$D_\theta \cong n^{3/5} v^{1/5} \gamma^{4/21} a. \quad (240)$$

Свободная энергия щетки равна

$$F_\theta / k_B T \cong \gamma^{10/21}, \quad (241)$$

а натяжение в основной цепи

$$f_\theta / k_B T \cong F_\theta / h_\theta k_B T \simeq m^{-1/2} \gamma^{5/21} a^{-1}. \quad (242)$$

При этом растянутые спейсеры могут быть представлены как цепочки пинкусовых блобов [128] размера

$$\xi_\theta \cong k_B T / f_\theta \cong m^{1/2} \gamma^{-5/21} a. \quad (243)$$

Таким образом, спейсеры растянуты по отношению к своим гауссовым размерам,  $\xi_\theta \leq m^{1/2} a$ , при условии, что  $\gamma \geq 1$ . На масштабах меньших, чем  $\xi_\theta$ , основная цепь подчиняется гауссовой статистике.

**В условиях плохого растворителя** линейная полимерная цепь принимает глобулярную конформацию [4]. Полимерная глобула характеризуется постоянной концентрацией мономерных звеньев  $\tau$  и может быть представлена как система плотно упакованных термальных блобов размера  $\xi_t \cong \tau^{-1} a$ . Участок цепи в пределах термального блоба подчиняется гауссовой статистике. Сферическая форма полимерной глобулы стабилизирована избыточной свободной энергией поверхности раздела глобулы с растворителем, возникающей из-за невыгодности контактов мономерных звеньев с растворителем. Коэффициент поверхностного натяжения на границе глобулы с растворителем  $\sim k_B T \xi_t^{-2}$ .

Как было показано в работе [129], полимерная глобула может быть развернута внешней силой, приложенной к концам цепи. Разворачивание глобулы в цепочку из термальных блобов происходит скачком при критическом значении приложенной силы  $f \approx f_c$ . Величина этой критической разворачивающей силы  $f_c / k_B T \cong \xi_t^{-1}$ . При  $f \ll f_c$  сферическая форма глобулы только слабо возмущена, глобула принимает форму слабо вытянутого эллипсоида. При  $f \gg f_c$  растянутая полимерная цепь проявляет гауссову упругость до тех пор, пока межконцевое расстояние остается существенно меньше контурной длины.

Если межконцевое расстояние зафиксировано (больше размера невозмущенной глобулы), то глобула разделяется на квази-сферическое (слабо удлиненное) ядро и вытянутую цепь, состоящую из термальных блобов.

Это сосуществование происходит при квази-постоянной (слабо убывающей как функция растяжения) силе натяжения  $f_c$ , действующей в цепи термальных блобов.

Коллапс полимерной цепи, растянутой внешней (в общем случае, зависящей от расстояния между концами цепи), силой  $f$  происходит при ухудшении качества растворителя ниже тета-точки, когда  $\tau \simeq \tau_c \cong f/k_B T$  или, что тоже самое, когда размер термального блоба в коллапсованом состоянии  $\xi_t$  становится сравним с размером пинкусова блоба в растянутой цепи  $\xi \cong k_B T/f$ . При  $\tau \geq \tau_c$  глобулярное ядро появляется в цепи термальных блобов. Если растягивающая сила убывает, как функция расстояния между концами цепи, то расстояние между концами цепи убывает с ростом  $\tau$  так, что при каждом значении  $\tau \geq \tau_c$  внешняя сила равна натяжению  $\tau$  в цепочке термальных блобов. Рост  $\tau$  (ухудшение качества растворителя) приводит к увеличению размеров глобулярного ядра за счет включения в него блобов из растянутого участка.

В молекулярной щётке с  $\gamma \geq 1$ , натяжение в основной цепи возникает из-за отталкивания боковых цепей. Поэтому локальный коллапс основной цепи начинается, когда размер термального блоба  $\xi_t$  становится сравнимым (или меньше), чем размер пинкусова растягивательного блоба в основной цепи  $\xi_\theta$  (уравнение 243),  $\xi_t \simeq \xi_\theta$ . Это условие определяет величину  $\tau_c$  как

$$\tau_c \cong m^{-1/2} \gamma^{5/21}. \quad (244)$$

При  $\tau \leq \tau_c$ , осевое расстояние между соседними цепями  $h(\tau) \simeq h_\theta$ . При  $\tau \geq \tau_c$  растяжение спейсеров  $h(\tau)$  определяется из условия  $f(h)/k_B T \cong \tau$  где  $f(h)$  дано уравнением 237. В этих условиях увеличение  $\tau$  приводит к уменьшению межконцевого расстояния в спейсере  $h$  по закону

$$h(\tau) \cong n^{3/13} v^{1/13} \tau^{-8/13} \cong h_\theta \left( \frac{\tau_c}{\tau} \right)^{8/13}, \quad \tau \geq \tau_c. \quad (245)$$

Этот результат может быть также получен минимизацией по  $h$  свободной энергии определенной уравнениями 373 и 236 при

$$F^{(m)}(h)/k_B T \cong \tau h/a + (m\tau^2 - \tau h/a)^{2/3}. \quad (246)$$

В уравнении 246 первое и второе слагаемые равны, соответственно, числу термальных блобов в растянутом участке и на поверхности глобулярного ядра, а не зависящий от  $h$  вклад в свободную энергию опущен.

При  $\tau \gg \tau_c$ , молекулярная щетка приобретает форму ожерелья из внутримолекулярных мицелл, соединенных мостиками из термальных блобов, образуемыми растянутыми участками основной цепи. Каждый мостик включает один или несколько спейсеров. Число спейсеров  $p$ , формирующих колапсированное ядро каждой из мицелл (равное числу боковых цепей, формирующих корону мицеллы), определяется балансом свободной энергии отталкивательных взаимодействий в короне и избыточной свободной энергии поверхности раздела ядра с растворителем.

В рамках скейлингового приближения агрегационное число  $p$ , размер короны  $R_{corona}$  и радиус ядра совпадают с соответствующими структурными характеристиками звездообразных мицелл, формируемых в селективном растворителе диблок-сополимерами с растворимыми блоками степени полимеризации  $n$  и нерастворимыми блоками степени полимеризации  $m$  [149]. Свободная энергия такой мицеллы имеет вид

$$F_{micelle}(p)/k_B T \cong (F_{corona}(p) + F_{interface}(p))/k_B T \cong p^{3/2} + (p\tau^2 m)^{2/3}. \quad (247)$$

Равновесные параметры мицеллы определяются из условия  $d[F_{micelle}(p)/p]/dp = 0$  и равны

$$p \cong (\tau^2 m)^{4/5} \quad (248)$$

$$F_{micelle}/k_B T \cong (\tau^2 m)^{6/5}. \quad (249)$$

Размер короны  $R_{corona}$  и радиус ядра  $R_{core}$  соответственно равны

$$R_{corona} \cong n^{3/5} v^{1/5} p^{1/5} a \cong n^{3/5} v^{1/5} (\tau^2 m)^{4/25} a \quad (250)$$

и

$$R_{core} \cong (m/\tau)^{1/3} p^{1/3} \cong m^{3/5} \tau^{1/5} a. \quad (251)$$

Существенно, что отношение  $R_{corona}/R_{core} \sim \tau^{-3/25}$  возрастает с ухудшением качества растворителя для блока, формирующего ядро, и поэтому мицелла сохраняет звездообразную форму, т.е.  $R_{corona} \gg R_{core}$  при увеличении  $\tau$ .

Взаимодействие между внутримолекулярными мицеллами определяет крупномасштабные конформационные характеристики граffт-сополимера. Для сравнения, мостиковое притяжение между внутримолекулярными мицеллами в ассоциирующих гребнеобразных сополимерах, рассмотренных ниже, приводит к макрофазному расслоению в растворе. В условиях хорошего (или тета-) растворителя для боковых цепей взаимодействие между внутримолекулярными мицеллами в граffт-сополимере определяется отталкиванием между их сольватированными коронами. Как было показано в работе [130], отталкивательный потенциал, действующий между коронами звездообразных мицелл описывается соотношением

$$U_{corona}(r)/k_B T \cong p^{3/2} \ln(R_{corona}/r), r \leq R_{corona}. \quad (252)$$

В скейлинговом приближении отталкивающая сила между двумя мицеллярными коронами может быть оценена как

$$f_{corona}(r) \cong F_{corona}/R_{corona}, r \leq R_{corona}. \quad (253)$$

Поэтому

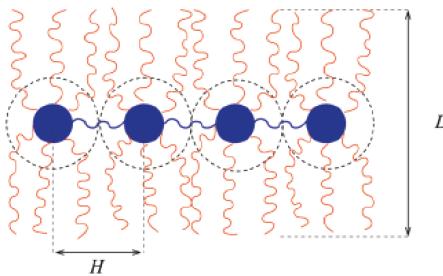
$$f_{corona}(R_{corona})/k_B T \cong (\tau^2 m)^{26/25} (n^3 v)^{-1/5} \cong \tau (\tau/\tau^*)^{27/25}, \quad (254)$$

где

$$\tau^* \cong (n^3 v)^{5/27} m^{-26/27} \cong m^{-1/2} \gamma^{25/27}. \quad (255)$$

Нетрудно убедиться, что  $f_{corona}(R_{corona})/\tau k_B T \geq 1$  если  $\tau \geq \tau^*$ . Таким образом, при  $\tau \geq \tau^*$  сила стерического отталкивания, возникающая при

сжатые внутримолекулярные мицеллы



неперекрывающиеся внутримолекулярные мицеллы

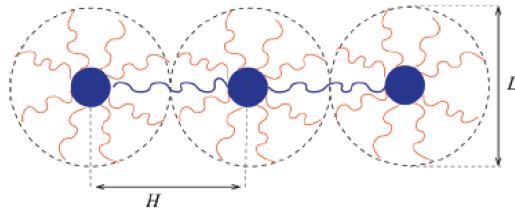


Рисунок 67 – Схематическое представление молекулярной щетки с локально-коллапсированной основной цепью в виде ожерелья аксиально-сжатых или невозмущенных внутримолекулярных мицелл.

перекрыванием периферийных областей корон внутримолекулярных мицелл, превышает силу натяжения спейсеров и поэтому короны внутримолекулярных мицелл не перекрываются, мицеллы удерживаются на расстоянии  $\sim R_{corona}$  друг от друга. Напротив, при,  $\tau_c \leq \tau \leq \tau^*$  можно ожидать существенного перекрывания корон мицелл. (Заметим, что  $\tau_c \leq \tau^*$  при  $\gamma \geq 1$ .)

При  $\tau \leq \tau^*$  отталкивание между коронами соседних мицелл недостаточно сильно для противодействия упругой силе, действующей в основной цепи и удержания внутримолекулярных мицелл на расстоянии, отвечающем грани перекрывания их корон, ( $ph \simeq D$ ). В этом режиме следует ожидать сильного взаимопроникновения мицеллярных корон,  $D \gg ph$ .

**Наведенная жесткость.** При  $\gamma \gg 1$  боковые цепи в граff-сополимере сильно перекрыты в осевом направлении и макромолекуля имеет форму цилиндрической молекулярной щетки. В этом режиме можно выделить различные характерные масштабы длин.

Локальная конформационная структура (на масштабах меньших или порядка  $D$ ) была в подробностях описана выше и характеризуется растяжением боковых цепей и спейсеров.

На масштабах существенно превышающих толщину щетки  $D$  можно пользоваться загрубленной моделью, в рамках которой графт-сополимер может быть представлен как самонепересекающаяся червеобразная перsistентная цепь с эффективной контурной длиной  $L \cong Mh/m$  и толщиной  $D$ . Эффективная контурная длина  $L$  меньше, чем контурная длина основной цепи  $M$ ,  $L \ll M$ . Эффективная толщина  $D$  эквивалентной червеобразной цепи определяет наименьшую характерную длину в загрубленной модели. Наведенная изгибная жесткость  $\kappa$ , возникающая из-за увеличения отталкивания между боковыми цепями при изгибах на масштабах больших или порядка  $D$ , связана с наведенной перsistентной длиной  $l_p \cong \kappa/k_B T$ . Если  $l_p \geq D$ , то наведенная перsistентная длина проявляется в крупномасштабных свойствах графт-сополимера, таких как радиус инерции макромолекулы или межконцевое расстояние для основной цепи.

Два масштаба длин, рано как и две перsistентные длины (перsistентная длина боковых цепей и спейсеров  $\cong a$  и наведенная перsistентная длина  $l_p \gg a$ ) существенно различаются. На масштабах больших, чем  $l_p$  тепловые флуктуации приводят к изгибам оси молекулярной щетки. Сополимеры с длинной основной цепью  $L \gg l_p$  имеют конформацию клубка, в то время как сополимеры со сравнительно короткой основной цепью  $L \leq l_p$  сохраняют форму слабо изогнутого цилиндра. Вследствие отталкивательных взаимодействий между боковыми цепями два участка молекулярной щетки, удаленные вдоль контура основной цепи, но сблизившиеся в результате теплового движения, не проникают друг в друга. Поэтому эффективный исключенный объем сегмента  $l_p$  молекулярной щетки приблизительно равен  $l_p^2 D$ . При достаточно большой длине основной цепи молекулярная щетка ведет себя как самонепересекающаяся цепь. Более того, отталкивание боковых цепей

обеспечивает агрегативную устойчивость макромолекулярного раствора даже в условиях, когда растворитель является плохим для основной цепи и она частично коллапсирует с образованием внутримолекулярных мицелл.

Скейлинговое выражение для наведенной жесткости молекулярной щетки может быть представлено как

$$l_p \cong D^2(h)F(h)/hk_B T \cong D^2(h)f(h)/k_B T, \quad (256)$$

где  $F(h)/h$  - свободная энергия щетки на единицу длины, уравнение 236, а численный коэффициент, который, как обсуждалось выше, существенно меньше единицы, опущен.

Ухудшение качества растворителя для основной цепи и ее частичный коллапс приводит к уменьшению кажущейся контурной длины  $L \cong Mh/m$  молекулярной щетки, в то время как согласно уравнениям 256 и 236 наведенная персистентная длина  $l_p$  увеличивается. В результате общий размер молекулярной щетки

$$R \cong L^{3/5}l_p^{1/5}D^{1/5} \quad (257)$$

меняется с изменением  $h$  как  $R \sim h^{3/20}$ , т.е. слабо уменьшается с ухудшением качества растворителя для основной цепи. (Отметим, что уравнение 257 справедливо для достаточно длинных молекулярных щеток с длинными боковыми цепями, у которых  $l_p \geq D$ .)

**Случай редкой прививки**  $\gamma \leq 1$ . Слабо асимметричные граffт-сополимеры с  $\gamma \geq 1$  или  $\gamma \leq 1$  принимают конформацию ожерелья из звездообразных неперекрывающихся сферических внутримолекулярных мицелл в условиях достаточно плохого растворителя для основной цепи. Напротив, сильно асимметричные сополимеры, у которых  $\gamma \ll 1$ , могут формировать внутримолекулярные структуры, в которых размеры коллапсированных доменов (формируемых спейсерами) могут превышать размеры сольватированных корон (формируемых боковыми цепями). Эти агрегаты напоминают так называемые стриженные мицеллы дублок-сополимеров [150, 160]. По аналогии со

стриженными мицеллами, внутримолекулярные агрегаты в графт-сополимерах могут претерпевать морфологические переходы, вызываемые изменением качества растворителя для основной цепи или для боковых цепей. Три основные морфологии внутримолекулярных агрегатов могут быть выделены: (1) ожерелье сферических мицелл, соединенных растянутыми мостами из спейсеров; (2) внутримолекулярная цилиндрическая мицелла, в которой коллагированная основная цепь формирует цилиндрическое ядро, а боковые цепи - корону в форме цилиндрической полимерной щетки; (3) плоская дискообразная или везикулярная структура. Как будет показано ниже, для редко привитых сополимеров с  $\gamma \ll 1$  можно выделить области термодинамической устойчивости каждой из описанных морфологий внутримолекулярных структур. Конформационные переходы, связанные с изменением морфологии, могут быть вызваны изменением качества растворителя для основной цепи. Подчеркнем, что для густо привитых сополимеров с  $\gamma \geq 1$  только ожерелья из сферических мицелл являются термодинамически стабильными внутримолекулярными структурами.

Для анализа термодинамической устойчивости различных морфологий внутримолекулярных структур запишем свободную энергию (в расчете на боковую цепь) агрегата морфологии  $i$  ( $i = 1, 2, 3$  соответственно для диска, цилиндрической и сферической мицеллы) в виде

$$F^{(i)} = F_{corona}^{(i)} + F_{interface}^{(i)} + F_{core}^{(i)}, \quad (258)$$

где  $F_{corona}^{(i)}$ ,  $F_{interface}^{(i)}$  и  $F_{core}^{(i)}$  - соответственно, свободные энергии образуемой боковыми цепями короны, поверхности ядра, образованного коллагированной основной цепью и конформационная свободная энергия спейсера в ядре. Отметим, что в случае ожерелья сферических мицелл свободная энергия в уравнении 258 должна быть дополнена вкладом, описывающим растяжение мостов, соединяющих ядра мицелл. Однако, при достаточно больших агрегационных числах,  $p \gg 1$ , этим вкладом можно пренебречь. Кроме того,

пренебрегаем вкладами, связанными с концами цилиндрической мицеллы и с краями дискообразного (плоского) агрегата, что допустимо при больших длинах основной цепи графт-сополимера.

Второй и третий члены в уравнении 258 могут быть представлены как  $F_{interface}^{(i)}/k_B T \cong \tau^2 s^{(i)}(R)$  и  $F_{core}^{(i)}/k_B T = b_i R^2/ma^2$ , соответственно, где  $s^{(i)}(R) = ima^3/\tau R$  - площадь поверхности ядра на спейсер в агрегате морфологии  $i$  с ядром радиуса  $R$ , а  $b_i = \{b_1, b_2, b_3\} = \{\pi^2/8, \pi^2/16, 3\pi^2/80\}$  - численные коэффициенты, вычисленные в работе [159]. Первый член в уравнении 258 может быть представлен с точностью до линейных по кривизне ядра поправок в виде

$$F_{corona}^{(i)} \approx F_{corona}^{(1)}(1 - a_1^{(i)} D^{(1)}/R), \quad (259)$$

где

$$F_{corona}^{(1)}/k_B T \cong nv^{1/3} s^{-5/6} a^{5/3}$$

и

$$D^{(1)} \cong nv^{1/3} s^{-1/3} a^{5/3}.$$

Здесь  $F_{corona}^{(1)}$  и  $D^{(1)}$  - свободная энергия и толщина плоской полимерной щетки, образуемой боковыми цепями графт-сополимера, с густотой прививки с площадью поверхности на цепь  $s(R)$ , а

$$a_1^{(i)} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \ln c^{(i)}(r)}{\partial \ln r} \right)_R - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \ln f \{c^{(i)}(r)\}}{\partial \ln r} \right)_R, \quad (260)$$

где  $c^{(i)}(r)$  - радиальный профиль концентрации мономерных звеньев в короне агрегата морфологии  $i$  и  $f \{c^{(i)}(r)\}$  - свободная энергия единицы объема короны на расстоянии  $r$  от центра ядра сферической мицеллы, центра оси цилиндрической мицеллы или серединной плоскости диска. В условиях хорошего растворителя для боковых цепей  $f \{c^{(i)}(r)\} \sim \{c^{(i)}(r)\}^{9/4}$  ([3]). В рамках скейлингового описания корона может быть представлена как система концентрических слоев плотно упакованных корреляционных блобов [12], в которой профиль концентрации спадает по закону  $c^{(i)}(r) \sim r^{-2(i-1)/3}$ , а

плотность свободной энергии зависит от  $r$  как  $f \{c^{(i)}(r)\} \sim r^{-3(i-1)/2}$ . Таким образом, из уравнения 260 следует, что  $a_1^{(i)} = 5(i-1)/12$ .

Минимизация двух главных (при малой кривизне поверхности ядра) членов в уравнении 258,  $F_{corona}^{(1)}(s) + F_{interface}^{(i)}(s)$ , по отношению к  $s$  позволяет найти равновесную площадь поверхности ядра на спейсер (или на боковую цепь)

$$s \cong \left(\frac{nv^{1/3}}{\tau^2}\right)^{6/11} a^2. \quad (261)$$

Соответственно, агрегационное число  $p$  в сферических мицелла равно

$$p \cong (\tau m^{1/2} \gamma^{-15/7})^{14/11}.$$

Среднее расстояние  $h$  между соседними боковыми цепями вдоль оси цилиндрической внутримолекулярной мицеллы равно

$$h \cong m^{1/2} a (\tau m^{1/2} \gamma^{-20/13})^{-13/11}. \quad (262)$$

Заметим, что главные члены в выражении для свободной энергии внутримолекулярного агрегата одинаковы для агрегатов любой морфологии  $i$  и совпадают со свободной энергией плоского агрегата. Однако, линейные по кривизне поправки к свободной энергии короны уменьшаются (при постоянном  $s$ ) с ростом  $i$  за счет более слабого перекрывания коронных цепей в последовательности плоскость-цилиндр-сфера. Напротив, энтропийные потери, обусловленные растяжением спейсеров в ядре возрастают (при постоянном  $s$ ) с увеличением  $i$  из-за необходимости поддержания постоянной плотности в ядре (условие упаковки). Бинодали, разделяющие области термодинамической устойчивости внутримолекулярных агрегатов различных морфологий, находятся из условия  $F^{(i)} = F^{(i+1)}$  ( $i = 1, 2$ ), что приводит к уравнению

$$\frac{\tau n^3 v}{m^2} \cong i(i+1)[b_{i+1}(i+1)^2 - b_i i^2]. \quad (263)$$

Таким образом, внутримолекулярные конформационные переходы, связанные с изменением морфологии внутримолекулярных агрегатов, происходят при  $\tau \cong$

$\tau_{morph}$ , где

$$\tau_{morph} \cong m^{-1/2} \gamma^{-5}. \quad (264)$$

Нетрудно убедиться, что переход  $(i + 1) \rightarrow i$  (сфера-цилиндр и цилиндр-диск) происходят при уменьшении  $\tau$  (и/или уменьшении  $n$  и/или уменьшении  $v_n$  и/или увеличении  $m$ ). Напротив, увеличение  $\tau$  (т.е., ухудшение качества растворителя для основной цепи) приводит к увеличению агрегационного числа во внутримолекулярных сферических мицеллах и к постепенному уменьшению отношения  $R_{core}/R_{corona}$ . Условие  $R_{core} \cong R_{corona}$  выполняется при  $\tau \cong \tau_{cc}$ , где

$$\tau_{cc} \cong m^{-1/2} \gamma^{-25/3}. \quad (265)$$

При  $\tau \geq \tau_{cc}$  сферические внутримолекулярные мицеллы имеют звездообразную форму, т.е.  $R_{core} \leq R_{corona}$ .

Несмотря на коллапс основной цепи в плохом растворителе, растворы внутримолекулярных цилиндрических мицелл или ожерелий из сферических мицелл не претерпевают фазового расслоения, т.е. внутримолекулярные мицеллы не агрегируют. Причиной агрегативной устойчивости мицелл в растворе является локальный баланс свободной энергии притяжения мономеров основной цепи и отталкивания боковых цепей во внутримолекулярном агрегате. Дальнейший рост нерастворимых доменов (например, путем межмолекулярной агрегации) термодинамически не выгоден

Для сферических внутримолекулярных мицелл агрегационное число (т.е. число боковых цепей или спайсеров в одной мицелле) является переменной, по отношению к которой система оптимизирует свою структуру. Для цилиндрической внутримолекулярной мицеллы такой переменной является число боковых цепей на единицу длины мицеллы. Подчеркнем, что обе величины оптимизируются в пределах одной макромолекулы, что возможно при условии большого числа боковых цепей и спайсеров. В растворах граff-сополимеров со сравнительно короткой основной цепью межмолекулярная агрегация может иметь место.

Напротив, из-за дальнодействующего ван-дер-Ваальсова притяжения между плоскими дискообразными агрегатами раствор может претерпевать макрофазное расслоение. Как показано в работе [150], ван-дер-Ваальсова притяжения между цилиндрическими мицеллами недостаточно для того, чтобы вызвать их агрегацию, в то время как для плоских (ламеллярных) структур оно может спровоцировать агрегацию и выпадение межмолекулярных агрегатов в осадок (фазовое расслоение). Поэтому в рамках скейлингового рассмотрения бинодаль  $\tau \cong \tau_{morph}$ , разделяющая области устойчивости цилиндрических и плоских агрегатов, совпадает с границей двухфазной области для раствора граffт-сополимеров.

В сильно асимметричных граffт-сополимерах ( $\gamma \ll 1$ ) переход клубок-глобула при ухудшении качества растворителя для основной цепи происходит в окрестности тета-точки и похож на аналогичный переход в гомополимерной цепи. Однако, из-за наличия небольшого числа боковых цепей, для которых растворитель является хорошим, точка (температура) перехода сдвинута относительно точки перехода для основной цепи. Величина сдвига точки перехода для граffт-сополимера по отношению к точке перехода в гомополимере может быть оценена с использованием простых среднеполевых аргументов. В рамках среднеполевого рассмотрения суперпозиция притягивающих парных взаимодействий между мономерными звеньями основной цепи (с вторым вириальным коэффициентом  $-\tau$ ) и отталкивающих взаимодействий между боковыми цепями, представлямыми как набухшие в хорошем растворителе клубки размера порядка  $n^{3/5}v^{1/5}a$  и взаимодействующие со вторым вириальным коэффициентом порядка  $(n^{3/5}v^{1/5}a)^3$ , приводит к эффективному (усредненному) второму вириальному коэффициенту  $v_{eff} \simeq (-\tau + m^{-1/2}\gamma^3)$ , который обращается в ноль при  $\tau = \tau_0 \cong m^{-1/2}\gamma^3$ . Поэтому для редко привитого,  $\gamma \ll 1$ , сополимера с бесконечно длинной основной цепью

$$\tau_0 \cong m^{-1/2}\gamma^3 \quad (266)$$

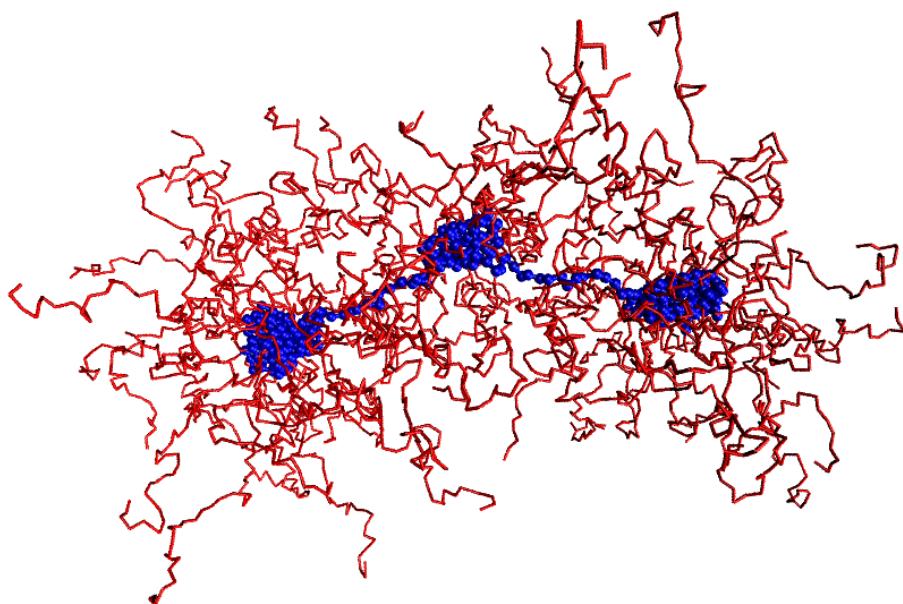


Рисунок 68 – Результат моделирования конформации амфифильной полимерной щетки с растворимыми боковыми цепями и нерастворимой основной цепью методом броуновской динамики.

определяет точку перехода клубок-глобула и одновременно фазового расслоения в растворе.

Отметим, что возможность формирования равновесной, агрегативно-стабильной структуры типа ожерелье в линейной макромолекуле как результат баланса внутримолекулярных сил короткодействующего притяжения и дальнодействующего (электростатического) отталкивания была впервые предсказана теоретически [131] для гидрофобных ПЭ в бессолевом растворе. В случае незаряженной молекулярной щетки с плохо растворимой основной цепью аналогичную роль дальнодействующего отталкивания играет стерическое отталкивание растворимых боковых цепей, действующее на масштабах, намного превышающих характерный радиус притягательного взаимодействия звеньев основной цепи. Для амфифильных граfft-сополимеров с редко привитыми растворимыми боковыми цепями теория предсказывает, в зависимости от соотношения длин боковых цепей и спейсеров, возможность формирования

внутри- и межмолекулярных агрегатов различных морфологий, включая сферические или цилиндрические мицеллы, везикулы и т.п.

### **3.5. Внутри- и межмолекулярная организация в растворах ассоциирующих гребнеобразных сополимеров**

Ассоциирующие гребнеобразные полимеры состоят из длинной гибкой водорастворимой основной цепи, к которой на значительных интервалах прикреплены короткие гидрофобные цепи. Степень полимеризации основной цепи может достигать  $10^3 - 10^4$ , в то время, как гидрофобные боковые привески представляют собой, как правило, алифатические цепочки из 10-20 углеродных атомов, похожие на гидрофобные "хвосты" в низкомолекулярных ПАВ. Поэтому такие макромолекулы иногда называют полимылами. Так называемые термо-ассоциирующие полимеры включают в себя термочувствительные боковые цепи, которые водорастворимы в определенном интервале температур, но теряют растворимость и становятся гидрофобными выше нижней критической температуры растворения (НКТР) или ниже верхней критической температуры растворения (ВКТР). В качестве водорастворимой основной цепи часто используют полиакриламид, часть мономерных звеньев которого может быть гидролизована. Мольная доля звеньев основной цепи, несущих гидрофобные привески составляет обычно несколько процентов.

Важнейшим свойством гидрофобно-модифицированных водорастворимых полимеров является их способность к внутри- и межмолекулярной ассоциации в водных средах с образованием гидрофобных нанодоменов, включающих две или несколько боковых цепей. В полуразбавленных растворах гидрофобные нанодомены служат сшивками в образующемся физическом геле. Эти сшивки способны к обратимой диссоциации под действием приложенного напряжения (например, в сдвиговом потоке) или при изменении внешних условий (например, температуры). Благодаря этой способности ассоциирующие полимеры используются как присадки, позволяющие регулировать реологические свойства

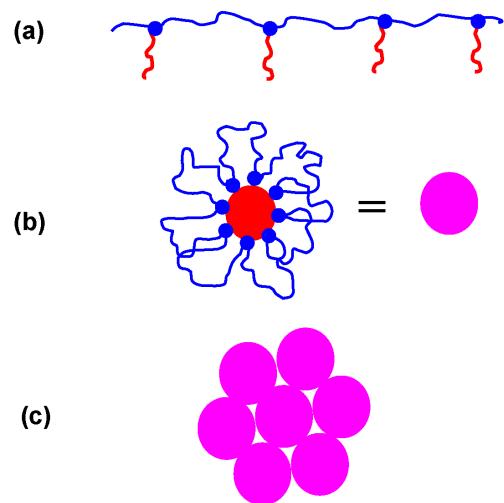


Рисунок 69 – Схематическое представление макромолекулы полимыла (а), внутримолекулярной мицеллы (б) и глобулы мицелл, стабилизированной мостиковыми связями (с).

водных растворов и находят широкое применение в нефтедобыче, целлюлозно-бумажной промышленности, при создании покрытий на водной основе и др.

Ассоциация гидрофобных боковых цепей в изолированной молекуле "полимыла" приводит к формированию внутримолекулярных мицелл в форме цветка. При формировании внутримолекулярных мицелл путем ассоциации гидрофобных привесков, последовательно расположенных вдоль основной цепи, молекула полимыла принимает конформацию типа ожерелья. Эта конформация может существовать как метастабильная за счет стерического отталкивания коронных петель, образуемых гидратированными спейсерами. Однако, возможность обмена гидрофобными группами между внутримолекулярными мицеллами путем превращения части петель в мостики, соединяющие различные гидрофобные домены, приводит к появлению эффективного энтропийного притяжения между внутримолекулярными мицеллами. Как

следствие, термодинамически равновесная конформация изолированной макромолекулы полимыла в разбавленном растворе соответствует глобуле из плотно упакованных внутримолекулярных мицелл.

Для оценки свободной энергии мостикового притяжения между двумя внутримолекулярными цветкообразными мицеллами можно воспользоваться скейлинговой моделью Дауда-Коттона для звездообразных мицелл. Равновесное агрегационное число  $p$  (число боковых цепей, образующих один гидрофобный домен), определяется балансом поверхностного натяжения на границе гидрофобного ядра с окружающей водной средой и стерического отталкивания петель-спайсеров, для которых вода является хорошим растворителем. Если  $n$  - число мономерных звеньев в (гибком) спайсере, то размер гидратированной короны может быть оценен как  $R_{corona} \cong n^{3/5} p^{1/5} a$ . Короны двух мицелл могут свободно проникать друг в друга на глубину порядка размера последнего блоба  $\xi_0 \cong R_{corona}/p^{1/2} \cong n^{3/5} p^{-3/10} a$ , сопутствующие потери в свободной энергии имеют порядок  $k_B T$ . Соответствующая площадь контакта мицелл может быть оценена как  $A \cong R_{corona} \xi_0$ . Каждый краевой коронный блоб содержит одну петлю, возможность превращения которой в мостик, соединяющий гидрофобные домены, приводит к энтропийному выигрышу порядка  $k_B T$ . Полагая, что только петли, находящиеся в области контакта мицелл, могут образовывать мости, получаем оценку для свободной энергии мостикового притяжения двух мицелл:  $\Delta F_{bridging}/k_B T \cong R_{corona}/\xi_0 \cong p^{1/2}$ .

Эффективное межмолекулярное мостиковое притяжение приводит к фазовому разделению в растворах гребнеобразных ассоциирующих полимеров. При этом концентрированная фаза представляет собой систему плотно упакованных мицелл, состоящих из гидрофобного ядра и гидратированной короны. Ядро каждой из мицелл включает в себя гидрофобные группы, принадлежащие одной или различным макромолекулам. Поэтому концентрированная фаза представляет собой сильно набухших физический гель, в котором гидрофобные домены играют роль временных сшивок.

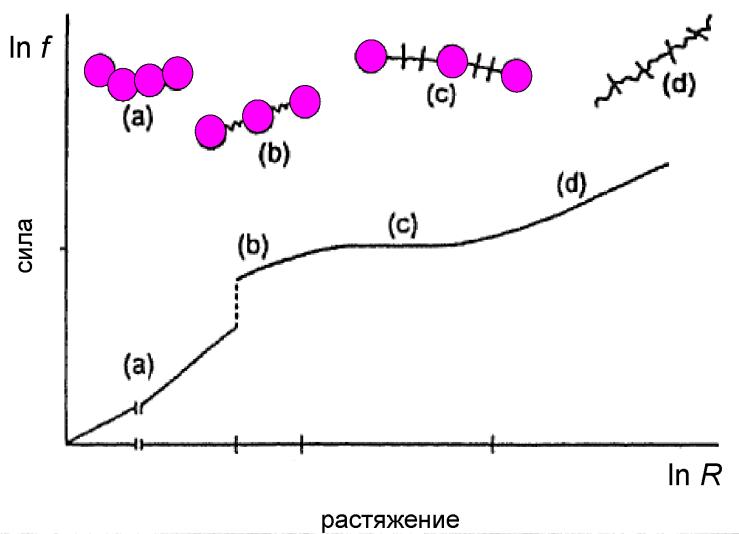


Рисунок 70 – Типичная зависимость разворачивающей силы от деформации молекулы полимыла.

**Наномеханические свойства** молекул полимыла. Иерархическая внутримолекулярная организация макромолекулы полимыла как глобулы из внутримолекулярных мицелл проявляется в ее специфических наномеханических свойствах. Под действием приложенного напряжения (например, в сдвиговом потоке) молекула полимыла изменяет свою конформацию, причем характерный масштаб, на котором происходит перестройка внутримолекулярной структуры определяется силой приложенного внешнего напряжения.

Слабая сила вызывает деформацию глобулы из мицелл, которая приобретает слабо асферическую, вытянутую форму при сохранении большинства "мостиковых" связей между гидрофобными доменами. Это - область линейного отклика на внешнее воздействие, т.е., деформация растет пропорционально силе. Увеличение внешней силы приводит к разрушению системы "мостиковых" связей и разворачиванию глобулы в линейную цепочку из внутримолекулярных мицелл при малом возмущении структуры последних. Это

внутримолекулярный конформационный переход происходит либо со скачком размеров (при фиксированной внешней силе), либо путем внутримолекулярного сосуществования частично развернутой глобулы с вытянутой из нее линейной цепочкой из мицелл (при фиксированном расстоянии между концами цепи). Во втором случае разворачивание глобулы из мицелл происходит при квази-постоянной силе. Наконец, приложение еще большей внешней силы приводит к диссоциации внутримолекулярных мицелл, т.е., к разрушению гидрофобных доменов. Этот переход также происходит либо скачкообразно (при фиксированной внешней силе), либо посредством последовательного разворачивания внутримолекулярных мицелл и сосуществования интактных мицелл с растянутыми участками цепи, в которых гидрофобные группы находятся в диссоциированном состоянии.

Характерная амплитуда силы, при которой происходит диссоциация внутримолекулярных гидрофобных доменов может быть оценена как  $f_{crit}/k_B T \cong (\epsilon/nk_B T)^{3/5} a^{-1}$ , где  $\epsilon$  - увеличение свободной энергии боковой цепи при переносе из гидрофобного домена в водное окружение.

Равновесные кривые зависимости приложенной силы от деформации молекул полимыла имеют сложную форму, включая два квази-плато, отвечающие вызванным растяжением конформационным перестройкам на различных масштабах. Такие кривые, напоминающие кривые разворачивания белковых глобул, могут быть получены в экспериментах по одномолекулярной силовой спектроскопии методом атомно-силовой микроскопии. При этом области двух плато могут быть надежно разрешены только для молекул полимыла с длинной основной цепью и достаточно длинными гидрофобными боковыми цепями, т.е., макромолекул включающих достаточно большое число внутримолекулярных мицелл с высокой степенью агрегации. Разворачивание молекулы полимыла может происходить также в продольном сдвиговом потоке. В этом случае, разворачивание глобулы в цепочку из внутримолекулярных мицелл и последующая диссоциация гидрофобных доменов, сопровождающая

полную вытяжку цепи, происходят при двух различных критических значениях градиента скорости потока.

### 3.6. Выводы к Главе 3

- Изучены локальные и крупномасштабные конформационные свойства молекулярных щеток в разбавленных и полуразбавленных растворах и развита теория радиационного рассеяния разбавленными растворами молекулярных щеток.
- Исследование эффекта "наведенной" изгибной жесткости молекулярных щеток численным методом ССП показало, что изгибная жесткость щеток со сравнительно короткими боковыми цепями контролируется их толщиной (растяжением боковых цепей). Именно такие щетки изучались в предшествующих реальных и компьютерных экспериментах. Эффект наведенной жесткости проявляется в крупномасштабных характеристиках молекулярных щеток только при столь большой длине боковых цепей, которая пока не реализуема экспериментально.
- Предсказано теоретически и подтверждено методами атомно-силовой микроскопии, что коллапс молекулярных щеток с жесткоцепным остовом в плохом растворителе сопровождается появлением продольных модуляций толщины щетки.
- Построена скейлинговая теория и проведено компьютерное моделирование внутримолекулярной самоорганизации в амфифильных гребнеобразных сополимерах и молекулярных щетках с растворимыми боковыми цепями и плохо растворимой основной цепью, теоретически предсказана возможность и объяснен механизм формирования внутримолекулярных структур типа "ожерелье" в незаряженных молекулярных щетках.
- Изучена внутримолекулярная организация в растворах ассоциирующих гребнеобразных сополимеров типа "полимыло" с растворимой основной цепью и нерастворимыми боковыми цепями. Предсказано, что

ассоциация боковых цепей в растворах молекул полимыла приводит к формированию гидрофобных доменов - внутримолекулярных мицелл. В разбавленом растворе молекула полимыла принимает глобулярную конформацию, стабилизированную "мостиковым"притяжением между внутримолекулярными мицеллами. Это притяжение имеет энтропийную природу. При повышении концентрации раствора межмолекулярное мостиковое притяжение вызывает фазовое разделение на разбавленную и концентрированную фазу, причем последняя представляет собой физический гель. Добавление в раствор низкомолекулярного ПАВ приводит к их встраиванию в гидрофобные домены, образованию "смешанных"мицелл и, в конечном счете, к разрушению внутри- и межмолекулярной организации в растворе "полимыла".

- Развита теория деформации молекул "полимыла"под действием приложенной растягивающей силы или в продольном сдвиговом потоке, а также при сжатии в поре. Показано, что иерархическая структурная организация глобулы "полимыла"определяет собой сложную форму кривых деформации (зависимости приложенной силы от растяжения): разворачивание молекулы и ее внутримолекулярная реорганизация на разных масштабах происходит при существенно различных величинах приложенной силы и проявляется в наличии нескольких режимов деформации. В частности, теория предсказывает наличие двух плато на зависимости силы от растяжения: первое (при меньшей силе) отвечает разрушению мостиковых связей, а второе (при большей силе) - диссоциации внутримолекулярных гидрофобных доменов.

## ГЛАВА 4. САМООРГАНИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ (ИОННЫХ) БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

### 4.1. Термодинамические принципы самоорганизации амфифильных ионных блок-сополимеров в растворах

Самосборка амфифильных блок-сополимеров, состоящих из заряженного (ПЭ) и нейтрального гидрофобного блока, в водных средах приводит к образованиюnanoструктур различной морфологии (сферических или цилиндрических мицелл, везикул, и т.д.), Рисунок 71. При этом гидрофобные блоки образуют плотное (практически, безводное) ядро, окруженное гидратированной ПЭ короной, обеспечивающей агрегативную стабильность nanoструктур в водном растворе. Морфология равновесных nanoструктур зависит от длины блоков (внутримолекулярного гидрофильно-гидрофобного баланса), а также от силы межмолекулярных взаимодействий, которая может регулироваться изменением ионной силы и/или pH раствора.

Закономерности самоорганизации сополимеров, включающих сильные или слабые (pH-чувствительные) ПЭ блоки в растворах низкой ионной силы существенно различаются. Это различие обусловлено тем, что степень ионизации pH-чувствительных ПЭ блоков сополимеров, входящих в состав nanoагрегатов, определяется локальным pH, которое может отличаться от pH окружающего раствора. Таким образом, возникает взаимосвязь между степенью ионизации ПЭ блока и агрегационным состоянием сополимера. Эта взаимосвязь является важнейшим фактором в самосборке блок-сополимеров с pH-чувствительными ПЭ блоками. Напротив, степень ионизации сильных ПЭ блоков определяется лишь долей ионизуемых звеньев, которая зафиксирована химическим составом (например, степенью сульфонирования в полистирол сульфоновой кислоте) и не зависит от локального окружения.

Теоретический анализ термодинамики самосборки и структурных свойств nanoагрегатов, образуемых амфифильными ионными блок-сополимерами в

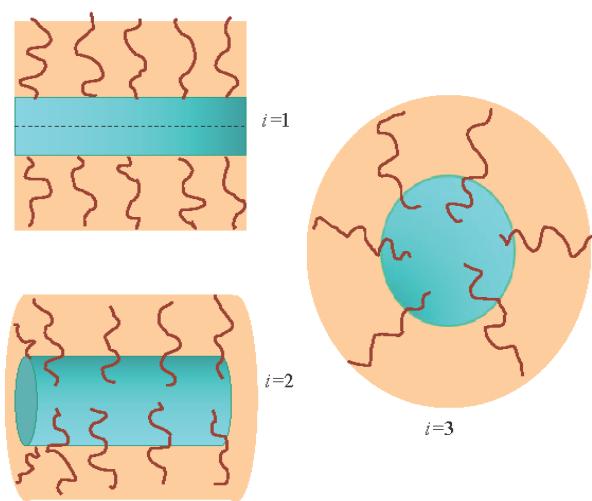


Рисунок 71 – Основные морфологии самоорганизующихся структур диблок-сополимеров: ламеллярные или везикулярные структуры ( $i = 1$ ), цилиндрические ( $i = 2$ ) и сферические ( $i = 3$ ) мицеллы.  $N_A$  и  $N_B$  - степени полимеризации растворимого (полиэлектролитного) и нерастворимого блоков.

разбавленных водных растворах основан на представлении свободной энергии цепи в агрегате в виде

$$F_{chain} = F_{interface} + F_B + F_A, \quad (267)$$

где  $F_A$  учитывает ионные взаимодействия и конформационную энтропию коронных блоков А,  $F_B$  учитывает взаимодействия и потери конформационной энтропии гидрофобных блоков В в ядре, а  $F_{interface} = \gamma_B s$  - свободная энергия поверхности гидрофобного ядра в расчете на цепь ( $\gamma_B$  - коэффициент поверхностного натяжения на границе гидрофобного В-ядра с растворителем). Такое представление свободной энергии, основанное на предположении об узости границы между плотным ядром, образуемым гидрофобными блоками, и гидратированной короной, использовалось в литературе для анализа структуры мицелл, образованных неионными дублок-сополимерами в селективных растворителях [145–150]. ПЭ блоки, образующие корону, оказываются "привиты" к поверхности ядра с плотностью  $1/s$  и корона эквивалентна ПЭ щетке соответствующей морфологии (сферической, цилиндрической, плоской). Для вычисления свободной энергии ПЭ короны в работе использовалось среднеполовое приближение локальной электронейтральности, введенное ранее при анализе структуры ПЭ щеток различных морфологий.

Минимизация свободной энергии, уравнение 267, позволяет определить равновесные структурные параметры и свободную энергию молекулы блок-сополимера, входящей в состав агрегата заданной морфологии. Последняя непосредственно связана с критической концентрацией ассоциации. Сравнение свободных энергийnanoструктур различных морфологий позволяет определить области абсолютной термодинамической стабильности каждой из морфологий. Заметим, что в рамках используемого приближения, плоская морфология отвечает или ламеллярной мезофазе или раствору одноламельных везикул большого радиуса кривизны.

## 4.2. Мицеллы амфифильных ионных блок-сополимеров

Для анализа структурных и термодинамических свойств мицелл, образуемых амфифильными ионными блок-сополимерами, использовался подход, предложенный в работах [145–149] для анализа свойств аналогичных нейтральных систем. Ниже кратко изложены результаты, полученные ранее в работах [145–149] для нейтральных блок-сополимерных мицелл, которые понадобятся далее при анализе свойств заряженных мицелл.

**Нейтральные блок-сополимерные мицеллы.** В случае сильно асимметричных блок-сополимеров, ( $N_A \gg N_B$ ), размер мицеллярного ядра  $R_{\text{core}}$  намного меньше, чем радиус короны  $R_{\text{corona}}$ . В этом случае самосборка приводит к формированию звездообразных сферических мицелл. В обратном пределе короткого растворимого и длинного нерастворимого блоков  $N_A \ll N_B$ , размер мицеллярного ядра  $R_{\text{core}}$ , превышает размер короны. Короны таких стриженных мицелл аналогичны по своей структуре квази-плоским полимерным щеткам.

В рамках скейлингового подхода корона сферической (звездообразной или стриженной) мицеллы представляется системой концентрических слоев корреляционных блобов [12, 149]. Размер блоба  $\xi(r) \cong r/p^{1/2}$ , растет как функция расстояния  $r$  от центра ядра мицеллы.

Каждый блоб вносит вклад  $\sim k_B T$  в свободную энергию взаимодействия растворимых блоков в короне мицеллы. Подсчет числа блобов позволяет оценить свободную энергию короны (на цепь) как

$$F_{\text{corona}}(p)/k_B T \cong p^{1/2} \ln \left( \frac{R_{\text{corona}}}{R_{\text{core}}} \right), \quad (268)$$

где

$$R_{\text{core}} \cong (pN_B/\varphi)^{1/3} a \quad (269)$$

- радиус ядра мицеллы,  $R_{\text{corona}}$  - внешний радиус короны, и  $H_{\text{corona}} = R_{\text{corona}} - R_{\text{core}}$  - толщина короны, а  $\varphi \cong 1$  - объемная доля полимера В с ядре. Свободная

энергия поверхности раздела ядра с растворителем представляется как

$$F_{\text{interface}}(p)/k_B T \cong \gamma s \cong \gamma \left(\frac{N_B}{\varphi}\right)^{2/3} p^{-1/3}, \quad (270)$$

где  $k_B T \gamma \cong k_B T \tau_B^2$  - коэффициент поверхностного натяжения на границе ядро - растворитель, а

$$s \cong R_{\text{core}}^2/p \cong (N_B/\varphi)^{2/3} p^{-1/3} \quad (271)$$

- площадь поверхности ядра в расчете на цепь.

Вклад в свободную энергию мицеллы, связанный с потерями конформационной энтропии в растянутом блоке  $B$ , входящем в ядро мицеллы имеет вид

$$F_{\text{core}}(p)/k_B T \cong R_{\text{core}}^2/N_B a^2. \quad (272)$$

Сополимеры, у которых степень полимеризации растворимого блока  $N_A$  превышает или сравнима со степенью полимеризации нерастворимого блока  $N_B$ , ассоциируют с образованием сферических звездообразных мицелл. В таких мицеллах размер  $R_{\text{core}}$  плотного ядра существенно меньше, чем размер короны  $R_{\text{corona}}$ . Равновесные свойства звездообразных мицелл определяются балансом отталкивательных взаимодействий в короне и избыточной свободной энергии поверхности ядра, вклад энтропии растяжения блоков в ядре пренебрежимо мал.

Минимизация свободной энергии по отношению к  $p$  позволяет найти равновесное агрегационное число

$$p_{\text{eq}} \cong \gamma^{6/5} (N_B/\varphi)^{4/5} \left( \ln \frac{R_{\text{corona}}}{R_{\text{core}}} \right)^{-6/5}. \quad (273)$$

Здесь  $R_{\text{corona}} \cong N_A^\nu p^{(1-\nu)/2} v_A^{2\nu-1} a$  - внешний радиус короны и  $\nu$  показатель Флори для коронного блока  $A$  ( $\nu \approx 3/5$  и  $\nu = 1/2$ , соответственно, в условиях хорошего или тета-растворителя). С точностью до опущенных логарифмических множителей радиусы короны и ядра определяются соотношениями

$$R_{\text{corona}} \cong N_A^\nu v_A^{2\nu-1} \gamma^{3(1-\nu)/5} \left(\frac{N_B}{\varphi}\right)^{2(1-\nu)/5} a \quad (274)$$

и

$$R_{\text{core}} \cong \gamma^{2/5} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{3/5} a, \quad (275)$$

соответственно.

Важной особенностью уравнений 273, 275 является отсутствие степенной зависимости агрегационного числа  $p_{\text{eq}}$  и  $R_{\text{core}}$  от длины  $N_A$  коронного блока. Мицеллы имеют звездообразную форму, т.е.  $R_{\text{corona}} \gg R_{\text{core}}$ , при условии, что

$$N_A \gg \gamma^{(3\nu-1)/5\nu} v_A^{(1-2\nu)/\nu} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{(2\nu+1)/5\nu}. \quad (276)$$

С помощью уравнений 270, 268 и 273, можно вычислить свободную энергию равновесной мицеллы и далее, используя уравнение

$$k_B T \ln \left( \frac{\text{CMC}}{2} \right)_{\text{approx}} = F_p - F_1 = \left( \frac{\partial(pF_p)}{\partial p} \right)_{p=p_0} - F_1, \quad (277)$$

оценить ККМ как

$$\ln \text{CMC} \approx -\gamma \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{2/3} + \gamma^{3/5} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{2/5} \left( \ln \frac{R_{\text{corona}}}{R_{\text{core}}} \right)^{2/5} \quad (278)$$

$$F_{\text{surface}}(p=1)/k_B T = \gamma(N_B/\varphi)^{2/3} \cong (N_B \tau_B^2)^{2/3}$$

- избыточная свободная энергия поверхности глобулы, образуемой одним нерастворимым блоком  $B$ . Именно эта свободная энергия привносит основной вклад в ККМ (первое слагаемое в уравнении 278). Второе слагаемое в уравнении 278 описывает отталкивательные взаимодействия в короне, уравновешенные со свободной энергией поверхности ядра, уравнение 270. До тех пор, пока агрегационное число в равновесной мицелле велико,  $p_{\text{eq}} \gg 1$ , второе слагаемое в уравнении 278 дает сравнительно малый вклад по сравнению с основным первым слагаемым. Таким образом, в нейтральных мицеллах ККМ определяется прежде всего (плохой) растворимостью блока  $B$  и слабо зависит от свойств коронного блока  $A$ . Увеличение длины растворимого блока  $A$  приводит к логарифмическому увеличению СМС вследствие роста  $R_{\text{corona}}$ .

В случае стриженных мицелл,  $H_{\text{corona}} \ll R_{\text{core}}$ , логарифм в уравнении 268 может быть разложен с точностью до линейного члена по  $H_{\text{corona}}/R_{\text{core}}$ , что дает

$$F_{\text{corona}}/k_B T \cong H_{\text{corona}}/s^{1/2} \cong H_{\text{corona}}/\xi.$$

Толщина короны,  $H_{\text{corona}}$ , может быть выражена как

$$H_{\text{corona}} \cong N_A(s/a^2)^{-(1-\nu)/2\nu} v_A^{(2\nu-1)/\nu} a.$$

В рамках скейлинговой модели полимерной щетки Александера-де Жена [10, 11] корона стриженной мицеллы (эквивалентная плоской щетке) представляется как система плотно упакованных корреляционных блобов размера  $\xi \cong s^{1/2}$ , равного среднему расстоянию между коронными блоками. Постоянный размер блобов в квази-плоской короне означает  $H_{\text{corona}} \sim N_A$ . Число корреляционных блобов на цепь  $\sim H_{\text{corona}}/\xi$  пропорционально свободной энергии межцепного отталкивания и равна

$$F_{\text{corona}}/k_B T \cong N_A(s/a^2)^{-1/2\nu} v_A^{(2\nu-1)/\nu}.$$

С учетом соотношения  $s \cong (N_B/\varphi_B)^{2/3} p^{-1/3} a^2$  минимизация свободной энергии по  $p$  позволяет получить агрегационное число в стриженной мицелле

$$p_{\text{eq}} \cong \left(\frac{N_B}{\varphi}\right)^2 \left(\frac{N_A}{\gamma}\right)^{-6\nu/(2\nu+1)} v_A^{-6(2\nu-1)/(2\nu+1)} \quad (279)$$

и размер ядра, который определяет общий размер стриженной мицеллы

$$R_{\text{core}} \cong \frac{N_B}{\varphi} \left(\frac{N_A}{\gamma}\right)^{-2\nu/(2\nu+1)} v_A^{-2(2\nu-1)/(2\nu+1)} a. \quad (280)$$

Площадь поверхности ядра на цепь равна

$$s_{\text{eq}} \cong \left(\frac{N_A}{\gamma}\right)^{2\nu/(2\nu+1)} v_A^{2(2\nu-1)/(2\nu+1)} a^2. \quad (281)$$

Примечательно, что эта площадь не зависит от длины нерастворимого блока  $B$ . В отличие от звездообразной мицеллы, агрегационное число и радиус ядра

стриженной мицеллы убывают по степенной зависимости с ростом длины растворимого блока  $N_A$ . Толщина короны стриженной мицеллы равна

$$H_{\text{corona}} \cong N_A^{3\nu/(2\nu+1)} v_A^{3(2\nu-1)/(2\nu+1)} \gamma^{(1-\nu)/(2\nu+1)} \quad (282)$$

и нетрудно проверить, что  $H_{\text{corona}} \leq R_{\text{core}}$  при условии

$$N_A \leq \gamma^{(3\nu-1)/5\nu} v_A^{(1-2\nu)/\nu} (N_B/\varphi)^{(2\nu+1)/5\nu}.$$

Так же, как в случае звездообразных мицелл ККМ определяется выигрышем в свободной энергии при ассоциации нерастворимых блоков  $B$  в ядро и только слабо зависит от свойств коронных блоков  $A$ ,

$$\ln \text{CMC} \cong -\gamma (N_B/\varphi)^{2/3} + (\gamma N_A^{2\nu})^{1/(2\nu+1)} v_A^{2(2\nu-1)/(2\nu+1)}. \quad (283)$$

Увеличение длины нерастворимых блоков  $B$  приводит к росту потерь конформационной энтропии, связанных с их растяжением,  $F_{\text{core}}(p)$ , которое описывается уравнением 272. Однако, прежде, чем  $F_{\text{core}}(p)$  становится сравнимым с лидирующими вкладами в свободную энергию,  $F_{\text{corona}} + F_{\text{interface}}$ , сферические стриженные мицеллы изменяют свою форму, т.е. претерпевают морфологический переход в цилиндрические мицеллы [150].

**Звездообразные блок-сополимерные мицеллы: случай сильного полиэлектролитного блока.** Рассмотрим бессолевой раствор асимметричного ионного/гидрофобного блок-сополимера с длинным растворимым блоком ( $N_A \geq N_B$ ), который является сильным ПЭ. Такие сополимеры ассоциируют с образованием заряженных звездообразных мицелл, напоминающих звездообразные ПЭ, описанные выше.

Раствор блок-сополимеров содержит также подвижные противоионы, которые равномерно распределены в объеме раствора, если агрегационное число  $p$  мало,  $p \leq \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$ . Напротив, мицеллы с большим агрегационным числом,  $p \gg \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$ , удерживают большинство противоионов внутри

короны. В первом случае основной вклад в свободную энергию короны вносит кулоновское отталкивание между заряженными блоками, а во втором - трансляционная энтропия противоионов, удерживаемых внутри короны. В условиях гауссовой энтропийной упругости коронных блоков,  $F_{\text{elastic}} \cong k_B T R_{\text{corona}}^2 / N_A a^2$ , совместное действие силы кулоновского отталкивания блоков и осмотического давления заключенных в короне противоионов приводит к равномерной радиальной вытяжке коронных блоков,  $R_{\text{corona}} \sim N_A$ . Каждый коронный блок может быть представлен как полностью вытянутая цепочка из растягивательных пинкусовых блобов постоянного размера

$$\xi/a \cong \begin{cases} (\alpha_b^2 l_B/a)^{-1/3} p^{-1/3}, & p \ll \alpha^{-1/2} l_B^{-1} \\ \alpha_b^{-1/2}, & p \gg \alpha^{-1/2} l_B^{-1}. \end{cases} \quad (284)$$

Радиус короны определяется соотношением

$$R_{\text{corona}}(p)/a \cong \frac{N_A}{\xi} \cong \begin{cases} N_A (\alpha_b^2 l_B/a)^{1/3} p^{1/3}, & p \ll \alpha^{-1/2} l_B^{-1} \\ N_A \alpha_b^{1/2}, & p \gg \alpha^{-1/2} l_B^{-1} \end{cases} \quad (285)$$

а свободная энергия (на цепь) равна

$$F_{\text{corona}}/k_B T \cong \frac{N_A a^2}{\xi^2}. \quad (286)$$

Баланс свободной энергии короны  $F_{\text{corona}}$  со свободной энергией поверхности ядра (уравнение 270) позволяет получить агрегационное число

$$p_{\text{eq}} \cong \begin{cases} \gamma (N_B/\varphi)^{2/3} N_A^{-1} (\alpha_b^2 l_B/a)^{-2/3}, & p \ll \alpha^{-1/2} l_B^{-1} \\ \gamma^3 (N_B/\varphi)^2 (N_A \alpha_b)^{-3}, & p \gg \alpha^{-1/2} l_B^{-1}, \end{cases} \quad (287)$$

радиус ядра

$$R_{\text{core}}/a \cong \begin{cases} \gamma^{1/3} (N_B/\varphi)^{5/9} N_A^{-1/3} (\alpha_b^2 l_B/a)^{-2/9}, & p \ll \alpha^{-1/2} l_B^{-1} \\ \gamma (N_B/\varphi) (\alpha_b N_A)^{-1}, & p \gg \alpha^{-1/2} l_B^{-1} \end{cases} \quad (288)$$

и соответствующий радиус короны,

$$R_{\text{corona}}/a \cong \begin{cases} N_A^{2/3} \gamma^{1/3} (N_B/\varphi)^{2/9} (\alpha_b^2 l_B/a)^{1/9}, & p \ll \alpha^{-1/2} l_B^{-1} \\ N_A \alpha_b^{1/2}, & p \gg \alpha^{-1/2} l_B^{-1}, \end{cases} \quad (289)$$

который определяет экспериментально измеряемые (например, динамическим светорассеянием) размеры мицеллы.

Так же, как и в случае мицелл, формируемых блок-сополимерами с незаряженными растворимыми блоками, агрегационное число  $p$  возрастает по степенному закону как функция длины  $N_B$  нерастворимого блока. Отличительной особенностью мицелл, образуемых ионными блок-сополимерами, является сильное уменьшение агрегационного числа с увеличением длины  $N_A$  заряженного коронного блока и степени его ионизации  $\alpha_b$ . Как следует из уравнения 287, мицеллы с небольшим агрегационным числом  $p_{\text{eq}} \leq \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$ , не способные удержать противоионы в короне, формируются при  $N_A^3 \alpha_B^{5/2} \geq \gamma^3 (N_B/\varphi)^2 l_B$ . Сополимеры с более коротким растворимым или более длинным нерастворимым блоком,  $N_A^3 \alpha_B^{5/2} \ll \gamma^3 (N_B/\varphi)^2 l_B$ , формируют мицеллы с большим агрегационным числом  $p_{\text{eq}} \gg \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$ , способные удержать большинство противоионов в объеме короны (осмотические мицеллы). Именно эта ситуация обычно имеет место в экспериментальных системах.

Другой специфической чертой осмотических мицелл в бессолевых растворах является сильное возрастание ККМ при увеличении длины  $N_A$  и степени заряженности  $\alpha_b$  ПЭ блоков. Как следует из уравнения 277, основной вклад в ККМ определяется соотношением

$$\ln \text{CMC} \approx -\gamma (N_B/\varphi)^{2/3} (\alpha_b N_A)^{-1}. \quad (290)$$

Причина такого увеличения ККМ состоит в потере трансляционной энтропии, связанный с локализацией противоионов в короне при ассоциации ионных блок-сополимеров в мицеллы.

Для мицелл с малым агрегационным числом,  $p \leq \alpha_b^{-1/2} l_B^{-1}$ , эффекты экранировки кулоновских взаимодействий при добавлении низкомолекулярной соли становятся существенны, когда дебаевский радиус становится меньше размера мицеллы,  $r_D \leq R_{\text{corona}}$ . Для мицелл с большим агрегационным числом, удерживающих противоионы в короне, эффект добавленной соли на

свойства мицелл становится существенен, когда концентрация соли в растворе  $\Phi_{\text{ion}}$  превысит концентрацию противоионов в короне,  $\Phi_{\text{ion}} \geq p\alpha_b^{-1/2}N_A^{-2}a^{-3}$ . В режиме доминирования соли корона мицеллы может быть представлена состоящей из нескольких концентрических областей, отличающихся по своим локальным свойствам (например, зависимости размеров коронных блобов от  $r$ ). При этом размер коронного блоба становится возрастающей функцией расстояния от центра мицеллы, хотя блобы по-прежнему не являются плотно упакованными. Тем не менее, с хорошей (экспериментально доступной) точностью эффекты соли на самоорганизацию ионных/гидрофобных блок-сополимеров могут быть учтены в рамках среднеполового рассмотрения, описанного ниже.

**Стриженные блок-сополимерные мицеллы: случай сильного полизелектролитного блока.** Сильно асимметричные блок-сополимеры с длинными гидрофобными блоками ассоциируют с образованием стриженных мицелл с  $H_{\text{corona}} \ll R_{\text{core}}$ . Корона таких мицелл аналогична по своей структуре квази-плоской ПЭ щетке.

Как было показано выше, в условиях, когда площадь поверхности на ПЭ цепь в щетке достаточно мала, ПЭ щетка находится в осмотическом режиме, т.е. заряд щетки локально скомпенсирован подвижными противоионами. Свободная энергия такой щетки определяется, в основном, потерями в трансляционной энтропии противоионов. В дальнейшем полагается, что корона стриженной ПЭ мицеллы находится в режиме осмотической ПЭ щетки, что обычно имеет место в экспериментальной ситуации.

ПЭ блоки в короне стриженных мицелл могут быть представлены как полностью вытянутые цепочки из гауссовых электростатических (пинксовых) блобов размера  $\xi \cong \alpha_b^{-1/2}a$ . Среднее расстояние между коронными блоками  $\sim s^{1/2}$  превышает размер блоба  $\xi$ . Это означает, что электростатические блобы в квази-плоской короне стриженной мицеллы также не упакованы плотно. В осмотическом режиме размер электростатического блоба, а следовательно и

толщина короны ,  $H_{\text{corona}} \cong N_A a^2 / \xi \cong N_A \alpha_b^{1/2} a$ , не зависят степенным образом от агрегационного числа  $p$ , т.е. не зависят от площади поверхности ядра на цепь  $s(R_{\text{core}})$ .

Поэтому равновесные агрегационное число и радиус ядра в стриженной ПЭ мицелле с точностью до численных множителей определяются теми же выражениями (вторые строки в уравнениях 287 и 288), что и в звездообразной сферической мицелле, находящейся в осмотическом режиме:

$$p_{\text{eq}} \cong \gamma^3 (N_B / \varphi)^2 (N_A \alpha_b)^{-3}, \quad (291)$$

$$R_{\text{core}} \cong \gamma (N_B / \varphi) (\alpha_b N_A)^{-1} a. \quad (292)$$

Агрегационное число и размер ядра возрастают как функции длины  $N_B$  гидрофобного блока и убывают (по степенному закону) как функции длины  $N_A$  ПЭ блока. Площадь поверхности ядра на цепь

$$s_{\text{eq}} \cong \alpha_b \frac{N_A}{\gamma} a^2 \quad (293)$$

не зависит от длины  $N_B$  гидрофобного блока (ср. уравнение 281). ККМ для стриженных сферических мицелл в бессолевом растворе также определяется уравнением 290.

Условие  $H_{\text{corona}} \ll R_{\text{core}}$  выполняется, если  $N_A \ll (N_B \gamma / \varphi)^{1/2} \alpha_b^{-3/4}$ . В обратном пределе,  $N_A \gg (N_B \gamma / \varphi)^{1/2} \alpha_b^{-3/4}$ , мицеллы являются звездообразными, т.е.  $H_{\text{corona}} \gg R_{\text{core}}$ .

Добавление соли в раствор приводит к экранированию электростатических взаимодействий между ПЭ блоками и уменьшению разностного осмотического давления в короне. Режим доминирования соли в короне имеет место при концентрации соли  $\Phi_{ion} \gg \alpha_b^{1/2} s^{-1}(R) a^{-1} \cong \gamma \alpha_b^{3/2} N_A a^{-3}$ . В этих условиях для описания свойств короны можно пользоваться ПЛЭ.

### **Среднеполевая теория ионных блок-сополимерных мицелл.**

Среднеполевой подход в комбинации с ПЛЭ позволяет описать самоорганизацию в растворах амфифильных блок-сополимеров с ПЭ блоком и

проанализировать функции отклика образующихся наноструктур на внешние воздействия. ПЛЭ предполагает, что заряд коронных блоков локально компенсирован избыточной концентрацией противоионов в короне. ПЛЭ применимо, если число ПЭ цепей в короне достаточно велико для того, чтобы создать избыточный потенциал, способный удержать противоионы в объеме короны даже в условиях бессолевого раствора. Кроме того, ПЛЭ позволяет учесть в явном виде ионизационное равновесие и баланс электростатических и неэлектростатических (короткодействующих) взаимодействий в короне мицелл. Это особенно важно при анализе структурных переходов, происходящих в мицеллах, образованных блок-сополимерами со слабыми (рН-чувствительными) ПЭ блоками, при изменении ионной силы или рН раствора. В последнем случае проявляется взаимозависимость между степенью ионизации ПЭ блоков и ассоциацией блок-сополимеров в мицеллы.

В рамках среднеполевого приближения плотность свободной энергии взаимодействий в короне  $f_{\text{int}}\{c_p(r)\}$  может быть представлена как функция локальной концентрации мономерных звеньев  $c_p(r)$  и включает в себя вклады неэлектростатических (объемных) взаимодействий  $f_{\text{ev}}\{c_p(r)\}$  и ионных взаимодействий  $f_{\text{ion}}\{c_p(r)\}$  (последние учитывают взаимодействия, связанные с наличием зарядов на коронных блоках).

$$f_{\text{int}}\{c_p(r)\} = f_{\text{ev}}\{c_p(r)\} + f_{\text{ion}}\{c_p(r)\}. \quad (294)$$

Здесь

$$f_{\text{ev}}\{c_p(r)\}/k_B T = v_A c_p^2(r) + w_A c_p^3(r) + \dots \quad (295)$$

а вклад  $f_{\text{ion}}\{c_p(r)\}$  обсуждается в Приложении 1. В условиях, когда растворитель является хорошим для блоков  $A$  и в отсутствие заряда на них, можно сохранить только первое слагаемое в уравнении 295 (учитывающее парные отталкивательные взаимодействия).

Пренебрегая радиальной неоднородностью распределения концентрации мономерных звеньев в короне и возможной неоднородностью растяжения

коронных блоков, можно характеризовать корону средней концентрацией мономерных звеньев

$$c_p = \frac{3pN_A}{4\pi(R_{\text{corona}}^3 - R_{\text{core}}^3)}.$$

Тогда свободная энергия сферической мицеллы с произвольным отношением размеров ядра и короны,  $R_{\text{corona}}/R_{\text{core}} \equiv H_{\text{corona}}/R_{\text{core}} + 1$ , может быть представлена в виде

$$\frac{F}{k_B T} \cong \frac{3R_{\text{core}}^2}{2N_B a^2} + \frac{3(R_{\text{corona}} - R_{\text{core}})^2}{2N_A a^2} + \frac{3\gamma N_B a}{R_{\text{core}} \varphi} + \frac{F_{\text{int}}(c_p)}{k_B T}. \quad (296)$$

В последнем уравнении первое и второе слагаемые описывают конформационную энтропию растянутых блоков  $A$  в короне и блоков  $B$  в ядре (последние также полагаются растянутыми равномерно), а третье слагаемое  $\sim \gamma s(R_{\text{core}})$  учитывает свободную энергию поверхности ядра, где  $s(R_{\text{core}})$  определено уравнением 271.

Последнее слагаемое в уравнении 296 описывает отталкивание в короне

$$F_{\text{int}}(c_p) = (4\pi/3)(R_{\text{corona}}^3 - R_{\text{core}}^3)f_{\text{int}}(c_p).$$

Радиусы ядра  $R_{\text{core}}$  и короны  $R_{\text{corona}}$  связаны между собой как

$$\frac{R_{\text{corona}}}{R_{\text{core}}} = \left(1 + \frac{N_A \varphi}{N_B c_p a^3}\right)^{1/3}. \quad (297)$$

Подстановка уравнения 297 в уравнение 296 позволяет представить свободную энергию мицеллы как функцию двух независимых переменных:  $R_{\text{core}}$  и  $c_p$ . Минимизация свободной энергии по отношению к  $R_{\text{core}}$  позволяет получить соотношение между  $c_p$  и  $R_{\text{core}}$ :

$$R_{\text{core}} = \left(\frac{\gamma N_B^2}{\varphi}\right)^{1/3} \left\{1 + \frac{N_B}{N_A} \left[\left(1 + \frac{N_A \varphi}{N_B c_p a^3}\right)^{1/3} - 1\right]^2\right\}^{-1/3} \quad (298)$$

и далее, используя уравнение 269, получить соотношение между  $c_p$  и агрегационным числом  $p$ :

$$p = \frac{4\pi\gamma N_B}{3} \left\{1 + \frac{N_B}{N_A} \left[\left(1 + \frac{N_A \varphi}{N_B c_p a^3}\right)^{1/3} - 1\right]^2\right\}^{-1} \quad (299)$$

в равновесной мицелле. Соответственно, свободная энергия на цепь в мицелле может быть представлена как функция одного структурного параметра  $c_p$ :

$$\frac{F(c_p)}{k_B T} = \frac{9}{2} \left( \frac{\gamma}{\varphi} \right)^{2/3} N_B^{1/3} \left\{ 1 + \frac{N_B}{N_A} \left[ \left( 1 + \frac{N_A \varphi}{N_B c_p a^3} \right)^{1/3} - 1 \right]^2 \right\}^{1/3} + \frac{F_{\text{int}}(c_p)}{k_B T}. \quad (300)$$

В предельных случаях звездообразных мицелл, ( $N_A \varphi / N_B c_p a^3 \gg 1$ ) и стриженных мицелл ( $N_A \varphi / N_B c_p a^3 \ll 1$ ) свободная энергия, выраженная уравнением 300, может быть приближенно представлена как

$$\frac{F(c_p)}{k_B T} \approx \frac{F_{\text{int}}(c_p)}{k_B T} + \begin{cases} \frac{9}{2} \gamma^{2/3} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{4/9} N_A^{-1/9} (c_p a^3)^{-2/9}, & N_A \varphi / N_B c_p a^3 \gg 1 \\ \frac{9^{2/3}}{2} \gamma^{2/3} N_A^{1/3} (c_p a^3)^{-2/3}, & N_A \varphi / N_B c_p a^3 \ll 1. \end{cases} \quad (301)$$

Анализ свободной энергии, уравнения 300 и 301, позволяет определить основные структурные характеристики (агрегационное число и размеры) равновесных мицелл как функции состава блок-сополимера ( $N_B$  и  $N_A$ ) и внешних параметров, влияющих на силу взаимодействий в короне.

В случае нейтральных или слабо заряженных коронных блоков взаимодействия исключенного объема доминируют в короне по сравнению с ионными взаимодействиями. В этом предельном случае вкладом ионных взаимодействий можно пренебречь и свободная энергия короны может быть представлена в виде

$$\frac{F_{\text{int}}(c_p)}{k_B T} = v_A N_A c_p a^3. \quad (302)$$

Минимизация свободной энергии, определяемой уравнениями 300 или 301, позволяет получить структурные характеристики сферической мицеллы с квазинейтральной короной. Для звездообразной ( $R_{\text{corona}} \gg R_{\text{core}}$ ) мицеллы находим

$$p_{\text{eq}} \cong \gamma^{15/11} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{10/11} N_A^{-3/11} v_A^{-6/11} \quad (303)$$

$$R_{\text{corona}} \cong \gamma^{3/11} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{2/11} N_A^{6/11} v_A^{1/11} a \quad (304)$$

$$R_{\text{core}} \cong \gamma^{5/11} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{7/11} N_A^{-1/11} v_A^{-2/11} a. \quad (305)$$

Мицелла сохраняет звездообразную форму, т.е.  $R_{\text{core}} \ll R_{\text{corona}}$  до тех пор, пока блок  $A$  достаточно длинен

$$N_A \gg \gamma^{2/7} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{5/7} v_A^{-3/7}. \quad (306)$$

В пределах длины коронного блока, определенных условием 306, звездообразные сферические мицеллы термодинамически наиболее выгодны (имеют наименьшую свободную энергию). Агрегаты других морфологий (цилиндрические мицеллы, везикулы) метастабильны, т.к. имеют более высокую свободную энергию на цепь. Основной фактор, определяющий стабильность именно сферических мицелл при большой длине  $N_A$  растворимого блока - это то, что перекрывание и отталкивание между коронными блоками минимально в агрегатах сферической формы. Ионизация коронных цепей приводит к их дополнительной вытяжке по сравнению с квазинейтральными мицеллами. Поэтому мицеллы с ионизованной короной остаются звездообразными, если условие 306 выполнено.

Для стриженных квазинейтральных мицелл, у которых  $H_{\text{corona}} \ll R_{\text{core}}$  и которые формируются сильно асимметричными блок-сополимерами с короткими растворимыми блоками,  $N_A \ll \gamma^{2/7} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{5/7} v_A^{-3/7}$ , находим

$$p_{\text{eq}} \cong (\gamma/N_A)^{9/5} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^2 v_A^{-6/5} \quad (307)$$

$$R_{\text{core}} \cong (\gamma/N_A)^{3/5} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right) v_A^{-2/5} a \quad (308)$$

$$H_{\text{corona}} \cong \gamma^{1/5} N_A^{4/5} v_A^{1/5} a. \quad (309)$$

Вследствие использования среднеполевого приближения для учета взаимодействий исключенного объема между коронными блоками, показатели степени в уравнениях 303-308 несколько отличаются от полученных в

работах [145–150], где использовался скейлинговый подход. Различие в показателях связано с тем, что среднеполевое приближение не учитывает корреляций флуктуаций плотности и поэтому переоценивает свободную энергию межцепных взаимодействий в короне.

**Среднеполевая теория ионных блок-сополимерных мицелл: сильный ПЭ блок.** Структурные переходы в мицеллах, образуемых блок-сополимерами с сильными ПЭ блоками, могут быть исследованы в рамках среднеполевого подхода в комбинации с ПЛЭ. Пренебрегая радиальным градиентом плотности в короне, а также опуская вклад неэлектростатических взаимодействий, можно представить свободную энергию короны в виде

$$\frac{F_{\text{ion}}(c_p)}{k_B T} \cong \alpha_b N_A \left[ \left( 1 - \sqrt{1 + (\alpha_b c_p / \Phi_{\text{ion}})^2} \right) / (\alpha_b c_p \Phi_{\text{ion}}) + \text{Arsh}(\alpha_b c_p / \Phi_{\text{ion}}) \right] \approx$$

$$\begin{cases} \alpha_b N_A [\ln(2\alpha_b c_p / \Phi_{\text{ion}}) - 1], & \alpha_b c_p / \Phi_{\text{ion}} \gg 1 \\ N_A \frac{\alpha_b^2 c_p}{2\Phi_{\text{ion}}}, & \alpha_b c_p / \Phi_{\text{ion}} \ll 1, \end{cases} \quad (310)$$

где

$$\Phi_{\text{ion}} \equiv \sum_j c_{bj} \quad (311)$$

- полная концентрация одновалентных ионов в растворе (включая ионы  $H^+$  и  $OH^-$  ions) и  $\text{Arsh}(x) \equiv \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$ .

Используя уравнения 310 и 300, можно получить замкнутое выражение для свободной энергии сферической мицеллы с сильными ПЭ коронными блоками как функцию единственного структурного параметра  $c_p$ .

В пределе низкой концентрации соли,  $\alpha_b c_p \gg \Phi_{\text{ion}}$ , основной вклад в свободную энергию короны вносит трансляционная энтропия противоионов, заключенных внутри короны:  $F_{\text{int}} = k_B T \alpha_b N_A (\ln c_p - 1)$ . В этом случае все результаты, полученные выше с использованием блобной модели для заряженных звездообразных и стриженных сферических мицелл (уравнения 287, 289 и 290), остаются в силе.

В пределе высокой концентрации соли,  $\alpha_b c_p \ll \Phi_{\text{ion}}$ , вклад трансляционной энтропии ионов, неоднородно распределенных между внутренним объемом

короны и окружающим раствором, эквивалентен ренормализации второго вириального коэффициента взаимодействия звеньев  $A$ -блоков, а именно  $v_A \rightarrow v_{\text{eff}} = v_A + \alpha_b^2/2\Phi_{\text{ion}}a^3$ , (см.уравнение 310).

При любой концентрации соли  $\Phi_{\text{ion}}$  зависимость  $F(c_p)$  имеет один минимум как функция  $c_p$ . Этот минимум соответствует одной популяции равновесных мицелл. Используя приближенное выражение в уравнении 301, можно получить степенные зависимости для структурных характеристик звездообразных и стриженых мицелл от длин блоков  $N_A$  and  $N_B$ , степени ионизации коронного блока  $\alpha_b$ , гидрофобности блока  $B$ , и концентрации соли.

**Звездообразные мицеллы, сильный ПЭ коронный блок.** В среднеполевом приближении, свободная энергия короны мицеллы, образованной блок-сополимером с сильным ПЭ блоком может быть вычислена как

$$F_{\text{int}}(p)/k_B T \cong v_{\text{eff}} N_A c_p a^3 = \left(v_A + \frac{\alpha_b^2}{2\Phi_{\text{ion}}a^3}\right) N_A c_p a^3, \quad (312)$$

где  $v_{\text{eff}} = v_A + \alpha_b^2/2\Phi_{\text{ion}}$  - эффективный второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев коронных блоков. Равновесные агрегационное число и размер ядра в звездообразной мицелле возрастают как функции концентрации соли  $\Phi_{\text{ion}}$  как:

$$p_{\text{eq}}(\Phi_{\text{ion}}) \cong \gamma^{15/11} (N_B/\varphi)^{10/11} N_A^{-3/11} \left(v_A + \frac{\alpha_b^2}{\Phi_{\text{ion}}a^3}\right)^{-6/11} \quad (313)$$

$$R_{\text{core}}(\Phi_{\text{ion}}) \cong \gamma^{5/11} (N_B/\varphi)^{7/11} N_A^{-1/11} \left(v_A + \frac{\alpha_b^2}{2\Phi_{\text{ion}}a^3}\right)^{-2/11} a. \quad (314)$$

Рост агрегационного числа  $p_{\text{eq}}(\Phi_{\text{ion}}) \sim \Phi_{\text{ion}}^{6/11}$ , сопровождается убыванием силы отталкивания коронных блоков, что приводит к очень слабому уменьшению размеров короны звездообразной мицеллы как функции концентрации соли

$$R_{\text{corona}}(\Phi_{\text{ion}}) \cong \gamma^{3/11} (N_B/\varphi)^{2/11} N_A^{6/11} \left(v_A + \frac{\alpha_b^2}{2\Phi_{\text{ion}}a^3}\right)^{1/11}. \quad (315)$$

Этот предсказание теории находится в хорошем количественном согласии с экспериментом по измерению гидродинамических размеров звездообразных

мицелл, образованных блок-сополимерами полистирол сульфоната и полиэтилитацена [152] и полиметакриловой кислоты и полизобутилена (при высоком pH) [153] как функции ионной силы раствора. Мицеллы сохраняют звездообразную форму, т.е.,  $R_{\text{corona}} \gg R_{\text{core}}$  до тех пор, пока

$$N_A \gg \gamma^{2/7} (N_B/\varphi)^{5/7} (v_A + \alpha_b^2/2\Phi_{\text{ion}}a^3)^{-3/7}.$$

В условиях доминирования соли ассоциация блок-сополимеров в мицеллы не сопровождается существенными потерями трансляционной энтропии противоионов (поскольку их концентрации внутри короны и в окружающем растворе приблизительно равны). Поэтому ККМ определяется, главным образом, гидрофобностью блока  $B$ ,

$$\ln \text{CMC} \approx -\gamma(N_B/\varphi)^{2/3} + \gamma^{6/11}(N_B/\varphi)^{4/11} N_A^{1/11} (v_A + \frac{\alpha_b^2}{2\Phi_{\text{ion}}a^3})^{2/11}.$$

Рост концентрации соли  $\Phi_{\text{ion}}$  приводит только к уменьшению второго (поправочного) члена и слабому увеличению ККМ.

При высокой концентрации соли  $\Phi_{\text{ion}} \gg v_A^{-1}\alpha_b^2 a^{-3}$ , структурные характеристики мицелл ( $p_{\text{eq}}(\Phi_{\text{ion}})$  и  $R_{\text{corona}}(\Phi_{\text{ion}})$ ) приблизительно совпадают со своими значениями для звездообразных мицелл с незаряженными коронами, уравнения 303 и 304.

Поскольку увеличение концентрации соли приводит к росту размера ядра  $R_{\text{core}}$  и одновременному уменьшению размера короны  $R_{\text{corona}}$ , то звездообразные мицеллы могут трансформироваться в стриженные при увеличении концентрации соли.

**Стриженные мицеллы, сильный ПЭ коронный блок.** В режиме доминирования соли свободная энергия квазиплоской короны стриженной мицеллы, описываемая уравнением

$$F_{\text{int}}/k_B T \cong N_A s^{-2/3} v_{\text{eff}}^{2/3} = N_A s^{-2/3} (v_A + \frac{\alpha_b^2}{2\Phi_{\text{ion}}a^3})^{2/3} \quad (316)$$

уменьшается как функция концентрации соли. Баланс свободной энергии короны, уравнение 316, со свободной энергией поверхности ядра, уравнение 270, позволяет получить равновесную площадь поверхности ядра на цепь

$$s_{\text{eq}} \cong (N_A/\gamma)^{3/5} (v_A + \frac{\alpha_b^2}{2\Phi_{\text{ion}} a^3})^{2/5} a^2 \quad (317)$$

и равновесное агрегационное число

$$p_{\text{eq}}(\Phi_{\text{ion}}) \cong (\gamma/N_A)^{9/5} (N_B/\varphi)^2 (v_A + \frac{\alpha_b^2}{2\Phi_{\text{ion}} a^3})^{-6/5} \quad (318)$$

в стриженнной мицелле в условиях доминирования соли. Как и следовало ожидать, агрегационное число увеличивается с ростом концентрации соли по степенному закону. Соответствующий показатель степени 6/5 заметно больше, чем в случае звездообразных мицелл. Это объясняется более сильным отталкиванием ПЭ блоков в квазиплоской короне стриженнной мицеллы, чем в сферической короне звездообразной мицеллы. Так же, как для звездообразных мицелл, толщина короны  $H_{\text{corona}}$  в стриженнной мицелле убывает как функция концентрации соли  $\Phi_{\text{ion}}$ , хотя площадь поверхности ядра  $s(\Phi_s)$  на цепь убывает, как

$$H_{\text{corona}}(\Phi_{\text{ion}}) \cong \gamma^{1/5} N_A^{4/5} (v_A + \frac{\alpha_b^2}{2\Phi_{\text{ion}} a^3})^{1/5} a. \quad (319)$$

Размер ядра, который определяет общий размер стриженнной мицеллы, возрастает с увеличением концентрации соли как

$$R_{\text{core}}(\Phi_{\text{ion}}) \cong (\gamma/N_A)^{3/5} (N_B/\varphi) (v_A + \frac{\alpha_b^2}{2\Phi_{\text{ion}} a^3})^{-2/5} a. \quad (320)$$

При дальнейшем увеличении концентрации соли,  $\Phi_{\text{ion}} \gg v_A^{-1} \alpha_b^2 a^{-3}$ , структурные характеристики стриженных мицелл с короной сильного ПЭ асимптотически приближаются к соответствующим величинам для мицелл с нейтральными коронами, описываемым уравнениями 307,308,309.

Так же, как в стриженных мицеллах, образованных нейтральными блок-сополимерами, увеличение длины нерастворимого блока  $B$  приводит к увеличению потерь энтропии, вызванных его растяжением. В результате

блок-сополимеры с длинными нерастворимыми блоками могут образовывать несферические агрегаты (например, цилиндрические стриженные мицеллы).

**Среднеполевая теория ионных блок-сополимерных мицелл с рН-чувствительным ПЭ блоком.** Свободная энергия короны мицеллы, образуемой блок-сополимерами с рН-чувствительными ПЭ блоками, может быть представлена в виде

$$\frac{F_{\text{corona,ion}}(c_p)}{k_B T} \cong N_A \left[ \left( 1 - \sqrt{1 + (\alpha c_p / \Phi_{\text{ion}})^2} \right) + \ln(1 - \alpha) \right] \approx N_A \cdot \begin{cases} -\alpha + \ln(1 - \alpha), & \alpha_b c_p / \Phi_{\text{ion}} \gg 1 \\ \frac{\alpha_b^2 c_p}{2\Phi_{\text{ion}}} + \ln(1 - \alpha_b), & \alpha_b c_p / \Phi_{\text{ion}} \ll 1. \end{cases} \quad (321)$$

Средняя степень ионизации  $\alpha$  коронных блоков  $A$  зависит не только от рН (через  $\alpha_b$ ), но также от ионной силы раствора и от концентрации мономерных звеньев блоков  $A$  в короне  $c_p$  как

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1 - \alpha_b}{\alpha_b} = \sqrt{1 + (\alpha c_p / \Phi_{\text{ion}})^2} - \alpha c_p / \Phi_{\text{ion}}, \quad (322)$$

где  $\alpha_b$  - степень ионизации изолированного мономера  $A$  в растворе с заданным рН,

$$\alpha_b = \frac{10^{\text{pH}-pK_a}}{10^{\text{pH}-pK_a} + 1}. \quad (323)$$

Уравнение 322 может быть использовано для вывода приближенного выражения для степени ионизации мономерных звеньев коронных блоков  $A$  в предельных случаях низкой и высокой концентрации соли:

$$\alpha \cong \begin{cases} \left( \frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} \cdot \frac{\Phi_{\text{ion}}}{2c_p} \right)^{1/2}, & \alpha c_p / \Phi_{\text{ion}} \gg 1 \\ \alpha_b \left( 1 - \frac{\alpha_b c_p}{\Phi_{\text{ion}}} (1 - \alpha_b) \right), & \alpha c_p / \Phi_{\text{ion}} \ll 1. \end{cases} \quad (324)$$

Взаимозависимость между ионизацией коронных блоков  $A$  и равновесной ассоциацией блок-сополимеров в мицеллы приводит к уникальным особенностям в самосборке амфифильных блок-сополимеров с рН-чувствительными ПЭ блоками. Иными словами, степень ионизации отдельных

молекул блок-сополимера в растворе и в мицелл может быть существенно различной из-за различия в значениях pH внутри мицеллярной короны и в окружающем растворе. Помимо этого, сила кулоновского отталкивания в короне может изменяться не только вследствие изменения ионной силы, но также и изменения pH раствора, которое влияет на ионизацию цепей в короне.

Более того, эффект добавления в раствор соли на самосборку блок-сополимеров с pH-чувствительным ПЭ блоком может быть более сложным, чем для сополимеров с сильным ПЭ блоком. Причина этого заключается в том, что при  $pH \cong pK$  добавка небольшого количества соли в раствор приводит к уменьшению абсолютной величины избыточного (по отношению к раствору) электростатического потенциала в короне. Это способствует дополнительной ионизации ПЭ блоков в короне и к усилению отталкивания между ними. При низкой концентрации соли ионизация мономерных звеньев в короне мицелл, формируемых блок-сополимером с pH-чувствительным блоком, может быть сильно подавлена и, как следствие, основной вклад в отталкивание коронных цепей вносят неэлектростатические взаимодействия (квазинейтральный режим).

**Структурные переходы в звездообразных мицеллах с pH-чувствительной ПЭ короной.** Блок-сополимеры с сильно асимметричным составом,  $N_A \gg \gamma^{2/7}(N_B/\varphi)^{5/7}v_A^{-3/7}$ , формируют звездообразные мицеллы при произвольно малой степени ионизации короны. Свободная энергия на цепь в звездообразной мицелле с pH-чувствительной короной представляется в виде

$$\frac{F}{k_B T} \cong \frac{9}{2} \gamma^{2/3} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{4/9} N_A^{-1/9} (c_p a^3)^{-2/9} + N_A \left[ v_A c_p + \left( 1 - \sqrt{1 + (\alpha c_p / \Phi_{\text{ion}})^2} \right) + \ln(1 - \alpha) \right], \quad (325)$$

где степень ионизации  $\alpha(\alpha_b, \Phi_{\text{ion}}, c_p)$  определяется из уравнения 322.

Дальнейший анализ свободной энергии, уравнения 325 и 322, показывает, что только один минимум существует на зависимости свободной энергии от  $c_p$  (или  $\alpha$ ) при низкой  $\Phi_{\text{ion}} \ll \alpha_b c_p$ , или, наоборот, при высокой

$\Phi_{\text{ion}} \gg \alpha_b c_p$ , концентрации соли. Этот минимум отвечает одной популяции мицелл, которые сосуществуют в равновесии с неассоциированными блок-сополимерными цепями в растворе при низкой или при высокой концентрации соли. Напротив, при промежуточной концентрации соли свободная энергия  $F(c_p)$  может иметь два минимума как функция  $c_p$ . Наличие двух минимумов на зависимости свободной энергии от концентрации указывает на возможность сосуществования двух типов мицелл и скачкообразного перехода между ними (по типу фазового перехода первого рода) при изменении pH.

**Квазинейтральные мицеллы.** При низкой концентрации соли,  $\Phi_{\text{ion}} \ll \alpha_b c_p$ , степень ионизации блоков  $A$  в короне мицелл мала,  $\alpha \ll \alpha_b$ . В этом случае парные неэлектростатические (объемные) взаимодействия дают доминирующий вклад в свободную энергию короны. Как следствие, структурные характеристики квазинейтральных мицелл приблизительно совпадают с характеристиками мицелл, формируемых незаряженными блок-сополимерами, описываемыми уравнениями 303 и 304.

Рост концентрации соли приводит к уменьшению абсолютной величины избыточного отрицательного потенциала и увеличению локального pH в короне. Это способствует увеличению ионизации коронных блоков в соответствии с уравнением

$$\alpha \cong \left( \frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} \cdot \Phi_{\text{ion}} a^3 \right)^{1/2} \gamma^{-3/11} \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^{-2/11} N_A^{5/11} v_A^{9/22} \quad (326)$$

и приводит к незначительному (на уровне поправок) уменьшению агрегационного числа и увеличению радиуса короны.

Свободная энергия на цепь в квазинейтральной мицелле определяется уравнением

$$F_{\text{quasi-neutral}}/k_B T \cong \gamma^{6/11} (N_B/\varphi)^{4/11} N_A^{1/11} v_A^{2/11} + N_A \ln(1 - \alpha), \quad (327)$$

где первое слагаемое дает основной вклад, поскольку доля ионизованных мономерных звеньев  $\alpha$ , определяемая уравнением 326, мала.

Хотя структурные характеристики квазинейтральных мицелл, формирующихся при низкой концентрации соли, близки к характеристикам мицелл, образуемых нейтральными блок-сополимерами, значение ККМ для квазинейтральных мицелл рН-чувствительных блок-сополимеров оказывается существенно выше, чем для неионных сополимеров. Это объясняется тем, что степень ионизации рН-чувствительного ПЭ блока в неассоциированной молекуле блок-сополимера,  $\alpha_b$ , существенно превышает степень ионизации такого же блока в молекуле, включенной в мицеллу. Поэтому ассоциация блок-сополимеров в квазинейтральные мицеллы сопровождается дополнительным увеличением свободной энергии. В результате ККМ является возрастающей функцией  $N_A$  и  $\alpha_b$  согласно уравнению

$$\begin{aligned} \ln \text{CMC}_{\text{quasi-neutral}} \approx & \\ -\gamma(N_B/\varphi)^{2/3} + \gamma^{6/11}(N_B/\varphi)^{4/11}N_A^{1/11}v_A^{2/11} - N_A \ln(1 - \alpha_b) = & \\ \ln \text{CMC}_{\text{neutral}} - N_A \ln(1 - \alpha_b). & \end{aligned} \quad (328)$$

В уравнении 328 два первых слагаемых определяют ККМ для незаряженных (нейтральных) блок-сополимеров с длиной блоков  $N_A$  и  $N_B$ ,

$$\ln \text{CMC}_{\text{neutral}} \approx -\gamma(N_B/\varphi)^{2/3} + \gamma^{6/11}(N_B/\varphi)^{4/11}N_A^{1/11}v_A^{2/11}, \quad (329)$$

а вклад  $N_A(1 - \alpha)$  в свободную энергию квази-нейтральной мицеллы, также, как и вклады внутримолекулярных отталкивательных взаимодействий и конформационной энтропии растянутого блока  $A$  в неассоциированной молекуле блок-сополимера, опущены.

Уравнение 328 показывает, что ККМ для квазинейтральных мицелл является сильно возрастающей функцией  $\alpha_b$ , т.е., сильно зависит от значения рН в растворе. Если  $-N_A \ln(1 - \alpha_b) \geq \gamma(N_B/\varphi)^{2/3}$ , то квазинейтральные мицеллы не формируются ни при каких концентрациях блок-сополимеров в растворе.

**Заряженные мицеллы.** В обратном пределе высокой концентрации соли,  $\Phi_{\text{ion}} \gg \alpha_b c_p$ , разница между рН в растворе и рН в объеме короны мицеллы

становится пренебрежимо малой. При заданном рН в растворе величина  $\alpha_b$  определяется уравнением 400, и степень ионизации мономерных звеньев блоков  $A$  в короне приближается к максимальной (при заданном рН) значению  $\alpha \approx \alpha_b$ . Корона мицеллы приобретает структуру и свойства короны мицелл, образуемых блок-сополимерами с сильными ПЭ блоками, имеющими долю  $\alpha_b$  заряженных звеньев, в режиме доминирования соли. Эволюция структурных характеристик мицеллы следует тем же тенденциям, как и для блок-сополимеров в сильным ПЭ блоком: агрегационное число возрастает, а размер короны слабо убывает как функция концентрации соли в соответствии с уравнениями 313 и 315. Увеличение  $\alpha_b$  (увеличение рН) приводит к усилинию отталкивания блоков в короне и, тем самым, к уменьшению агрегационного числа и росту размеров короны.

Свободная энергия мицеллы в режиме доминирования соли представляется в виде

$$F/k_B T \cong \gamma^{6/11} (N_B/\varphi)^{4/11} N_A^{1/11} (\alpha_b^2/2a^3\Phi_{\text{ion}} + v_A)^{2/11} + N_A \ln(1 - \alpha_b), \quad (330)$$

а ККМ определяется соотношением

$$\begin{aligned} \ln \text{CMC}_{\text{charged}} &\approx \\ -\gamma(N_B/\varphi)^{2/3} + \gamma^{6/11}(N_B/\varphi)^{4/11}N_A^{1/11}(v_A + \frac{\alpha_b^2}{2a^3\Phi_{\text{ion}}})^{2/11} &= \\ \ln \text{CMC}_{\text{neutral}} + \gamma^{6/11}(N_B/\varphi)^{4/11}N_A^{1/11}v_A^{2/11}[(1 + \frac{\alpha_b^2}{2a^3\Phi_{\text{ion}}v_A})^{2/11} - 1]. & \end{aligned} \quad (331)$$

**Структурные переходы в мицеллах.** Примечательно, что в промежуточной области значений концентрации соли звездообразные мицеллы блок-сополимеров с рН-чувствительными ПЭ блоками претерпевают скачкообразное изменение структурных характеристик при плавном изменении концентрации соли или рН раствора.

Анализ уравнения 325 показывает, что при умеренной концентрации соли зависимость свободной энергии от  $c_p$  может иметь два минимума:

один соответствует квазинейтральным (слабо ионизованным) мицеллам с большим агрегационным числом, а другой соответствует мицеллам с сильно ионизированной,  $\alpha \approx \alpha_b$ , короной и малым агрегационным числом. Наличие двух минимумов свободной энергии означает, что две популяции мицелл существуют в растворе в определенном (узком) интервале концентраций соли.

Когда оба минимума имеют равную глубину, происходит скачкообразная перестройка мицелл, которая имеет характер фазового перехода первого рода между большими (квазинейтральными) и малыми (заряженными) мицеллами. Точнее, этот переход происходит в узком интервале изменения концентрации соли, где обе популяции мицелл существуют в равновесии. Пользуясь уравнениями 327 и 330 для свободной энергии квазинейтральных и заряженных мицелл и полагая  $\alpha_b^2/\Phi_{\text{ion}}v_A \gg 1$ , можно найти значение концентрации соли, отвечающее точке перехода

$$\Phi_{\text{ion}}^* \cong \alpha_b^{-7/2} \gamma^3 \left( \frac{N_B}{\varphi} \right)^2 N_A^{-5} a^{-3}. \quad (332)$$

Распад больших мицелл с образованием мицелл меньшего размера сопровождается скачкообразным увеличением степени ионизации коронных блоков от  $\alpha \approx \alpha_b (\Phi_{\text{ion}}^*/\alpha_b c_p)^{1/2}$  до  $\alpha_b$ , с одновременным существенным уменьшением агрегационного числа

$$\frac{p_{\text{quasi-neutral}}}{p_{\text{charged}}} \cong \left( 1 + \frac{\alpha_b^2}{2v_A a^3 \Phi_{\text{ion}}^*} \right)^{6/11}. \quad (333)$$

Сочетание уменьшения агрегационного числа и увеличения степени ионизации коронных блоков приводит к сравнительно небольшому увеличению размеров короны

$$\frac{R_{\text{corona, charged}}}{R_{\text{corona, quasi-neutral}}} \cong \left( 1 + \frac{\alpha_b^2}{2v_A a^3 \Phi_{\text{ion}}^*} \right)^{1/11}. \quad (334)$$

Диаграммы состояний раствора блок-сополимеров с pH-чувствительными ПЭ блоками, образующих звездообразные мицеллы, приведены на Рисунке 72 в координатах концентрация полимера - концентрация соли и на Рисунке 73

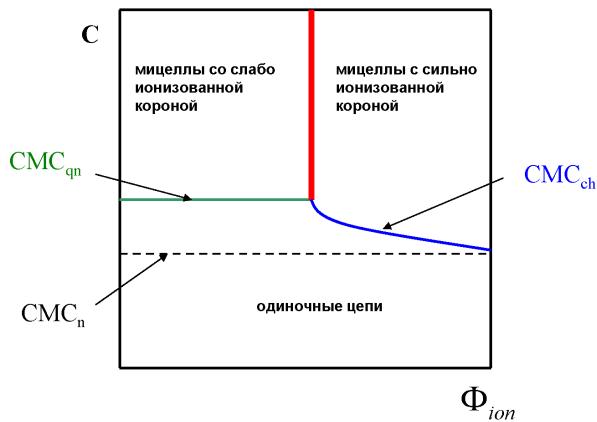


Рисунок 72 – Диаграмма состояний раствора дилок-сополимеров с рН-чувствительным ПЭ блоком в координатах концентрация полимера - концентрация соли.

в координатах концентрация полимера - степень ионизации ПЭ в растворе, соответственно.

Когда концентрация полимера ниже, чем  $CMC_{qn}$ , мицеллы не образуются при концентрации соли, отвечающей области диаграммы слева от линии  $CMC_{ch}$ . При пересечении линии  $CMC_{ch}$  звездообразные мицеллы со степенью ионизации короны  $\alpha \approx \alpha_b$  появляются в растворе.

Когда концентрация полимера превышает  $CMC_{qn}$ , квазинейтральные мицеллы со слабо ионизованными,  $\alpha \ll \alpha_b$ , коронами образуются в области низкой концентрации соли. При концентрации соли  $\Phi_{ion} \approx \Phi_{ion}^*$ , происходит скачкообразный переход и квазинейтральные мицеллы скачком перестраиваются в мицеллы с меньшим агрегационным числом, но более сильно ионизованной короной. Дальнейшее увеличение концентрации соли в область  $\Phi_{ion} > \Phi_{ion}^*$  приводит к постепенному увеличению агрегационного числа.

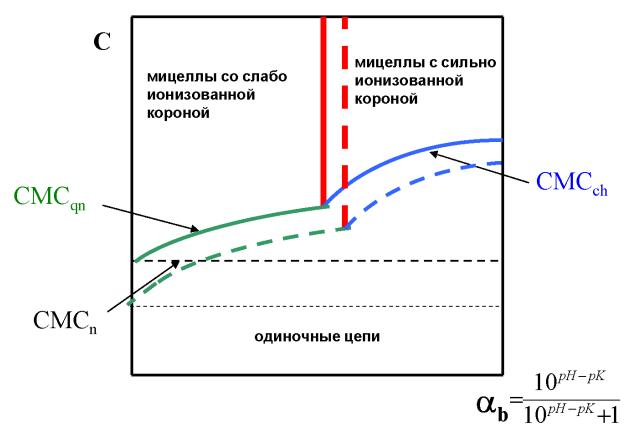


Рисунок 73 – Диаграмма состояний раствора диблок-сополимеров с рН-чувствительным ПЭ блоком (слабая поликислота) в координатах концентрация полимера - степень ионизации в буфере; пунктирными линиями показано смещение границ режимов при увеличении гидрофобности ассоциирующего блока.

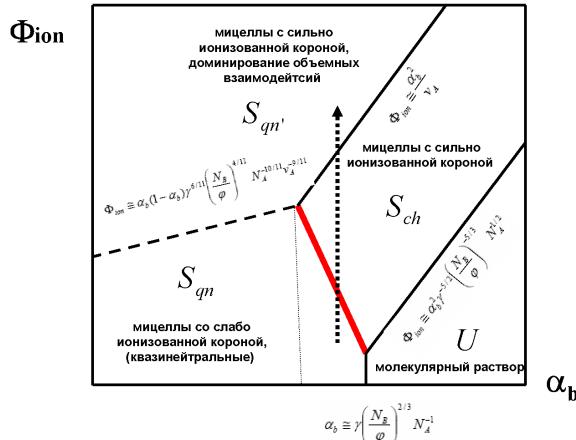


Рисунок 74 – Диаграмма состояний раствора дилок-сополимеров с pH-чувствительным ПЭ блоком (слабая поликислота) в координатах концентрация соли - степень ионизации в буфере.

Другая возможность состоит в разрушении больших квазинейтральных мицелл с образованием малых заряженных мицелл (при пересечении линии  $\Phi_{ion}^*(\alpha_b)$ ) путем увеличения pH раствора (т.е., увеличения  $\alpha_b$ ) при концентрации полимера выше СМС<sub>qn</sub>. Увеличение pH в интервалах как ниже, так и выше точки перехода сопровождается плавным уменьшением агрегационного числа и увеличением размеров короны. При концентрации полимера ниже СМС<sub>ch</sub> только неассоциированные молекулы присутствуют в растворе при высоком pH ( $\alpha_b \approx 1$ ). Уменьшение pH приводит к уменьшению ионизации ПЭ блоков и к уменьшению межмолекулярного отталкивания, что может вызвать мицеллизацию при пересечении линии СМС<sub>ch</sub> или линии СМС<sub>qn</sub>.

На Рисунке 74 приведена диаграмма состояния раствора блок-сополимеров с pH-чувствительным ПЭ блоком, образующих звездообразные мицеллы, в координатах  $\Phi_{ion}, \alpha_b$ . На диаграмме различаются четыре области, обозначенные как  $S_{qn}$ ,  $S_{qn'}$ ,  $S_{ch}$  и  $U$ .

В области  $S_{qn}$  звездообразные мицеллы квазинейтральны, их структурные характеристики описываются уравнениями 303, 304 и 326. Пунктирная линия разделяет область  $S_{qn}$  на две подобласти. Слева от пунктирной линии  $CMC_{qn}$  практически не зависит от ПЭ природы коронных блоков и совпадает с ККМ для аналогичных незаряженных блок-сополимеров. Справа от пунктирной линии  $CMC_{qn}$  сдвинуто в соответствии с уравнением 328.

В области  $S_{ch}$  коронные блоки ионизованы,  $\alpha \approx \alpha_b$ , и параметры мицелл описываются уравнениями 313 и 315. Жирная линия, разделяющая области  $S_{ch}$  и  $S_{qn}$ , соответствует скачкообразной перестройке мицелл,  $\Phi_{ion} = \Phi_{ion}^*(\alpha_b)$ . В области  $S_{qn'}$ , коронные блоки  $A$  сильно ионизованы,  $\alpha \approx \alpha_b$ , но кулоновское отталкивание экранируется из-за высокой концентрации соли. В результате, структурные параметры мицелл оказываются такими же, как в области  $S_{qn}$ .

В области  $U$  мицеллы не образуются и только неассоциированные цепи блок-сополимера с сильно ионизованными ( $\alpha = \alpha_b$ ) ПЭ блоками присутствуют в растворе при любой его концентрации.

На Рисунке 75 схематически показана эволюция агрегационного числа и размеров короны звездообразной мицеллы при изменении концентрации соли (a,b) и при изменении pH (c,d). Все структурные характеристики звездообразных мицелл с pH-чувствительными коронными блоками демонстрируют немонотонное и скачкообразное изменение при увеличении концентрации соли  $\Phi_{ion}$ : агрегационное число проходит через минимум (со скачком вниз при  $\Phi_{ion} \approx \Phi^*$ ), а размер короны проходит через слабый максимум (со скачком вверх при  $\Phi_{ion} \approx \Phi^*$ ).

Аналогично, скачкообразное изменение агрегационного числа мицелл и степени ионизации короны может быть вызвано плавным изменением pH раствора при низкой концентрации соли. Этот эффект, предсказанный теоретически [154], был подтвержден в численном моделировании [155] методом ССП и экспериментально [156] для мицелл, образованных блок-сополимером слабого полиоснования полидиметиаламиноэтилметакрилата

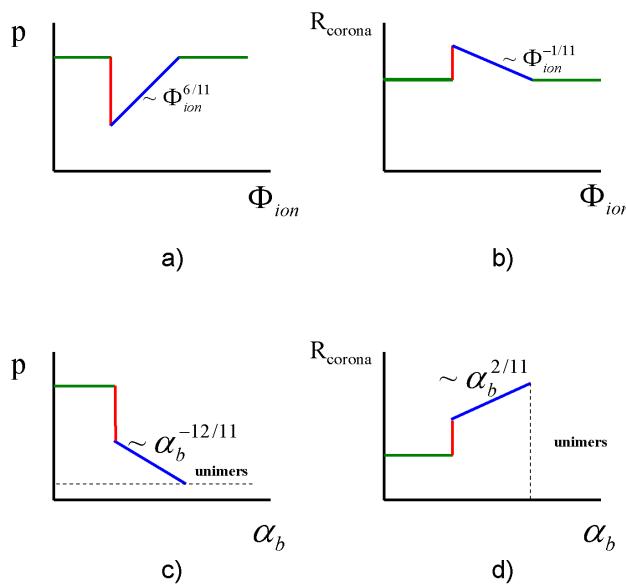


Рисунок 75 – Схематическая зависимость агрегационного числа и размеров звездообразной мицеллы, образованной блок-сополимером с рН-чувствительным ПЭ блоком от концентрации соли (а,б) и от рН (с,д).

и поли N-изопропилакриламида при температурах выше нижней критической температуры растворимости последнего, Рисунок 76. Такой структурный переход, имеющий характер фазового перехода первого рода (相伴隨する) сопровождающийся сосуществованием двух популяций мицелл), но не связанный с изменением симметрии системы впервые обнаружен для блок-сополимерных систем. Открытый эффект скачкообразной перестройки блок-сополимерных мицелл, вызываемой слабым изменением внешних условий, может быть использован при создании высокоэффективных систем доставки лекарств и биологически-активных веществ.

#### 4.3. Полиморфизм агрегатов амфи菲尔ных ионных блок-сополимеров

Блок-сополимеры, у которых длина гидрофобного блока  $N_B$  существенно превышает длину ПЭ блока  $N_A$ , образуют наноагрегаты, в частности сферические мицеллы, с размером ядра превышающим толщину набухшей

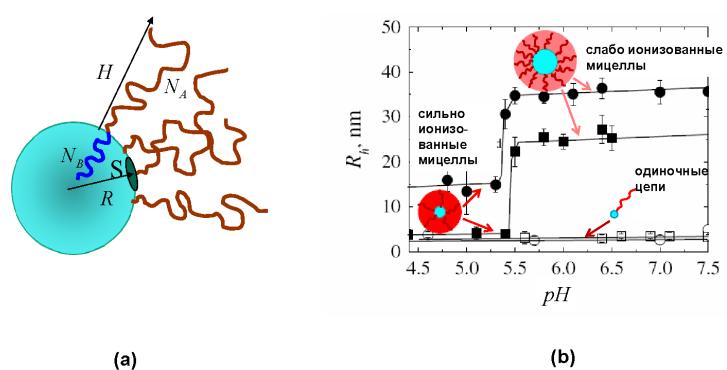


Рисунок 76 – Сферическая мицелла с ПЭ короной.  $p$ - агрегационное число,  $N_A$  и  $N_B$  - степени полимеризации ПЭ и гидрофобного блоков, соответственно;  $R$  - радиус ядра,  $H$  - толщина короны (а). Гидродинамический радиус мицелл и одиночных молекул полидиметиаламиноэтилметакрилат-блок- поли Н-изопропилакриламида при температурах выше нижней критической температуры растворимости последнего как функция рН (б).

ПЭ короны. Такие мицеллы принято называть "стриженными". Сферические "стриженные" мицеллы с pH-чувствительными коронными блоками также способны претерпевать распад на мицеллы меньшего размера с одновременным скачкообразным повышением степени ионизации коронных блоков при плавном изменении ионной силы или pH раствора. Более того, они способны изменять морфологию при изменении внешних условий [157, 158].

Свободная энергия ПЭ блоков в короне "стриженного" агрегата любой морфологии ( $i = 1, 2, 3$  для плоских, цилиндрических или сферических структур) может быть представлена как

$$F_A^{(i)} \approx F_A^{(1)} + \Delta F_A^{(i)}, \quad (335)$$

где второй член представляет собой малую (линейную по относительной кривизне  $H_{corona}/R_{core} \ll 1$ ) поправку к свободной энергии плоской ( $i = 1$ ) ПЭ щетки. Поэтому главный вклад в полную свободную энергию цепи,  $F_{chain} = F_{interface} + F_A^{(1)}$  является одним и тем же для структур различной морфологии и именно он определяет универсальную степенную зависимость площади  $s$  поверхности раздела ядро-корона в расчете на цепь.

Различие в свободных энергиях агрегатов различной морфологии связано с различием в зависящей от кривизны поправки  $\Delta F_A^{(i)}$  к свободной энергии короны и с энтропией растяжения гидрофобных блоков в ядре,  $F_B$ . Увеличение кривизны ядра приводит к уменьшению свободной энергии короны за счет уменьшения перекрывания коронных блоков и к одновременному уменьшению конформационной энтропии гидрофобных блоков в ядре, которые приобретают большую вытяжку. Несмотря на то, что вклад конформационной энтропии блоков в ядре всегда мал по сравнению со свободной энергией поверхности раздела (определяющей, в конкуренцией с  $F_A$ , равновесную площадь на цепь), именно различие в растяжении блоков в ядре приводит к полиморфизму наноагрегатов. Без соответствующего вклада,  $F_B$ , в полную свободную энергию

равновесные (имеющие наименьшую свободную энергию) структуры всегда имели бы форму сферических мицелл.

То, какая морфология агрегатов отвечает термодинамическому равновесию при заданных внешних условиях, определяется из условия минимума зависящей от кривизны малой добавки к свободной энергии,

$$\delta F^{(i)} = F_B^{(i)} + \Delta F_A^{(i)}. \quad (336)$$

Условия, при которых структуры различных морфологий сосуществуют в растворе в равновесии (бинодали), находятся из равенства соответствующих свободных энергий,  $\delta F^{(i)} = \delta F^{(i-1)}$ . При заданных внешних условиях равновесная (отвечающая минимальной свободной энергии) морфология определяется соотношением степеней полимеризации гидрофобного и ПЭ блоков.

Морфологические переходы могут являться следствием изменения ионной силы или (для сополимеров с pH-чувствительными ПЭ блоками) pH среды, т.к. оба фактора влияют на силу взаимодействий ПЭ блоков в короне.

Для сополимеров с сильным ПЭ блоком, а также для сополимеров с pH-чувствительным ПЭ блоком в области высокой ионной силы раствора (и pH существенно отличающимся от рК) увеличение концентрации соли приводит к ослаблению отталкивательных взаимодействий в короне и, как следствие, к последовательности морфологических переходов сфера-цилиндр-ламель. Уравнения для бинодалей имеют в этом случае вид

$$\frac{\alpha_b^2}{2\Phi_{ion}a^3} \simeq \frac{N_B^{10/9}}{N_A^{16/9}} \left( \frac{\gamma_B a^2}{k_B T} \right)^{2/3} \left\{ i(i+1) [b_{i+1}(i+1)^2 - b_i i^2] \right\}^{5/9} \quad i = 1, 2, \quad (337)$$

где коэффициенты  $b_1 = \pi^2/8$ ,  $b_2 = \pi^2/16$ , and  $b_3 = 3\pi^2/80$  определяются различием в потерях конформационной энтропии при растяжении блоков в гидрофобных доменах разной морфологии [159]. Существенно, что в условиях высокой ионной силы раствора степень ионизации pH-чувствительных блоков

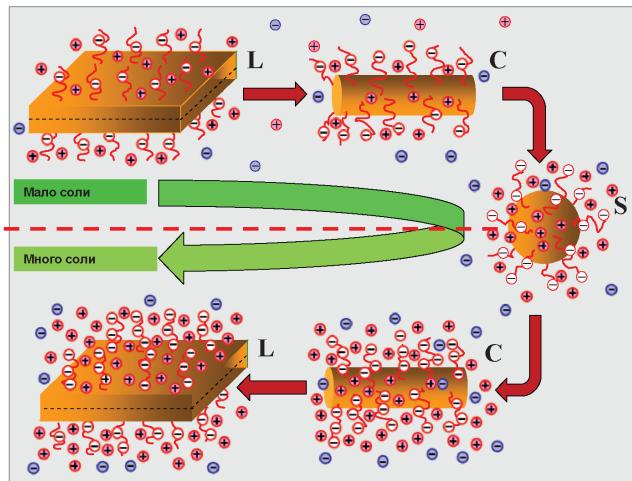


Рисунок 77 – Последовательность морфологических переходов, вызванных увеличением концентрации соли в наноструктурах блок-сополимеров с рН-чувствительными ПЭ блоками.

не зависит от агрегационного числа и морфологии образуемых сополимерами наноагрегатов.

Интересно отметить, что в условиях низкой ионной силы раствора наноструктуры, образованные сополимерами с рН-чувствительными ПЭ блоками, могут претерпевать необычную "обратную" последовательность морфологических переходов ламель-цилиндр-сфера при увеличении ионной силы раствора. Такие переходы в принципе невозможны для сополимеров с сильно диссоциирующими ПЭ блоками и объясняются увеличением степени ионизации ПЭ блоков и, как следствие, усилением межмолекулярных отталкивательных взаимодействий, вызванном начальным увеличением концентрации соли.

Длина гидрофобного блока

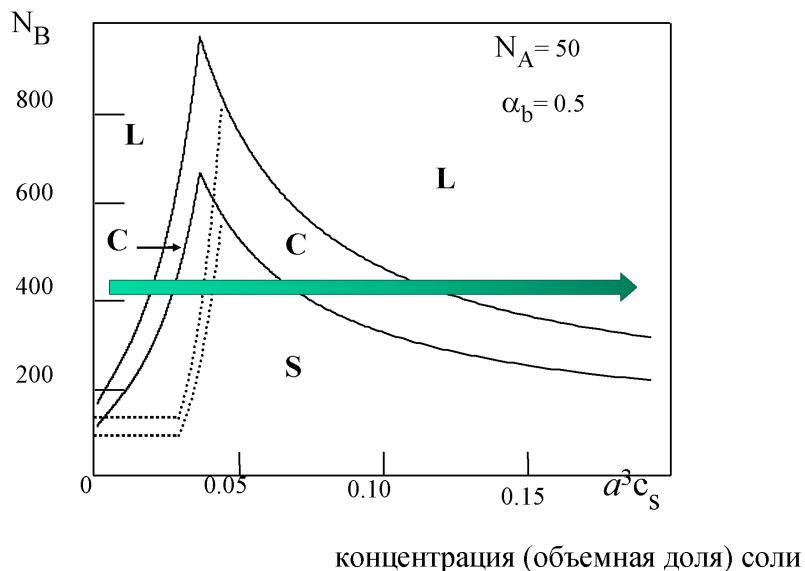


Рисунок 78 – Фазовая диаграмма раствора блок-сополимеров с pH-чувствительными ПЭ блоками. Стрелкой показано сечение диаграммы, отвечающее возвратной последовательности морфологических переходов.

Уравнения для бинодалей таких переходов имеют следующий вид:

$$\frac{\alpha_b \Phi_{ion} a^3}{1 - \alpha_b} \simeq \frac{N_B^{2/9}}{N_A^{14/9}} \left( \frac{\gamma_B a^2}{k_B T} \right)^{4/3} \left\{ i(i+1) [(i+1)^2 b_{i+1} - i^2 b_i] \right\}^{1/9} \quad i = 1, 2. \quad (338)$$

Предсказанная последовательность "обратных" и "прямых" морфологических переходов, вызванных увеличением концентрации соли в растворе блок-сополимера с pH-чувствительным ПЭ блоком схематически представлена на Рисунке 77. Пример теоретически расчитанной фазовой диаграммы представлен на Рисунке 78. Сечение диаграммы, отвечающее возвратным переходам ламель-цилиндр-сфера-цилиндр-ламель, отмечено горизонтальной стрелкой.

#### **4.4. Мультидоменные наноструктуры триблок-терполимеров в селективных растворителях**

Самоорганизация ABC триблок-терполимеров, демонстрирует более сложные закономерности, чем самосборка диблок-сополимеров. Различная растворимость трех блоков в селективных растворителях и необходимость оптимизировать большое число взаимодействий в условиях топологических ограничений, наложенных связностью блоков, приводит к формированию многообразных мультидоменных наноструктур. Развитая в работе методом скейлинга теория позволяет установить взаимосвязь между длиной полимерных блоков, силой внутри- и междоменных взаимодействий и морфологией образующихся структур для нейтральных, а также для ионогенных терполимеров в условиях высокой ионной силы раствора.

**Наноструктуры триблок-терполимеров с компартментализованной короной.** Терполимеры с нерастворимым центральным блоком В и двумя растворимыми концевыми блоками А и С ассоциируют с образованием мицелл со смешанной или латерально-сегрегированной короной. Такие структуры были рассмотрены в работе теоретически, [171], промоделированы численно методом ССП [168] и наблюдались экспериментально [169] для широкого класса линейных триблок-терполимеров (например, полистирол-блок-полибутадиен-блок-полиметилметакрилат в N,N-диметилацетамиде). Сегрегированные коронные домены, обогащенные одним из компонентов (*A* или *C*), образуются при высокой степени несовместимости концевых блоков А и С. Такие структуры с латерально-разделенной короной получили название Янус-мицелл [172].

Рассмотрим разбавленный раствор триблок-терполимера, состоящего из трех химически различных неионных блоков *A*, *B* и *C* со степенями полимеризации  $N_A$ ,  $N_B$  и  $N_C$ , соответственно. Будем рассматривать только симметричные терполимеры с концевыми блоками одинаковой длины,  $N_A = N_C$ . Предположим

для простоты, что все три блока имеют одинаковую длину мономерного звена  $a$  и статистического сегмента, т.е. внутренне гибки.

Предположим также, что концевые блоки  $A$  и  $C$  в равной степени растворимы в общем растворителе. Термодинамическое качество растворителя для концевых блоков может изменяться от хорошего до тета-растворителя, в то время как растворитель остается плохим для центрального блока  $B$ . В терминах параметра Флори-Хаггинса это означает, что  $\chi_{AS} = \chi_{CS} \leq 1/2$  и  $\chi_{BS} > 1/2$ . Другой важный параметр взаимодействия, который влияет на структуру самоорганизующихся агрегатов - это  $\chi_{AC}$ , который является мерой несовместимости между мономерными звеньями концевых блоков  $A$  и  $C$ .

Плохая растворимость центрального блока  $B$  является движущей силой самосборки терполимеров в селективном растворителе. В сочетании с отталкиванием, действующим между концевыми растворимыми блоками, это приводит к формированию мицелло-подобных агрегатов конечного размера при концентрации терполимера в растворе выше ККМ. В таких агрегатах блоки  $B$  ассоциируют с образованием плотного (не содержащего растворитель) ядра, окруженного сольватированной короной, формируемой равным числом растворимых блоков  $A$  и  $C$ . Из-за плохой растворимости блоков  $B$ , граница между ядром, формируемым коллапсированными  $B$  блоками, и окружающей его сольватированной короной является узкой по сравнению с размером ядра. Поэтому коронные блоки  $A$  и  $C$  могут рассматриваться как привитые к узкой границе раздела между ядром и короной. При этом они сохраняют подвижность в латеральном направлении. Отталкивательные парные или тройные (соответственно, в условиях хорошего или тета-растворителя) взаимодействия мономерных звеньев в короне приводят к растяжению коронных блоков  $A$  и  $C$  в радиальном направлении.

В условиях термодинамического равновесия морфология блок-терполимерных агрегатов определяется балансом растворимостей блоков и их конформационной энтропии. В случае, когда центральные нерастворимые  $B$

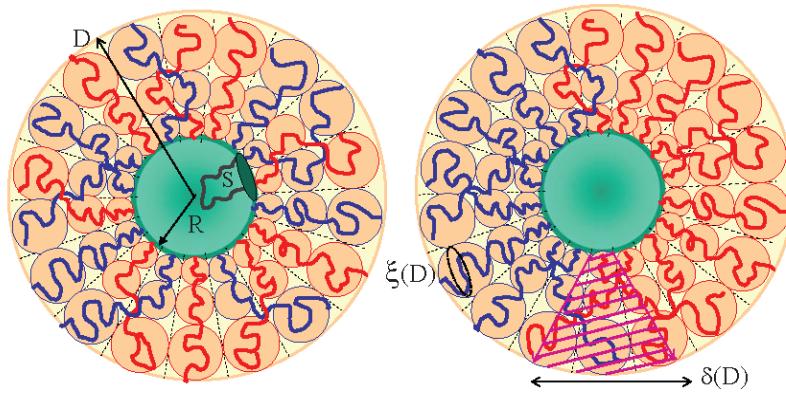


Рисунок 79 – Мицеллы триблок-терполимеров со смешанной (а) и латерально сегрегированной (б) короной.  $D$  - радиус короны,  $R$  - радиус ядра,  $s$  - площадь на цепь,  $\xi(D)$  - размер последнего блоба,  $\delta$  - ширина межфазной границы.

блоки сравнительно коротки, т.е.  $N_B \leq N_A, N_C$ , равновесные агрегаты имеют форму сферических мицелл.

Внутренняя структурная организация короны таких мицелл зависит от степени несовместимости между формирующими корону растворимыми блоками  $A$  и  $C$  (т.е. от величины параметра Флори-Хаггинса  $\chi_{AC}$ ). В предельном случае идеальной совместимости,  $\chi_{AC} \rightarrow 0$ , блоки  $A$  и  $C$  перемешаны в латерально-однородной короне, Рисунок 79а. Однако, вследствие различной химической природы блоков  $A$  и  $C$ , обычно  $\chi_{AC} \geq 0$ , что может привести к латеральному разделению в короне мицеллы. Это разделение проявляется в формировании областей (доменов), обогащенных  $A$ - или  $C$ -компонентами, Рисунок 79б.

Задача о фазовом расслоении в полуразбавленных растворах двух слабо несовместимых гибкоцепных полимеров  $A$  и  $C$  в общем (хорошем) растворителе ( $\chi_{AS} = \chi_{CS}$ ) была рассмотрена де Женом [3]. В соответствии с

концепцией скейлинга, полуразбавленный полимерный раствор с концентрацией мономерных звеньев  $c$  может рассматриваться как система плотно упакованных корреляционных блобов. [3, 173]. Каждый корреляционный блоб имеет размер  $\xi$  и включает в себя участок цепи из  $g > 1$  мономерных звеньев. На масштабах больших, чем  $\xi$ , полимерная цепь в полуразбавленном растворе может быть представлена как гауссова цепь, состоящая из  $N_b = N/g$  корреляционных блобов и имеющая среднее межконцевое расстояние  $\cong \xi N_b^{1/2}$ .

В условиях хорошего растворителя парные взаимодействия мономерных звеньев (дающие вклад в свободную энергию пропорциональный второму вироциальному коэффициенту,  $va^3$ , где  $v = 1/2 - \chi_{AS} = 1/2 - \chi_{CS}$ ) доминируют над тройными взаимодействиями. В этих условиях размер корреляционного блоба  $\xi(c)$  определяется соотношением

$$\xi \cong av^{1/5}g^{3/5} \cong av^{-1/4}(ca^3)^{-3/4},$$

а число мономерных звеньев на блоб равно

$$g \cong v^{-3/4}(ca^3)^{-5/4}.$$

Каждый корреляционный блоб дает вклад  $\cong k_B T$  в свободную энергию межмолекулярных взаимодействий. Это означает [174], что среднее число межмолекулярных парных взаимодействий на блоб  $n_b \cong 1/v$ . Среднее число межмолекулярных контактов в расчете на мономерное звено

$$n_b/g \cong v^{-1/4}(ca^3)^{5/4} = ca^3 \cdot (ca^3/v)^{1/4}.$$

Таким образом, корреляции, возникающие из-за связанности мономерных звеньев в цепь, приводят к уменьшению среднего числа парных контактов в расчете на мономерное звено в  $(ca^3/v)^{1/4} \leq 1$  раз по сравнению с числом контактов  $\sim ca^3$ , предсказываемым в среднеполевом приближении.

В полимерном растворе с концентрацией мономерных звеньев  $ca^3 > v$  цепи подчиняются гауссовой статистике на всех масштабах. В этих условиях

тройные взаимодействия между мономерными звеньями, описываемые третим вириальным коэффициентом  $\simeq a^6$ , доминируют над парными взаимодействиями, т.е. дают больший вклад в свободную энергию раствора. В этом режиме тета-растворителя размер корреляционного блоба

$$\xi \cong a(ca^3)^{-1} \cong a\sqrt{g}$$

и число мономерных звеньев на блоб  $g$  зависит от концентрации мономерных звеньев в растворе  $c$  как  $g \cong (ca^3)^{-2}$ . Вклад в свободную энергию межмолекулярных взаимодействий в полуразбавленном полимерном растворе (измеряемый в единицах  $k_B T$ ), возникающий за счет за счет тройных контактов, по-прежнему пропорционален числу корреляционных блобов. Число тройных межмолекулярных контактов на блоб порядка единицы, в то время как число парных межмолекулярных контактов на блоб  $n_b \cong g \cdot (ca^3) \cong (ca^3)^{-1}$ .

Если два различных полимера  $A$  и  $C$  образуют однородную смесь в общем неселективном растворителе (концентрации каждого из полимеров равны  $c_A = c_C = c/2$ ), то избыточная свободная энергия раствора (на цепь) по сравнению со свободной энергией в однокомпонентном растворе (с концентрациями  $c_A = c$ ,  $c_C = 0$  или  $c_A = 0$ ,  $c_C = c$ ) может быть представлена как

$$\Delta F_{A,C}/k_B T \cong \chi_{AC} n, \quad (339)$$

где  $n$  - среднее число парных контактов между  $A$  и  $C$  мономерными звеньями на цепь. Поскольку оба компонента  $A$  и  $C$  присутствуют в растворе в равных пропорциях ( $N_A = N_C$  и концентрации  $c_A = c_C = c/2$ ), то среднее число  $A - C$  контактов на цепь в однородно смешанном состоянии пропорционально числу корреляционных блобов  $N_b \cong N_{A(C)}/g$ , умноженному на число  $n_b$  парных  $A - C$  контактов на блоб. Таким образом,  $n \cong N_b n_b$  и

$$\frac{\Delta F_{A,C}}{k_B T} \cong \chi_{AC} N_b n_b \cong \chi_{AC} \begin{cases} v^{-1} N_b \cong N_{A(C)} v^{-1/4} (ca^3)^{5/4}, & v > ca^3 \\ (ca^3)^{-1} N_b \cong N_{A(C)} (ca^3), & v < ca^3. \end{cases}$$

Критическое значение  $\chi_{AC}$ , отвечающее границе устойчивости однородно смешанного состояния раствора определяется из условия  $\Delta F_{A,C}/k_B T \sim 1$ , что приводит к

$$\chi_{AC}^{(crit)} \cong N_{A(C)}^{-1} \begin{cases} v^{1/4}(ca^3)^{-5/4}, & v > ca^3 \\ (ca^3)^{-1}, & v < ca^3. \end{cases} \quad (340)$$

При значениях  $\chi_{AC} \geq \chi_{AC}^{(crit)}$  происходит расслоение раствора на две фазы, обогащенные компонентом  $A$  или  $C$ . Аналогично фазовому расслоению в полимерных расплавах критическое значение  $\chi_{AC}^{(crit)}$  обратно пропорционально степени полимеризации цепей  $N_A = N_C$ . Для достаточно длинных цепей полуразбавленные растворы двух полимеров в общем растворителе претерпевают фазовое расслоение даже при малой несовместимости между компонентами,  $\chi_{AC}^{(crit)} \ll 1$ . Однако,  $\chi_{AC}^{(crit)}$  увеличивается при уменьшении концентрации полимеров в растворе  $c$  из-за уменьшения вероятности парных межмолекулярных контактов. Кроме того, в условиях хорошего растворителя,  $v \geq (a^3 c)$ , эта вероятность парных контактов дополнительно уменьшается (и, соответственно  $\chi_{AC}^{(crit)}$  увеличивается) из-за корреляций, возникающих вследствие связности мономерных звеньев в цепь.

При  $\chi_{AC} \geq \chi_{AC}^{(crit)}$  раствор двух полимеров разделяется на две макроскопические фазы (с концентрациями  $c_A = c, c_C = 0$  и  $c_A = 0, c_C = c$ ), разделенные диффузной границей ширины  $\delta$ .

Для слабо несовместимых полимеров в общем неселективном растворителе ширина  $\delta$  границы раздела  $A - C$  может быть оценена путем модификации выражения для ширины границы раздела  $\delta$  между двумя полимерными расплавами цепей  $A$  и  $C$ . В случае расплава  $\delta \simeq a/\sqrt{\chi_{AC}}$ .

Заменяя  $a \rightarrow \xi$  и  $\chi_{AC} \rightarrow \chi_{AC} n_b$ , получаем

$$\delta \simeq \frac{\xi}{\sqrt{\chi_{AC} n_b}} \simeq \frac{1}{\sqrt{\chi_{AC}}} \begin{cases} v^{1/4}(a^3 c)^{-3/4}, & v > a^3 c \\ (a^3 c)^{-1/2}, & v < a^3 c. \end{cases} \quad (341)$$

Соответствующая свободная энергия на единицу поверхности раздела  $A - C$  может быть оценена путем аналогичного преобразования поверхностного натяжения  $\gamma_{AC}a^2/k_B T \simeq \sqrt{\chi_{AC}}$  на границе расплавов  $A$  и  $C$ , что приводит к следующему выражению

$$\frac{\gamma_{AC,interface}}{k_B T} \cong \frac{\sqrt{\chi_{AC} n_b}}{\xi^2} \cong \sqrt{\chi_{AC}}(a^3 c)^{3/2} \quad (342)$$

в условиях как хорошего, так и тета-растворителя [175, 176].

Свободная энергия  $F_{micelle}$  мицеллы, включающей  $p \gg 1$  цепей терполимера может быть представлена как

$$F_{micelle} = F_{B,core} + F_{B,interface} + F_{corona}. \quad (343)$$

Первый член в уравнении 343 описывает потери конформационной энтропии в растянутых блоках  $B$  и может быть представлен как

$$\frac{F_{B,core}}{k_B T} \cong pR^2/N_B a^2, \quad (344)$$

где  $R$  - радиус ядра. В отличии от мицелл, образуемых  $AB$  (или  $CB$ ) диблок-сополимерами, где свободные концы блоков  $B$  распределены по всему объему ядра, концы блока  $B$  (точки соединения с блоками  $A$  и  $C$ ) в терполимерной мицелле зафиксированы на границе ядро-корона. Поэтому опущенный в уравнении 344 численный коэффициент отличается по величине от соответствующего коэффициента для диблок-сополимерных мицелл, вычисленного в работе [159]. Он может также зависеть от латеральной структуры короны, т.е. от углового распределения блоков  $A$  и  $C$ . Однако, для звездообразной мицеллы этот вклад в свободную энергию мал по сравнению с другими слагаемыми в уравнении 343 и поэтому будет опущен ниже.

Второе слагаемое в уравнении 343 учитывает избыточную свободную энергию поверхности раздела ядро-корона и может быть представлен в виде

$$F_{B,interface} = p\gamma s, \quad (345)$$

где  $s$  - площадь поверхности ядра в расчете на одну терполимерную цепь и  $\gamma$  с хорошей точностью совпадает с коэффициентом поверхностного натяжения между коллапсированным блоком  $B$  и чистым растворителем,  $\gamma \approx \gamma_{BS}$ . Если  $\phi \leq 1$  - объемная доля полимера  $B$  в ядре мицеллы, то  $s$  связана с радиусом ядра условием упаковки,  $s = 3N_Ba^3/R\phi$ .

Наконец, последнее слагаемое в уравнении 343,  $F_{corona}$ , учитывает потери конформационной энтропии в вытянутых в радиальном направлении блоках  $A$  и  $C$ ,  $A - A$ ,  $C - C$  и  $A - C$  - взаимодействия, а также энтропию смешения цепей  $A$  и  $C$  в короне. Корона звездообразной мицеллы может быть представлена как полуразбавленный раствор вытянутых в радиальном направлении цепей с локальной концентрацией  $c(r)$ , убывающей как функция расстояния  $r$  от центра мицеллы. Поэтому корона мицеллы может быть представлена как система концентрических слоев плотно упакованных корреляционных блобов. Каждая цепь формирует один блоб в слое. Соответственно, размер корреляционных блобов растет с расстоянием от центра мицеллы как  $\xi(r) \cong r/p^{1/2}$ . Размер блоба  $\xi(r)$  связан с локальной концентрацией мономерных звеньев  $c(r)$  тем же скейлинговым соотношением, что и в полуразбавленном полимерном растворе, что позволяет определить радиальный профиль концентрации мономерных звеньев в короне

$$c(r)a^3 \cong \begin{cases} p^{2/3}v^{-1/3}(r/a)^{-4/3}, & v > v^* \cong p^{1/4}N_{A(C)}^{-1/2} \\ p^{1/2}(r/a)^{-1}, & v < v^* \cong p^{1/4}N_{A(C)}^{-1/2} \end{cases}$$

Величина второго вириального коэффициента

$$v = v^* \cong \frac{a^3 N_{A(C)} p}{D^3(v=0)} \cong p^{1/4} N_{A(C)}^{-1/2}$$

отвечает границе между режимами хорошего и тета-растворителя в короне звездообразной мицеллы. Здесь  $D$  - внешний радиус короны

$$D \cong \begin{cases} aN_{A(C)}^{3/5}p^{1/5}v^{1/5}, & v > v^* \\ ap^{1/4}N_{A(C)}^{1/2}, & v < v^*. \end{cases} \quad (346)$$

Условия тета-растворителя (доминирования тройных над парными взаимодействиями мономерных звеньев и гауссовой статистики внутри корреляционных блобов) реализуются при значениях второго вириального коэффициента  $-v^* < v < v^*$ .

При  $v > v^*$  парные взаимодействия становятся доминирующими (условия хорошего растворителя), и участки цепи в пределах каждого из коронных блобов подчиняются статистике самонепересекающихся цепей. При отрицательных значениях второго вириального коэффициента,  $-v^* > v$  (условия плохого растворителя), мицеллы начинают агрегировать и выпадать в осадок, т.е. в растворе терполимера происходит макрофазное расслоение. В дальнейшем будут рассматриваться случаи только хорошего или тета-растворителя для коронных блоков, отвечающие условию агрегативной стабильности мицелл.

Свободная энергия межцепных взаимодействий в короне мицеллы, формируемой идеально совместимыми полимерными цепями (т.е., при  $\chi_{AC} = 0$ ), пропорциональна полному числу корреляционных блобов, которое равно

$$\frac{F_{corona}(\chi_{AC} = 0)}{k_B T} \cong p^{3/2} \ln(D/R). \quad (347)$$

В условиях, когда  $A$  и  $C$  цепи слабо несовместимы,  $\chi_{AC} \geq 0$ , избыточная свободная энергия короны  $\Delta F_{corona}(\chi_{AC})$  имеет различную функциональную форму в случаях однородно смешанной и латерально сегрегированной структуры короны.

В случае, когда  $A$  и  $C$  цепи однородно смешаны, т.е. случайным образом распределены по углу, число  $A - C$  контактов мономерных звеньев пропорционально числу корреляционных блобов, умноженному на число  $n_b$  контактов  $A - C$  на блоб. Избыточная свободная энергия короны в этом случае может быть представлена как

$$\frac{\Delta F_{corona}^{(mixed)}(\chi_{AC})}{k_B T} \cong$$

$$\chi_{AC} \int_R^D \frac{r^2 dr}{\xi^3(r)} n_b(r) \cong \chi_{AC} \begin{cases} v^{-1} p^{3/2} \ln(D_{mixed}/R), & v > v^* \\ p D_{mixed}/a \simeq p^{5/4} N_{A(C)}^{1/2}, & v < v^*, \end{cases} \quad (348)$$

где

$$n_b(r) \cong \begin{cases} v^{-1}, & v > v^* \\ (a^3 c(r))^{-1} \cong p^{-1/2} r/a, & v < v^* \end{cases} \quad (349)$$

- зависящее от  $r$  среднее число межцепных парных контактов мономерных звеньев на блоб.

Радиус однородно смешанной короны, образуемой слабо несовместимыми блоками  $A$  и  $C$

$$D_{mixed} \cong \begin{cases} a N_{A(C)}^{3/5} p^{1/5} (v + \chi_{AC}/4)^{1/5}, & v > v^* \\ a N_{A(C)}^{1/2} p^{1/4}, & v < v^* \end{cases} \quad (350)$$

оказывается несколько большим, чем радиус короны в условиях идеально совместимых блоков,  $\chi_{AC} = 0$  из-за дополнительного отталкивания между мономерными звеньями  $A$  и  $C$ . Последнее приводит к ренормализации второго вироального коэффициента  $v \rightarrow v + \chi_{AC}/4$ .

Слабая несовместимость приводит также с небольшому (логарифмическому) уменьшению агрегационного числа  $p$ , которое определяется балансом двух доминирующих вкладов в свободную энергию мицеллы, а именно,  $F_{B,interface}$  и  $F_{corona}$ . В дальнейшем, слабый эффект величины  $\chi_{AC}$  на параметры мицеллы  $D$  и  $p$  не будет приниматься во внимание.

В качестве альтернативного (предельного) случая, рассмотрим структуру, в которой корона мицеллы, образуемой триблок-терполимером разделяется на две полусферические области, одна из которых формируется исключительно блоками  $A$ , а другая - блоками  $C$ . Избыточная свободная энергия латерально-сегрегированной короны может быть представлена как

$$\Delta F_{corona}^{(segregated)}(\chi_{AC}) = F_{AC,interface}(\chi_{AC}) + k_B T p \ln 2, \quad (351)$$

где первое слагаемое представляет собой вклад за счет невыгодных  $A - C$  взаимодействий на границе  $A$  и  $C$  доменов. Ширина этой границы  $\delta(r)$  зависит

от  $r$ . Второе слагаемое учитывает потерю в конфигурационной энтропии за счет локализации  $A$  (или  $C$ ) блоков только в одной полусфере.

Функциональная зависимость ширины  $\delta(r)$  границы между  $A$  и  $C$  доменами может быть получена с использованием уравнений 341 и 349, что приводит к следующему результату:

$$\delta(r) \simeq \frac{\xi(r)}{\sqrt{\chi_{AC} n_b(r)}} \simeq \frac{1}{\sqrt{\chi_{AC}}} \begin{cases} v^{1/2} r p^{-1/2}, & v > v^* \\ r^{1/2} p^{-1/4}, & v < v^*. \end{cases} \quad (352)$$

Уравнение 352 применимо, если ширина  $\delta(r)$  границы доменов  $A$  и  $C$  в сегрегированной конфигурации короны меньше, чем характерный латеральный размер  $R_{lateral}$  коронного блока ( $A$  или  $C$ ), но больше, чем размер корреляционного блоба,  $\delta(r) \geq \xi(r)$ . Последнее условие накладывает ограничение на величину параметра несовместимости  $\chi_{AC} \leq \max\{v, v^*\}$ .

Поскольку в латеральном направлении каждый блок ( $A$  или  $C$ ) ведет себя как гауссова цепь из корреляционных блобов среднего размера  $\cong \xi(D)$ , то латеральный размер  $R_{lateral}$  каждого из блоков может быть оценен как

$$R_{lateral} \cong N_b^{1/2} \xi(D) \cong \frac{D}{p^{1/4}} \cong \begin{cases} v^{1/5} p^{-1/20} N_{A(C)}^{3/5}, & v > v^* \\ a N_{A(C)}^{1/2}, & v < v^* \end{cases} \quad (353)$$

Избыточная свободная энергия, связанная с границей раздела  $A$  и  $C$  доменов равна

$$\frac{F_{AC,interface}}{k_B T} \cong \chi_{AC} \int_R^D \frac{2\pi \delta(r) r dr}{\xi^3(r)} n_b(r), \quad (354)$$

а число  $p_{AC}$  коронных блоков, формирующих граничную область (каждый из этих блоков привносит  $N_b \cong p^{1/2} \ln(D/R)$  корреляционных блобов в граничную область  $A - C$ ) может быть представлена как

$$p_{AC} \cong \int_R^D \frac{2\pi \delta(r) r dr}{\xi^3(r) N_b} \cong \int_R^D \frac{2\pi \delta(r) r dr}{\xi^3(r) p^{1/2} \ln(D/R)}. \quad (355)$$

Поскольку величины  $F_{AC,interface}$  и  $p_{AC} < p$  определяются верхними пределами интегрирования в уравнениях 354 и 355, то свободная энергия

границы раздела (в расчете на цепь, формирующую граничную область) может быть представлена в виде

$$\frac{F_{AC,interface}}{p_{AC}k_B T} \simeq \chi_{AC} n_b(D) p^{1/2} \ln(D/R) \simeq \chi_{AC} \begin{cases} v^{-1} p^{1/2} \ln(D/R), & v > v^* \\ p^{1/4} N_{A(C)}^{1/2} \ln(D/R), & v < v^*. \end{cases} \quad (356)$$

Из условия  $F_{corona}^{(segregated)} \approx \Delta F_{corona}^{(mixed)}$  определяется критическое значение параметра несовместимости  $\chi_{AC}^{(crit)}$ , отвечающее порогу расслоения с короне.

Пренебрегая  $F_{AC,interface}$  по сравнению с  $\Delta F_{corona}^{(mixed)}$ , можно найти

$$\chi_{AC}^{(crit)} \cong \begin{cases} vp^{-1/2} \ln^{-1}(D/R) & v > v^* \\ p^{-1/4} N_{A(C)}^{-1/2} \ln^{-1}(D/R) & v < v^*. \end{cases} \quad (357)$$

Нетрудно убедиться, что при  $\chi_{AC} \simeq \chi_{AC}^{(crit)}$ , избыточная свободная энергия на цепь  $\Delta F_{corona}^{(mixed)}/p \simeq F_{AC,interface}/p_{AC} \simeq k_B T$  становится сравнимой с тепловой энергией, а ширина границы  $\delta(D) \simeq R_{lateral}$  становится порядка латерального размера коронного блока ( $A$  или  $C$ ), что указывает на начало сегрегации в короне.

Сопоставление уравнений 357 и 340 показывает, что латеральное расслоение в мицеллярной короне происходит (в скейлинговых терминах) при тех же условиях, что и макроскопическое фазовое расслоение в полуразбавленном растворе  $A$  и  $C$  цепей с концентрацией  $c$ , равной средней концентрации мономерных звеньев в короне мицеллы.  $c \cong p N_{A(C)}/D^3$ .

В приведенных выше выражениях не учитывалась степенная зависимость агрегационного числа  $p$  (числа терполимерных цепей в мицелле) от параметров макромолекул. Баланс свободной энергии поверхности ядра и свободной энергии короны (в расчете на цепь),  $F_{B,interface}/p \simeq F_{corona}/p$  (уравнения 345 и 347), позволяет получить скейлинговую зависимость агрегационного числа  $p$ , похожую на аналогичную зависимость для мицелл дублок-сополимеров  $AB$  (или  $BC$ ),

$$p \cong (a^2 \gamma_{BS}/k_B T)^{6/5} (N_B/\phi)^{4/5} \ln^{-6/5}(D/R). \quad (358)$$

Подставляя агрегационное число  $p$  из уравнения 358 в уравнение 357 и полагая, что  $\phi \simeq 1$ , а  $a^2\gamma_{BS}/k_B T \simeq 1$ , нетрудно получить, что

$$\chi_{AC}^{(crit)} \cong \begin{cases} v N_B^{-2/5} \ln^{-2/5}(D/R) & v > v^* \\ N_B^{-1/5} N_{A(C)}^{-1/2} & v < v^*. \end{cases} \quad (359)$$

Хотя логарифмический множитель опущен во второй строке уравнения 359, он сохранен в первой строке, поскольку в условиях хорошего растворителя только он содержит в себе зависимость от длины коронного блока  $N_{A(C)}$ .

Как следует из уравнения 359, критическое значение  $\chi_{AC}^{(crit)}$  убывает как функция  $N_{A(C)}$  только логарифмически, т.е. намного слабее, чем в полуразбавленном растворе с фиксированной концентрацией  $c$  линейных полимеров  $A$  и  $C$ . Причиной этого различия является убывание средней концентрации мономерных звеньев  $A$  и  $C$  в короне мицеллы при увеличении длины коронных блоков. Существенно, что локальная концентрация мономерных звеньев и соответствующее число  $A - C$  контактов убывают как функция расстояния  $r$  от центра сферической звездообразной мицеллы. Критическое значение параметра несовместимости  $\chi_{AC}^{(crit)}$  также убывает при увеличении длины нерастворимого блока  $N_B$ . Это объясняется тем, что увеличение  $N_B$  приводит к росту агрегационного числа  $p$ , что способствует латеральной сегрегации в короне. Ухудшение качества растворителя для коронных блоков (уменьшение  $v$ ) приводит к увеличению числа  $A - C$  контактов (в смешанном состоянии) и поэтому вызывает уменьшение  $\chi_{AC}^{(crit)}$ , способствуя тем самым разделению блоков  $A$  и  $C$  в короне.

Таким образом, скейлинговая теория позволяет определить условия, при которых смешанная корона в мицелле, формируемой  $ABC$  триблок-терполимером в селективном растворителе, претерпевает микрофазное разделение на два домена, обогащенных  $A$  и  $C$  блоками. Это разделение происходит при  $\chi_{AC} N_B^{2/5} \ln^{2/5} N_{A(C)} \geq 1$  или  $\chi_{AC} N_B^{1/5} N_{A(C)}^{1/2} \geq 1$ , соответственно, в условиях хорошего или тета-растворителя для коронных блоков. Критическая

величина параметра несовместимости  $\chi_{AC}^{(crit)}$  уменьшается с ростом длины нерастворимого блока  $B$ , что связано с увеличением числа терполимерных цепей в мицелле. Последнее приводит к увеличению средней концентрации мономерных звеньев  $A$  (и  $C$ ) в короне и соответствующему увеличению числа (уменьшению среднего размера) корреляционных блобов в расчете на цепь.  $A$ - и  $C$ -домены в сегрегированной короне мицеллы разделены границей, ширина которой  $\delta$  возрастает как функция расстояния от центра мицеллы, но остается меньше характерного латерального размера коронного блока.

Термодинамический анализ показывает, что даже в условиях высокой несовместимости полимеров  $A$  и  $C$ , наличие междоменной границы в короне и связанной с ней избыточной свободной энергии не приводит к дестабилизации звездообразных Янус-мицелл и их трансформации в ламеллярные структуры (или везикулы), в которых такая междоменная граница отсутствует. Равновесные цилиндрические или ламеллярные структуры могут образовываться только триблок-терполимерами с достаточно длинным нерастворимым  $B$  блоком в условиях, когда характерный размер  $B$ -домена превышает толщину сольватированной короны.

Янус-частицы обладают высокой поверхностной активностью и могут найти применение в разработке новых материалов для покрытий, стабилизации эмульсий (в том числе, в процессах эмульсионной полимеризации), улучшения свойств полимерных композиционных материалов. Помимо этого, возможность селективного влияния на свойства каждого из коронных доменов путем направленных внешних воздействий, в сочетании с нецентросимметричной формой Янус-мицелл, открывает огромные возможности их использования для создания иерархически-структурированных материалов путем направленной самосборки Янус-частиц на мезоскопических масштабах.

**Нано-структуры триблок-терполимеров с компартментализованным ядром.** Ассоциация триблок-терполимеров с одним растворимым блоком  $A$  и двумя нерастворимыми блоками  $B$  и  $C$  приводит к формированию

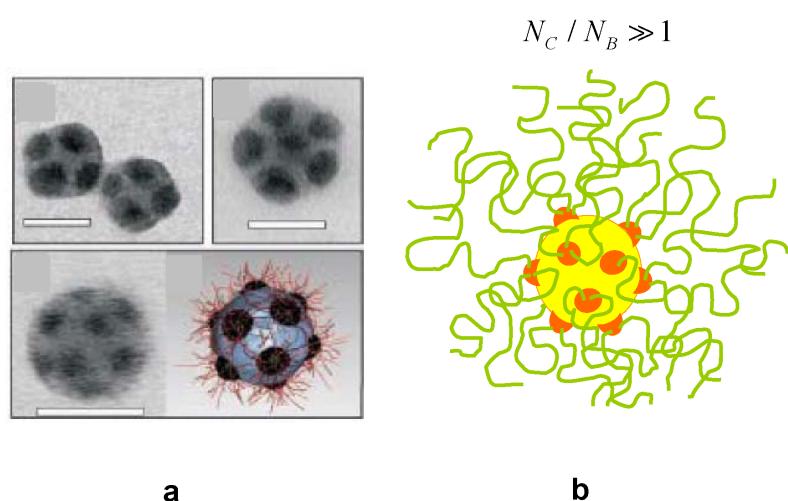


Рисунок 80 – Сферические мультидоменные мицеллы триблок-терполимеров с пятнистым ядром: изображения, полученные с помощью трансмиссионного электронного микроскопа для мицелл полистирол-блок-полибутадиен-блок-полиметилметакрилат(а), схематическое представление (б).

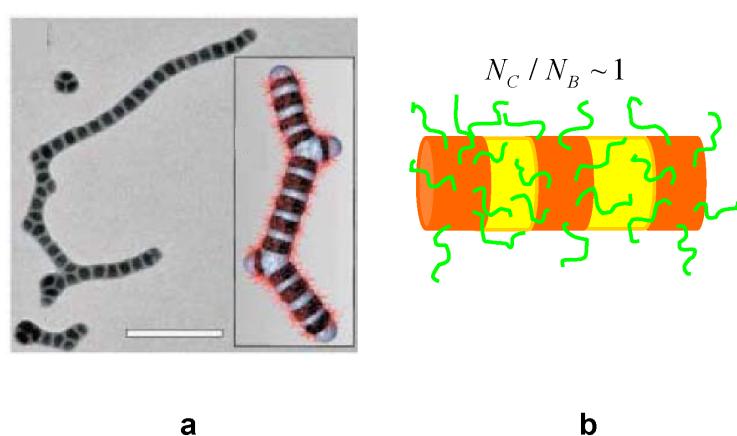


Рисунок 81 – Цилиндрические мицеллы триблок-терполимеров с сегментированным ядром: изображения, полученные с помощью трансмиссионного электронного микроскопа для мицелл полистирол-блок-полибутадиен-блок-полиметилметакрилат (а), схематическое представление (б).

наноагрегатов с компартментализованным ядром. Морфология образующихся наноструктур и соотношение числа и размера В и С доменов в ядре определяется, прежде всего, соотношением длин нерастворимых блоков и избыточной свободной энергией междоменных границ. Необходимость учета конформационных вкладов в свободную энергию трех блоков в условиях многообразия и сложности морфологии доменов делает теоретический анализ структуры таких агрегатов исключительно сложной и, в настоящее время, не до конца решенной задачей. Тем не менее, скейлинговый подход позволяет сделать определенные предсказания, находящиеся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Триблок терполимеры с сильно асимметричными нерастворимыми блоками,  $N_C \gg N_B$  и сравнительно длинным растворимым блоком А формируют сферические " пятнистые " мицеллы с центральным С-ядром, и несколькими В-доменами расположенными на его поверхности, Рисунок 80а, Теоретически, структура типа С-ядро/В-оболочка/А-корона также возможна, однако она редко реализуется в эксперименте вследствие высокой избыточной энергии междоменной границы В/С. В условиях большого радиуса кривизны С-ядра, форма В-доменов может быть аппроксимирована сферическими сегментами. Образованная А-блоками корона пятнистой мицеллы подразделяется на полусферические области, примыкающие к В-доменам, и латерально-однородную периферийную часть. С точностью до логарифмических членов, число В-доменов в пятнистой мицелле может быть оценено как

$$n_B \cong \left( \frac{N_C}{N_B} \right)^{4/5} \left( \frac{\gamma_C}{\tilde{\gamma}_B} \right)^{6/5}, \quad (360)$$

где  $\gamma_C$ ,  $\gamma_B$  и  $\gamma_{BC}$ - коэффициенты поверхностного натяжения на границе С- и В-доменов с растворителем и на междоменной границе ВС, соответственно,  $\tilde{\gamma}_B \simeq \gamma_B(1 - \cos \theta)^{2/3}(1 + 0.5 \cos \theta)^{1/3}$ ,  $\theta = \arccos[(\gamma_C - \gamma_{BC})/\gamma_B]$ . Как видно из уравнения 360, число В-доменов возрастает с увеличением отношения длин блоков,  $N_C/N_B$ , что хорошо согласуется с результатами эксперимента [169].

Терполимеры с приблизительно одинаковыми длинами нерастворимых блоков,  $N_C \approx N_B$ , и длинным растворимым блоком А образуют мицеллы в форме "гамбургеров". Уменьшение длины и/или качества растворителя для блока А вызывает морфологический переход, приводящий к формированию цилиндрических мицелл с сегментированным ядром, состоящим из регулярно чередующихся В и С доменов, Рисунок 81б. Такие мицеллы характеризуются широким (экспоненциальным) распределением по длинам, их средняя длина возрастает с уменьшением характерного размера сольватированных коронных А блоков. Так же, как в случае диллок-сополимеров, переход к циллиндрической морфологии ядра сопровождается выигрышем в конформационной энтропии двух нерастворимых блоков, В и С, и проигрышем в свободной энергии растворимого блока А. Дополнительным фактором, влияющим на сравнительную устойчивость различных морфологий мультидоменных агрегатов, является избыточная свободная энергия междоменных границ.

Отличие топологии звездообразных от линейных триблок-терполимеров приводит к дополнительным особенностям в их самоорганизации [178]. В образованных такими терполимерами мультидоменных структурах центры соединения трех блоков в каждой из молекул находятся вблизи линии границы трех различных доменов. В работе был рассмотрен наиболее простой случай симметричного звездообразного триблок терполимера,  $N_B = N_C$ . Терполимеры с длинным растворимым блоком А ассоциируют с образованием звездообразных мицелл, компартментализованное ядро которых может иметь различную форму (гантель, двух- или трехсегментная сфера) в зависимости от соотношения коэффициентов поверхностного натяжения на различных междоменных границах, Рисунок 82. В условиях, когда размер компартментализованного ВС ядра превышает размер сольватированных блоков А, происходит формирование цилиндрических сегментированных мицелл, как и

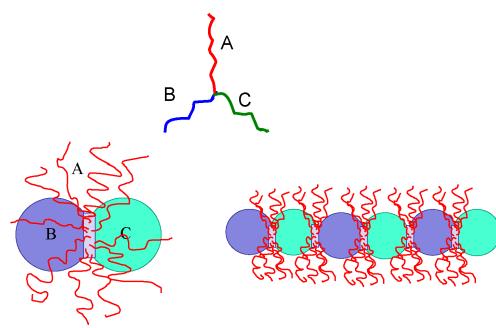


Рисунок 82 – Мультидоменные структуры, образующиеся в результате самосборки звездообразных блок-терполимеров.

в случае линейных триблок-терполимеров. Эти выводы теории находятся также в согласии с экспериментальными наблюдениями [179]

#### 4.5. Выводы к Главе 4

- Построена теория, описывающая самоорганизацию амфи菲尔ных ионных дублок-сополимеров в водных растворах и формированиеnanoструктур различной морфологии. Доказано, что сферические мицеллы отвечают более низкой свободной энергии, чем агрегаты других морфологий в условиях, когда размер короны мицелл существенно превышает размер ядра. Сравнительная термодинамическая устойчивость агрегатов различной морфологии определяется балансом зависящего от кривизны вклада в свободную энергию короны и конформационной энтропии растянутых в ядре гидрофобных блоков. Изменение морфологии равновесных агрегатов, вызванное изменением длин блоков или внешними воздействиями, происходит только в условиях, когда размер ядра превышает размер короны.
- В рамках развитой теории предсказан ряд принципиально новых физических эффектов, специфичных для амфи菲尔ных блок-сополимеров с pH-чувствительными ПЭ блоками. Предсказано, в частности, сосуществование мицелл с существенно различными числами агрегации и степенью ионизации коронных блоков в узком интервале ионной силы или pH раствора и скачкообразное изменение этих параметров при плавном изменении внешних условий, что было подтверждено в эксперименте, а также возможность "реверсивных" последовательностей морфологических переходов (ламель)-цилиндр-сфера-цилиндр-(ламель) при увеличении ионной силы раствора.
- Разработана скейлинговая теория самоорганизации и формирования мультидоменных nanoструктур линейными и звездообразными триблок-терполимерами в селективных растворителях. На основе этой теории определены условия формирования звездообразных мицелл с сегрегированной короной(Янус-мицелл), сделан вывод о

термодинамической устойчивости звездообразных мицелл с латерально-сегрегированной короной, показано, что влияние несовместимости растворимых блоков и наличия фазовой границы в короне на агрегационное состояние и морфологию самоорганизующихся структур незначительно, причем последняя определяется соотношением длин нерастворимого и растворимых блоков.

- Предсказана и подтверждена экспериментально систематическая связь между длинами двух нерастворимых блоков терполимера и морфологией образуемых мультидоменных структур с компартментализованным ядром.

## ВЫВОДЫ

1. В приближении самосогласованного поля построена общая теория полимерных (в том числе, полиэлектролитных) щеток, предсказывающая существование крупномасштабных флюктуаций растяжения отдельных цепей и, как следствие, неоднородность распределения мономерных звеньев в направлении, перпендикулярном поверхности прививки. В рамках этой теории предсказан и количественно проанализирован эффект локализации противоионов в полиэлектролитной щетке, установлены зависимости сил взаимодействия от расстояния между поверхностями или коллоидными частицами, модифицированными полимерными или полиэлектролитными щетками, построена теория взаимодействия полиэлектролитных щеток с мультивалентными ионами, наноколлоидами и глобулярными белками.

2. Построена теория растворов разветвленных полиэлектролитов. Установлено, что существенно неоднородное распределение противоионов между внутри- и межмолекулярным объемом является наиболее общей чертой, определяющей характерные структурные и термодинамические свойства бессолевых растворов разветвленных полиэлектролитов различной топологии.

3. Построена теория разбавленных и полуразбавленных растворов молекулярных щеток. Установлено, что изгибная жесткость молекулярных щеток, реализуемых в эксперименте, контролируется их толщиной. Предсказано, что коллапс боковых цепей в плохом растворителе сопровождается появлением продольных модуляций толщины щетки, а коллапс основной цепи молекулярной щетки с растворимыми боковыми цепями приводит к формированию внутримолекулярной структуры типа ожерелье.

4. Построена теория внутримолекулярной организации в растворах ассоциирующих гребнеобразных сополимеров. Предсказано, что в разбавленном растворе макромолекулы принимают глобулярную конформацию, стабилизированную “мостиковым” притяжением между внутримолекулярными

мицеллами; разворачивание молекулы и ее внутримолекулярная реорганизация на разных масштабах происходит при существенно различных величинах приложенной силы, что проявляется в характерной форме кривых деформации.

5. Построена теория самоорганизации и формированияnanoструктур различной морфологии в водных растворах амфи菲尔ных ионных дублок-сополимеров. Предсказано (и подтверждено в эксперименте) сосуществование мицелл с различными числами агрегации и степени ионизации коронных блоков в узком интервале ионной силы или pH раствора, а также возможность “реверсивных” последовательностей морфологических переходов (ламель)-цилиндр-сфера-цилиндр-(ламель) при увеличении ионной силы в растворах блок-сополимеров с pH-чувствительными ПЭ блоками.

6. Разработана скейлинговая теория самоорганизации и формирования мультидоменных nanoструктур линейными и звездообразными триблок-терполимерами в селективных растворителях. На основе этой теории определены условия формирования звездообразных мицелл с сегрегированной короной, предсказана и подтверждена в эксперименте связь между длинами нерастворимых блоков терполимера и морфологией образуемых мультидоменных структур.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### П1. Свободная энергия полиэлектролитной щетки в приближении локальной электронейтральности

Приближение локальной нейтральности предполагает, что локальная концентрация заряженных мономерных звеньев в ПЭ щетке (приблизительно) равна избыточной локальной концентрации противоионов

$$\sum_{j^-} c_{j^-}(r) + \alpha(r)c_p(r) = \sum_{j^+} c_{j^+}(r). \quad (361)$$

Здесь и далее предполагается, что кроме ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , концентрация которых определяется величиной  $pH$  в буфере, раствор содержит также одновалентные ко- и противоионы добавленной соли (например,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ , etc.). В уравнении 361 локальная концентрация ионов типа  $j$  обозначена как  $c_j(r)$ , а  $c_p(r)$  и  $\alpha(r)$  обозначают локальную концентрацию мономерных звеньев и их степень ионизации на расстоянии  $r$  от поверхности прививки, соответственно, и для определенности здесь полагается, что ПЭ цепи в щетке заряжены отрицательно (полианионная щетка). Обобщение на случай поликатионной щетки очевидно. Суммирование в правой части уравнения 361 производится по всем положительно заряженным частицам (т.е. ионам соли,  $c_{Na^+}$ , и водорода,  $c_{H^+}$ ), в то время, как суммирование в левой части уравнения 361 производится по всем отрицательно заряженным ионам (т.е. ионам соли,  $c_{Cl^-}$ , и ионам гидроксила,  $c_{OH^-}$ ).

Концентрации  $c_{bj}$  (или, эквивалентно, химические потенциалы) всех мобильных ионов в растворе считаются постоянными. Осмотическое давление в растворе равно

$$\Pi_b/k_B T = \Phi_{ion} \equiv \sum_j c_{bj}, \quad (362)$$

( где суммирование производится по всем видам подвижных ионов, включая  $H^+$  и  $OH^-$ ).

Дебаевская длина экранировки в растворе может быть представлена как

$$r_D = (4\pi l_B \Phi_{ion})^{-1/2}.$$

В рамках приближения локальной электронейтральности электростатические взаимодействия учитываются через потери в трансляционной энтропии ионов, неоднородно распределенных между внутренним объемом ПЭ щетки и окружающим раствором. Поэтому сила, вызывающая растяжение ПЭ цепей и набухание щетки, может быть выражена через разностное осмотическое давление, создаваемое ионами внутри и вне щетки.

Если избыточный электростатический потенциал, создаваемый всеми зарядами внутри щетки равен  $\Delta\Psi(r)$  (мы полагаем потенциал в окружающем растворе равным нулю), то концентрации всех подвижных ионов определяются распределением Больцмана (правило Доннана)

$$c_{j^-}(r)/c_{bj^-}(r) = c_{bj^+}(r)/c_{j^+}(r) = \exp(e\Delta\Psi(r)/k_B T). \quad (363)$$

С учетом уравнений 361 и 363, можно найти избыточный электростатический потенциал

$$\exp(e\Delta\Psi(r)/k_B T) = \sqrt{1 + (\alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion})^2} - \alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion} \quad (364)$$

и избыточное осмотическое давление в щетке

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Pi}{k_B T} &= \sum_j c_j(r) - \sum_j c_{bj} = \Phi_{ion} \left( \sqrt{1 + \frac{\alpha(r)c_p(r)}{\Phi_{ion}}} - 1 \right) \\ &\approx \begin{cases} \alpha(r)c_p(r), & \alpha_b c_p(r)/\Phi_{ion} \gg 1 \\ \frac{\alpha^2(r)c_p^2(r)}{2\Phi_{ion}}, & \alpha_b c_p(r)/2\Phi_{ion} \ll 1. \end{cases} \end{aligned} \quad (365)$$

Как следует из уравнений 363 и 364, суммарная концентрация противоионов внутри щетки  $\sum_{j^+} c_{j^+}(r) \cong \alpha(r)c_p(r)$ , если  $\alpha(r)c_p(r)/\sum_j c_{bj} \rightarrow \infty$ . Таким образом, в пределе низкой концентрации соли в растворе плотность заряда, создаваемая заряженными мономерными звеньями, локально скомпенсирована зарядом подвижных противоионов (так называемый осмотический режим).

### Щетка сильного полиэлектролита

В случае щетки, образованной цепями сильного ПЭ, плотности свободной энергии Гиббса в щетке может быть представлена как

$$f_{ion,quenched}\{c_p(r)\}/k_B T = \sum_j c_j(r) [\ln c_j(r) - 1] + \Pi_b/k_B T - \sum_j c_{bj} \ln c_{jb} = \\ \alpha_b c_p(r) \left( \left( 1 - \sqrt{1 + (\alpha_b c_p(r)/\Phi_{ion})^2} \right) / (\alpha_b c_p(r)/\Phi_{ion}) + \right. \\ \left. \text{Arsh}(\alpha_b c_p(r)/\Phi_{ion}) \right), \quad (366)$$

где  $\text{Arsh}(x) \equiv \ln(x + \sqrt{1 + x^2})$ . Разложение  $f_{ion}\{c_p(r)\}$  по степеням  $\alpha_b c_p(r)/\Phi_{ion}$  позволяет получить асимптотические степенные выражения

$$\frac{f_{ion}\{c_p(r)\}}{k_B T} \cong \begin{cases} \alpha_b c_p(r) \ln(2\alpha_b c_p(r)/e\Phi_{ion}), & \alpha_b c_p(r)/\Phi_{ion} \gg 1 \\ \frac{\alpha_b^2 c_p^2(r)}{2\Phi_{ion}}, & \alpha_b c_p(r)/\Phi_{ion} \ll 1, \end{cases} \quad (367)$$

справедливые в пределах низкой и высокой концентрации соли, соответственно. Как следует из уравнения 367, при низкой концентрации добавленной соли основной вклад в свободную энергию вносит трансляционная энтропия противоионов, удерживаемых внутри ПЭ щетки. Когда же концентрация добавленной соли намного превышает концентрацию противоионов в щетке (так называемый режим доминирования соли), разностное осмотическое давление, вызывающее набухание щетки, может быть описано в терминах эффективного парного взаимодействия мономерных звеньев с эффективным вторым вириальным коэффициентом (параметром исключенного объема)  $v_{eff} = \alpha^2/2\Phi_{ion}$ .

## Щетка рН-чувствительного полиэлектролита

В случае щетки, образованной цепями слабого (рН-чувствительного) ПЭ, необходимо учитывать вклад в свободную энергию, связанный со сдвигом ионизационного равновесия внутри щетки

$$f_{ionization}\{c_p(r)\}/k_B T = c_p(r)[\alpha(r) \ln \alpha(r) + (1 - \alpha(r)) \ln(1 - \alpha(r)) - \alpha(r) \ln \frac{K_a}{c_{bH^+}}], \quad (368)$$

что приводит к следующему выражению для плотности свободной энергии

$$\begin{aligned} f_{ion,annealing}\{c_p(r)\}/k_B T = & \left( 1 - \sqrt{1 + (\alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion})^2} \right) \Phi_{ion} + \\ & + c_p(r) \ln(1 - \alpha(r)), \end{aligned} \quad (369)$$

где степень ионизации внутри щетки  $\alpha(r) = \alpha\{c_p(r), \Phi_{ion}\}$  находится из следующего уравнения,

$$\begin{aligned} \frac{\alpha(r)}{1 - \alpha(r)} \cdot \frac{1 - \alpha_b}{\alpha_b} = \exp e\Psi(r)/k_B T = \\ \sqrt{1 + (\alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion})^2} - \alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion}, \end{aligned} \quad (370)$$

а  $\alpha_b$  обозначает степень ионизации отдельного мономерного звена поликислоты в растворе с заданным значением рН.

Выражения 369 и 370 могут быть разложены по степеням  $\alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion}$ , а логарифм в уравнении 369 может быть разложен с точностью до первого порядка по  $\alpha(r) \ll 1$ . В результате получаем

$$\alpha(r) \cong \begin{cases} \left( \frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} \cdot \frac{\Phi_{ion}}{2c_p(r)} \right)^{1/2}, & \alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion} \gg 1 \\ \alpha_b, & \alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion} \ll 1 \end{cases} \quad (371)$$

и

$$\frac{f_{ion}\{c_p(r)\}}{k_B T} \cong \begin{cases} -\left( \frac{2\alpha_b}{1 - \alpha_b} \Phi_{ion} c_p(r) \right)^{1/2}, & \alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion} \gg 1 \\ \frac{\alpha_b^2 c_p^2(r)}{2\Phi_{ion}} + c_p(r) \ln(1 - \alpha_b), & \alpha(r)c_p(r)/\Phi_{ion} \ll 1. \end{cases} \quad (372)$$

Как следует из уравнения 371, в условиях низкой концентрации соли степень ионизации мономерных звеньев в щетке является возрастающей функцией концентрации соли,  $\Phi_{ion}$ , и убывающей функцией локальной концентрации мономерных звеньев,  $c_p(r)$ .

## **П2. Решение задачи Пуассона-Больцмана для полиэлектролитной щетки (слабый полиэлектролит)**

Свободная энергия ПЭ щетки в контакте с раствором  $\Delta F$  может быть представлена как сумма вкладов свободной энергии собственно щетки (область 1 отвечающая расстояниям  $x \leq H$  от поверхности прививки) и свободной энергии раствора за пределами щетки (область 2,  $H \leq x \leq \infty$ ),

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2. \quad (373)$$

Здесь и ниже вычисляется свободная энергию системы в расчете на цепь.

Мы полагаем, что все локальные свойства щетки (концентрации мономерных звеньев и подвижных ионов, электростатический потенциал, и т.п.) зависят только от расстояния  $x$  от поверхности прививки, в то время как в латеральном направлении система однородна. При  $x = \infty$  концентрации подвижных ионов достигают своих постоянных значений, определяемых ионной силой и рН в буферном растворе. Поскольку концентрации и химические потенциалы ионов в растворе считаются фиксированными, система характеризуется свободной энергией Гиббса.

Вклад в свободную энергию  $\Delta F_1$ , соответствующий внутренней области щетки, включает в себя конформационную энтропию растянутых в направлении нормали к поверхности ПЭ цепей,  $\Delta F_{elastic}$ , и вклад  $\Delta F_{ionic}$  возникающий за счет присутствия заряженных мономерных звеньев и подвижных ионов

$$\Delta F_1 = \Delta F_{elastic} + \Delta F_{ionic,1}. \quad (374)$$

При этом пренебрегается неэлектростатическими короткодействующими взаимодействиями между мономерными звеньями.

Вклад в свободную энергию, отвечающий конформационной энтропии сильно растянутых ПЭ цепей  $\Delta F_{elastic}$ , может быть представлен в виде в приближении сильного растяжения (см. Приложение 5) как

$$\frac{\Delta F_{elastic}}{k_B T} = \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} E(x, x') dx. \quad (375)$$

Функция  $g(x)$  описывает (нормированное на единицу) распределение концевых звеньев цепей

$$\int_0^H g(x) dx = 1, \quad (376)$$

в то время как функция локального растяжения,  $E(x', x)$ , нормирована следующим образом:

$$\int_0^{x'} \frac{dx}{E(x', x)} = N. \quad (377)$$

Заметим, что в функции  $E(x', x)$   $x$  - расстояние от поверхности, а  $x'$  - положение свободного конца цепи. Распределение концентрации мономерных звеньев в направлении, перпендикулярном поверхности может быть представлено в виде

$$c_p(x) = \frac{1}{s} \int_x^H \frac{g(x')}{E(x', x)} dx' \quad (378)$$

и нормировано как

$$\int_0^H c_p(x) dx = \frac{N}{s}. \quad (379)$$

Свободная энергия  $\Delta F_{ionic,1}$  включает в себя электростатическую энергию взаимодействия зарядов в пределах щетки,  $\Delta W_1$ , вклад трансляционной энтропии  $\Delta F_{osmotic,1}$  подвижных ионов внутри щетки и вклад  $\Delta F_{ionization}$ , связанный с ионизацией цепей щетки.

$$\Delta F_{ionic,1} = \Delta W_1 + \Delta F_{osmotic,1} + \Delta F_{ionization}. \quad (380)$$

Электростатическая энергия в расчете на цепь равна

$$\frac{\Delta W_1}{k_B T} = \frac{s}{2} \int_0^H q_1(x) \psi_1(x) dx, \quad (381)$$

где безразмерный электростатический потенциал,  $\psi(x) \equiv e\Psi(x)/k_B T$ , связан с объемной плотностью заряд  $q_1(x)$  уравнением Пуассона

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} = -4\pi l_B q_1(x) = 4\pi l_B [\alpha(x)c_p(x) + \sum_i c_{i,1}(x) - \sum_j c_{j,1}(x)], \quad x \leq H. \quad (382)$$

Здесь  $q_1(x) = \sum_j c_{j,1}(x) - \sum_i c_{i,1}(x) - \alpha(x)c_p(x) \leq 0$  - объемная плотность заряда (измеренная в единицах элементарного заряда), а  $c_p(x)$ ,  $c_{i,1}(x)$  и  $c_{j,1}(x)$  - локальные концентрации мономерных звеньев, ко- и противоионов типа  $i$  и  $j$  ( $i = Cl^-$ ,  $OH^-$ , ... и  $j = H^+$ ,  $Na^+$ , ...), соответственно. Электростатический потенциал  $\psi(x)$  определен с точностью до константы и в данном случае полагается, что  $\psi(x = \infty) = 0$ . Заметим, что калибровка потенциала не влияет на результат и может быть изменена.

Вклад  $\Delta F_{osmotic,1}$  учитывает изменение в трансляционной энтропии подвижных ионов в щетке по сравнению с буфером,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{osmotic,1}}{k_B T} = s \int_0^H dx & [ \sum_i c_{i,1}(x)(\ln c_{i,1}(x) - 1) + \sum_j c_{j,1}(x)(\ln c_{j,1}(x) - 1) - \\ & - \sum_i c_{i,1}(x) \ln c_{bi} - \sum_j c_{j,1}(x) \ln c_{bj} + 2c_s ]. \end{aligned} \quad (383)$$

Первые два члена в уравнении 383 описывают трансляционную энтропию идеального газа ионов, третий и четвертый члены соответствуют (вычитаемым) химическим потенциалам  $\mu_k/k_B T = \ln c_{bk}$ , ионов в буферном растворе. Заметим, что стандартные химические потенциалы  $\mu_k^0$  ионов типа  $k$  здесь опущены. Последний член,  $2c_s$ , в уравнении 383 соответствует работе при набухании щетки против осмотического давления в буфере  $2c_s V$ . Этот постоянный вклад в свободную энергию не существенен для свободной (находящейся в контакте с полубесконечным раствором) щетки, но важен для щетки, подвергающейся сжатию.

Вклад в свободную энергию  $\Delta F_{ionization}$  соответствующий ионизации цепей представляется в виде

$$\frac{\Delta F_{ionization}}{k_B T} = s \int_0^H c_p(x) \left[ (1 - \alpha(x)) \ln(1 - \alpha(x)) + \alpha(x) \ln \alpha(x) + \alpha(x) \left( \frac{\mu_H^0 + \mu_A^0 - \mu_{AH}^0}{k_B T} + \ln c_{bH^+} \right) \right] dx. \quad (384)$$

В последнем уравнении первые два члена описывают комбинаторную энтропию смешения протонированных ( $AH$ ) и депротонированных ( $A^-$ ) мономерных звеньев вдоль цепи, а последний член учитывает изменение химического потенциала мономерного звена и появление дополнительного иона водорода при диссоциации  $AH \rightarrow A^- + H^+$ .

Полная свободная энергия щетки  $\Delta F_1$  представляется в виде

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_1}{k_B T} = & \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} E(x', x) dx + \\ & s \int_0^H \left\{ \frac{1}{2} \psi_1(x) [\alpha(x) c_p(x) + \sum_i c_{i,1}(x) - \sum_j c_{j,1}(x)] + \right. \\ & \sum_i c_{i,1}(x) (\ln \frac{c_{i,1}(x)}{c_{bi}} - 1) + \sum_j c_{j,1}(x) (\ln \frac{c_{j,1}(x)}{c_{bj}} - 1) + 2c_s + \\ & c_p(x) [ (1 - \alpha(x)) \ln(1 - \alpha(x)) + \alpha(x) (\ln \alpha(x) + \ln c_{bH^+}) + \right. \\ & \left. \left. \alpha(x) \left( \frac{\mu_H^0 + \mu_A^0 - \mu_{AH}^0}{k_B T} \right) \right] \right\} dx. \end{aligned} \quad (385)$$

Аналогично может быть получено выражение для свободной энергии раствора  $\Delta F_2$  за пределями щетки, т.е. в области  $x \geq H$ . Распределение электростатического потенциала связано с распределением заряда  $q_2(x)$  уравнением Пуассона

$$\frac{d^2 \psi_2}{dx^2} = -4\pi l_B q_2(x) = 4\pi l_B \left[ \sum_i c_{i,2}(x) - \sum_j c_{j,2}(x) \right], \quad x \geq H \quad (386)$$

где  $q_2(x) = \sum_j c_{j,2}(x) - \sum_i c_{i,2}(x) \geq 0$  - объемная плотность заряда (в единицах элементарного заряда) и свободная энергия  $\Delta F_2$  представляется в виде

$$\frac{\Delta F_2}{k_B T} = s \int_H^\infty \left\{ \frac{1}{2} \psi_2(x) \left[ \sum_i c_{i,2}(x) - \sum_j c_{j,2}(x) \right] + \right.$$

$$\sum_i c_{i,2}(x) \left( \ln \frac{c_{i,2}(x)}{c_{bi}} - 1 \right) + \sum_j c_{j,2}(x) \left( \ln \frac{c_{j,2}(x)}{c_{bj}} - 1 \right) + 2c_s \} dx. \quad (387)$$

Полная свободная энергия системы  $\Delta F$  может быть окончательно представлена в виде

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{k_B T} = & \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} E(x, x') dx + \\ & s \int_0^H c_p(x) \left\{ \ln[1 - \alpha(x)] + \alpha(x) \left[ \ln \frac{\alpha(x)}{1 - \alpha(x)} - \ln \frac{K_a}{c_{bH^+}} \right] \right\} dx + \\ & s \int_0^\infty \frac{1}{2} \psi(x) q(x) dx + \\ & s \int_0^\infty \left[ \sum_i c_i(x) \left( \ln \frac{c_i(x)}{c_{bi}} - 1 \right) + \sum_j c_j(x) \left( \ln \frac{c_j(x)}{c_{bj}} - 1 \right) + 2c_s \right] dx \end{aligned} \quad (388)$$

где

$$K_a = \exp \left[ -\frac{\mu_H^0 + \mu_A^0 - \mu_{AH}^0}{k_B T} \right] \quad (389)$$

- константа диссоциации кислотных групп  $AH$ , и соответствующий индекс (т.е., 1 при  $x \leq H$ , и 2 при  $x \geq H$ ) должен быть приписан  $\psi(x)$ ,  $q(x)$ ,  $c_i(x)$  и  $c_j(x)$  в третьем и четвертом членах уравнения 388.

Минимизация свободной энергии  $\Delta F$  как функционала от  $g(x)$ ,  $E(x', x)$ ,  $c_i(x)$ ,  $c_j(x)$  и  $\alpha(x)$  с учетом дополнительных условия нормировки 377 и 379 равносильна минимизации функционала

$$\frac{\Delta F'}{k_B T} = \frac{\Delta F}{k_B T} + \lambda s \int_0^H c_p(x) dx + \int_0^H \lambda_1(x') dx' \int_0^{x'} \frac{dx}{E(x', x)}, \quad (390)$$

где  $\lambda$  и  $\lambda_1(x)$  - соответствующие неопределенные множители Лагранжа.

Для удобства вычисляются по отдельности вариации от различных вкладов в функционал  $\Delta F'$ , который может быть также представлен в виде

$$\Delta F' = \Delta F'_{elastic} + \Delta F_{ionization} + \Delta W + \Delta F_{osmotic}, \quad (391)$$

где

$$\frac{\Delta F'_{elastic}}{k_B T} = \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} E(x', x) dx +$$

$$\lambda s \int_0^H c_p(x) dx + s \int_0^H \lambda_1(x) dx \int_0^x \frac{dx'}{E(x', x)}, \quad (392)$$

в то время как  $\Delta F_{ionization}$ ,  $\Delta W$  и  $\Delta F_{osmotic}$  определены, соответственно, уравнениями 384, 381 и 383.

Вариация первого члена в уравнении 391 дает следующий результат:

$$\begin{aligned} \delta \left( \frac{\Delta F'_{elastic}}{k_B T} \right) = & \frac{3}{2a^2} \int_0^H \delta g(x') dx' \int_0^{x'} E(x', x) dx + \\ & \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} \delta E(x', x) dx \\ & + \lambda s \int_0^H \delta c_p(x) dx - s \int_0^H \lambda_1(x) dx \int_0^x \frac{\delta E(x', x) dx'}{E^2(x', x)}, \end{aligned} \quad (393)$$

где

$$\delta c_p(x) = s^{-1} \int_x^H dx' \left( \frac{\delta g(x')}{E(x', x)} - \frac{g(x') \delta E(x', x)}{E^2(x', x)} \right). \quad (394)$$

Вариация второго члена в уравнении 391 равна

$$\begin{aligned} \delta \left( \frac{\Delta F_{ionization}}{k_B T} \right) = & s \int_0^H \delta c_p(x) \left\{ \ln[1 - \alpha(x)] + \alpha(x) \left[ \ln \frac{\alpha(x) c_{bH^+}}{1 - \alpha(x)} - \ln K_a \right] \right\} dx + \\ & s \int_0^H c_p(x) \left\{ \ln \frac{\alpha(x)}{1 - \alpha(x)} - \ln \frac{K_a}{c_{bH^+}} \right\} \delta \alpha(x) dx. \end{aligned} \quad (395)$$

С учетом условия электронейтральности системы как целого,

$$\int_0^\infty q(x) dx = 0, \quad \left( \frac{d\psi(x)}{dx} \right)_{x=0} = \left( \frac{d\psi(x)}{dx} \right)_{x=\infty} = 0$$

решение уравнения Пуассона для электростатического потенциала  $\psi(x)$  может быть представлено в виде

$$\psi(x) = -2\pi l_b \int_0^\infty q(x') |x - x'| dx'. \quad (396)$$

Поэтому вариация энергии электростатического поля имеет вид

$$\begin{aligned} \delta \left( \frac{\Delta W}{k_B T} \right) = & s \int_0^\infty \psi(x) \delta q(x) dx = \\ & s \int_0^H \psi_1(x) \left[ \sum_j \delta c_{j,1}(x) - \sum_i \delta c_{i,1}(x) - \delta \alpha(x) c_p(x) - \alpha(x) \delta c_p(x) \right] dx + \end{aligned}$$

$$s \int_H^\infty \psi_2(x) \left[ \sum_j \delta c_{j,2}(x) - \sum_i \delta c_{i,2}(x) \right] dx. \quad (397)$$

Наконец, вариация последнего члена в уравнении 391 имеет вид

$$\begin{aligned} \delta \left( \frac{\Delta F_{osmotic}}{k_B T} \right) = & s \int_0^\infty \left[ \sum_i \ln \frac{c_i(x)}{c_{bi}} \delta c_i(x) + \sum_j \ln \frac{c_j(x)}{c_{bj}} \delta c_j(x) \right] dx = \\ & s \int_0^H \left[ \sum_i \ln \frac{c_{i,1}(x)}{c_{bi}} \delta c_{i,1}(x) + \sum_j \ln \frac{c_{j,1}(x)}{c_{bj}} \delta c_{j,1}(x) \right] dx + \\ & s \int_H^\infty \left[ \sum_i \ln \frac{c_{i,2}(x)}{c_{bi}} \delta c_{i,2}(x) + \sum_j \ln \frac{c_{j,2}(x)}{c_{bj}} \delta c_{j,2}(x) \right] dx. \end{aligned} \quad (398)$$

Приравнивая нулю сумму членов, содержащих  $\delta\alpha(x)$ ,

$$s \int_0^H c_p(x) \left\{ \ln \frac{\alpha(x)}{1 - \alpha(x)} - \ln \frac{K_a}{c_{bH^+}} - \psi_1(x) \right\} \delta\alpha(x) dx = 0$$

мы получаем условие ионизационного равновесия

$$\frac{\alpha(x)}{1 - \alpha(x)} = \frac{K_a}{c_{bH^+}} \exp(\psi_1(x)) = \frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} \exp(\psi_1(x)), \quad (399)$$

где степень ионизации звена в растворе с заданным рН определяется из уравнения

$$\frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} = \frac{K_a}{c_{bH^+}} \quad (400)$$

Приравнивание нулю суммы членов содержащих  $\delta c_i(x)$  и  $\delta c_j(x)$ ,

$$s \int_0^H \left( \psi_1(x) + \ln \frac{c_{j,1}(x)}{c_{bj}} \right) \delta c_{j,1}(x) dx = 0$$

$$s \int_H^\infty \left( \psi_2(x) + \ln \frac{c_{j,2}(x)}{c_{bj}} \right) \delta c_{j,2}(x) dx = 0$$

$$s \int_0^H \left( -\psi_1(x) + \ln \frac{c_{i,1}(x)}{c_{bi}} \right) \delta c_{i,1}(x) dx = 0$$

$$s \int_H^\infty \left( -\psi_2(x) + \ln \frac{c_{i,2}(x)}{c_{bi}} \right) \delta c_{i,2}(x) dx = 0$$

приводит, как и следовало ожидать, к распределению Больцмана для концентраций подвижных ионов

$$c_j(x) = c_{bj} \exp(-\psi(x)) \quad (401)$$

$$c_i(x) = c_{bi} \exp(\psi(x)). \quad (402)$$

Сумма членов, содержащих  $\delta c_p(x)$  в вариациях  $\delta(\Delta W/k_B T)$  и  $\delta(\Delta F_{ionization}/k_B T)$  может быть представлена как

$$\begin{aligned} s \int_0^H \left\{ \ln[1 - \alpha(x)] + \alpha(x) \left[ \ln \frac{\alpha(x)}{1 - \alpha(x)} - \ln \frac{K_a}{c_{bH^+}} - \psi_1(x) \right] \right\} \delta c_p(x) dx = \\ s \int_0^H \ln[1 - \alpha(x)] \delta c_p(x) dx, \end{aligned}$$

поскольку второй член в первом уравнении равен нулю в соответствие с уравнением 399.

Таким образом, вариация полного функционала  $\Delta F'$  может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} \delta \left( \frac{\Delta F'}{k_B T} \right) = \frac{3}{2a^2} \int_0^H \delta g(x') dx' \int_0^{x'} E(x', x) dx + \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} \delta E(x', x) dx \\ + s \int_0^H \{ \lambda + \ln[1 - \alpha(x)] \} \delta c_p(x) dx - s \int_0^H \lambda_1(x) dx \int_0^x \frac{\delta E(x', x) dx'}{E^2(x', x)}. \quad (403) \end{aligned}$$

Используя уравнение 394 для вычисления  $\delta c_p(x)$  можно представить,  $\delta(\Delta F'/k_B T)$  в следующем виде,

$$\begin{aligned} \delta \left( \frac{\Delta F'}{k_B T} \right) = \int_0^H dx' \int_0^{x'} \delta E(x', x) dx \left\{ \frac{3g(x')}{2a^2} - \right. \\ \left. [\lambda + \ln(1 - \alpha(x))] \frac{g(x')}{E^2(x', x)} - \frac{\lambda_1(x')}{E^2(x', x)} \right\} \\ + \int_0^H \delta g(x') dx' \int_0^{x'} dx \left\{ \frac{3E(x', x)}{2a^2} + \frac{1}{E(x', x)} [\lambda + \ln(1 - \alpha(x))] \right\}. \quad (404) \end{aligned}$$

Условие  $\delta(\Delta F'/k_B T) = 0$  приводит к уравнению

$$\frac{3g(x')}{2a^2} - [\lambda + \ln(1 - \alpha(x))] \frac{g(x')}{E^2(x', x)} - \frac{\lambda_1(x')}{E^2(x', x)} = 0,$$

которое может быть представлено в виде

$$E(x', x) = \sqrt{U_1(x') - U_2(x)}, \quad (405)$$

где

$$U_1(x') = \frac{2a^2\lambda_1(x')}{3g(x')} \quad \text{и} \quad U_2(x) = -\frac{2a^2}{3}[\lambda + \ln(1 - \alpha(x))]. \quad (406)$$

Используя условие отсутствия натяжения на свободном конце цепи,

$$E(x', x') = 0$$

находим, что  $U_1(x) \equiv U_2(x) \equiv U(x)$ .

Используя условие нормировки 377 можно получить универсальное выражение для распределения растяжения в цепи:

$$U(x) = \frac{\pi^2}{4N^2}x^2 \quad (407)$$

$$E(x', x) = \frac{\pi}{2N}\sqrt{(x')^2 - x^2}. \quad (408)$$

Окончательно, получаем уравнение для профиля ионизации в щетке  $\alpha(x)$  в виде

$$\ln[1 - \alpha(x)] = -\lambda - \frac{3}{2a^2}U(x) = -\lambda - b^2x^2, \quad (409)$$

где

$$b^2 = \frac{3\pi^2}{8a^2N^2}.$$

Неопределенный множитель Лагранжа  $\lambda$  может быть выражен через степень ионизации на краю щетки,  $\alpha_H = \alpha(x = H)$  как

$$\lambda = -b^2H^2 - \ln(1 - \alpha_H).$$

Уравнение 409 для степени ионизации как функции координаты  $x$  может, тем самым, быть представлено в виде

$$\alpha(x) = 1 - (1 - \alpha_H) \exp[b^2(H^2 - x^2)]. \quad (410)$$

Как и ожидалось, уравнение 410 предсказывает монотонное увеличение локальной степени ионизации мономерных звеньев,  $\alpha(x)$ , как функции расстояния  $x$  от поверхности прививки. Минимальное значение степень ионизации принимает на поверхности прививки ( $x = 0$ ),

$$\alpha_0 = \alpha(x = 0) = 1 - (1 - \alpha_H) \exp(b^2 H^2), \quad (411)$$

а максимальное значение степени ионизации внутри щетки,  $\alpha_H \leq \alpha_b$  достигается на краю щетки  $x = H$ .

Уравнение 410 в комбинации с законом действующих масс (уравнение 399) определяет профиль электростатического потенциала  $\psi_1(x)$  внутри щетки как

$$\psi_1(x) = b^2(x^2 - H^2) + \ln \left[ \frac{1 - \alpha_b}{\alpha_b(1 - \alpha_H)} \left( 1 - (1 - \alpha_H) \exp[b^2(H^2 - x^2)] \right) \right]. \quad (412)$$

На краю щетки,  $x = H$ , потенциал принимает значение

$$\psi_1(H) = \ln \left[ \frac{\alpha_H(1 - \alpha_b)}{\alpha_b(1 - \alpha_H)} \right]. \quad (413)$$

Производная от электростатического потенциала в точке  $x = H$  определяет величину нескомпенсированного (отрицательного) заряда  $Q_1$ , аккумулированного внутри щетки на единицу поверхности,

$$Q_1 = \frac{1}{4\pi l_B} \left( \frac{d\psi_1}{dx} \right)_{x=H} = \frac{-b^2 H}{2\pi l_B \alpha_H}. \quad (414)$$

Уравнение 414 определяет, тем самым, отклонение от электронейтральности щетки как целого (подразумевавшейся в подходах, основанных на ПЛЭ). В пределе низкой концентрации соли величина  $Q_1$  может быть интерпретирована как число ионов водорода (на единицу площади), выходящих из поликислотной щетки в окружающий раствор.

Распределение электростатического потенциала в растворе за пределями щетки (область 2,  $x \geq H$ ) совпадает с распределением потенциала вблизи однородно заряженной плоскости с плотностью зарядов  $Q_1$ , на единицу

поверхности.

$$\psi_2(x) = -2 \ln \left[ \frac{\left( \kappa \Lambda_1 + \sqrt{(\kappa \Lambda_1)^2 + 1} - 1 \right) + \left( \kappa \Lambda_1 - \sqrt{(\kappa \Lambda_1)^2 + 1} + 1 \right) e^{-\kappa(x-H)}}{\left( \kappa \Lambda_1 + \sqrt{(\kappa \Lambda_1)^2 + 1} - 1 \right) - \left( \kappa \Lambda_1 - \sqrt{(\kappa \Lambda_1)^2 + 1} + 1 \right) e^{-\kappa(x-H)}} \right], \quad (415)$$

где

$$\Lambda_1 = -\frac{1}{2\pi l_B Q_1} = \frac{\alpha_H}{b^2 H} \quad (416)$$

- соответствующая длина Гуи-Чэпмена, определяемая нескомпенсированным зарядом  $Q_1$ , , аккумулированным на единицу поверхности щетки. Эта длина Гуи-Чэпмена  $\Lambda_1$  вместе с длиной экранирования Дебая в растворе  $r_D \equiv \kappa^{-1}$  определяют распределение электростатического потенциала и подвижных ионов в растворе за пределами щетки (область 2).

Заметим, что знак минус перед логарифмом в уравнении 415 отвечает отрицательно заряженной поликислотной щетке и выбору нулевого значения электростатического потенциала в буфере,  $\psi_2(x = \infty) = 0$ . Подставляя  $x = H$  в уравнение 415, находим

$$\psi_2(H) = -2 \ln \left[ \frac{\kappa \Lambda_1}{\sqrt{(\kappa \Lambda_1)^2 + 1} - 1} \right]. \quad (417)$$

Условие непрерывности электростатического потенциала  $\psi(x)$  на границе щетки с раствором,  $\psi_2(H) = \psi_1(H)$ , вместе с уравнением 416 позволяют получить замкнутое соотношение между  $\alpha_H$  и  $H$ ,

$$\frac{\alpha_H(1 - \alpha_b)}{\alpha_b(1 - \alpha_H)} = \left( \frac{\sqrt{(\kappa \Lambda_1)^2 + 1} - 1}{\kappa \Lambda_1} \right)^2. \quad (418)$$

Комбинируя уравнения 412 и 425, можно найти распределение плотности (некомпенсированного) объемного заряда внутри щетки:

$$q_1(x) = \sum_j c_{j,1}(x) - \sum_i c_{i,1}(x) - \alpha(x)c_p(x),$$

откуда получаем

$$q_1(x) = -\frac{b^2}{2\pi l_B} \frac{1 - (1 - \alpha_H)(1 + 2b^2x^2) \exp[b^2(H^2 - x^2)]}{\{1 - (1 - \alpha_H) \exp[b^2(H^2 - x^2)]\}^2}. \quad (419)$$

Используя закон Больцмана для распределения подвижных ионов в щетке  $c_i(x), c_j(x)$  (уравнения 401 и 402, где потенциал  $\psi_1(x)$  находится из уравнения 412, а  $\alpha(x)$  определена уравнением 410), мы можем получить выражение для профиля концентрации мономерных звеньев в щетке как

$$c_p(x) = [-q_1(x) + \sum_j c_{j,1}(x) - \sum_i c_{i,1}(x)]/\alpha(x)$$

или, в явном виде

$$c_p(x) = \frac{b^2}{2\pi l_B} \frac{1 - (1 - \alpha_H)(1 + 2b^2x^2) \exp[b^2(H^2 - x^2)]}{\{1 - (1 - \alpha_H) \exp[b^2(H^2 - x^2)]\}^3} + \frac{\kappa^2}{8\pi l_B} \left\{ \frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} \frac{(1 - \alpha_H) \exp[b^2(H^2 - x^2)]}{\{1 - (1 - \alpha_H) \exp[b^2(H^2 - x^2)]\}^2} - \frac{1 - \alpha_b}{\alpha_b} \frac{\exp[-b^2(H^2 - x^2)]}{(1 - \alpha_H)} \right\}. \quad (420)$$

Отметим, что профиль концентрации мономерных звеньев  $c_p(x)$  в ПЭ щетке монотонно убывает как функция  $x$  при  $x \leq H$  и испытывает скачок на краю щетки:  $c_p(x = H) \neq 0$ .

Условие нормировки для профиля концентрации мономерных звеньев  $c_p(x)$ , уравнение 379, совместно с уравнениями 416 и 418 позволяет найти толщину щетки  $H$  и степень ионизации на краю щетки  $\alpha_H$  как функцию площади прививки  $s$ , степени полимеризации цепей  $N$ ,  $pH = -\log c_{bH^+}$ , концентрации соли в буферном растворе  $c_s$ , и константы диссоциации кислотных групп  $K_a$  (или, эквивалентно, степени ионизации кислотных групп в буферном растворе  $\alpha_b$ ).

Наряду с толщиной щетки  $H$ , определяющей максимальную вытяжку ПЭ цепей в щетке, удобно ввести также среднеквадратичную толщину  $H_{rms}$  как второй момент распределения концентрации мономерных звеньев  $c_p(x)$ ,

$$H_{rms}^2 = \frac{\int_0^H c_p(x)x^2 dx}{\int_0^H c_p(x)dx} = \frac{s}{N} \int_0^H c_p(x)x^2 dx. \quad (421)$$

Вследствие трансформации профиля плотности мономерных звеньев при изменении плотности прививки, концентрации соли или pH,  $H$  и  $H_{rms}$  могут проявлять различное асимптотическое поведение.

Распределение свободных концов цепей,  $g(x)$ , может быть найдено из профиля концентрации мономерных звеньев  $c_p(x)$ , используя уравнение 378 с учетом уравнения 408.

Поскольку профиль концентрации мономерных звеньев  $c_p(x)$  является убывающей функцией  $x$ ,  $dc_p(x)/dx \leq 0$ , функция распределения свободных концов,  $g(x)$ , неотрицательна в области  $0 \leq x \leq H$ . Вследствие того, что профиль концентрации мономерных звеньев испытывает скачок на краю щетки,  $c_p(H) \neq 0$ , распределение свободных концов расходится при  $x = H$  как  $\sim (H^2 - x^2)^{-1/2}$ .

Отметим, что как скачок в концентрации мономерных звеньев, так и расходимость функции распределения свободных концов являются следствием использованного приближения сильного растяжения ПЭ цепей в щетке. В реальной системе (или в численном эксперименте) они сглаживаются за счет гауссовых флуктуаций нерастянутых концевых участков цепей.

### **П3. Решение задачи Пуассона-Больцмана для полиэлектролитной щетки (сильный полиэлектролит)**

В случае щетки, образованной цепями сильного ПЭ (для определенности рассматривается случай сильной поликислоты) доля заряженных мономерных звеньев в цепях  $\alpha$  имеет постоянное значение, не зависящее ни от конформаций цепей ни от условий (концентрация соли, pH) в окружающем растворе. В этом случае вклад  $\Delta F_{ionization}$  в свободную энергию щетки  $\Delta F_{ionic,1}$ , уравнение 380, отсутствует и полная свободная энергия щетки может быть представлена в виде

$$\frac{\Delta F_1}{k_B T} = \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} E(x', x) dx +$$

$$\begin{aligned}
& s \int_0^H \left\{ \frac{1}{2} \psi_1(x) [\alpha c_p(x) + \sum_i c_{i,1}(x) - \sum_j c_{j,1}(x)] + \right. \\
& \left. \sum_i c_{i,1}(x) (\ln \frac{c_{i,1}(x)}{c_{bi}} - 1) + \sum_j c_{j,1}(x) (\ln \frac{c_{j,1}(x)}{c_{bj}} - 1) + 2c_s. \right. \quad (422)
\end{aligned}$$

Минимизация полной свободной энергии  $\Delta F$  как функционала от  $g(x)$ ,  $E(x', x)$ ,  $c_i(x)$ ,  $c_j(x)$  производится аналогично тому, как это было описано выше в Приложении 3.

В результате вариационной процедуры получается следующее выражение для электростатического потенциала внутри щетки

$$\psi_1(x) = -\lambda + b^2 x^2 / \alpha \equiv -\lambda + x^2 / H_0^2, \quad (423)$$

где

$$H_0 = \alpha^{1/2} / b = \sqrt{8/3\pi^2} a \alpha^{1/2} N.$$

В данном случае оказывается удобным положить электростатический потенциал равным нулю на границе щетки и раствора, т.е.  $\psi_1(x = H) = 0$ , что позволяет определить величину множителя Лагранжа  $\lambda$  в уравнении 423 записать явное выражение для электростатического потенциала внутри щетки в виде

$$\psi_1(x) = \frac{x^2 - H^2}{H_0^2}. \quad (424)$$

Заметим, что в последнем выражении зависимость от концентрации соли и от густоты прививки присутствует только в величине  $H$ .

Подставляя уравнение 424 в уравнение Пуассона

$$\frac{d^2 \psi_1}{dx^2} = -4\pi l_B q_1(x) = 4\pi l_B [\alpha c_p(x) + \sum_i c_{i,1}(x) - \sum_j c_{j,1}(x)], \quad x \leq H \quad (425)$$

мы находим в явном виде величину объемной плотности нескомпенсированного заряда в щетке

$$q_1(x) = \sum_j c_{j,1}(x) - \sum_i c_{i,1}(x) - \alpha(x) c_p(x) = -\frac{1}{2\pi l_B H_0^2}, \quad (426)$$

которая оказывается постоянной (не зависящей от координаты  $x$ ) в пределах щетки, и полный нескомпенсированный заряд на единицу площади щетки как

$$Q_1 = \int_0^H q_1(x) dx = -\frac{H}{2\pi l_B H_0^2} \quad (427)$$

что, в свою очередь, позволяет найти длину Гуи-Чэпмена  $\Lambda_1$ , определяющую распределение потенциала и концентраций ионов в растворе за пределами щетки:

$$\Lambda_1 = -\frac{1}{2\pi l_B Q_1} = \frac{H_0^2}{H}. \quad (428)$$

Пользуясь условием непрерывности электростатического потенциала и, тем самым, непрерывности распределений концентраций подвижных ионов на границе щетки,  $x = H$ , можно найти в явном виде выражения для распределения ионов обоих знаков внутри щетки

$$c_{\pm}(x) = \frac{1}{2\pi l_B H_0^2} \left[ (\kappa H_0/2)^2 + (H^2/2H_0^2) \right. \\ \left. \pm (H/H_0) \sqrt{(\kappa H_0/2)^2 + H^2/4H_0^2} \right] \exp \pm (H^2 - x^2)/H_0^2 \quad (429)$$

и далее, пользуясь уравнением 426, в явном виде концентрационный профиль мономерных звеньев в щетке.

$$\alpha c_p(x) = \frac{1}{2\pi l_B H_0^2} \left[ 1 + 2(\kappa H_0/2)^2 + (H^2/2H_0^2) \operatorname{sh}((H^2 - x^2)/H_0^2) \right. \\ \left. + (H/H_0) \sqrt{(\kappa H_0/2)^2 + H^2/4H_0^2} \operatorname{ch}((H^2 - x^2)/H_0^2) \right]. \quad (430)$$

Условие нормировки профиля плотности, уравнение 379, позволяет получить замкнутое уравнение для толщины щетки  $H$ .

#### **П4. Полимерные и полиэлектролитные щетки, привитые к выпуклым поверхностям**

Конформации цепей, образующих полимерные или ПЭ щетки, привитые к выпуклым (сферическим, цилиндрическим) поверхностям произвольного

радиуса кривизны могут быть проанализированы в рамках так называемой нелокальной средне-полевой модели. Эта модель позволяет в явном виде учесть неравномерность растяжения цепей в направлении, перпендикулярном поверхности прививки, и получить аналитические выражения как для структурных (толщина щетки  $H$ , радиальный профиль распределения мономерных звеньев  $c_p(r)$ ), так и для термодинамических (свободная энергия) параметров щетки как функций радиуса кривизны поверхности  $R_{core}$ . В пределе  $H \gg R_{core}$  сферические или цилиндрические щетки близки по структуре к звездообразным полимерам или молекулярным щеткам с жесткоцепным остовом. Для коллоидных полимерных щеток или мицелл, образуемых блок-сополимерами в селективных растворителях, размер короны  $H$  может быть как больше, так и меньше размера ядра  $R_{core}$ . Наконец, анализ свободной энергии полимерных щеток в пределе  $H \ll R_{core}$  позволяет оценить вклад привитых полимеров в изгибную жесткость поверхностей, декорированных привитыми полимерными цепями.

Основными приближениями, используемыми в нелокальной модели являются: (i) предположение об одинаковой вытяжке цепей в щетке, эквивалентное предположению о том, что все концевые сегменты цепей распределены в узкой области вблизи края щетки, (ii) предположение о гауссовой (линейной) эластичности цепей и (iii) приближение локальной электронейтральности, используемое при анализе свойств выпуклых ПЭ щеток.

Свободная энергия Гиббса щетки (в расчете на цепь) может быть представлена в виде

$$F^{(i)} = \frac{3k_B T}{2} \int_{R_{core}}^{R_{core}+H} \left( \frac{dr}{dn} \right) dr + \int_{R_{core}}^{R_{core}+H} f_{\text{int}}\{c_p(r)\} s(r) dr. \quad (431)$$

Здесь и далее используется показатель  $i$  для обозначения различных морфологий щеток: значения  $i = 1, 2, 3$  соответствуют плоской, цилиндрической или сферической щетке.

Первый член в уравнении 431 учитывает (в гауссовом приближении) потери конформационной энтропии в неоднородно растянутой цепи, описываемой траекторией  $n(r)$ , а второй член аккумулирует вклады, связанные с объемными (неэлектростатическими) взаимодействиями мономерных звеньев  $f_{ev}\{c_p(r)\}$ , а также с ионными взаимодействиями  $f_{ion}\{c_p(r)\}$  (последние учитываются в рамках ПЛЭ).

$$f_{int}\{c_p(r)\} = f_{ev}\{c_p(r)\} + f_{ion}\{c_p(r)\}. \quad (432)$$

Вклад, связанный с неэлектростатическими взаимодействиями может быть представлен в виде вириального разложения

$$f_{ev}\{c_p(r)\}/k_B T = vc_p^2(r) + wc_p^3(r) + \dots, \quad (433)$$

где  $v$  и  $w$  обозначают, соответственно, второй и третий вириальные коэффициенты. Вклад в плотность свободной энергии, связанный с ионными взаимодействиями, имеет разный вид для щеток, образуемых сильными или слабыми ПЭ (см. Приложение 1).

Локальное растяжение цепей на расстоянии  $r$  от центра кривизны,  $dr/dn$ , связано с локальной концентрацией мономерных звеньев,  $c_p(r)$ , как

$$c_p(r) = \frac{dn}{s(r)dr}, \quad (434)$$

где

$$s(r) = s(R_{core})\left(\frac{r}{R_{core}}\right)^{i-1}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (435)$$

Заметим, что уравнение 434 непосредственно вытекает из предположения об одинаковом растяжении всех цепей в щетке. Таким образом, свободная энергия щетки, уравнение 431, может быть представлена в виде

$$F^{(i)} = \int_{R_{core}}^{R_{core}+H} f\{c_p(r), r\} s(r) dr, \quad (436)$$

где плотность свободной энергии в щетке равна

$$f\{c_p(r) r\} = \frac{3k_B T}{2c_p(r)s^2(r)} + f_{int}\{c_p(r)\}. \quad (437)$$

Профиль концентрации мономерных звеньев  $c_p(r)$  удовлетворяет условию нормировки,

$$\int_{R_{core}}^{R_{core+H}} c_p(r)s(r)dr = N. \quad (438)$$

Минимизация свободной энергии, уравнение 436, по отношению к  $c_p(r)$  и  $H$ , с учетом условия нормировки 438 приводит к следующим уравнениям для определения  $c_p(r)$ , и  $H$ :

$$\frac{\delta}{\delta c_p(r)} f\{c_p(r), r\} = \lambda, \quad (439)$$

где  $\lambda$  - (обменный) химический потенциал мономерного звена в щетке и

$$\left( c_p(r) \frac{\delta}{\delta c_p(r)} f\{c_p(r), r\} - f\{c_p(r), r\} \right)_{r=R_{core}+H} = 0. \quad (440)$$

Последнее уравнение, означающее зануление (разностного) осмотического давления на границе щетки с раствором, непосредственно вытекает из минимизации свободной энергии по  $H$ .

## **П5. Аналитический метод самосогласованного поля в теории полимерных щеток**

Аналитический метод самосогласованного поля в теории полимерных щеток основан на функциональной минимизации свободной энергии, которая представляется в виде

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x')dx' \int_0^{x'} E(x, x')dx + s \int_0^H \frac{f\{c_p(x)\}}{k_B T} dx, \quad (441)$$

где  $H$  - положение верхней границы щетки, которое может быть меньше или равно равновесной толщине свободной (не ограниченной) щетки, находящейся в контакте с раствором.

В уравнении 441 первый интеграл описывает конформационную энтропию цепей с учетом их неоднородного и неодинакового растяжения. При этом подразумевается, что: (i) цепи подчиняются Гауссовой статистике (область линейного упругого отклика на деформацию) (ii) набор конформаций растянутой цепи учитывается с помощью так называемой траектории цепи  $n(x)$ . Функция  $n(x)$  находится из минимизации свободной энергии  $\Delta F$  и определяет наиболее вероятное положение мономерного звена с порядковым номером  $n$  (отсчитываемым от привитого к поверхности конца цепи) и соответствующее локальное растяжение цепи  $E(x', x) = dx/dn$  как функцию расстояния  $x$  от поверхности прививки для цепи, у которой свободный конец расположен на расстоянии  $x'$  от поверхности. Функция  $g(x)$  описывает нормированное на единицу распределение концевых звеньев цепей

$$\int_0^H g(x)dx = 1, \quad (442)$$

а функция локального растяжения,  $E(x, x')$ , нормирована как

$$\int_0^{x'} \frac{dx}{E(x, x')} = N. \quad (443)$$

Такое представление конформационного вклада в свободную энергию отвечает предположению о том, что каждый произвольно малый участок цепи растянут в направлении, перпендикулярном поверхности прививки, по отношению к своему невозмущенному (гауссову) размеру (приближение сильного растяжения). Это приближение позволяет описывать конформацию цепи в виде траектории  $x(n)$ , где  $x$  - расстояние  $n$ -го звена цепи от поверхности и  $dx/dn \geq 0$ . Приближение сильного растяжения было предложено А.Н.Семеновым [159] для анализа потерь конформационной энтропии в суперструктурах, образуемых блок-сополимерами в расплавах и впоследствии применено в теории полимерных щеток [16].

Второй интеграл в уравнении 441 описывает вклад взаимодействий мономерных звеньев цепей в щетке. Здесь  $f\{c_p(x)\}$  - локальная плотность

свободной энергии взаимодействий, которая зависит от локальной концентрации мономерных звеньев и в случае незаряженной щетки может быть представлена (в условиях не слишком высокой концентрации) в виде вириального разложения

$$f\{c_p(x)\} = vc_p^2(x) + wc_p^3(x).$$

Распределение концентрации мономерных звеньев в направлении, перпендикулярном поверхности, может быть выражено через функции  $E(x', x)$  и  $g(x)$  как

$$c_p(x) = \frac{1}{s} \int_x^H \frac{g(x')}{E(x, x')} dx' \quad (444)$$

и нормировано как

$$\int_0^H c_p(x) dx = \frac{N}{s}. \quad (445)$$

Задача о минимизации свободной энергии, определяемой уравнениями 441 и 444 как функционал от двух неизвестных функций  $E(x', x)$  и  $g(x)$ , при наличии дополнительных условий нормировки, уравнения 443 и 445, сводится к задаче о безусловной минимизации вспомогательного функционала

$$\begin{aligned} F'/k_B T = & \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} E(x, x') dx + s \int_0^H \frac{f\{c_p(x)\}}{k_B T} dx + \\ & \int_0^H \lambda_1(x') dx' \int_0^{x'} \frac{dx}{E(x, x')} + s \lambda_2 \int_0^H c_p(x) dx, \end{aligned} \quad (446)$$

где  $\lambda_1(x')$ ,  $\lambda_2$  - неопределенные множители Лагранжа.

Вариация вспомогательного функционала, определяемого уравнением 446, имеет следующий вид

$$\begin{aligned} \delta(F'/k_B T) = & \frac{3}{2a^2} \int_0^H dx' \int_0^{x'} dx [E(x, x') \delta g(x') + g(x') \delta E(x, x')] + \\ & s \int_0^H \frac{\delta f\{c_p(x)\}}{k_B T} dx - \\ & - \int_0^H dx' \int_0^{x'} dx \frac{\lambda_1(x')}{E^2(x, x')} \delta E(x, x') + s \lambda_2 \int_0^H dx \delta c_p(x), \end{aligned} \quad (447)$$

который далее преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \delta(F'/k_B T) = & \frac{3}{2a^2} \int_0^H dx' \int_0^{x'} dx [E(x, x') \delta g(x') + g(x') \delta E(x, x')] + \\ & s \int_0^H \left[ \frac{\delta f\{c_p(x)\}}{\delta c_p(x) k_B T} + \lambda_2 \right] \delta c_p(x) dx - \\ & - \int_0^H dx' \int_0^{x'} dx \frac{\lambda_1(x')}{E^2(x', x)} \delta E(x, x'). \end{aligned} \quad (448)$$

Поскольку из уравнения 444 следует, что

$$\int_0^H \delta c_p(x) dx = \frac{1}{s} \int_0^H dx \int_x^H dx' \left[ \frac{\delta g(x')}{E(x, x')} - \frac{g(x')}{E^2(x, x')} \delta E(x, x') \right], \quad (449)$$

то, меняя порядок интегрирования в последнем выражении, получаем

$$\int_0^H \delta c_p(x) dx = \frac{1}{s} \int_0^H dx' \int_0^{x'} dx \left[ \frac{\delta g(x')}{E(x, x')} - \frac{g(x')}{E^2(x, x')} \delta E(x, x') \right], \quad (450)$$

что позволяет представить второй интеграл в уравнении 448 в виде

$$\int_0^H dx' \int_0^{x'} dx \left( \frac{\delta f\{c_p(x)\}}{\delta c_p(x)} + \lambda_2 \right) \left[ \frac{\delta g(x')}{E(x, x')} - \frac{g(x')}{E^2(x, x')} \delta E(x, x') \right], \quad (451)$$

Исходя из условия минимума,  $\delta F' = 0$ , вспомогательного функционала, определяемого уравнением 446, получаем, что

$$\int_0^H dx' \int_0^{x'} dx \left[ \frac{3}{2a^2} g(x') - \frac{g(x)}{E^2(x, x')} \left( \frac{\delta f\{c_p(x)\}}{k_B T \delta c_p(x)} + \lambda_2 \right) - \frac{\lambda_1(x')}{E^2(x, x')} \right] \delta E(x, x') = 0 \quad (452)$$

откуда

$$E^2(x, x') = \frac{2a^2}{3} \frac{\lambda_1(x')}{g(x')} + \frac{2a^2}{3} \left[ \frac{\delta f\{c_p(x)\}}{k_B T \delta c_p(x)} + \lambda_2 \right]$$

или

$$E^2(x, x') = U_1(x') - U_2(x), \quad (453)$$

где функции  $U_1(x')$  и  $U_2(x)$  определены как

$$U_1(x') = \frac{2a^2}{3} \frac{\lambda_1(x')}{g(x')}, \quad (454)$$

$$U_2(x) = -\frac{2a^2}{3} \left[ \frac{\delta f\{c_p(x)\}}{k_B T \delta c_p(x)} + \lambda_2 \right]. \quad (455)$$

Используя условие отсутствия натяжения на свободном конце цепи,

$$E(x', x') = 0 \quad \text{при любом} \quad x' \geq 0$$

получаем, что  $U_1(x) \equiv U_2(x) \equiv U(x)$ .

Далее, рассматривая условие нормировки 443 как интегральное уравнение для функции  $U(x)$  можно получить универсальное выражение для распределения растяжения в цепи, справедливое для полимерных щеток с любым типом межмолекулярного взаимодействия в условиях Гауссовой эластичности цепей:

$$U(x) = \frac{\pi^2}{4N^2} x^2 \quad (456)$$

$$E(x', x) = \frac{\pi}{2N} \sqrt{(x')^2 - x^2}. \quad (457)$$

Подставляя уравнение 456 в уравнение 455, получаем уравнение

$$\frac{\delta f\{c_p(x)\}}{k_B T \delta c_p(x)} = -\lambda_2 - \frac{3\pi^2}{8N^2 a^2} x^2, \quad (458)$$

которое позволяет найти в явном виде профиль концентрации мономерных звеньев в щетке  $c_p(x)$ , если известна функциональная форма зависимости плотности свободной энергии  $f\{c_p(x)\}$  от концентрации. Неопределенный множитель Лагранжа  $\lambda_2$  может быть найден как функция  $H$  из условия нормировки профиля плотности, уравнение 445.

Равновесная толщина свободной (не ограниченной сжимающей поверхностью) щетки должна быть найдена из условия минимизации свободной энергии по  $H$ , которое отвечает условию равенства осмотического давления в щетке и в растворе.

Для вычисления конформационного энтропийного вклада в свободную энергию удобно воспользоваться следующим соотношением

$$\begin{aligned}
F_{conf}/k_B T &= \frac{3}{2a^2} \int_0^H dx' g(x') \int_0^{x'} E(x, x') dx = \\
&= \frac{3}{2a^2} \int_0^H dx' g(x') \frac{\pi}{2N} \int_0^{x'} \sqrt{(x')^2 - x^2} dx = \\
&= \frac{3}{2a^2} \int_0^H dx \int_x^H dx' \frac{\pi}{2N} g(x') \sqrt{(x')^2 - x^2},
\end{aligned}$$

где при переходе к последнему выражению был изменен порядок интегрирования.

Введем вспомогательную функцию

$$y(x) = \int_x^H dx' \frac{\pi}{2N} g(x') \sqrt{(x')^2 - x^2}. \quad (459)$$

Тогда

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\pi^2}{4N^2} s x c_p(x)$$

и

$$y(x) = - \int_x^H \frac{dy(x')}{dx'} dx' = \frac{\pi^2}{4N^2} s \int_x^H x' c_p(x'),$$

где использовано то, что  $y(H) = 0$ . В результате

$$F_{conf}/k_B T = \frac{3\pi^2}{8N^2 a^2} s \int_0^H dx \int_x^H x' c_p(x') dx'. \quad (460)$$

Наконец, уравнение 444 может быть представлено с учетом уравнения 457 в виде

$$c_p(x) = \frac{2N}{\pi s} \int_x^H \frac{g(x')}{\sqrt{(x')^2 - x^2}} dx'. \quad (461)$$

Рассматривая уравнение 461 как интегральное уравнение (Абеля) по отношению к неизвестной функции  $g(x)$ , можно представить его решение в виде

$$g(x) = \frac{xs}{N} \left( \frac{c_p(H)}{\sqrt{H^2 - x^2}} - \int_x^H \frac{\left(\frac{dc_p(x)}{dx}\right)_{x'}}{\sqrt{(x')^2 - x^2}} dx' \right). \quad (462)$$

В случае, если концентрация мономерных звеньев  $c_p(x)$  обращается в ноль на краю щетки,  $x = H$ , первый член в уравнении 462 отсутствует. Если же

концентрация мономерных звеньев испытывает скачок при  $x = H$ , то функция распределения концов имеет интегрируемую расходимость при  $x = H$ .

## П6. Численный метод самосогласованного поля Схойтиенса-Флеера

В основе метода самосогласованного поля Схойтиенса-Флеера лежит численное решение диффузионного уравнения Эдвардса [3] для статистической суммы  $Z_N(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  идеальной полимерной цепи из  $N$  сегментов, концы которой зафиксированы в точках  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}$ , находящейся во внешнем потенциальном поле  $u(\mathbf{r})$

$$\frac{\partial Z_N(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{\partial N} = \frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}}^2 Z_N(\mathbf{r}', \mathbf{r}) - \frac{u(\mathbf{r})}{k_B T} Z_N(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (463)$$

с начальным условием

$$Z_{N \rightarrow 0}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (464)$$

и соответствующим набором граничных условий. Статистическая сумма цепи  $Z_N(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  определяет (с точностью до нормировочного множителя) плотность вероятности нахождения свободного конца цепи в точке  $\mathbf{r}$  при условии, что другой конец цепи зафиксирован в точке  $\mathbf{r}'$ .

Статистическая сумма цепи с одним концом, зафиксированным в точке  $\mathbf{r}'$ , и вторым свободным концом равна

$$Z_N(\mathbf{r}') = \int Z_N(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (465)$$

Статистическая сумма цепи с двумя свободными концами равна

$$Z_N = \int Z_N(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \int Z_N(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (466)$$

Интегрирование в уравнениях 465 и 466 производится по всему доступному цепи объему раствора.

В соответствии с принципом суперпозиции, основанном на предположении о статистической независимости различных участков цепи, концентрация

мономерных звеньев в точке  $\mathbf{r}$ , создаваемая цепью, концы которой зафиксированы в точках  $\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}''$  равна

$$c_{\mathbf{r}', \mathbf{r}'', N}(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{n=1}^N Z_n(\mathbf{r}', \mathbf{r}) Z_{N-n}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')}{Z_N(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')}, \quad (467)$$

а концентрация, созданная в точке  $\mathbf{r}$  цепью, у которой один конец зафиксирован в точке  $\mathbf{r}'$ , а другой конец свободен равна

$$c_{\mathbf{r}', N}(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{n=1}^N Z_n(\mathbf{r}', \mathbf{r}) Z_{N-n}(\mathbf{r})}{Z_N(\mathbf{r}')}. \quad (468)$$

В случае, если  $p$  цепей закреплены одним из концов в точке  $\mathbf{r}'$ , а другие концы у каждой из цепей свободны (модель полимерной звезды), концентрация в точке  $\mathbf{r}$  будет, соответственно, в  $p$  раз больше, чем определенная уравнением 468.

Наконец, концентрация, созданная в точке  $\mathbf{r}$  цепью, у которой оба конца свободны и могут находиться в любой точке доступного объема раствора равна

$$c_N(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{n=1}^N Z_n(\mathbf{r}) Z_{N-n}(\mathbf{r})}{Z_N}. \quad (469)$$

Соответственно, если в объеме раствора находится  $K$  цепей, каждая из них дает равный вклад в концентрацию в точке  $\mathbf{r}$ .

Уравнения 467-469 являются точными для идеальных (невзаимодействующих) цепей во внешнем поле.

Метод самосогласованного поля позволяет определить статистическую сумму и распределение концентрации в системе взаимодействующих цепей. При этом вместо внешнего потенциального поля в уравнение 463 для статистической суммы подставляется эффективный потенциал

$$u(\mathbf{r}) \rightarrow u_{ext}(\mathbf{r}) + u_{self-consistent}\{c(\mathbf{r})\}, \quad (470)$$

в котором первый член описывает взаимодействие звеньев цепей с внешним полем, а второй - эффективно учитывает внутри- и межцепные взаимодействия.

Если функциональная форма зависимости самогласованного потенциала  $u_{self-consistent}\{c(\mathbf{r})\}$  от локальной концентрации мономерных звеньев известна, то диффузионное уравнение, совместно с уравнением 467 образуют замкнутую систему уравнений для нахождения статистической суммы и распределения концентрации мономерных звеньев. Как правило, эта система не может быть решена аналитически и требуется использование численных итерационных процедур. А именно, задав затравочное начальное распределение концентрации  $c(\mathbf{r})$ , можно расчитать величину эффективного потенциала  $u(\mathbf{r})$ , используя уравнение 470. Подстановка полученного распределения потенциала в уравнение 463 позволяет вычислить необходимые статистические суммы, после чего, используя уравнение 467, вычисляется новое распределение концентрации и т.д. Итерационная процедура повторяется, пока последовательность приближений для пространственного распределения концентрации (или для самосогласованного потенциала) не сойдутся к устойчивому решению.

Для реализации описанной итеративной процедуры в работе был применен метод Схойтайнса-Флеера, основанный на дискретизации пространства, т.е. на использовании решеточной модели. Значения концентрации мономерных звеньев и потенциала вычисляются в ячейках дискретной решетки, которая организована в соответствии с симметрией системы. Размер одной ячейки принимается равным размеру мономерного звена цепи. Детали вычислительного метода описаны в книге [180].

В методе Схойтайнса-Флеера связь между локальной концентрацией и самосогласованным потенциалом для незаряженных систем задается соотношением

$$\frac{u_{self-consistent}\{c(\mathbf{r})\}}{k_B T} = \ln(1 - c(\mathbf{r})) - 2\chi c(\mathbf{r}), \quad (471)$$

где  $\chi$  - параметр Флори-Хаггинса.

В растворах ПЭ самосогласованный потенциал должен быть дополнен электростатической составляющей

$$u_{Coulomb}(\mathbf{r}) = \alpha e \Psi(\mathbf{r}), \quad (472)$$

где самосогласованный электростатический потенциал  $\Psi(\mathbf{r})$ ) находится из уравнения Пуассона

$$\nabla_{\mathbf{r}}^2 \Psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} [-\alpha c_p(\mathbf{r}) + \sum_j q_j c_j(\mathbf{r})] \quad (473)$$

и суммирование в последнем члене уравнения 473 производится по всем подвижным ионам с зарядами  $eq_j$ . Пространственное распределение подвижных ионов описывается законом Больцмана

$$c_j(\mathbf{r}) = c_{bj} \exp(-q_j \Psi(\mathbf{r}) / k_B T). \quad (474)$$

Наиболее современный вариант программы *sfbox*, в которой реализован метод Схойтиенса-Флеера, допускает вычисление статистической суммы и всех структурных характеристик в нейтральных и в заряженных системах, где локальные свойства зависят от одной или двух пространственных координат. При этом полагается, что все локальные свойства системы постоянны как функции оставшихся двух или третьей координаты. Например, при моделировании плоских полимерных щеток считается, что все локальные свойства зависят только от расстояния от плотности прививки и система латерально однородна.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Oosawa, F. Polyelectrolytes/ F.Oosawa. – Dekker, New York, 1971. – 187 p.
2. Flory, P. Principles of Polymer Chemistry/ P.Flory. – Cornell University Press, Ithaca, 1953. – 470 p.

3. de Gennes, P.G. Scaling Concepts in Polymer Physics/ P.G. de Gennes. – Cornell University Press,Ithaca and London, 1979. – 454 p.
4. Grosberg, A.Yu. Statistical Physics of Macromolecules/ A.Yu.Grosberg, A.R.Khokhlov. – AIP Press,New York, 1994. – 320 p.
5. des Cloizeaux J. Polymers in Solution: Their Modelling and Structure/ J. des Cloizeaux, G. Jannink. – Clarendon Press, Oxford, 1990. – 675 p.
6. Rubinstein, M. Polymer Physics/ M. Rubinstein, R.H. Colby. – Oxford University Press, Oxford, 2003. – 454 p.
7. Barrat, J.L. Theory of polyelectrolyte solutions/ J.L.Barrat, J.F. Joanny // Advances in Chemical Physics. – 1996. – V.54. – N.1. – P.1-35.
8. Dobrynin, A.V. Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces/ A.V. Dobrynin, M. Rubinstein// Progress in Polymer Science. – 2005. – V.30. – N.5. – P.1049-1118.
9. Halperin, A. Tethered chains in polymer microstructures / A.Halperin, M.Tirrell, T.P.Lodge// Advances in Polymer Science. – 1991. – V.100. – N.1 – P.31-71.
10. Alexander, S. Adsorption of chain molecules with a polar head: a scaling description/ S. Alexander// Journal de Physique (France). – 1977. – V.38. – P.983-987.
11. de Gennes, P.-G. Conformations of Polymers Attached to an Interface/ P.-G. de Gennes //Macromolecules. – 1980. – V.13. – P.1069-1075.
12. Daoud, M. Star shaped polymers/ M. Daoud, J.-P. Cotton // Journal de Physique (France). – 1982. – V.43. – P.531-538.
13. Жулина, Е.Б. Конформации цепей, привитых к цилиндрической поверхности/ Е.Б. Жулина // Высокомолек.соед. В. – 1983. – Т.25. – С.834-840.

14. Birshtein, T.M., Conformations of star-branched macromolecules/ T.M. Birshtein, E.B. Zhulina // Polymer. – 1984. – V.25. – P.1453-1461.
15. Борисов, О.В. Диаграмма состояний и коллапс слоев привитых цепей/ О.В. Борисов, Е.Б. Жулина, Т.М. Бирштейн // Высокомолек. соед. А. – 1988. – Т. 30. – Н.4. – С.767-773.
16. Жулина, Е.Б. Структура и конформационные переходы в слоях привитых полимерных цепей: новая теория/ Е.Б.Жулина, В.А. Прямицын, О.В. Борисов // Высокомолек. соед. А. – 1989. – Т. 31. – Н.1. – С.205-215.
17. Zhulina, E.B. Theory of Steric Stabilization of Colloid Dispersions by Grafted Polymers/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov, V.A. Pryamitsyn // Journal of Colloid and Interface Science. – 1990. – V.137. – N.2. – P.495-511.
18. Zhulina E.B. Coil-Globule Type Transition in Polymers I. Collapse of Layers of Grafted Polymer Chains/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov, V.A. Pryamitsyn, T.M. Birshtein // Macromolecules. – 1991. – V.24. – N.1. – P. 140-149.
19. Zhulina, E.B. Theory of Planar Grafted Chain Layers Immersed in a Solution of Mobile Polymer/ E.B. Zhulina, O.V.Borisov, L.Brombacher // Macromolecules. – 1991. – V.24. – N.16. – P.4679-4690.
20. Zhulina, E.B. Structure and Stabilizing Properties of Grafted Polymer Layers in a Polymer Medium/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov // Journal of Colloid and Interface Science. – 1991. – V.144. – N.2. – P.507-520.
21. Zhulina, E.B. Theory of steric stabilization of colloid systems by grafted polymers/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov // Macromolecular Chemistry, Macromolecular Symposia. – 1991. – V.44. – P.275-284.

22. Borisov, O.V. Stabilization of Colloidal Dispersions by Grafted Polymers/ O.V.Borisov, P.Auroy, L.Auvray// *Stealth Liposomes.* – CRC Press, 1995. – P.25-34.
23. Parvole,J. Elastomer soft polymer brushes on flat surface by bimolecular surface initiated nitroxide mediated polymerization/ J. Parvole, J.P.Montfort, O.V.Borisov, G.Reiter, L. Billon // *Polymer.* – 2006. – V.47. – P.972-981.
24. Polzer, F. Synthesis and Analysis of Zwitterionic Spherical Polyelectrolyte Brushes in Aqueous Solution/ F.Polzer, J. Heigl, C.Schneider, M. Ballauff, O.V. Borisov // *Macromolecules.* – 2011. – V.44 – P.1654-1660.
25. Israelachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces/ J.N. Israelachvili - Academic Press, London, 1985. – 360 p.
26. Borisov, O.V. Collapse of Grafted Polyelectrolyte Layer/ O.V. Borisov, T.M. Birshtein, E.B. Zhulina // *Journal de Physique II (France).* – 1991. – V.1. – N.5. – P.521-526.
27. Birshtein, T.M. Thin Monomolecular Polymer Layers as Low-Dimensional Polymer Systems/ T.M. Birshtein, O.V. Borisov, A.A. Mercurieva, E.B. Zhulina // *Progress in Colloid and Polymer Science.* – 1991. – V.85. – P.38-45.
28. Zhulina, E.B. Structure of Grafted Polyelectrolyte Layer/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov, T.M. Birshtein // *Journal de Physique II (France).* – 1992. – V.2. – P.63-74.
29. Borisov, O.V. Polyelectrolyte Brushes/ O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M.Birshtein // *Polymer Preprints.* – 1992. – V.33. – P.566-567.
30. Borisov, O.V. Polyelectrolyte Brushes/ O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein// *Macromolecular Chemistry, Macromolecular Symposia.* – 1993. – V.65. – P.199-204.

31. Birshtein T.M. Collapse of polymer brush in poor solvent.Polyelectrolyte effects/ T.M.Birshtein, E.B. Zhulina, O.V. Borisov// Polymer preprints. – 1993. – V.34. – P.930-931.
32. Borisov, O.V. Anchoring of polyelectrolyte molecule at a surface/ O.V. Borisov// Polymer preprints. – 1993. – V.34. – P.934-935.
33. Zhulina, E.B. Diagram of states of grafted polyelectrolyte monolayer/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov, T.M.Birshtein// Polymer preprints. – 1993. – V.34. – P.1016-1017.
34. Borisov, O.V. Diagram of the States of a Grafted Polyelectrolyte Layer/ O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein // Macromolecules. – 1994. – V.27. – P.4795-4803.
35. Zhulina, E.B. The Theory of a Polyelectrolyte Brush Immersed in a Solution of Mobile Polyelectrolyte/ E.B.Zhulina, O.V.Borisov, T.M. Birshtein// Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – V.6. – P.1-6.
36. Zhulina, E.B. Theory of Ionizable Polymer Brushes/ E.B. Zhulina, T.M.Birshtein, O.V.Borisov // Macromolecules. – 1995. – V.28 – P.1491-1499.
37. Бирштейн, Т.М. Полиэлектролитные щетки. Фиксированное распределение заряда в цепях и ионизуемые цепи/Т.М. Бирштейн, Е.Б. Жулина, О.В. Борисов // Высокомолек. соед. А. – 1996. – Т. 38. – Н. 1. – С.657-664.
38. Borisov, O.V. Responsive Polymer Brushes: a Theoretical Outlook/ O.V.Borisov, E.B. Zhulina // Smart Polymers: applications in biotechnology and biomedicine. - CRC Press, Boca Raton,2008. – P.53-81.
39. Ballauff, M. Polyelectrolyte brushes/ M. Ballauff, O.V. Borisov// Current Opinion in Colloid and Interface Science. – 2006. – V.11. – P.316-323.

40. Zhulina, E.B. Structure and interactions of weakly charged polyelectrolyte brushes: self-consistent field theory /E.B. Zhulina, O.V.Borisov // Journal of Chemical Physics. – 1997. – V.107. – P.5952-5967.
41. Zhulina, E.B. Screening effects in polyelectrolyte brushe: self-consistent field theory/ E.B.Zhulina, J.Klein Wolterink, O.V. Borisov //Macromolecules. – 2000. – V.33. – P.4945-4953.
42. Pincus, P. Colloid stabilization with grafted polyelectrolytes/ P.Pincus// Macromolecules. – 1991. – V.24. – P.2912-2919.
43. Zhulina, E.B. Poisson-Boltzmann Theory of pH-sensitive (Annealing) Polyelectrolyte Brush/ E.B.Zhulina, O.V. Borisov// Langmuir. – 2011. – V.27. – P.10615-10633.
44. Currie, E.P.K. Polyacrylic Acid Brushes: Surface Pressure and Salt-Induced Swelling/ E.P.K. Currie, A.B. Sieval, G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart // Langmuir. – 2000. – V.16. – P.8324-8333.
45. Konradi, R. Interaction of Poly(methacrylic acid) Brushes with Metal Ions: Swelling Properties/R.Konradi, J. Rühe // Macromolecules. – 2005. – V.38. – P.4345-4354.
46. Borisov, O.V. Polyelectrolyte Molecule Conformation near a Charged Surface/ O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein // Journal de Physique II (France). – 1994. – V.4. – N.6. – P.913-929.
47. Borisov, O.V. Annealing Polyelectrolytes at Charged Interfaces/ O.V.Borisov, A.B. Boulakh, E.B. Zhulina // European Physical Journal E. – 2003. – V.12. – P.543-551.

48. Borisov, O.V. Adsorption of Hydrophobic Polyelectrolytes onto Oppositely Charged Surfaces/ O.V. Borisov, F. Hakem, T.A. Vilgis, J.-F. Joanny, A. Johner // European Physical Journal E. – 2001. – V.6. – P.37-47.
49. Yamakov, V. Adsorption of Polyelectrolyte Chain on a Charged Surface: a Monte Carlo Simulation of Scaling Behaviour/ V.Yamakov, B. Dünweg, O.V. Borisov, A. Milchev// Journal of Physics Condensed Matter. – 1999. – V.11. – P.9907-9914.
50. Sonnenberg, L. AFM-based single molecule force spectroscopy of end-grafted poly(acrylic acid) monolayers/ L.Sonnenberg, J. Parvole, L.Billon, O.V. Borisov, M. Seitz, H.Gaub // Langmuir. – 2011. – V.27. – P.10615-10633.
51. Zhulina, E.B. Adsorption of a polyelectrolyte brush into an oppositely charged layer/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov// Macromolecules. – 1998. – V.31. – P.7413-7442.
52. Zhulina, E.B. Adsorption of tethered polyelectrolytes onto oppositely charged solid-liquid interface/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov, J. van Male, F.A.M. Leermakers // Langmuir. – 2001. – V.17. – P.1277-1293.
53. Borisov, O.V. Polyelectrolytes tethered to a similarly charged surface/ O.V. Borisov, F.A.M. Leermakers, G.J. Fleer, E.B. Zhulina // Journal of Chemical Physics. – 2001. – V.114. – P.7700-7712.
54. Zhulina, E.B. A polyelectrolyte brush interacting with multivalent ions/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov, T.M. Birshtein // Macromolecules. – 1999. – V.32. – P.8189-8196.
55. Mei, Y. Collapse transition in spherical polyelectrolyte brushes in presence of multivalent counterions/ Y.Mei, K. Lauterbach, M. Hoffmann, O.V. Borisov, M. Ballauff, A. Jusufi // Physical Review Letters. – 2006. – V.97. – 158301.

56. Jusufi, A. Structure formation in polyelectrolytes induced by multivalent ions/A.Jusufi, O.V. Borisov, M. Ballauff// Polymer. – 2013. – V.54. – P.2028-2035.
57. Wittemann, A. Adsorption of proteins on spherical polyelectrolyte brushes in aqueous solution/ A. Wittemann, B. Haupt, M. Ballauff// Physical Chemistry, Chemical Physics. – 2003. – V.5. – P.1671-1677.
58. Leermakers, F.A.M. On the mechanisms of interaction of globular proteins with polyelectrolyte brushes/ F.A.M. Leermakers, M. Ballauff, O.V. Borisov// Langmuir. – 2007. – V.23. – P.3937-3946.
59. Henzler, K. Adsorption of  $\beta$ -Lactoglobulin in Spherical Polyelectrolyte Brushes: Direct Proof of Counterion Release by Isothermal Titration Calorimetry/ K. Henzler, B. Haupt, K. Lauterbach, A. Witteman, O.V. Borisov, M.Ballauff// Journal of American Chemical Society. – 2010. – V.132. – P.3159-3163.
60. Becker, A.L. Proteins and polyelectrolytes: A charged relationship/ A.L. Becker, K. Henzler, N. Welsch, M. Ballauff, O.V. Borisov// Current Opinion in Colloid and Interface Science. – 2011. – V.11. – P.316-323.
61. Бирштейн, Т.М. Адсорбция полимерных цепей на малых частицах и комплексообразование/ Т.М. Бирштейн, О.В. Борисов // Высокомолек. соед. А. – 1986. – Т. 28. – №. 11. – С.2265-2272.
62. Birshtein, T.M./ Theory of adsorption of polymer chains at spherical surfaces 1. Partition function: diagram of states/ T.M. Birshtein, O.V. Borisov// Polymer. – 1991. – V.32 – P.916-922.
63. Birshtein, T.M. Theory of adsorption of polymer chains at spherical surfaces 2. Conformation of macromolecule in different regions of the diagram of states/ T.M. Birshtein, O.V. Borisov// Polymer. – 1991. – V.32 – P.923-929.

64. Currie, E.P.K. End-grafted Polymers with Surfactants: a Theoretical Model/ E.P.K. Currie , J. van der Gucht, O.V. Borisov, M.A. Cohen Stuart// Langmuir. – 1998. – V.14 – P.5740-5750.
65. Currie, E.P.K. Stuffed brushes: theory and experiment/ E.P.K. Currie, J. van der Gucht, O.V. Borisov, M.A. Cohen Stuart// Pure and Applied Chemistry. 1999. – V.71. – N.7. – P.1227-1241.
66. Currie, E.P.K. Grafted polymers with annealed excluded volume: a model for the surfactant association in brushes/ E.P.K. Currie, G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, O.V. Borisov// European Physical Journal E. – 2000. – V.1 – P.27-40.
67. Currie, E.P.K. New Mechanisms for Phase Separation in Polymer-Surfactant Mixtures/ E.P.K. Currie, M.A. Cohen Stuart, O.V. Borisov// Europhysics Letters. – 2000. – V.49 – P.438-444.
68. Currie, E.P.K. Phase Separation in Polymer Solutions with Annealed Excluded Volume Interactions/ E.P.K. Currie, M.A. Cohen Stuart, O.V. Borisov// Macromolecules. – 2001. – V.34 – P.1018-1030.
69. Zhulina, E.B. Static forces in confined polyelectrolyte layers/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov, T.M. Birshtein// Macromolecules. – 2000. – V.33. – P.3488-3491.
70. Attili, S. Films of end-grafted hyaluronan are a prototype of a brush of strongly charged, semi-flexible polyelectrolyte with intrinsic excluded volume/ S. Attili, O.V. Borisov, R.P. Richter// Biomacromolecules. – 2012. – V.13. – P.1466-1477.
71. Zhulina, E.B. Repulsive forces between spherical polyelectrolyte brushes in salt-free solution/ E.B. Zhulina, A.B. Boulakh, O.V. Borisov// Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 2012. – V.226. – P.625-643.

72. Neelov, I.M. Stochastic dynamics simulations of grafted polymer brushes under the shear/ I.M. Neelov, O.V. Borisov, K. Binder// Macromolecular Theory and Simulations. – 1998. – V.7. – P.141-156.
73. Neelov, I.M. Shear deformation of two interpenetrating polymer brushes: stochastic dynamics simulations/I.M. Neelov, O.V. Borisov, K. Binder// Journal of Chemical Physics. – 1998. – V.108. – P.6973-6988.
74. Kaufmann, S. Mechanical properties of mushroom and brush poly(ethylene glycol) phospholipid membranes/ S. Kaufmann, O.V. Borisov, M. Textor, E. Reimhult// Soft Matter. – 2011. – V.7. – P.9267-9275.
75. Darinskii, A.A. Polyelectrolyte molecule in an elongational flow/A.A.Darinskii, O.V.Borisov// Europhysics Letters. – 1995. – V.29. – P.365-370.
76. Borisov, O.V. Stretching of polyelectrolyte coils and globules in an elongational flow/ O.V. Borisov, A.A. Darinskii, E.B. Zhulina// Macromolecules. – 1995. – V.28. – P.7180-7187.
77. Borisov, O.V. Stretching of Polyelectrolytes in Elongational Flow/ O.V.Borisov, A.A.Darinskii// Flexible Polymer Chain Dynamics in Elongational Flow: Theory and Experiment. Springer, Heidelberg, 1999. – P.73-99.
78. Harden, J.L. Deformation of Polyelectrolyte brushes in Strong Flows: Good Solvent Regime/ J.L. Harden, O.V. Borisov, M.E. Cates // Macromolecules. – 1997. – V.30. – P.1179-1187.
79. Cheng, M. Lubrication at Physiological Pressure by Polyzwitterionic Brushes/M. Cheng, W.H. Briscoe, S.P. Armes, J. Klein J// Science. – 2009. – V.323. – P.1698-1701.
80. Burchard, W. Solution Properties of Branched Macromolecules/ W. Burchard//Advances in Polymer Science. – 1999. – V.143. – P.113-194.

81. Stockmayer, W.H. The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings/ W.H. Stockmayer, B.H. Zimm // Journal of Chemical Physics. – 1949. – V.17. – P.1301-1314.
82. Birshtein, T.M. Temperature-concentration diagram for a solution of star-branched macromolecules/ T.M. Birshtein, E.B. Zhulina, O.V. Borisov// Polymer. – 1986. – V.27. – P.1078-1086.
83. Жулина, Е.Б. Переход клубок-глобула в звездообразных макромолекулах/ Е.Б. Жулина, О.В. Борисов, Т.М. Бирштейн // Высокомолек. соед. А. – 1988. – Т. 30. – Н.4. – С.774-781.
84. Beaudoin, E. Neutron scattering of hydrophobically modified poly(ethylene oxide) in aqueous solutions/ E. Beaudoin, O.V. Borisov, A. Lapp, L. Billon, R. Hiorns, J. Francois// Macromolecules. – 2002. – V.35. – P.7436-7447.
85. Beaudoin, E. Effect of temperature on neutron scattering from aqueous solutions of hydrophobically modified poly(ethylene oxide)/ E. Beaudoin, O.V. Borisov, A. Lapp, J. Francois// Macromolecular Symposia. – 2003. – V.191. – P.89-97.
86. Beaudoin, E. Association of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide). 1.Preparation of polymers and characterization of critical association concentration/ E. Beaudoin, R. Hiorns, O.V. Borisov, J. Francois// Langmuir. – 2003. – V.19. – P.2058-2066.
87. Francois, J. Association of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide). 2.Phase diagrams/ J. Francois, E. Beaudoin, O.V. Borisov// Langmuir. – 2003. – V.19. – P.10011-10018.
88. Grassl, B. Poly(ethylene oxide) and poly(acrylamide)based water soluble polymers: synthesis, characterization and properties in solution/ B. Grassl, L. Billon, O. Borisov, J. Francois // Polymer International. – 2006. – V.55. – P.1169-1176.

89. Borisov, O.V. The Effect if Free Branches on the Collapse of Polyelectrolyte Networks/ O.V. Borisov, T.M Birshtein, E.B. Zhulina// Progress in Colloid and Polymer Science. – 1992. – V.90. – P.177-181.
90. Borisov, O.V. Conformations of Star-Branched Polyelectrolytes/O.V. Borisov // Journal de Physique II (France). – 1996. – V.6. – P.1-19.
91. Borisov, O.V. The Effects of Ionic Strength and Charge Annealing on the Conformations of Star-Branched Polyelectrolytes/ O.V. Borisov, E.B. Zhulina// European Physical Journal B. – 1998. – V.4. – P.205-217.
92. Klein Wolterink, J. Screening in Solutions of Star-Branched Polyelectrolytes/ J. Klein Wolterink, F.A.M. Leermakers , G.J. Fleer ,L.K. Koopal ,E.B. Zhulina , O.V. Borisov // Macromolecules. – 1999. – V.32. – P.2365-2377.
93. Klein Wolterink, J. Annealed Star-Branched Polyelectrolytes in Solution/ J. Klein Wolterink, J. van Male, M.A. Cohen Stuart, L.K. Koopal, E.B. Zhulina, O.V. Borisov// Macromolecules. – 2002. – V.35. – P.9176-9190.
94. Plamper, F.A. Tuning the thermoresponsive properties of weak polyelectrolytes: aqueous solutions of star-shaped and linear poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)/ F.A. Plamper , M. Ruppel, A. Schmalz, O.V. Borisov, M. Ballauff , A.H.E. Müller // Macromolecules. – 2007. – V.40. – P.8361-8366.
95. Leermakers, F.A.M. Counterion Localization in Solutions of Starlike Polyelectrolytes and Colloidal Polyelectrolyte Brushes: a Self-Consistent Field Theory/ F.A.M. Leermakers, M. Ballauff, O.V. Borisov// Langmuir. – 2008. – V.24. – P.10026-10034.
96. Borisov, O.V. Conformations and solution properties of star-branched polyelectrolytes/ O.V. Borisov , E.B. Zhulina , F.A.M. Leermakers, M. Ballauff M., A.H.E. Müller // Advances in Polymer Science. – 2011. – V.241. – P.1-55.

97. de Gennes, P.G. Remarks on polyelectrolyte conformation/ P.G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard// Journal de Physique (France). – 1976. – V.37. – P.1461-1473.
98. . Khokhlov, A.R. On the theory of weakly charged polyelectrolytes/A.R. Khokhlov, K.A. Khachaturian // Polymer. – 1982. – V.23. – P.1742-1750.
99. Zhulina, E.B. Polyelectrolytes Grafted to Curved Surfaces/E.B. Zhulina, O.V. Borisov// Macromolecules. – 1996. – V.29. – P.2618-2624.
100. Borisov, O.V. Structure of Weakly Charged Polyelectrolyte Brushes: Monomer Density Profiles/ O.V. Borisov, E.B. Zhulina// Journal de Physique II (France). – 1997. – V.7. – P.449-458.
101. Zhulina, E.B. Curved Polymer and Polyelectrolyte Brushes beyond Daoud-Cotton Model/ E.B. Zhulina, T.M. Birshtein, O.V. Borisov// European Physical Journal E. – 2006. – V.20. – P.243-256.
102. Kosovan, P. Molecular Dynamics Simulations of a Polyelectrolyte Star in Poor Solvent/ P. Kosovan, J. Kuldova, Z. Limpouchova, K. Prochazka, E.B. Zhulina, O.V. Borisov// Soft Matter. – 2010. – V.6. – P.1872-1874.
103. Plamper, F.A. Synthesis and Characterization of Star-Shaped Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) and Its Quaternized Ammonium Salts/ F.A. Plamper, A. Schmalz, E. Penott-Chang, M. Drechsler, A. Jusufi, M. Ballauff, A.H.E. Müller // Macromolecules. – 2007. – V.40. – P.5689-5697.
104. Plamper, F.A. Synthesis, characterization and behaviour in aqueous solution of star-shaped poly(acrylic acid)/ F.A. Plamper, H. Becker, M. Lanzendorfer, M. Patel, A. Wittemann, M. Ballauff, A.H.E. Müller // Macromolecular Chemical Physics. – 2005. – V.206. – P.1813-1825.

105. Mays, J.W. Synthesis of Model Branched Polyelectrolytes/J.W. Mays// Polymer Communications. – 1990. – V.31. – P.170-172.
106. Guo, X. Spherical polyelectrolyte brushes: Comparison between annealed and quenched brushes/X. Guo, M. Ballauff// Physical Review E. – 2001. – V.64. – 015406.
107. Meunier, J.-C. Etude en solution diluée des propriétés du polystyrène ramifié en étoile/ J.-C., Meunier, R. van Leemput// Makromolekulare Chemie. – 1971. – V.147. – P.191-211.
108. Borisov, O.V. Polyelectrolyte Manifolds/O.V. Borisov, T.A. Vilgis// Europhysics Letters. – 1996. – V.35. – P.327-332.
109. Borisov, O.V. Scaling Theory of Branched Polyelectrolytes/ O.V. Borisov, M. Daoud// Macromolecules. – 2001. – V.34. – P.8286-8293.
110. Klein Wolterink, J. Star-burst Polyelectrolytes: Scaling and Self-Consistent Field Theory/ J. Klein Wolterink, J. van Male, M. Daoud, O.V. Borisov // Macromolecules. – 2003. – V.36. – P.6624-6631.
111. Борисов, О.В. Температурно-концентрационная диаграмма состояний раствора гребнеобразных макромолекул/ О.В. Борисов, Т.М. Бирштейн, Е.Б. Жулина // Высокомолек. соед. А. – 1987. – Т. 29. – N.7. – С.1413-1419.
112. Rouault, Y. Comb-branched polymers: Monte-Carlo simulations and Scaling/Y. Rouault, O.V. Borisov// Macromolecules. – 1996. – V.29. – P.2605-2611.
113. Feuz, L. Bending Rigidity and Induced Persistence Length of Molecular Bottle Brushes: a Self-Consistent Field Theory/ L. Feuz, F.A.M. Leermakers, M. Textor, O.V. Borisov// Macromolecules. – 2005. – V.38. – P.8891-8901.
114. Feuz, L. Conformations of poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) molecular brushes in aqueous solutions studied by small angle neutron scattering/L. Feuz, P.

- Strunz, T. Geue, M. Textor, O.V. Borisov// European Physical Journal E. – 2007. – V.23. – P.237-247.
115. Borisov, O.V. Persistence Length of Dendritic Molecular Brushes/ O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein// ACS MacroLetters. – 2012. – V.1. – P.1166-1169.
116. Fredrickson, G. Surfactant-induced lyotropic behaviour of flexible polymer solutions/G. Fredrickson// Macromolecules. – 1993. – V.26. – P.2825-2831.
117. Lecommandoux, S. Effects of Dense Grafting on the Backbone Conformations of Bottlebrush Polymers: Determination of the Persistence Length in Solution/ S. Lecommandoux, F. Checot, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, A. Brulet, J.P. Cotton //Macromolecules. – 2002. – V.35. – P.8878-8881.
118. Zhang, B. Conformations of Cylindrical Brushes in Solution: Effect of the Side Chain Length /B. Zhang, F. Gröhn, J.S. Pedersen, K. Fischer, M. Schmidt// Macromolecules. – 2006. – V.39. – P.8440-8450.
119. Cheng, G. Small Angle Neutron Scattering Study of Conformation of Oligo(ethylene glycol)-Grafted Polystyrene in Dilute Solutions: Effect of the Backbone Length /G. Cheng, Y.B. Melnichenko, G.D. Wignall, F. Hua, K. Hong, J.W. Mays //Macromolecules. – 2008. – V.41. –P.9831-9836.
120. Bolisetty, S. Interaction of cylindrical polymer brushes in dilute and semi-dilute solutions/ S. Bolisetty, S. Rosenfeldt, C.N. Rochette, L. Harnau, P. Lindner, Y. Xu, A.H.E. Müller, M. Ballauff// Colloid Polymer Science. – 2009. – V.287. – N. 2. – P.129-136.
121. Bastardo, L.A. Soluble complexes in aqueous mixtures of low charge density comb polyelectrolyte and oppositely charged surfactant probed by scattering and NMR/ L.A. Bastardo, J. Iruthayaraj, M. Lundin, A. Dedinaite, A. Vareikis, R. Makuska, A. van der Wal, I. Furo, V.A. Garamus, P.M. Claesson// Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – V.312. – P.21-33.

122. Feuz, L. Adsorption of Molecular Brushes with Polyelectrolyte Backbones onto Oppositely Charged Surfaces: a Self-Consistent Field Theory/ L.Feuz, F.A.M.Leermakers, M.Textor, O.V. Borisov // Langmuir. – 2008. – V.24. – P.7232-7244.
123. Pasche, S. Poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol) Assembled Monolayers on Niobium Oxide Surfaces: A Quantitative Study of the Influence of Polymer Interfacial Architecture on Resistance to Protein Adsorption by ToF-SIMS and in Situ OWLS/S.Pasche, S.M. De Paul, J. Voros, N.D. Spencer, M. Textor // Langmuir. – 2003. – V.19. – P.9216-9225.
124. Sheiko, S.S. Cylindrical Molecular Brushes under Poor Solvent Conditions: Scaling Analysis and Microscopic Observation/ S.S. Sheiko, O.V. Borisov, S.A. Prokhorova, M. Möller// European Physical Journal E. - 2004. - V.13. - P.125-131.
125. Xu, Y. Manipulation of Morphologies of Cylindrical Polyelectrolyte Brushes by Forming Interpolyelectrolyte Complexes with Oppositely Charged Linear Polyelectrolytes: an AFM Study/ Y. Xu, O.V. Borisov, M. Ballauff, A.H.E. Müller // Langmuir. – 2010. – V.26. – P.6919-6926.
126. Borisov, O.V. Amphiphilic Graft Copolymers in a Selective Solvent: Intramolecular Structures and Conformational Transitions/ O.V. Borisov, E.B. Zhulina// Macromolecules. – 2005. – V.38. – P.2506-2514.
127. Kosovan, P. Amphiphilic Graft Copolymers in Selective Solvents: Molecular Dynamics Simulations and Scaling Theory/ P. Kosovan, J. Kuldova, Z. Limpouchova, K. Prochazka, E.B. Zhulina, O.V. Borisov// Macromolecules. – 2009. – V.42. – P.6748-6760.
128. Pincus, P. Excluded volume effects and stretched polymer chains/ P.Pincus// Macromolecules. – 1976. – V.9. – P.386-388.

129. Zhulina, E.B. Stretching polymer brushes in poor solvent/E.B. Zhulina, A. Halperin// Macromolecules. – 1991. – V.24. – P.5393-5397.
130. Witten, T.A. Colloid stabilization by long grafted polymers/T.A. Witten, P. Pincus// Macromolecules. – 1986. – V.19. – 2509-2513.
131. Dobrynin, A.V. Cascade of Transitions in Polyelectrolyte Chain in Poor Solvents/A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, S.P. Obukhov// Macromolecules. – 1996. – V.29. – P.2974-2979.
132. Borisov, O.V. Micelles of Polysoaps/ O.V. Borisov, A. Halperin // Langmuir. – 1995. – V.11. – P.2911-2919.
133. Borisov, O.V. Micelles of Polysoaps: the Role of Bridging Interactions/O.V. Borisov, A. Halperin // Macromolecules. – 1996. – V.29. – P.2612-2617.
134. Borisov, O.V. Polysoaps: the signatures of intrachain self-assembly in theta-solvents/ O.V. Borisov, A. Halperin // Macromolecular Symposia. – 1997. – V.117. – P.99-107.
135. Leckband, D.E. Cold and Hot Denaturation of Polysoaps/D.E. Leckband, O.V. Borisov, A. Halperin // Macromolecules. – 1998. – V.31. – P.2368-2374.
136. Borisov, O.V. Self-assembly of polysoaps/O.V. Borisov, A. Halperin // Current Opinion in Colloid and Interface Science. – 1998. – V.3. – P.415-421.
137. Borisov, O.V. Collapsed and Extended Polysoaps/O.V. Borisov, A. Halperin // Associating Polymers in Aqueous Media. ACS Symposium Series. –2000. – V.765. – P.109-126.
138. Borisov, O.V. Polysoaps within the p-Cluster Model: Solution and Brushes/O.V. Borisov, A. Halperin // Macromolecules. – 1999. – V.32. – P.5097-5105.

139. Borisov, O.V. On the Elasticity of Polysoaps: the Effect of Secondary Structure/O.V. Borisov, A. Halperin // Europhysics Letters. – 1996. – V.34. – P.657-660.
140. Borisov. O.V. Polysoaps: Extension and Compression/O.V. Borisov, A. Halperin // Macromolecules. – 1997. – V.30. – P.4432-4444.
141. Borisov, O.V. On the extension of polysoaps: the Gaussian approximation/O.V. Borisov, A. Halperin // Macromolecular Symposia. – 1997. – V.113. – P.11-17.
142. Borisov, O.V. Extending Polysoaps in the Presence of Free Amphiphiles/O.V. Borisov, A. Halperin // Physical Review E. – 1998. – V.30. – P.812-822.
143. Borisov, O.V. Deformation of Globular Polysoaps: Extension, Confinement and Extensional Flow/O.V. Borisov, A. Halperin // European Physical Journal B. – 1999. – V.9. – P.251-264.
144. Borisov, O.V. Polysoaps and biopolymers: the effect of secondary structure on the extension elasticity/O.V. Borisov, A. Halperin // Macromolecular Symposia. – 1999. – V.139. – P.57-65.
145. Zhulina, E.B. Conformations of block-copolymer molecules in selective solvents (micellar structures)/E.B. Zhulina, T.M. Birshtein// Polymer Science USSR. – 1985. – V.27. – P.570-578.
146. Halperin, A. Polymeric micelles: a star model/A.Halperin //Macromolecules. – 1987. – V.20. – P.2943-2946.
147. Halperin, A. The desorption of polymeric surfactants - a Kramers rate theory/A.Halperin // Europhysics Letters. – 1989. – V.8. – P.351-357.
148. Halperin A. Polymeric micelles: their relaxation kinetics/A. Halperin, S. Alexander// Macromolecules. – 1989. – V.22. – P.2403-2412.

149. Birshtein, T.M. Scaling theory of supermolecular structures in block copolymer - solvent systems. 1. Model of micellar structures/T.M. Birshtein, E.B. Zhulina//*Polymer*. – 1989. – V.30. – P.170-177.
150. Zhulina, E.B. Diblock Copolymer Micelles in a Dilute Solution/ E.B. Zhulina, M. Adam, S. Sheiko, I. LaRue, M. Rubinstein// *Macromolecules*. – 2005. – V.38. – P.5330-5351.
151. Borisov, O.V. Effect of Salt on Self-Assembly in Charged Block-Copolymer Micelles/O.V. Borisov, E.B. Zhulina// *Macromolecules*. – 2002. – V.35. – P.4472-4480.
152. Förster, S. Structure of Polyelectrolyte Block Copolymer Micelles/ S. Förster, N. Hermsdorf, C. Böttcher, P. Lindner// *Macromolecules*. – 2002. – V.35. – P.4096-4105.
153. Burkhard, M. Polyisobutylene-block-poly(methacrylic acid) Diblock Copolymers: Self-Assembly in Aqueous Media/ M. Burkhard, N. Martinez-Castro, S. Tea, M. Drechsler, I. Babin, I. Grishagin, R. Schweins, D.V. Pergushov, M. Gradzielski, A.B. Zezin, A.H.E. Müller // *Langmuir*. – 2007. – V.23. – P.12864-12874.
154. Zhulina, E.B. Self-Assembly in Solutions of Block-Copolymers with Annealing Polyelectrolyte Blocks/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov// *Macromolecules*. – 2002. – V.35. – P.9191-9203.
155. Lauw, Y. Morphology of Micelles formed by Diblock Copolymers with Polyelectrolyte Block/ Y. Lauw, F.A.M. Leermakers, M.A. Cohen Stuart, O.V. Borisov, E.B. Zhulina// *Macromolecules*. – 2006. – V.39. – P.3628-3641.
156. Xu, L. pH-triggered Block Copolymer Micelle-to-Micelle Phase Transition/ L. Xu, Z. Zhu, O.V. Borisov, E.B. Zhulina, S.A. Sukhishvili// *Physical Review Letters*. – 2009. – V.103. – 118301.

157. Zhang, L. Multiple Morphologies of "Crew-Cut"Aggregates of Polystyrene-b-poly(acrylic acid) Block Copolymers/L. Zhang, A. Eisenberg// Science. – 1995. – V.268. – P.1728-1731.
158. Mai, Y. Self-assembly of block copolymers/ Y. Mai, A. Eisenberg // Chemical Society Reviews. – 2012. – V.41. – P.5969-5985.
159. Semenov, A.N. Contribution to the theory of microphase layering in block copolymer melts/ A.N. Semenov// Sov. Phys. JETP. – 1985. – V.61. – P.733-742.
160. Borisov, O.V. Morphology of Micelles formed by Diblock Copolymers with Polyelectrolyte Block/ O.V. Borisov, E.B. Zhulina // Macromolecules. – 2003. – V.36. – P.10029-10036.
161. Zhulina, E.B. Theory of Morphological transitions in Weakly Dissociating Diblock Polyelectrolyte Micelles/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov// Macromolecules. – 2005. – V.38. – P.6726-6741.
162. Borisov, O.V. Reentrant Morphological Transitions in Copolymer Micelles with pH-sensitive Corona/O.V. Borisov, E.B. Zhulina// Langmuir. – 2005. – V.21. – P.3229-3231.
163. Borisov, O. V. Self-assembled structures of amphiphilic ionic block copolymers: theory, self-consistent field modeling and experiment/O.V. Borisov, E.B. Zhulina, F.A.M. Leermakers, A.H.E. Müller // Advances in Polymer Science. – 2011. – V.241. – P.57-129.
164. Zhulina, E.B. Theory of block polymer micelles: recent advances and current challenges/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov// Macromolecules. – 2012. – V.45. – P.4429-4440.
165. Borisova, O.V. pH-triggered reversible sol-gel transition in aqueous solutions of amphiphilic gradient copolymers/ O.V. Borisova, L. Billon, M. Zaremski,

- B.Grassl, Z. Bakaeva, A. Lapp, P. Stepanek, O.V. Borisov // Soft Matter. – 2011. – V.7. – P.10824-10833.
166. Borisova, O.V. Synthesis and pH-controlled self-assembly of novel amphiphilic block-gradient copolymers of styrene and acrylic acid/ O.V. Borisova, L. Billon, M. Zaremski, B.Grassl, Z. Bakaeva, A. Lapp, P. Stepanek, O.V. Borisov // Soft Matter. – 2012. – V.8. – P.7649-7659.
167. Kuldova, J. Self-association of copolymers with various composition profiles/ J. Kuldova, P. Kosovan, Z. Limpouchova, K. Prochazka, O.V. Borisov // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 2010. – V.75. – P.493-505.
168. Charlaganov, M.I. Modelling of Triblock Terpolymer Micelles with a Segregated Corona/ M.I. Charlaganov, O.V. Borisov, F.A.M. Leermakers// Macromolecules. – 2008. – V.41. – P.3668-3677.
169. Gröschell, A.H. Precise hierarchical self-assembly of multicompartiment micelles/ A.H. Gröschell, F.H. Schacher, H. Schmalz, O.V. Borisov, E.B. Zhulina A. Walther, A.H.E. Müller // Nature Communications. – 2012. – V.3. – P.710-720.
170. Steinschulte, A.A. Unimolecular Janus-Micelles by Microenvironment Induced Internal Complexation/ A.A. Steinschulte, T. Gossen, B. Schulte, M. Erberich, O.V. Borisov, F.A. Plamper// ACS Macro Letters. – 2012. – V.1. – P.504-507.
171. Borisov, O.V. Theory of self-assembly of triblock terpolymers in selective solvent towards corona-compartmentalized (Janus) micelles/O.V. Borisov, E.B. Zhulina// Polymer. – 2013. – V.54. – P.2043-2048.
172. Walther, A. Janus particles/ A. Walther, A.H.E. Müller // Soft Matter. – 2008. – V.4. – P.663-668.
173. Daoud, M. Temperature-concentration diagram of polymer solution/M. Daoud, G. Janninck// Journal de Physique (France). – 1976. – V.37. – P.973-979.

174. Бирштейн, Т.М. Диаграмма состояния раствора полужестких макромолекул/ Т.М. Бирштейн // Высокомолек. соед. А – 1982. – N.10. – T.24. – C.2110-2114.
175. Noolandi, I. Theory of block copolymer micelles in solution/I.Noolandi, K.M. Hong // Macromolecules. – 1983. – V.16. – P.1443-1448.
176. Birshtein, T.M. Scaling theory of supermolecular structures in block copolymer - solvent systems 2. Supercrystalline structures/T.M. Birshtein, E.B. Zhulina// Polymer. – 1990. – V.31. – P.1312-1320.
177. Moughton, A.O. Multicompartment Block Polymer Micelles/A.O. Moughton, M.A. Hillmyer, T.P.Lodge// Macromolecules. – 2012. – V.45. – P.2-19.
178. Zhulina, E.B. Scaling theory of 3-miktoarm ABC copolymer micelles in selective solvent/ E.B. Zhulina, O.V. Borisov // Macromolecules. – 2008. – V.41. – P.5934-5944.
179. Li Z., Kesselman, E. Multicompartment Micelles from ABC Miktoarm Stars in Water/ E. Kesselman, Y. Talmon, M.A. Hillmyer, T.P. Lodge // Science. – 2004. – V.306. – P.98-101.
180. Fleer, G. J. Polymers at Interfaces/ G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B.Vincent. - Chapman and Hall, London, 1993. – 450 p.