

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Ларин Даниил Евгеньевич

**Теория структурирования макромолекул с амфифильными
звеньями и макромолекул в присутствии поверхностно-
активных веществ в растворах и привитых слоях**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
Говорун Е.Н.

Москва – 2020

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	9
1.1 Низкомолекулярные амфифильные вещества.....	9
1.2 Смеси полимер-ПАВ.....	32
1.3 Макромолекулы с амфифильными звеньями.....	35
1.4 Привитые слои макромолекул.....	53
Глава 2. Конформации макромолекул в разбавленных амфифильных растворах	66
2.1 Одиночная макромолекула с амфифильными звеньями.....	67
2.1.1 Модель.....	68
2.1.2 Результаты и обсуждение.....	75
2.2 Одиночная макромолекула в плохом растворителе в присутствии амфифильного вещества.....	80
2.2.1 Модель.....	80
2.2.2 Результаты и обсуждение.....	91
Глава 3. Структурирование в амфифильных привитых слоях макромолекул	99
3.1 Плотный привитый слой макромолекул в присутствии амфифильного вещества.....	99
3.1.1 Модель.....	99
3.1.2 Результаты и обсуждение.....	107
3.2 Плотный привитый слой макромолекул с амфифильными звеньями.....	114
3.2.1 Модель.....	114
3.2.2 Результаты и обсуждение.....	121
Выводы	126
Благодарности	127

Основные публикации по теме диссертации.....	128
Список литературы.....	130
Приложение. Расчет поверхностного натяжения в присутствии амфифильных димеров, ориентированных на межфазной поверхности.....	141

Введение

Актуальность темы исследования

Амфифильные полимерные системы обладают высокой способностью к структурированию, а их физические характеристики чувствительны к изменению температуры, водородного показателя среды, концентрации соли. Это позволяет использовать такие системы в различных областях: стабилизация дисперсных систем, синтез полимерных микрочастиц, увеличении нефтеотдачи, очистке воды, электронике, медицине. Например, полимерные наночастицы используются в качестве контейнеров для адресной доставки лекарств и специальных агентов для ранней диагностики болезней. Также наночастицы и капсулы, образованные в результате агрегации полимерных цепей, могут служить носителями катализаторов в химических реакциях. Привитые на поверхности амфифильные макромолекулы обладают способностью к структурированию и могут изменять свойства поверхности под внешним воздействием.

К настоящему моменту установлено, что многие биологические и синтетические макромолекулы обладают амфифильностью на уровне мономерного звена, которое содержит группы, по-разному взаимодействующие с растворителем. Когда растворителем является вода, мономерное звено амфифильной макромолекулы содержит гидрофильную (полярную) и гидрофобную группы. Кроме того, локальной амфифильностью обладают макромолекулярные щетки с привитыми цепями разной химической природы и гребнеобразные макромолекулы с основной и боковыми цепями разных типов.

Амфифильные макромолекулы обладают двумя уникальными свойствами: (i) способность к самосборке (англ. self-assembly), которая характерна для низкомолекулярных поверхностно-активных веществ благодаря их амфифильности и (ii) малая трансляционная энтропия (связанность мономерных звеньев в цепь) и, как следствие, высокая восприимчивость к изменениям внешних условий.

Простейшим теоретическим представлением амфифильного мономерного звена является так называемая двухчастичная модель (димер), которая включает в себя два типа групп, один из которых обладает сродством к растворителю, тогда как другой стремится избежать с ним контакта.

Еще одна особенность агрегации амфифильных макромолекул – низкая критическая концентрация мицеллообразования по сравнению с низкомолекулярными амфифильными веществами (отличие может достигать нескольких порядков). В растворах и привитых

слоях, содержащих гомополимерные цепи и амфифильные молекулы, возможно формирование агрегатов конечного размера, при концентрациях молекул ПАВ, много меньших их критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Главная причина стабильности плотных агрегатов в амфифильных полимерных системах – поверхностная активность молекул в их составе. Например, макромолекулы с амфифильными мономерными звеньями не только не выпадают в осадок, но и образуют несферические (везикулярные, нитевидные и др.) агрегаты в растворе. Молекулы ПАВ даже при малых концентрациях (ниже ККМ) препятствуют выпадению водонерастворимых полимеров в осадок и способствуют их солубилизации. Добавление соли, анионы которой проявляют поверхностно-активные свойства, приводит к нехимической модификации полимера и, как следствие, способствует появлению многообразия форм агрегатов, а также смещает температуру перехода от развернутой конформации полимерных цепей к их сколлапсированному состоянию.

Таким образом, амфифильные полимерные системы – это активно развивающаяся область исследования с большим количеством приложений. Поведение некоторых амфифильных полимерных систем исследовалось ранее методами аналитической теории и компьютерного эксперимента. В частности, изучались конформации одиночной амфифильной на уровне звена макромолекулы, гидрофобные звенья которой образуют линейную цепь. Однако, была рассмотрена достаточно узкая область параметров и не анализировалась возможность образования некоторых типов структур, например, везикул, имеющих перспективы для практического использования. Теоретическое обоснование принципов самосборки в амфифильных полимерных системах является ключом к пониманию процессов, происходящих в живых организмах, и созданию материалов с уникальными свойствами.

Цель диссертационной работы

Исследование конформаций макромолекул с амфифильными звеньями и макромолекул в присутствии амфифильного вещества в разбавленных растворах и плотно привитых слоях.

Задачи диссертационной работы

1. Теоретическое изучение типов конформаций макромолекулы с амфифильными звеньями в растворе.

2. Теоретическое исследование влияния амфифильности растворенного вещества на конформацию макромолекулы в растворе.
3. Построение теории структурирования плотно привитого слоя макромолекул в присутствии амфифильного вещества.
4. Построение теории структурирования плотно привитого слоя макромолекул с амфифильными звеньями.

Научная новизна

1. Впервые построена теоретическая модель для описания глобулы, образованной одиночной макромолекулой с амфифильными звеньями, с учетом обеднения полярными группами объема глобулы из-за их аккумуляции на поверхность глобулы.
2. Впервые теоретически определена область стабильности сферической оболочки (везикулы), образованной макромолекулой с амфифильными звеньями, а также глобул в форме диска и цилиндра со сглаженными боковыми поверхностями.
3. Впервые рассчитано выражение для поверхностного натяжения, которое справедливо при большой кривизне межфазной поверхности, в присутствии амфифильных димеров для случая их высокой поверхностной активности.
4. Впервые предложена теоретическая модель плотно привитого к плоскости полимерного слоя, взаимодействующего с амфифильным веществом, в режиме сильной сегрегации. Впервые предсказана возможность латеральной сегрегации для макромолекул в таком слое.
5. Впервые предложена теоретическая модель плотно привитого к плоскости слоя макромолекул, амфифильных на уровне мономерного звена, и изучена латеральная сегрегация в таком слое.

Научная и практическая значимость

Результаты диссертационной работы могут быть использованы как для анализа экспериментальных данных, так и для дизайна материалов с заданными свойствами. С фундаментальной точки зрения разработанные теоретические подходы, представленные в диссертации, могут применяться в будущих исследованиях амфифильных полимерных систем. Результаты диссертации используются в специальном курсе лекций “Биомиметические системы и материалы” (автор Е.Н. Говорун), читаемом на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ.

Методология и методы исследования

Теоретическое исследование рассматриваемых амфифильных полимерных систем проводилось в рамках подходов статистической физики макромолекул с использованием теории среднего поля. Поиск равновесных значений концентраций и геометрических параметров проводился путем минимизации свободной энергии или большого термодинамического потенциала для исследуемой системы. Области стабильности рассматриваемых структур на диаграммах состояния определялись путем сравнения соответствующих равновесных значений свободных энергий. Для минимизации термодинамических потенциалов и построения диаграмм состояний были написаны оригинальные программы, реализованные на языках программирования C++ и Python.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Теория конформационного поведения одиночной макромолекулы с основной гидрофобной цепью и боковыми полярными группами в растворе. Конформационные диаграммы содержат области стабильности сферической, дискообразной, тороидальной, цилиндрической глобул, везикулы и системы бусин на нити (ожерелья), а также развернутой конформации (клубка).
2. Теория конформационного поведения одиночной сколлапсированной макромолекулы в присутствии амфифильного вещества (ПАВ) в растворе. Конформационные диаграммы содержат области существования сферической и цилиндрической глобул, а также системы бусин на нити.
3. Теория структурирования плотно привитого к плоскости слоя макромолекул в присутствии амфифильного вещества. Диаграммы состояний содержат области существования микроструктур в виде системы плоских слоев, продолговатых пор, круглых пор, расположенных перпендикулярно плоскости пришивки полимерных цепей.
4. Теория структурирования плотно привитого слоя макромолекул с основной гидрофобной цепью и боковыми полярными группами. Предсказание возможности образования агрегатов в форме нитей, вытянутых перпендикулярно плоскости пришивки.

Степень достоверности полученных результатов

Теоретические предсказания, представленные в диссертации, подтверждают и объясняют результаты компьютерного моделирования и экспериментов, описанных в литературе.

Апробация

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах. Результаты работы были представлены на 7 российских и международных конференциях. Список публикаций приведен в конце диссертации.

Личный вклад автора

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены соискателем. Постановка целей и задач исследований выполнялись совместно с научным руководителем. Подготовка научных результатов к публикациям проводилась совместно с соавторами.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает в себя введение, 3 главы, выводы, список литературы (139 наименований) и приложение. Объем диссертационной работы составляет 145 страниц, включая 63 рисунка и 1 таблицу.

Глава 1. Обзор литературы

В настоящей главе будет представлен литературный обзор о строении и свойствах амфифильных низкомолекулярных и полимерных систем.

1.1 Низкомолекулярные амфифильные вещества

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают исключительной способностью адсорбироваться на межфазных границах, уменьшая поверхностное натяжение, а также могут формировать агрегаты различной формы [1-3].

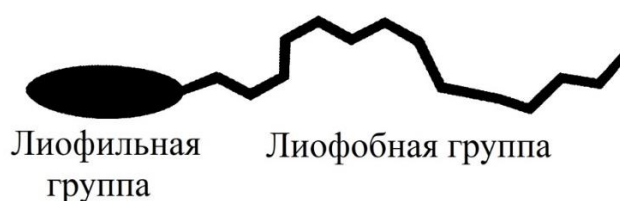


Рисунок 1. Схематическое изображение молекулы поверхностно-активного вещества.

Данное свойство связано со строением молекулы ПАВ, а именно, наличием двух типов групп (рис. 1), один из которых имеет высокое сродство с окружающим растворителем (лиофильная группа), а другой - несовместим с ним (лиофобная группа). Если растворитель – вода, то говорят о гидрофильных (полярных) и гидрофобных группах в молекуле. Таким образом, ПАВ проявляет *амфифильные* свойства. Здесь и далее “амфифильное вещество” будет синонимом “ПАВ”. В тексте для краткости будем называть группы в амфифильной молекуле, имеющие различное сродство с любым (не обязательно водным) растворителем, “гидрофильными” и “гидрофобными”.

Молекулы ПАВ классифицируются по значению заряда полярной группы. Существуют следующие типы ПАВ: анионные, катионные, неионные и цвиттер-ионные (рис. 2). Последний тип содержит как отрицательный, так и положительный заряды и является электронейтральным. Стоит упомянуть класс амфотерных ПАВ, которые в зависимости от водородного показателя pH могут быть катионным, цвиттер-ионным или анионным и, как правило, большинство цвиттер-ионных ПАВ являются амфотерными.

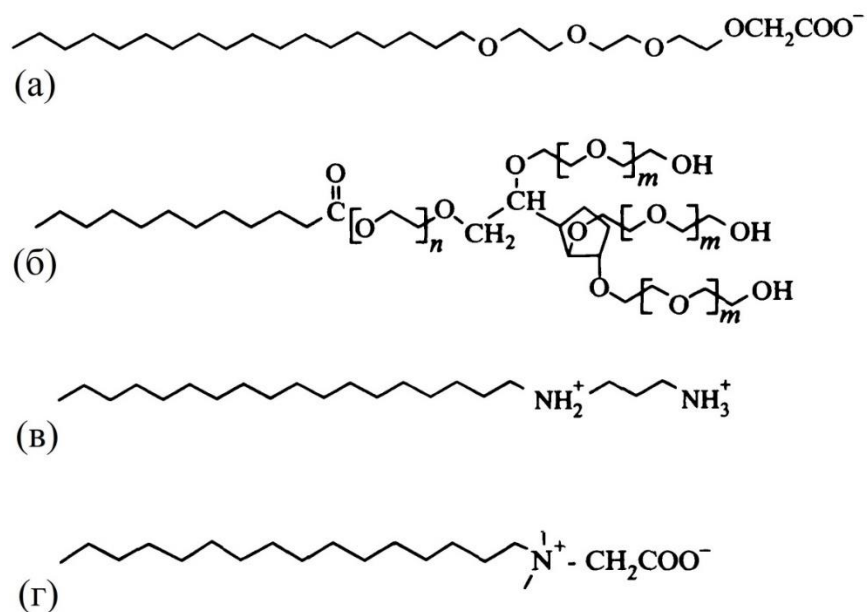


Рисунок 2. Примеры химических структур молекул ПАВ различных типов: анионный (этоксилированный алкилкарбоксилат) (а), неионный (этоксилированный жирный спирт) (б), катионный (соль алкилдиамина) (в), цвиттер-ионный (бетаины) (г) [2].

Низкомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ, англ. surfactants) демонстрируют способность к спонтанной самосборке (англ. self-assembly) на межфазных поверхностях и в объеме, формируя наноразмерные структуры (ассоциаты) различной формы: мицеллы, бислои, везикулы и биологические (липидные) мембраны. Эти агрегаты, в отличие от твердых коллоидных частиц, являются мягкими, т.е. легко изменяют свою форму при малом изменении внешних условий. Причина заключается в том, что характер взаимодействия молекул, составляющих агрегат – это слабые ван-дер-ваальсовы, гидрофобные, экранированные электростатические взаимодействия и водородные связи. Поэтому изменение водородного показателя, добавление специального вещества в систему или изменение температуры приводит к возмущению взаимодействий между всеми молекулами агрегата, что в конечном итоге приводит к изменениям их формы и размера.

Самосборка поверхностно-активных веществ в растворах активно изучается в течение многих лет теоретически и экспериментально. Морфология агрегатов влияет на свойства раствора, например, способность к солюбилизации гидрофобных веществ, вязкоупругие свойства. Чтобы подобрать амфифильные молекулы, которые дадут желаемые морфологии, необходимо понимать, как молекулярная структура ПАВ влияет на размер и форму образующихся агрегатов.

Работы Ч. Тэнфорда [4], Дж. Израелашвили [1,5,6] и других исследователей [8-10] теоретически объяснили условия формирования агрегатов и влияние геометрических размеров молекул ПАВ на морфологии агрегатов. Ниже будут подробно представлены теоретические подходы, изложенные в работах [1,5,6,11] с некоторыми дополнениями диссертанта.

Пусть имеется раствор объема V , содержащий n амфифильных молекул, объем которых равен ν , а их средняя концентрация в растворе равна $C = n/V$. Будем рассматривать формирование агрегатов различного размера в рамках потенциала Гельмгольца с фиксированными температурой, объемом системы и количеством частиц в системе ($T = const, V = const, n = const$). Свободная энергия $F(T, V, n)$ состоит из внутренней энергии, U , и энергии смешения, $-TS$, где T – термодинамическая температура, а S – трансляционная энтропия агрегатов всех размеров:

$$F = U - TS \quad (1.1)$$

Запишем внутреннюю энергию агрегата из m амфифильных молекул как

$$U_m = m\mu_m \quad (1.2)$$

Где μ_m – внутренняя свободная энергия в расчете на одну молекулу. Пусть φ_m – это объемная доля амфифильного вещества в ассоциатах с агрегационным числом m . Тогда трансляционная энтропия n_m агрегатов, состоящих из m молекул в растворе равна (k – постоянная Больцмана):

$$S_m = -kn_m \ln\left(\frac{\varphi_m/m}{e}\right) \quad (1.3)$$

Суммируя по количеству молекул в агрегате m , получаем полную свободную энергию раствора с агрегатами всех размеров:

$$F = \sum_{m=1}^{\infty} n_m U_m + kT n_m \ln\left(\frac{\varphi_m/m}{e}\right) \quad (1.4)$$

Выражение (1.4) нужно минимизировать при условии, что число частиц в системе постоянно, а именно:

$$\sum_{m=1}^{\infty} mn_m = \frac{V}{\nu} \sum_{m=1}^{\infty} \varphi_m = n \quad (1.5)$$

Данное условие (1.5) можно добавить к свободной энергии используя множитель Лагранжа μ , который по физическому смыслу является химическим потенциалом:

$$\tilde{F} = \sum_{m=1}^{\infty} n_m U_m + kT n_m \ln \left(\frac{\varphi_m/m}{e} \right) - \mu \left(\frac{V_0}{\nu} \sum_{m=1}^{\infty} \varphi_m - n \right) \quad (1.6)$$

Найдем минимум (1.6) по c_m , умножим полученное выражение на постоянную величину ν/V :

$$\frac{\nu}{V} \frac{\partial \tilde{F}}{\partial c_m} = \mu_m + \frac{kT}{m} \ln \left(\frac{\varphi_m}{m} \right) - \mu = 0 \quad (1.7)$$

Или

$$\mu_m + \frac{kT}{m} \ln \left(\frac{\varphi_m}{m} \right) = \mu = \text{const} \quad (1.8)$$

Используя выражение (1.8) можно выразить объемную долю φ_m для произвольного m через объемную долю одиночных молекул φ_1 в растворе, записав следующее ниже равенство:

$$\mu_1 + kT \ln \varphi_1 = \mu_m + \frac{kT}{m} \ln \left(\frac{\varphi_m}{m} \right) \quad (1.9)$$

Решая (1.9) относительно φ_m , получаем:

$$\varphi_m = m \varphi_1^m e^{m \frac{\mu_1 - \mu_m}{kT}} \quad (1.10)$$

Чтобы охарактеризовать распределение (1.10) агрегатов по размерам, использовались стандартные величины, а именно, среднее значение и дисперсия.

Среднее агрегационное число ($\langle x \rangle$) обозначает среднее значение величины x):

$$\langle m \rangle = \frac{\sum_{m=2}^{\infty} m \varphi_m}{\sum_{m=2}^{\infty} \varphi_m} = \frac{\partial \ln(\varphi - \varphi_1)}{\partial \ln \varphi_1} \quad (1.11)$$

Где объемная доля амфифильного вещества в системе равна $\varphi = C\nu$.

Дисперсия для агрегационного числа:

$$\sigma^2 = \langle m - \langle m \rangle \rangle^2 = \sum_{m=2}^{\infty} m^2 \varphi_m / \sum_{m=2}^{\infty} \varphi_m - \langle m \rangle^2 = \frac{\partial \langle m \rangle}{\partial \ln \varphi_1} \quad (1.12)$$

Если $\mu_m - \mu_1 < 0$, т.е. формирование агрегатов энергетически выгодно и переход от одиночных молекул амфифильного вещества к образованию агрегатов разного размера в растворе происходит из-за конкуренции трансляционной энтропии частиц и внутренней энергии (для $m > 1$). Математически есть только две возможности для μ_m , при которой возможно формирование больших агрегатов.

Рассмотрим первый случай, когда μ_m может иметь минимум при некотором конечном значении $m = m^* \gg 1$. Тогда функция $m \frac{\mu_1 - \mu_m}{kT}$ имеет острый максимум. Разложим в ряд μ_m вблизи минимума $m = m^*$, учитывая $\partial \mu_m / \partial m |_{m=m^*} = 0$ и $\partial^2 \mu_m / \partial m^2 |_{m=m^*} > 0$:

$$\mu_m(m) \approx \mu_m(m^*) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_m}{\partial m^2} (m - m^*)^2 \quad (1.13)$$

Таким образом, распределение по размерам агрегатов имеет бликую к гауссовой форму возле точки $m = m^*$

$$\varphi_m \sim e^{-\frac{(m-m^*)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.14)$$

со средним значением $\langle m \rangle \approx m^*$ и среднеквадратичным отклонением $\sigma = \sqrt{kT / \left(m^* \frac{\partial^2 \mu_m}{\partial m^2} \right)}$.

В этом случае можно оценить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) C_{cmc} приравняв доли одиночных молекул и молекул, встроенных в агрегаты с наиболее вероятным размером $m = m^*$:

$$\ln(C_{cmc} \nu) = \frac{m^*}{m^* - 1} \frac{\mu_1 - \mu_{m^*}}{kT} - \frac{\ln m^*}{m^* - 1} \approx \frac{\mu_1 - \mu_{m^*}}{kT} \quad (1.15)$$

Другая возможность для формирования больших агрегатов возникает, когда μ_m есть убывающая функция агрегационного числа m , причем $m \rightarrow \infty$ стремится к конечному значению μ_∞ . Рассмотрим простые примеры, где встречается такая зависимость.

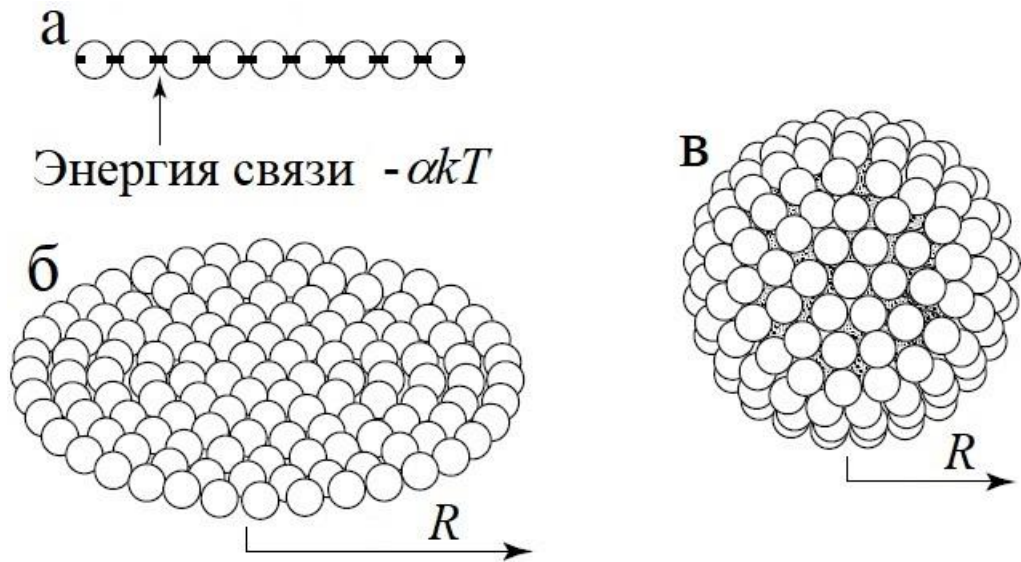


Рисунок 3. Схематические рисунки линейного (а), двумерного (б) и трехмерного (в) агрегатов [1].

Внутренняя энергия агрегата из m молекул U_m состоит из двух слагаемых:

$$U_m = m\mu_\infty + U_{\text{гр}}(m) \quad (1.16)$$

Первое слагаемое в (1.16) равно произведению количества частиц в агрегате на энергию μ_∞ , которую имеет одна молекула, встроенная в бесконечный агрегат. Второе слагаемое учитывает конечность агрегата (т.е. это поправка, связанная с наличием границ). Если $-\alpha kT$ – это энергия связи между молекулами в агрегате ($\alpha > 0$), то $\mu_\infty = -\alpha kT$. $U_{\text{гр}}(m)$ пропорционально количеству частиц на границе агрегата $m_{\text{гр}}$, и поэтому эту энергию можно оценить как $U_{\text{гр}} = \alpha kT m_{\text{гр}}$.

Начнем с линейных агрегатов (рис. 3а). Тогда внутренняя энергия агрегата из m молекул равна

$$U_m = m\mu_m = -(m-1)\alpha kT = -m\alpha kT + \alpha kT \quad (1.17)$$

Внутреннюю энергию в расчете на одну молекулу можно записать как

$$\mu_m = \mu_\infty + \alpha kT/m \quad (1.18)$$

Теперь перейдем к рассмотрению двумерных или дискообразных агрегатов. В этом случае число молекул в диске (см. рис. 3б). Так как полное число молекул пропорционально площади диска $m \sim \pi R^2$, тогда на количество молекул на периферии $m_{\text{гр}}$ диска

пропорционально длине окружности $2\pi R$, т.е. $\sim m^{1/2}$. Тогда внутренняя энергия на одну молекулу в двумерном агрегате равна:

$$\mu_m = \mu_\infty + \alpha kT/m^{1/2} \quad (1.19)$$

В случае трехмерных (сферических) агрегатов количество молекул пропорционально объему $m \sim (4/3)\pi R^3$, а число молекул на границе сферической частицы пропорционально площади сферы: $m_{\text{гр.}} \sim 4\pi R^2 \sim m^{2/3}$. Следовательно, имеем следующую зависимость внутренней энергии от агрегационного числа m :

$$\mu_m = \mu_\infty + \alpha kT/m^{1/3} \quad (1.20)$$

В общем виде можно записать выражение в расчете на одну молекулу:

$$\mu_m = \mu_\infty + \alpha kT/m^q \quad (1.21)$$

Перепишем распределение (1.11) с учетом (1.21):

$$\varphi_m = m \left(z e^{-\frac{\alpha}{m^q}} \right)^m, \quad (1.22)$$

где введен параметр $z = \varphi_1 e^{\frac{\mu_1 - \mu_\infty}{kT}}$.

В случае монотонно убывающей зависимости (1.21) ККМ можно оценить исходя из следующих соображений. Для простоты будем считать $\mu_1 - \mu_\infty = \alpha kT$, тогда $z = \varphi_1 e^\alpha$. При малых концентрациях амфифильного вещества $\varphi_1 \gg \varphi_2 \gg \varphi_3 \dots$, так как $\varphi_1 e^\alpha \ll 1$. Однако, при значении параметра $\varphi_1 e^\alpha \sim 1$ количество одиночных молекул остается практически постоянным, а доля молекул в агрегатах начинает расти (см. рис. 4). Отсюда, можно оценить критическую концентрацию мицеллообразования: $C_{\text{cmc}} = e^{-\alpha}/\nu$.

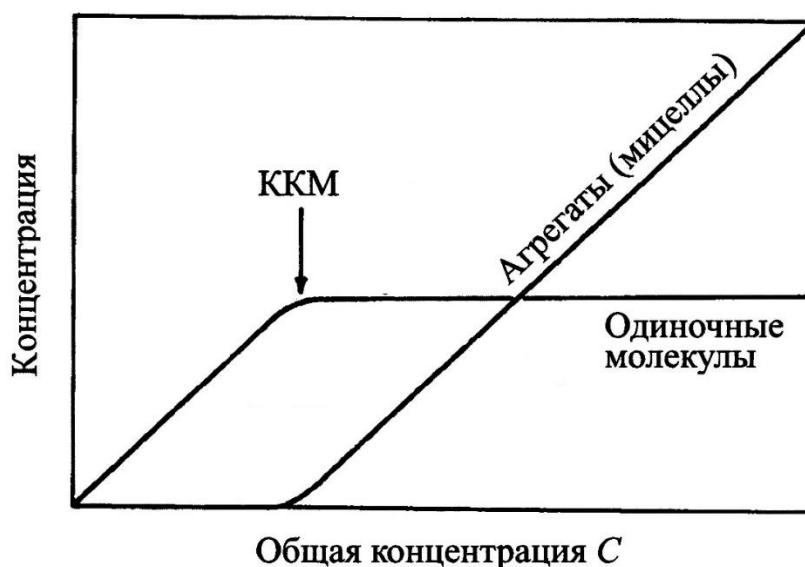


Рисунок 4. Графики зависимости концентраций одиночных молекул и агрегатов (мицелл) различных всех размеров от общей концентрации амфифильного вещества в растворе C [1].

Величина ККМ зависит от типа ПАВ, химического состава, архитектуры, количества добавленной соли, типа противоиона в случае ионных ПАВ, температуры и других параметров. В частности, ККМ снижается с увеличением длины гидрофобного хвоста для всех типов ПАВ и растет с увеличением размера полярных групп [2]. При этом, уменьшение ККМ для неионных ПАВ существеннее (несколько порядков), чем для ионных в отсутствие соли. Следует отметить, что ККМ слабо зависит от температуры. В зависимости от типа ПАВ может наблюдаться как немонотонная зависимость от температуры с наличием минимума (для додецилсульфат натрия, англ. sodium dodecyl sulfate, SDS), так и монотонное убывание в случае неионных ПАВ.

Количество вещества постоянно (1.5), следовательно, справедливо выражение:

$$\varphi = \sum_{m=1}^{\infty} m (ze^{-\alpha m^{-q}})^m \quad (1.23)$$

Для начала рассмотрим случай, когда $q = 1$. Выражение (1.23) приобретает следующий вид:

$$\varphi = e^{-\alpha} \sum_{m=1}^{\infty} m z^m \quad (1.24)$$

Область сходимости данного ряда: $z = \varphi_1 e^{\alpha} < 1$.

Сумма (1.24) легко вычисляется:

$$S(z) = \sum_{m=1}^{\infty} z^m = \frac{z}{1-z} \quad (1.25)$$

и

$$\tilde{S}(z) = \sum_{m=1}^{\infty} mz^m = z \frac{\partial S(z)}{\partial z} = \frac{z}{(1-z)^2} \quad (1.26)$$

Тогда

$$\varphi = e^{-\alpha} \tilde{S}(z) = \frac{ze^{-\alpha}}{(1-z)^2} \quad (1.27)$$

Решая уравнение (1.27) относительно объемной доли свободных молекул, получаем:

$$\varphi_1 = \frac{1 + 2\varphi e^{\alpha} - \sqrt{1 + 4\varphi e^{\alpha}}}{2\varphi e^{\alpha}} e^{-\alpha} \quad (1.28)$$

Проанализируем выражение (1.28) при больших и малых концентрациях амфифильного вещества в растворе. При $\varphi e^{\alpha} \ll 1$ имеем

$$\varphi_1 \approx \varphi(1 - 2\varphi e^{\alpha}) \quad (1.29)$$

Следовательно, при малых концентрациях ниже ККМ практически все амфифильное вещество находится в виде индивидуальных молекул. Напротив, при концентрациях много больших ККМ $\varphi e^{\alpha} \gg 1$:

$$\varphi_1 \approx \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\varphi e^{\alpha}}}\right) e^{-\alpha} \leq e^{-\alpha} \quad (1.30)$$

т.е. практически постоянная величина, примерно равная $\varphi_1 \approx \varphi_1^{cr} = c_1^{cr} \nu$ (рис. 4).

Подставляя (1.30) в (1.22), получаем распределение по агрегационному числу:

$$\varphi_m = m \left(1 - 1/\sqrt{\varphi e^{\alpha}}\right)^m e^{-\alpha} \approx m e^{-m/\sqrt{\varphi e^{\alpha}}} e^{-\alpha} \quad (1.31)$$

Используя выражения (1.11), (1.12), (1.27) и заметив, что $\partial z / \partial \ln \varphi_1 = z$ можно рассчитать среднее значение и дисперсию для любых концентраций:

$$\langle m \rangle = \frac{z^2 - 3z + 4}{z^2 - 3z + 2} \quad (1.32)$$

$$\sigma^2 = \frac{(6 - 4z)z}{(z^2 - 3z + 2)^2} \quad (1.33)$$

При малых концентрациях амфифильных молекул ($\varphi e^\alpha \ll 1$) имеем

$$\langle m \rangle \approx 2 + \frac{3}{2} \varphi e^\alpha \quad (1.34)$$

$$\sigma^2 \approx \frac{3}{2} \varphi e^\alpha \ll 1 \quad (1.35)$$

Среднее значение (1.34) равно минимально возможному агрегационному числу $m = 2$, как и должно быть при концентрациях ниже ККМ. Малая дисперсия (1.35) означает, что $\varphi_2 \gg \varphi_m$ для всех $m \geq 3$.

Теперь выпишем выражения (1.32) и (1.33) при больших концентрациях ($\varphi e^\alpha \gg 1$):

$$\langle m \rangle \approx 2\sqrt{\varphi e^\alpha} \gg 1 \quad (1.36)$$

$$\sigma^2 \approx 2\varphi e^\alpha \approx \frac{1}{2} \langle m \rangle^2 \quad (1.37)$$

Из формул (1.31), (1.36) и (1.37) видно, что в случае линейных агрегатов ($q = 1$) при концентрациях выше ККМ наблюдается очень широкое распределение (среднеквадратичное отклонение и среднее значение агрегационного числа одного порядка, $\sigma \sim \langle m \rangle$) по размерам с большим агрегационным числом, которое будет очень чувствительно к концентрации амфифильных молекул в растворе.

Теперь перейдем к случаю случай, когда $q < 1$ или $1 - q > 0$. Определим условие сходимости ряда (1.23). Необходимым условием сходимости ряда является $\lim_{m \rightarrow \infty} \varphi_m = 0$. Следовательно, неравенство $m \ln z - \alpha m^{1-q} < 0$ должно выполняться для любого m . Тогда должно быть $\ln z \leq 0$. При малых концентрациях амфифильного вещества, когда $z \ll 1$, концентрации агрегатов ($m \geq 2$) крайне малы:

$$\varphi_m = m e^{m \ln z - \alpha m^{1-q}} \ll 1 \quad (1.38)$$

При достижении концентрации такой, что параметр $z = 1$, ряд (1.23) все еще сходится и его сумма $\varphi \ll 1$ при достаточно больших α . Условие $z = \varphi_1 e^{\frac{\mu_1 - \mu_\infty}{kT}} = 1$ можно переписать как $\mu_1 + kT \ln \varphi_1 = \mu_\infty$, что означает равенство химических потенциалов индивидуальных молекул и молекул, встроенных в бесконечный агрегат, т.е. наблюдается равновесие

концентрированной и разбавленной макроскопических фаз. Таким образом, $q < 1$ происходит фазовый переход. В частности, в случае двухмерных агрегатов ($q = 1/2$) формируется бесконечный бислой.

И, наконец, рассмотрим последний случай, когда $q > 1$ или $1 - q < 0$. Вычислим следующую сумму

$$\Sigma = \sum_{m=2}^{\infty} e^{-\beta m - \alpha m^{1-q}} \quad (1.39)$$

Здесь введено обозначение $\beta = -\ln z$.

Сумму (1.39) можно аппроксимировать интегралом:

$$\Sigma \approx I = \int_2^{\infty} e^{w(m)} dm \quad (1.40)$$

Где функция в показателе экспоненты $w(m) = -\beta m - \alpha m^{1-q}$. Функция $w(m)$ имеет максимум при $m^* = \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q}$. Сделав замену $m = \xi m^*$, получаем

$$w(\xi) = -\lambda \left(\xi + \frac{\xi^{1-q}}{q-1} \right) = \lambda h(\xi) \quad (1.41)$$

Где $\lambda = \beta \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q} = \beta m^*$, $h(\xi) = -\xi - \frac{\xi^{1-q}}{q-1}$. Максимум функции $h(\xi)$ достигается при $\xi^* = 1$. Тогда интеграл (1.41) приобретает следующий вид:

$$I = \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q} \int_2^{\infty} e^{\lambda h(\xi)} d\xi \quad (1.42)$$

В случае большого значения параметра $\lambda \gg 1$ (т.е. наличия резкого максимума у функции (1.41)) интеграл (1.42) можно приближенно вычислить методом перевала по следующей формуле [12,13]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} u(\xi) e^{\lambda h(\xi)} d\xi \approx \sqrt{\frac{2\pi}{-\lambda h''(\xi^*)}} u(\xi^*) e^{\lambda h(\xi^*)} \quad (1.43)$$

В данном случае, $u(\xi) = \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q}$, $h''(\xi^*) = -q$, $h(\xi^*) = -q/(q-1)$ и интеграл (1.42) приближенно равен

$$I \approx \tilde{I} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta q} \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q}} e^{-\frac{q}{q-1}\beta \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q}} \quad (1.44)$$

Частная производная суммы (1.39) по переменной β позволяет определить суммарную объемную долю амфифильного вещества, находящегося в агрегатах всех размеров ($m \geq 2$):

$$\varphi - \varphi_1 = -\frac{\partial \Sigma}{\partial \beta} = \sum_{m=2}^{\infty} m e^{-\beta m - \alpha m^{1-q}} \quad (1.45)$$

Приближенное значение выражения $\varphi - \varphi_1$ определяется с помощью формулы (1.44):

$$\varphi - \varphi_1 \approx -\frac{\partial \tilde{I}}{\partial \beta} = \left[\frac{q-1}{2q} \frac{1}{\beta} + \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q} \right] \sqrt{\frac{2\pi}{\beta q} \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q}} e^{-\frac{q}{q-1}\beta \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q}} \quad (1.46)$$

Следует учесть, что интеграл (1.44) посчитан в приближении $\lambda \gg 1$ и, следовательно, выполняется неравенство $\lambda = \beta \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q} \gg \frac{q-1}{2q}$ так как $(q-1)/(2q) < 1$ при $q > 1$.

Поэтому первым слагаемым в квадратных скобках в формуле (1.46) можно пренебречь. Окончательно имеем следующее значение выражения

$$\varphi - \varphi_1 = -\frac{\partial \Sigma}{\partial \beta} \approx -\frac{\partial \tilde{I}}{\partial \beta} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta q} \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q}} e^{-\frac{q}{q-1}\beta \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q}} \quad (1.47)$$

Среднее значение агрегационного числа можно рассчитать, используя формулы (1.11) и (1.47). Заметив, что $d(\ln \varphi_1) = -d\beta$, получаем

$$\langle m \rangle = -\frac{\partial \ln(\varphi - \varphi_1)}{\partial \beta} \approx \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q} \quad (1.48)$$

Следовательно, среднее значение размера агрегационного числа примерно равно значению m^* , при котором функция $w(m)$ (1.41) имеет максимум.

Чтобы оценить зависимость среднего значения от количества молекул ПАВ в растворе, выразим параметр β через объемную долю φ . При концентрациях больше ККМ выполняется неравенство $\varphi_1 \ll \varphi_m$ для m в окрестности точки максимума m^* функции $w(m)$. Поэтому можно записать приближенное равенство (см. выражение (1.47))

$$\varphi \approx -\frac{\partial \Sigma}{\partial \beta} \approx \left(\frac{2\pi}{q}\right)^{1/2} \frac{\lambda^{3/2}}{\beta^2} e^{-\frac{q}{q-1}\lambda} \quad (1.49)$$

Следует учесть, что больших концентрациях ПАВ значение параметра $\beta = -\ln z \sim 1$. Логарифмируя левую и правую части выражения (1.49) и оставляя справа наибольшее слагаемое ($\lambda \gg \ln \lambda$ при $\lambda \gg 1$), получаем уравнение

$$\ln \varphi \approx -\frac{q}{q-1} \beta \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q} \quad (1.50)$$

Решая уравнение (1.50) относительно β , находим

$$\beta \approx \left(-\frac{q-1}{q} \frac{\ln \varphi}{(\alpha(q-1))^{1/q}}\right)^{\frac{q}{q-1}} \quad (1.51)$$

Подставляя (1.51) в (1.48), окончательно выражаем среднее значение агрегационного числа через объемную долю φ молекул ПАВ:

$$\langle m \rangle \approx \left(-\frac{q\alpha}{\ln \varphi}\right)^{\frac{1}{q-1}} \quad (1.52)$$

Следует отметить более слабую зависимость $\langle m \rangle$ от φ по сравнению с той, которая наблюдается в случае $q = 1$ (см. выражение (1.36)).

Зная среднее значение агрегационного числа $\langle m \rangle$ легко вычислить дисперсию с помощью формулы (1.12):

$$\sigma^2 = -\frac{\partial \langle m \rangle}{\partial \beta} = \frac{\langle m \rangle}{\beta q} = \frac{1}{q-1} \frac{(\alpha q)^{\frac{2}{q-1}}}{(-\ln \varphi)^{\frac{q+1}{q-1}}} \quad (1.53)$$

Из выражения (1.53) видно, что среднеквадратичное отклонение пропорционально квадратному корню из среднего значения, $\sigma \sim \sqrt{\langle m \rangle}$ и значительно уже по сравнению с

линейными агрегатами (1.37). С увеличением концентрации амфифильных молекул $C = \varphi/\nu$ распределение становится шире.

Значения среднего агрегационного числа (1.52) и дисперсии (1.53), а также распределение по размерам агрегатов можно получить, анализируя непосредственно выражение для объемной доли амфифильных молекул (1.22).

Объемная доля выражается как

$$\varphi_m = m e^{w(m)} \quad (1.54)$$

Функция $w(m)$, как уже отмечалось ранее, имеет максимум. Разложим ее в ряд вблизи точки $m = m^*$, в которой $w'(m^*) = 0$ и $w''(m^*) < 0$:

$$w(m) \approx w(m^*) + \frac{w''(m^*)}{2} (m - m^*)^2 \quad (1.55)$$

Тогда объемная доля частиц в ассоциате с агрегационным числом m близким к m^* равна

$$\varphi_m \approx m e^{w(m^*) + \frac{w''(m^*)}{2} (m - m^*)^2}, \quad (1.56)$$

где $m^* = \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q}$.

Тогда значение второй производной функции $w(m)$ равно:

$$w''(m^*) = \frac{-q(q-1)\alpha}{(m^*)^{q+1}} = -\frac{\beta q}{m^*} \quad (1.57)$$

Обозначим множитель в (1.56), не зависящий от m , как $G = m^* e^{w(m^*)}$. Учтем тот факт, что для значений $\langle m \rangle \gg 1$ и $m \gg |\langle m \rangle - m|$ выражение (1.56) будет слабо отличаться от гауссова распределения

$$\varphi_m \approx G e^{\frac{w''(m^*)}{2} (m - m^*)^2} \quad (1.58)$$

со средним распределением

$$\langle m \rangle = m^* = \left(\frac{\alpha}{\beta}(q-1)\right)^{1/q} \quad (1.59)$$

и дисперсией

$$\sigma^2 = -\frac{1}{w''(m^*)} = \frac{m^*}{\beta q} \quad (1.60)$$

Значения (1.59) и (1.60) в точности совпадают с ((1.48) и (1.53)), полученными ранее другим способом.

В изложенной модели ассоциации амфифильных молекул в агрегаты учитывалась только их энергия взаимодействия друг с другом и не принимались во внимание граничные эффекты в силу конечности агрегатов. Однако, совершенно очевидно, что такая простая картина не дает полного описания получаемых структур и, в частности, не отражает все возможные формы агрегатов. Например, образование двумерного плоского слоя (значение параметра $q = 1/2$) может быть менее выгодным при некотором достаточно большом m по сравнению с его изгибом и замыканием его в везикулу, так как в этом случае энергия в результате изгиба будет меньше поверхностной энергии периферии плоского агрегата. По той же причине цилиндрическая (линейная) мицелла может быть менее термодинамически выгодной по сравнению с тороидальной (значение параметра $q = 1$). Поэтому функция μ_m для реальных систем может иметь минимум при конечном значении m .

Еще один важный вопрос, связанный с возможностью формирования агрегатов определенной формы, – это геометрические ограничения, которые связаны с размерами полярной и гидрофильной частей молекул ПАВ, а также их архитектуры. Рассмотрим основные причины, которые определяют размер и форму агрегата, а именно, гидрофобные взаимодействия на границе раздела вода-углеводород, из-за которых молекулы агрегируют, и взаимодействия полярных групп, которые отталкиваются друг от друга вследствие стерических и электростатических сил. Баланс этих двух типов взаимодействий определяет оптимальную площадь поверхности на одну молекулу ПАВ, встроившуюся в агрегат.

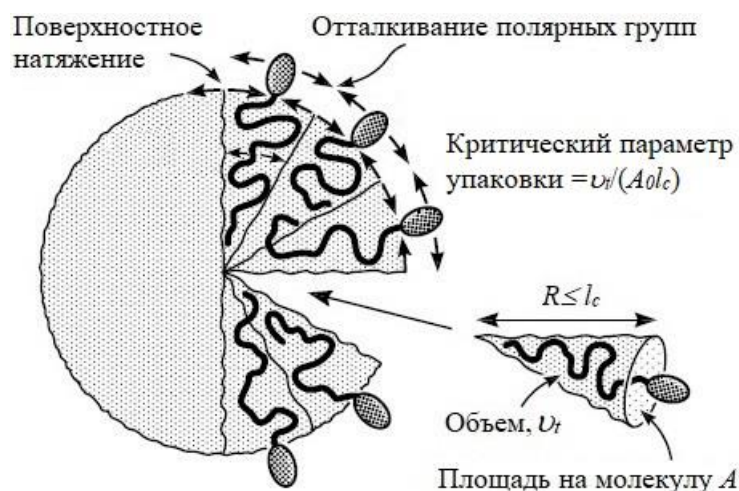


Рисунок 5. Схематичный рисунок мицеллы, образованной амфифильными молекулами в воде. Гидрофобные хвосты молекул ПАВ формируют внутреннюю часть мицеллы и находятся в жидкоподобном состоянии, стремясь уменьшить площадь контакта с растворителем. Полярным группам, наоборот, предпочтительнее контактировать с растворителем, что приводит к их эффективному отталкиванию. Площадь на одну молекулу ПАВ обозначается как A , объем гидрофобного хвоста равен v_f , а длина гидрофобного хвоста равна l_c [1].

Вклад поверхностной энергии в свободную энергию в расчете на одну молекулу μ_m равен γA , где γ - поверхностное натяжение, а A - площадь поверхности агрегата на одну молекулу (рис. 5). Отталкивание полярных групп в общем случае складывается из вкладов стерических, гидратных, электростатических сил, а также сил электростатического двойного слоя, если эти группы заряжены [14,15]. В общем виде вклад, описывающий отталкивание, трудно выписать в явном виде. В литературе [5,6,16] использовались следующее выражение K/A , где K - константа, значение которой тем больше, чем больше размер полярной группы. Для цвиттеронных и ионных полярных групп использование энергии отталкивания в виде K/A также является хорошей аппроксимацией [6]. Следует учесть, что выбор конкретного выражения для энергии отталкивания полярных групп не является критически важным для теоретического описания [5].

Основываясь на вышесказанном, можно записать свободную энергию на одну молекулу ПАВ в агрегате из m молекул [6]:

$$\mu_m(A) = \gamma A + K/A \quad (1.61)$$

Оптимальное значение площади A на одну молекулу ПАВ в мицелле определяется из минимума функции (1.61):

$$A = A_0 = \sqrt{\frac{K}{\gamma}} \quad (1.62)$$

и минимальное значение функции (1.61) равно $\mu_m(A_0) = 2\gamma A_0$.

Тогда свободную энергию (1.61) можно переписать в виде

$$\mu_m(A) = 2\gamma A_0 + \frac{\gamma}{A}(A - A_0)^2 \quad (1.63)$$

и имеет параболическую форму вблизи минимума, как и следует ожидать.

Таким образом, значение оптимальной площади A_0 заменяет энергетический параметр K , значение которого сложно получить экспериментально или вычислить теоретически. Если молекулы ПАВ агрегируют, образуя мицеллы, то площадь на одну молекулу будет равна или близка к оптимальному значению A_0 .

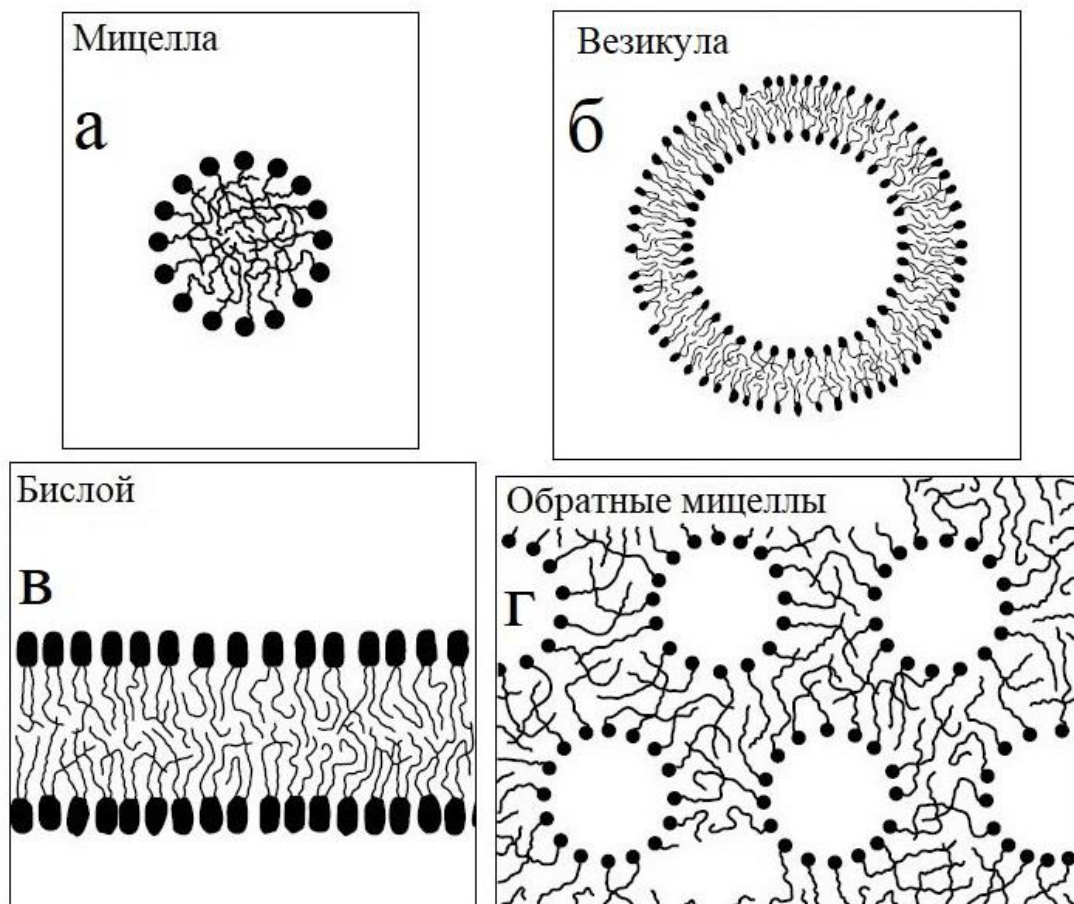


Рисунок 6. Структуры, образованные молекулами ПАВ в зависимости от значения критического параметра упаковки [1].

Перейдем теперь к рассмотрению геометрических размеров молекул, которые определяют форму получаемых агрегатов в растворе. Пусть длина углеводородного хвоста равна l , площадь - A , а его объем - v_t (рис. 5). В рамках излагаемой модели предполагалась, что длина гидрофобного хвоста l меньше или равна некоторого критического значения l_c . При растяжении углеводородной цепи на $l > l_c$ совокупность гидрофобных цепей нельзя рассматривать как жидкость из-за резкого возрастания энергии при дальнейшем удлинении гидрофобного хвоста.

Для начала рассмотрим сферические мицеллы (рис. 6а) радиуса, равного длине гидрофобного хвоста, $R = l_c$, и агрегационным числом m . Принимая во внимание тот факт, что гидрофобные хвосты находятся в жидкоподобном состоянии можно записать следующее тождество, выразив агрегационное число через количество углеводородных цепей в объеме мицеллы и через количество полярных групп на ее поверхности

$$m = \frac{4\pi R^3}{3v_t} = \frac{4\pi R^2}{A_0} \quad (1.64)$$

Откуда получаем значение критического параметра упаковки $v_t/(A_0 l_c) = 1/3$. Проводя аналогичные расчеты для цилиндрической мицеллы радиуса $R = l_c$ критический параметр упаковки равен $v_t/(A_0 l_c) = 1/2$. Для сферической бислоевой везикулы (рис. 6б) с внешним радиусом R геометрические ограничения выражаются в следующем виде

$$\frac{v_t}{A_0 l_c} = 1 - \frac{l_c}{R} + \frac{l_c^2}{3R^2} \quad (1.65)$$

В пределе $R/l_c \rightarrow \infty$ получаем значение параметра для плоского бислоя (рис. 6в): $v_t/(A_0 l_c) = 1$. При значении критического параметра упаковки больше единицы, $v_t/(A_0 l_c) > 1$, наблюдаются инверсные структуры (рис. 6г).

При определенных условиях формирование сферических бислоев (везикул) более выгодно термодинамически, по сравнению с незамкнутыми бислоями. У замкнутых бислоев отсутствуют торцевые границы и, следовательно, уменьшается количество контактов гидрофобных хвостов с водой. Кроме того, образование незамкнутых слоев очень большого размера приводит сильному уменьшению трансляционной энтропии раствора. Поэтому при критическом параметре упаковки $1/2 < v_t/(A_0 l_c) < 1$ возможно формирование везикул.

Преобразуя уравнение (1.65), можно получить радиус везикулы (приближенное значение соответствует условию $1 - \nu_t/(A_0 l_c) \ll 1$):

$$R_c = \frac{l_c [3 + \sqrt{3(4\nu_t/(A_0 l_c) - 1)}]}{6(1 - \nu_t/(A_0 l_c))} \approx \frac{l_c}{(1 - \nu_t/(A_0 l_c))} \quad (1.66)$$

Критический радиус R_c – это минимальный радиус, при котором площадь на одну молекулу равна оптимальному значению A_0 , а размер углеводородных хвостов не превысит критическую длину l_c . Таким образом, при $R < R_c$ везикулы не образуются по энергетическим причинам, в то время как образование везикул радиуса $R > R_c$ не выгодно по энтропийным причинам. Считая толщину бислоя t примерно равной удвоенной длине углеводородного хвоста, $t \approx 2\nu_t/A_0$ и принимая во внимание неравенство $R_c \gg t$, можно оценить *минимальное* агрегационное число везикулы

$$m_{vesicle} = 4\pi(R_c^2 - (R_c - t)^2)/A_0 \approx 8\pi R_c^2/A_0 \quad (1.67)$$

Типичное значение минимального агрегационного числа, рассчитанного на основе экспериментальных данных, равно $m_{vesicle} \approx 3000$.

Одним из важнейших приложений для везикулярных агрегатов, сформированных синтетическими ПАВ или липидами, является их использование в качестве контейнера для направленной доставки лекарств и нуклеиновых кислот в генной терапии [17-20]. Кроме того, везикулы могут служить прототипом [21] живой клетки, внеклеточной везикулы (экзосомы) [22] или липидной мембраны вируса. Для эффективного использования везикул в приложениях требуется одновременное выполнение следующих условий [23]. Во-первых, получаемые везикулы должны быть однослойные, эффективно инкапсулировать лекарство и, во-вторых, их размер должен быть сопоставим с размером клетки. Чтобы на практике получать везикулярные агрегаты определенного размера, необходимо добиться довольно узкого распределение по агрегационному числу. Было показано, что биогенные липиды, как и синтетические ПАВ, могут агрегировать, образуя везикулы с достаточно узким распределением по размерам [23-26].

Теоретические подходы, которые рассматривались до настоящего момента, дают грубую оценку для размера агрегатов и агрегационного числа (выражения (1.64) - (1.67)). В рамках этого подхода предполагается, что силы притяжения и отталкивания действуют на границе раздела углеводород-вода. В дополнение, учитывается ограничение на длину углеводородного хвоста l_c , которая определяла критический радиус R_c сферических, цилиндрических мицелл и минимальный радиус сферического бислоя (везикулы). Для

радиуса мицеллы $R < R_c$, когда площадь на одну молекулу ПАВ принимает оптимальное значение A_0 , свободная энергия в расчете на одну молекулу не зависит от главных радиусов кривизны поверхности мицеллы. В реальной системе взаимодействие полярных групп происходит на некотором удалении от гидрофобной поверхности мицеллы (т.е. в приповерхностном слое). К тому же, углеродные хвосты могут эффективно расталкивать друг друга за счет ограничения их степеней свободы в гидрофобном ядре мицеллы. Ниже будет представлено теоретический подход, учитывающий зависимость (1.61) от кривизны поверхности, на примере бислошной мембраны.

Таблица 1. Независимые геометрические скалярные величины поверхности [27].

длина ⁻ⁿ	Независимые скалярные величины
$n = 0$	1
$n = 1$	C
$n = 2$	C^2, C_G
$n = 3$	C^3, CC_G

Липидную бислошную мембрану можно деформировать, изогнув ее. При постоянной площади поверхности бислоя энергия изгиба может быть представлена виде разложения в ряд по малому параметру размерности длина⁻¹ (относительно обратной толщины бислоя, $1/t$), а именно, обратным главным радиусам кривизны C_1 и C_2 [28]. Основываясь на независимых скалярных величинах поверхности, являющихся комбинациями средней $C = C_1 + C_2$ и гауссовой $C_G = C_1 C_2$ кривизны поверхности (табл. 1), можно записать свободную энергию изгиба на единицу площади [27,28]:

$$f_{bend} = u_0 + u_1 C + u_{2,1} C^2 + u_{2,2} C_G + u_{3,1} C^3 + u_{3,2} C C_G + O(\text{длина}^{-4}) \quad (1.68)$$

В рамках стандартной аппроксимации Хельфриха [29] разложение ограничивается слагаемым, пропорциональным $1/\text{длина}^2$. Переопределим константы в выражении (1.68) следующим образом:

$$u_0 = \frac{1}{2} \kappa_2 C_0^2, u_1 = -\kappa_2 C_0, u_{2,1} = \frac{1}{2} \kappa_2, u_{2,2} = \kappa_G \quad (1.69)$$

Тогда получаем поверхностную энергию в результате изгиба:

$$f_{bend}^H = \frac{1}{2} \kappa_2 (C_1 + C_2 - C_0)^2 + \kappa_G C_1 C_2, \quad (1.70)$$

где κ_2 и κ_G – это средний и гауссов модули, а C_0 - спонтанная кривизна. Если обе стороны липидной мембраны неразличимы, то $C_0 = 0$. В противном случае, $C_0 \neq 0$ и отклонение средней кривизны $C = C_1 + C_2$ от значения C_0 приводит к возрастанию поверхностной энергии (1.70).

Бислои с малой кривизной должны быть стабильны. Следовательно, необходимо потребовать, чтобы квадратичная форма $f_{quad} = \frac{1}{2} \kappa_2 (C_1 + C_2)^2 + \kappa_G C_1 C_2$ в (1.70) была положительно определенной. Это условие приводит к следующим неравенствам: $0 > \kappa_G > -2\kappa_2$.

Следует отметить, что при определении свободной энергии замкнутой мембраны необходимо вычислить поверхностный интеграл (второе слагаемое в (1.70)):

$$F_G = \int dS \kappa_G C_1 C_2 \quad (1.71)$$

Согласно теореме Гаусса-Бонне значение (1.71) равно $2\pi\chi_E$, где χ_E - эйлерова характеристика. Величина χ_E - топологический инвариант и, вследствие этого, конкретные геометрические размеры замкнутой мембраны не зависят от последнего слагаемого в (1.70).

Полная свободная энергия записывается как сумма поверхностной свободной энергии (первое слагаемое в (1.61)) и свободной энергии изгиба:

$$F_{tot}^H = \int dS \left\{ \gamma + \frac{1}{2} \kappa_2 (C - C_0)^2 + \kappa_G C_G \right\} \quad (1.72)$$

Интересно заметить, что свободная энергия изгиба $F_{bend}^H = F_{tot}^H(\gamma = 0)$ обладает масштабной инвариантностью. В самом деле, увеличивая параметры размерности длины в ζ раз, получаем $C \rightarrow C/\zeta$, $C_G \rightarrow C_G/\zeta^2$, а площадь поверхности $S \rightarrow \zeta^2 S$, так что F_{bend}^H не зависит от ζ .

Как отмечалось ранее, если топологические свойства поверхности не изменяются (значение интеграла (1.71) постоянно), то определяющими вкладками будут первое и второе слагаемые в (1.72). Когда величина γ мала, свободная энергия зависит только от упругих свойств мембраны (параметра κ_2). Наоборот, при малом значении κ_2 геометрические размеры бислоя определяются только поверхностным натяжением γ . Характерный размер L_c , определяющий границу между этими двумя режимами, можно оценить как:

$$L_c \sim \sqrt{\frac{\kappa_2}{\gamma}} \quad (1.73)$$

Следовательно, свободная энергия изгиба играет существенную роль, когда средняя кривизна C удовлетворяет неравенству: $1/C < L_c$.

Перейдем теперь к ранее рассмотренной деформации мембраны, связанной с изменением ее площади поверхности. Будем рассматривать небольшую деформацию, поэтому разложим в ряд второе слагаемое в (1.63) по параметру $s = (A - A_0)/A_0 \ll 1$. Получаем энергию растяжения в расчете на единицу площади [1, 30]:

$$w_s = 2\gamma \left(\frac{A - A_0}{A_0} \right)^2 = 2\gamma s^2 \quad (1.74)$$

Коэффициент 2 возникает из-за двух поверхностей бислошной мембраны. Определим радиус R_{ves} замкнутого сферического бислоя, энергия изгиба которого равна энергии (1.74), затраченной на увеличение его площади на $s = 1\%$. Для простоты будем считать, что $C_0 = 0$. Согласно [30-34] отношение среднего и гауссова модулей изгиба κ_2/κ_G лежит в интервале $[-1;-0.7]$, поэтому положим в расчетах $\kappa_2 = -\kappa_G$. Из экспериментальных данных находим значения среднего модуля изгиба $\kappa_2 = 2 \cdot 10^{-20}$ Дж [1,3,35] и поверхностного натяжения $\gamma = 0.02$ Дж/м² [1,36] бислоя. Радиус везикулы равен

$$R_{ves} = \frac{1}{s} \sqrt{\frac{\kappa_2}{2\gamma}} \approx 70 \text{ нм} \quad (1.75)$$

Небольшое растяжение ($s = 1\%$) соответствует достаточно малому значению R_{ves} , которое примерно в $15 \div 20$ раз больше толщины t бислоя ($t \approx 3 \div 4$ нм [1,6]). Действительно, характерный размер R_{ves} везикулы, измеренный в экспериментах, на несколько порядков больше ее толщины и может достигать 20–110 мкм [37]. Таким образом, бислой легче согнуть, чем изменить площадь поверхности A в расчете на одну полярную группу. В теоретических исследованиях [28], использующих гамильтониан Хельфриха (1.72), значение A считают постоянной величиной ($A = const$). В задачах, где общая площадь поверхности мембраны S фиксирована, $S = nA = const$ (n – количество молекул ПАВ, образующих мембрану), поверхностное натяжение γ в (1.72) является множителем Лагранжа. Если значение S ($S \sim n$ при $A = const$) может меняться, то величина γA играет роль химического потенциала.

С появлением высокопроизводительных компьютеров растворы ПАВ стали изучаться с помощью компьютерного моделирования [38]. В частности, при моделировании разбавленных растворов амфифильных молекул методами молекулярной динамики было вычислена функция распределения по размерам агрегатов, рассчитана зависимость поверхностного натяжения от количества молекул ПАВ на границе вода-масло [39]. Данные, полученные в ходе компьютерного моделирования, совпали на качественном уровне с результатами экспериментальных и теоретических работ.

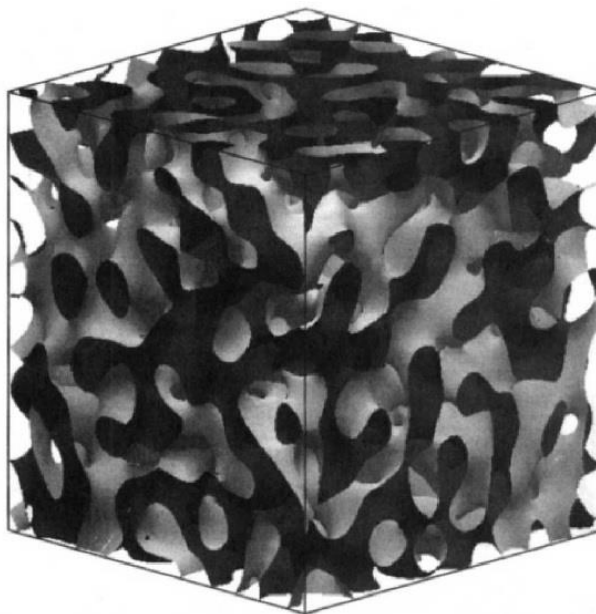


Рис. 7. Губчатая (биконтинуальная) фаза, образованная в концентрированном растворе ПАВ [40].

При малых концентрациях ПАВ агрегаты свободно плавают в растворе. Однако, при концентрациях перекрытия, когда мицеллы начинают касаться друг друга, возможно формирование биконтинуальных структур. На рисунке 7 показана губчатая фаза, полученная в компьютерном моделировании с использованием метода Монте-Карло (МК) [40]. Свободная энергия системы бралась в рамках подхода Хельфриха [29]. Спонтанная кривизна задавалась равной нулю. Межфазная поверхность определялась неявно и выражалась в виде разложения в удобном для описания пространстве функций. Шаг в МК моделировании осуществлялся посредством малого изменения амплитуды таких функций. Было найдено, что топологические характеристики получаемой структуры преимущественно зависят от отношения среднего и гауссова модулей, а не от их абсолютных значений.

Методами диссипативной динамики частиц были воспроизведены морфологии концентрированного водного раствора неионного ПАВ лаурилдиметиламин оксида (англ. абб. DDAO) [41], ранее исследованного экспериментально [42]. Молекулы ПАВ в этой работе представлялись в виде димеров, состоящих из двух (гидрофильной и гидрофобной) бусин одинакового радиуса.

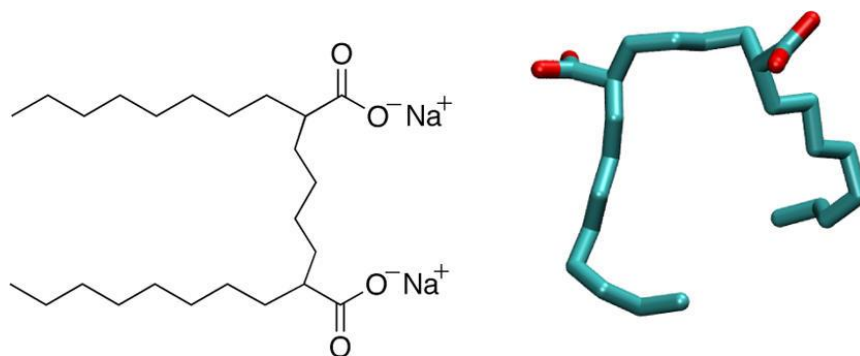


Рисунок 8. Химическая формула и представление в компьютерном моделировании гемини ПАВ [43].

Морфологии концентрированного раствора ПАВ с более сложной архитектурой молекулы исследованы с помощью молекулярной динамики частиц [43]. Был рассмотрен класс так называемых гемини (близнецы, англ. gemini) ПАВ, которые представляют собой две химически сшитые молекулы поверхностно-активного вещества (рис. 8). По мере увеличения концентрации поверхностно-активного вещества предсказывалась серия переходов от гексагональной фазы к гироидной и, затем, к ламеллярной. Наблюдаемые в компьютерном моделировании фазы характеризовались с помощью структурного фактора.

1.2 Смеси полимер-ПАВ

Как было освещено в предыдущем разделе, молекулы ПАВ концентрируются на границе двух несмешивающихся фаз благодаря своей амфифильности. В частности, если одна из фаз раствора – полимер в сколлапсированном состоянии, то амфифильное вещество может способствовать образованию плотных полимерных агрегатов конечного размера, а также их солюбилизации и стабилизации [44-48]. К тому же, многие водорастворимые макромолекулы могут адсорбироваться на поверхностях мицелл, образованных молекулами поверхностно-активного вещества [49-52].

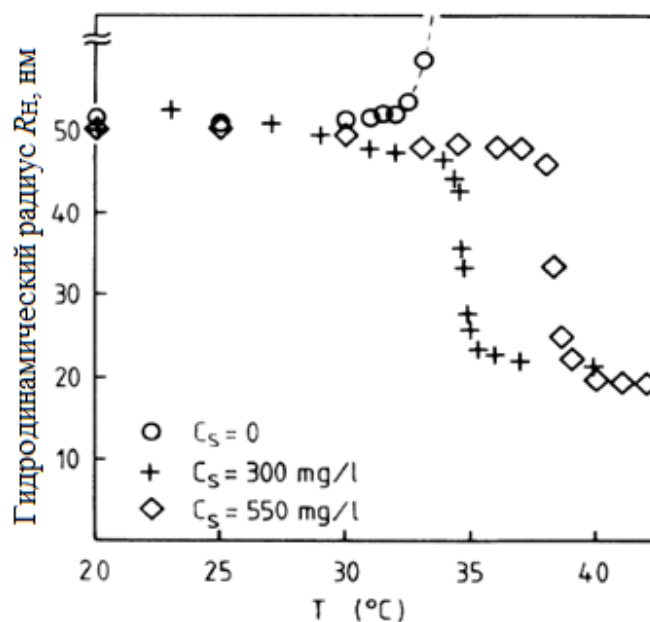


Рисунок 9. График зависимости гидродинамического радиуса частиц, образованных молекулами ПНИПАМ, от температуры при различных концентрациях додецилсульфат натрия (SDS) в растворе [53].

Разбавленный раствор ПНИПАМ (англ. PNIPAM) и лаурилсульфата натрия исследовался в работе [53]. С помощью динамического рассеяния света определялись размеры частиц (их гидродинамический радиус) в растворе при добавлении молекул ПАВ. Было показано, что добавление додецилсульфат натрия (SDS) приводит к образованию очень плотных глобул, состоящих из отдельных макромолекул ПНИПАМ, при температуре выше НКТР (рис. 9). Также с увеличением концентрации ПАВ повышается температура перехода от развернутой конформации макромолекулы к сколлапсированному состоянию полимера.

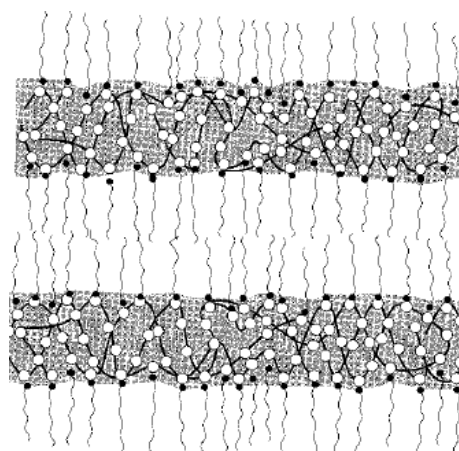


Рисунок 10. Схематический рисунок ламелей, формируемых в концентрированном растворе полимера и ПАВ [54].

В компьютерном моделировании методом молекулярной динамики наблюдалось разрушение полимерной глобулы с трансформацией в систему из двух меньших продолговатых глобул, соединенных растянутым участком макромолекулы, при добавлении амфифильного вещества [48].

В экспериментальных исследованиях [54,55] по изучению концентрированных растворов макромолекул и поверхностно-активных веществ было обнаружено формирование ламеллярных структур (рис. 10). При этом, полимер и амфифильное вещество взаимодействовали либо посредством образования водородных связей [54], либо за счет формирования комплекса между пиридиновым кольцом, входящим в состав мономерного звена, и металлом, который содержится в молекуле ПАВ [55].

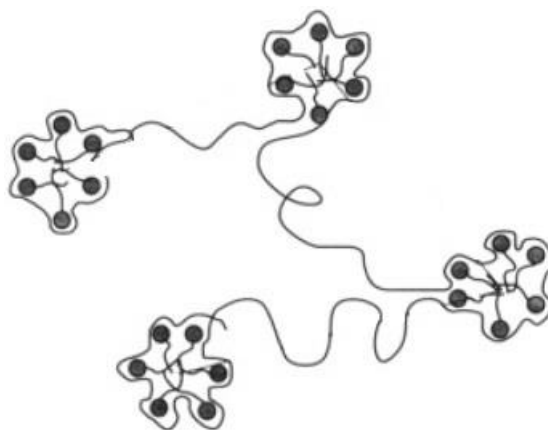


Рисунок 11. Схематический рисунок структуры бусин на нити (ожерелье), образованной растворимой полимерной цепью, адсорбированной на поверхности мицелл ПАВ [57].

Основываясь на данных нейтронного рассеяния, было показано, что взаимодействие растворимых полимерных цепей с мицеллами ПАВ в сильно разбавленных растворах приводит к образованию структуры ожерелье (рис. 11). Адсорбированные участки полимерной цепи заключены в приповерхностном слое мицеллы, что приводит к существенным конформационным потерям макромолекулы и увеличению энергии взаимодействия мономерных звеньев посредством исключенного объема [56,57]. Если содержание поверхностно-активного вещества в растворе достаточно большое, возможно образование комплекса из макромолекулы и мицелл ПАВ. Количество адсорбированных макромолекул на поверхностях мицелл увеличивается с ростом соотношения общей массы ПАВ и массы полимера и выходит на насыщение по мере увеличения концентрации амфифильного вещества. Значение концентрации ПАВ, при котором практически все полимерные цепи адсорбированы на поверхностях мицелл, зависит от жесткости полимера,

гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) [58] молекул ПАВ, ионной силы растворителя, но не зависит от длины полимерной цепи [49].

Методами аналитической теории исследовалась гибкая макромолекула, с которой связывалось поверхностно-активное вещество [59]. Формирование комплекса полимер-ПАВ приводило к увеличению персистентной длины полимерной цепи за счет стерических взаимодействий связанных макромолекулой молекул ПАВ и способствовало образованию тороидальной конформации.

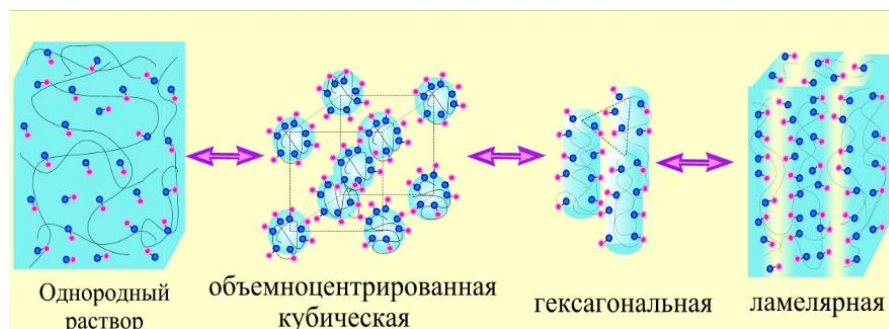


Рисунок 12. Однородный раствор и упорядоченные структуры, предсказанные в рамках теории слабой сегрегации [60].

Теоретически в режиме слабой сегрегации было предсказана возможность формирования объемно-центрированной кубической, цилиндрической гексагональной и ламеллярной фаз (рис. 12) в растворе полимера и поверхностно-активного вещества и в объеме глобулы для очень длинной макромолекулы в присутствии амфифильных молекул [60]. На полученных в этом исследовании диаграммах наибольшая по площади область приходится на ламеллярную фазу, образование которой часто наблюдается в смесях полимер-ПАВ [54,55,61,62]. Для одиночной полимерной глобулы в растворе добавление поверхностно-активного вещества ведет к уменьшению поверхностного натяжения и толщины поверхностного слоя глобулы [63].

1.3 Макромолекулы с амфифильными звеньями

Мономерные звенья многих биологических и водорастворимых синтетических полимеров состоят как из гидрофильных, так из гидрофобных групп и имеют, таким образом, амфифильную природу, обладая одновременно сродством и несовместимостью к полярным и органическим растворителям [64-66]. Разделение амфифильного мономерного звена на две группы, по-разному взаимодействующих с растворителем, а также их аккумуляция на межфазных поверхностях, таких как масло-вода, описаны в работах [65, 66]. Показано, что многие амфифильные мономерные звенья имеют тенденцию к

концентрации на границе межфазных поверхностей и могут обладать существенной поверхностной активностью. Это учитывается в простейшей модели амфифильных мономерных звеньев [67], которые состоят из двух различных групп Н (гидрофобная, нерастворимая) и Р (полярная, растворимая), связанных бестелесной связью фиксированной длины. Полимерную цепь, состоящую из амфифильных мономерных звеньев, называют амфифильным линейным гомополимером [68-70].

Конформационные свойства амфифильных гомополимеров значительно отличаются от классических гомополимерных цепей, содержащих группы близких химических типов [71,72]. Было показано, что в зависимости от качества растворителя и его селективности, индивидуальные амфифильные гомополимеры могут образовывать различные структуры такие как растворимые глобулы со структурой “ядро-оболочка”, конформации типа “ожерелье”, цилиндрические (червеобразные), тороидальные и везикулярные глобулы [67, 73-84]. Формирование таких структур осуществляется за счет тенденции мономерных звеньев быть локализованными таким образом, чтобы гидрофобные группы взаимодействуют главным образом друг с другом, тогда как гидрофильные группы находятся в растворителе и тем самым избегают контакта и между собой, и с гидрофобными группами. Это приводит к внутримолекулярной сегрегации и формированию вышеперечисленных структур с большей, по сравнению со сферической глобулой, площадью.

Ряд экспериментальных статей [85-89] посвящен внутримолекулярной самосборке амфифильных гомополимеров. Стратегией дизайна макромолекул было включение в каждое мономерное звено групп с различной функциональностью, что способствовало сегрегации амфифильных частей внутри полимерного агрегата. Принимая во внимание тот факт, что блок-сополимеры (например, поли(стирол-со-акриловая кислота)) обладают способностью к самосборке, был создан ряд амфифильных мономеров на основе стирола с различными группами, соединенных с бензольным кольцом стирола в мета-позициях [85]. Затем были синтезированы другие макромолекулы, имеющие в составе мономерные звенья, содержащие группы с разной совместимостью с растворителем [86-89]. Большинство синтезированных макромолекул формировали мицеллы или обратные мицеллы в зависимости от полярности растворителя. Но макромолекулы полиакриламидных производных с азотом и неглициновыми карбоксильными группами, разделенными более чем десятью звеньями метилена, структурировалась в везикулярные агрегаты, сформированные несколькими макромолекулами. Было установлено, что везикулярные агрегаты могут быть образованы достаточно длинными макромолекулами, а их критическая

концентрация ассоциации много меньше по сравнению с раствором низкомолекулярных блоков, составляющих макромолекулы.

Везикулярные агрегаты 1,2-полибутадиенов, гидрофильно-модифицированных с помощью реакции радикального присоединения различных тиолов (R), были описаны в работе [90]. Везикулы образовывались в результате реакции на изменения pH при малых концентрация полимера (весовая доля ~ 0.1 – 5 %). В зависимости от конкретной структуры тиолов, везикулы могут формировать однослойные и многослойные мембраны.

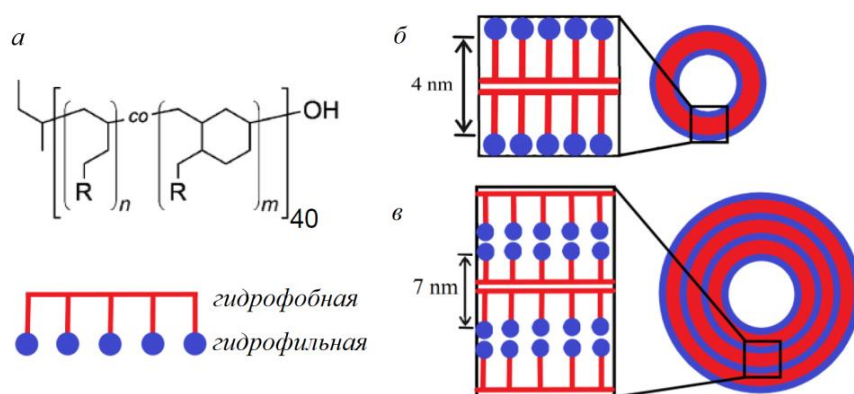


Рисунок 13. Общая химическая формула и модельный рисунок гидрофильно-модифицированных 1,2-полибутадиенов (а). Схематическая иллюстрация везикулярной структуры: монослойная (б) и мультислойная (в) везикулы [90].

Толщина монослойной сферической оболочки порядка толщины бислоистой липосомы (~5 нм). Мультислойные сферические оболочки состоят из локально параллельных слоев с расстоянием между двумя монослоями около 7 нм (рис. 13). Формирование везикулярных структур определялось посредством измерения радиусов инерции R_G с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (англ. SAXS) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, англ. TEM). Образование сферических агрегатов визуально детектировались с помощью фотографий, полученных методом ПЭМ. Отношение радиуса инерции к гидродинамическому радиусу было близко к единице, что служило критерием образования частиц с полостью внутри. При малых векторах рассеяния, кривая рассеяния содержит область с наклоном -2 и двумя максимумами, позволяя определить размер полости частицы и толщину ее оболочки.

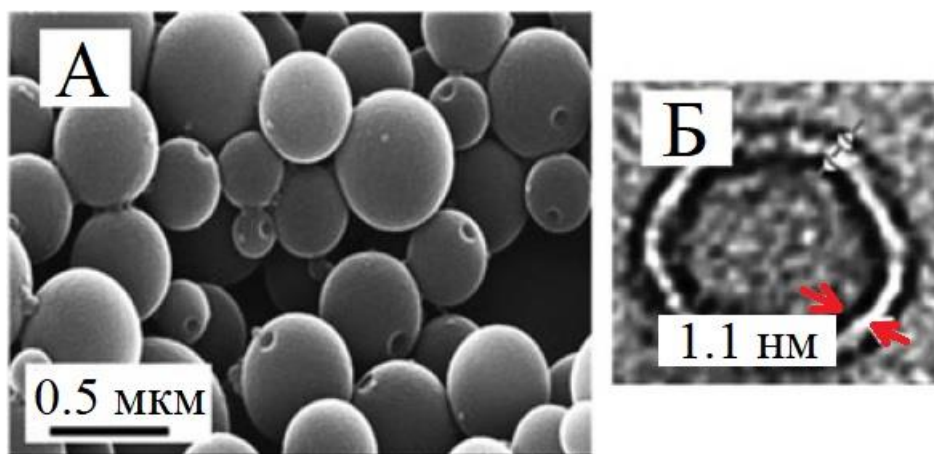


Рисунок 14. (А) Снимки незамкнутых однослойных везикул (ТГФ/вода, в объемном соотношении 60/40), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. (Б) Обратное быстрое Фурье-преобразование, полученное просвечивающим электронным микроскопом высокого разрешения, для одной везикулы (ТГФ/вода, 10/90; рН=3) [91].

В статьях [91,92] было описано получение везикул, сформированных макромолекулами поли(2-(4-винилфенил)пиридин)а с молекулярной массой $M = 18.500$ г/моль², в смеси тетрагидрофурана (ТГФ) и воды. Формирование незамкнутых одноламеллярных везикул (с одним отверстием в оболочке; англ. open-mouth vesicle) было обнаружено (рис. 14А) в широком интервале состава смеси (ТГФ/вода, в объемном соотношении: от 60/40 до 10/90). Их гидродинамический радиус уменьшался с увеличением доли воды в растворе, а именно, гидродинамический радиус везикулы в смеси с отношением объемных долей ТГФ и воды 10/90 был равен 90 нм, что практически в девять раз меньше, чем в смеси с соотношением 60/40 ($R_H=785$ нм). Везикулы проявляли чувствительность к значению рН в смеси воды и тетрагидрофурана. В кислой среде (рН=3-7, ТГФ/вода = 95/5) пиридиновые группы находятся на внешней и внутренней поверхностях сферического слоя. В случае щелочной среды (рН=10) пиридиновые группы спрятаны внутрь сферического слоя, а поверхность покрыта основной цепью, содержащей винильные группы. При малом содержании воды и нейтральном значении рН (рН=7, ТГФ/вода = 95/5) макромолекулы поли(2-(4-винилфенил)пиридин)а образуют полые частицы с мономолекулярной мембраной [92]. Сферическая оболочка имеет толщину 1.1 нм (рис. 14Б), которая по порядку величины совпадает с размером СН-фенилпиридина.

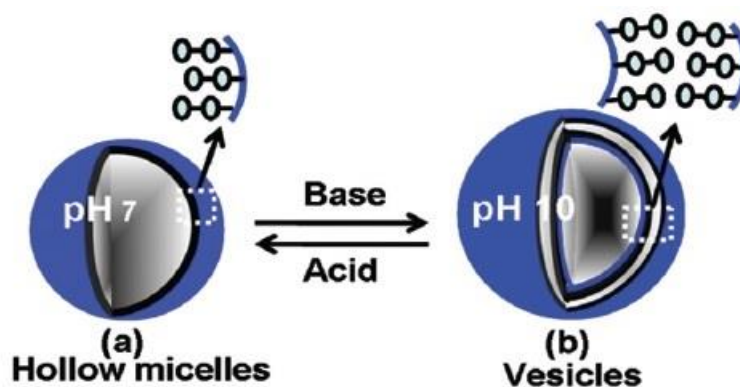


Рисунок 15. Схематическое представление полой мицеллы с мономолекулярным сферическим слоем (a) и бислойной везикулы (b) [92].

Добавление гидроксида калия изменяет значение рН с 7 до 10, что приводит к обратимой трансформации: мономолекулярная полая мицелла → бислойная везикула (рис. 15).

Модель гомополимерной молекулы, состоящей из амфифильных мономерных звеньев, которые представляются в виде гантели из двух Н и Р шариков связанных бестелесной жесткой связью (так называемая двухчастичная модель), была впервые предложена В.В. Василевской, П.Г. Халатуром и А.Р. Хохловым [67]. В этой модели гидрофобные шарики формируют остов цепи, а полярные (гидрофильные) представляют собой боковые группы (рис. 16).

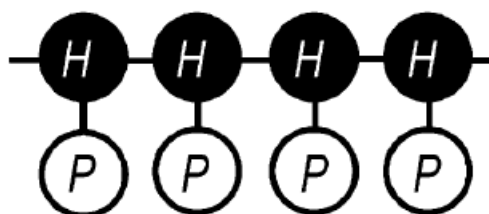


Рисунок 16. Модель макромолекулы с гидрофобной основной цепью и полярными группами-подвесками (амфифильная H-Graft-P макромолекула) [67].

Методами молекулярной динамики был изучен переход клубок-глобула для такой модели амфифильной гомополимерной макромолекулы. На рисунке 17 представлены мгновенные снимки конформаций таких макромолекул. Качество растворителя по рисунку ухудшается в алфавитном порядке, соответственно, рисунок 17a – хороший растворитель, рисунок 17f – плохой растворитель. В хорошем растворителе такая макромолекула находится в клубковом состоянии (рис. 17a). С ухудшением качества растворителя конформация макромолекулы проходит через несколько стадий. Гидрофобные звенья

начинают формировать домены, образуя конформацию ожерелье (рис. 17с, d). При дальнейшем ухудшении качества растворителя домены объединяются, образуя единую цилиндрическую глобулу (рис. 17е, f).

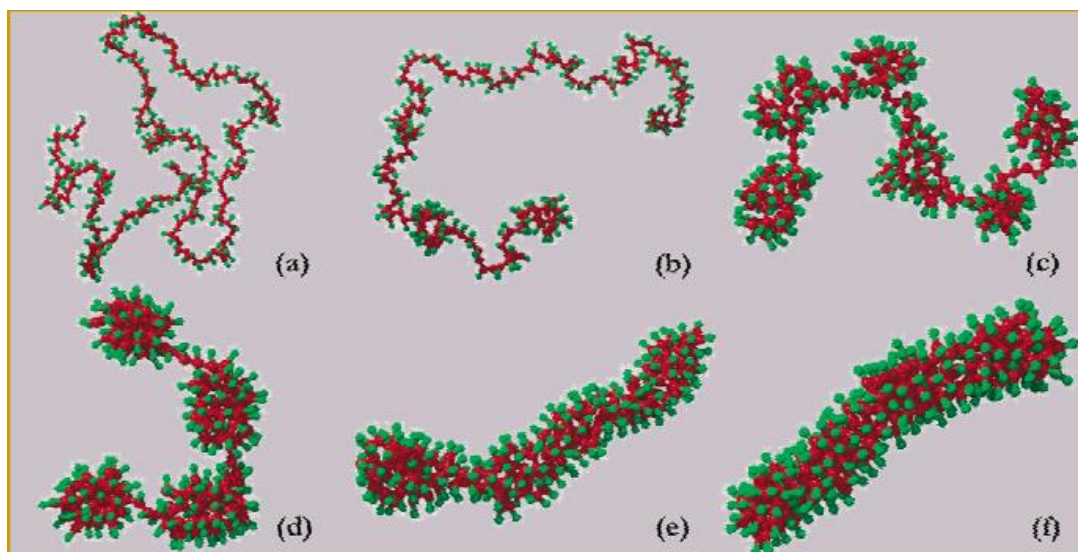


Рисунок 17. Мгновенные снимки конформаций. Качество растворителя ухудшается от (a) к (f). a, b) клубок, c, d) конформация ожерелье, e, f) цилиндрическая глобула [67].

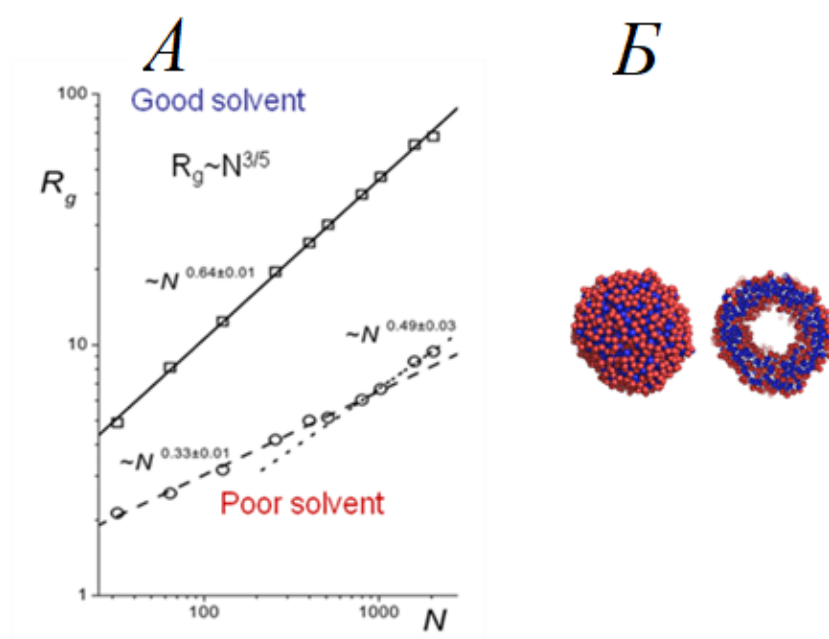


Рисунок 18. (A) Радиус инерции R_g как функция степени полимеризации N для P-Graft-H макромолекулы в плохом и хорошем растворителе. (Б) Мгновенный снимок везикулы в сечении [82].

Статьи [82-84] посвящены изучению самосборки одиночной амфифильной P-Graft-H макромолекулой, у которой основная цепь состоит из полярных групп, а боковые

группы – гидрофобные. Длинные макромолекулы образуют везикулы. При ухудшении качества растворителя макромолекулы переходят из клубковой конформации с $R_g \sim N^\nu$, $\nu = 0.64 \pm 0.01$, (рис. 18А) в глобулярную: образуется однородная сферическая глобула ($R_g \sim N^\nu$, $\nu = 0.33 \pm 0.01$). При дальнейшем ухудшении качества растворителя полярные группы выходят на границу поверхности глобулы, покидая ее объем. И, наконец, в очень плохом растворителе все мономерные звенья выходят на поверхность и образуется сферический бислой (везикулу) (рис. 18Б). Зависимость размера везикулы (внешний радиус) от степени полимеризации имеет следующий вид $R \sim N^{1/2}$ (как для клубковой конформации неамфифильного гомополимера [71,72]) с тем отличием, что коэффициенты при $N^{1/2}$ в этих зависимостях будут существенно различны.

Зависимость $R \sim N^{1/2}$, наблюдаемую в компьютерном эксперименте, можно получить следующим способом. Пусть внешний радиус везикулы равен R . Толщина D гидрофобного слоя (состоящего из N групп) везикулы в эксперименте была примерно равна удвоенному значению размера a мономерного звена: $D \approx 2a$. Объемная доля гидрофобных N групп (объемом a^3 каждый) выражается как $\varphi_H = 3Na^3 / (4\pi(R^3 - (R - D)^3))$. Откуда, полагая $R \gg D$, имеем $4\pi R^2 D \varphi_H \approx Na^3$ или

$$R \approx a \left(\frac{1}{8\pi\varphi_H} \right)^{1/2} N^{1/2} \quad (1.76)$$

Выражение (1.76) отражает тот факт, что мономерные звенья полимерной цепи находятся в тонком сферическом слое. Везикула образовывалась при значении степени полимеризации $N_{cr} \approx 512$, которая оценивается из условия, когда мономерные звенья образуют бислой, при этом, полость еще не образовалась [82].

Первое теоретическое исследование, объясняющее многообразие конформаций одиночной макромолекулы амфифильного полимера с гидрофобной (H) основной цепью и гидрофильными (P) боковыми группами, было проведено А.С. Ушаковой, Е.Н. Говорун и А.Р. Хохловым [78]. Поверхностная активность мономерных звеньев за счет полярных боковых групп приводила к уменьшению поверхностного натяжения. Это являлось главным фактором, контролирующим трансформацию макромолекулы. Различие форм глобул было отражено в слагаемом в свободной энергии, которое описывает конформационные потери полимерной цепи в результате ее сжатия:

$$F_{conf} = kTNa^2 \left(\frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} + \frac{1}{R_3^2} \right), \quad (1.77)$$

где $R_{1,2,3}$ – размеры глобулы вдоль трех пространственных координат, a – размер мономерного звена, N – количество мономерных звеньев в макромолекуле.

Были построены диаграммы состояний макромолекулы, используя модель, включающую в себя конкуренцию объемных взаимодействий, энергию упругости цепи (1.78) и поверхностную энергию.

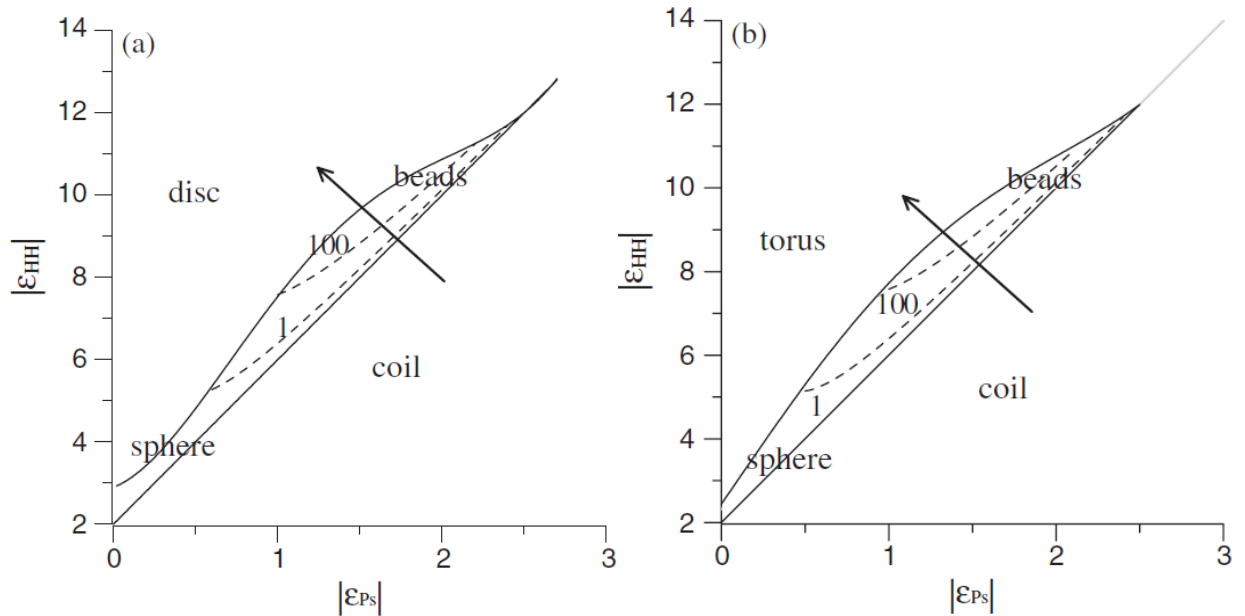


Рисунок 19. Диаграммы состояний амфифильной на уровне звена макромолекулы в координатах “энергия взаимодействия полярных боковых групп с растворителем, ϵ_{Ps} , - энергия взаимодействия H групп основной цепи, ϵ_{HH} ”. Параметр гибкости: $g=a/v^{1/3}=1$ (a), $g=5$ (b). Объем мономерного звена равен v [78].

Прямая линия на рисунке 19 отображает границу между клубковым и глобулярным состоянием, которая задается условием равенства второго вириального коэффициента B , описывающего взаимодействия мономерных звеньев и растворителя, нулю ($B=0$). С ухудшением качества растворителя для основной цепи, которое описывается параметром ϵ_{HH} ($B \sim \epsilon_{HH}$), макромолекула переходит из клубковой конформации (coil) к системе бусин (ожерелье, beads), а потом образуется дискообразная глобула (disc) для гибких полимерных цепей (рис. 19a) или тороидальная глобула (torus) для жестких полимерных цепей (рис. 19b). Для малых значений модуля энергетического параметра взаимодействий боковой полярной группы с растворителем, $|\epsilon_{Ps}|$, с увеличением значения $|\epsilon_{HH}|$ полимерная цепь формирует только одну бусину (сферическую глобулу), которая затем превращается в дискообразную или тороидальную глобулы в зависимости от жесткости. Пунктирные

линии (рис. 19) с числом i обозначают линии переходов между ожерельем с i и $i+1$ бусинами.

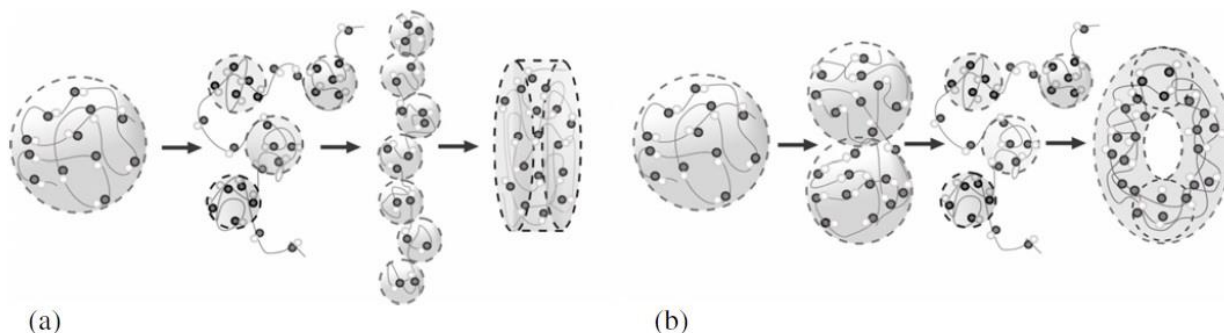


Рисунок 20. Переходы, обозначенные стрелками на рисунке 19а и 19б, соответственно, для гибкой (а) и жесткой (б) амфифильной макромолекулы [78].

Последовательности трансформаций для гибкой и жесткой полимерных цепей одной и той же длины проиллюстрированные на рисунке 20, соответствуют изменениям энергетических параметров ε_{Ps} и ε_{Hh} , которые отображены стрелками на рисунке 19. Следует заметить, что размер бусин в ожерелье для более жесткой цепи больше (а их количество – меньше), чем для гибкой.

В дальнейшем были исследованы морфологии плотных агрегатов (мезоглобул) амфифильных макромолекул в разбавленном растворе с использованием аналогичной модели мономерного звена [79]. Ниже изложены некоторые аспекты данного теоретического исследования.

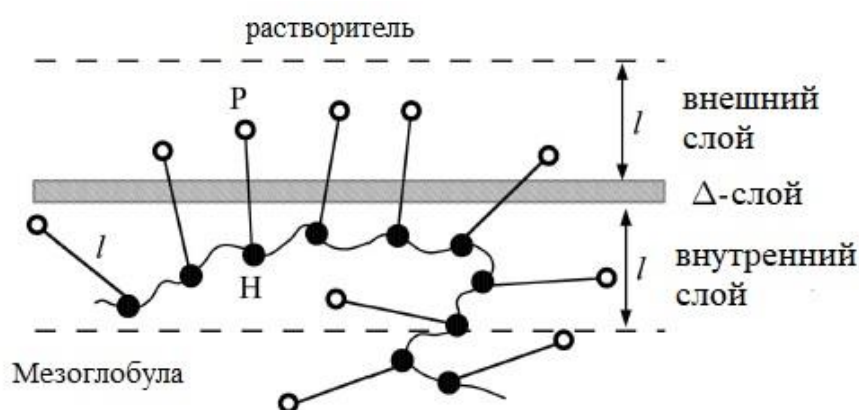


Рисунок 21. Схематичный рисунок поверхности мезоглобулы, образованной макромолекулами с амфифильными мономерными звеньями. Граница полимер-растворитель включает в себя три слоя: внешний (приповерхностный) слой; Δ -слой, где концентрация H групп падает от некоторой концентрации внутри объема до нуля (на границе с внешним слоем); внутренний (приповерхностный) слой [79].

Мономерные звенья моделировались димерами (рис. 21), длина Н-Р связи равна l . Толщина поверхностного Δ -слоя была порядка размера мономерного звена a_H вдоль по цепи ($\Delta \sim a_H$), при этом $\Delta \ll l$. Объем гидрофобной группы, ν_H , предполагался много больше объема полярной группы, ν_P , чтобы обеспечить малое влияние Р групп в объеме мезоглобулы ($\nu_H \gg \nu_P$).

У Р групп есть два положения в пространстве: снаружи или внутри мезоглобулы. Пусть E_{in} - энергия Р групп внутри глобулы, а E_{out} - энергия Р групп снаружи. Введем энергетический параметр:

$$\varepsilon_g = E_{out} - E_{in} \quad (1.78)$$

Свободная энергия имела следующий вид:

$$F = F_{ref} + E_{in}N_{in} + E_{out}N_{out} + F_0, \quad (1.79)$$

где $F_{ref} = N_{tot}f_0 + \gamma_0 S$ - свободная энергия мезоглобулы, состоящая из полимерных цепей с только Н звеньями (f_0 - объемная свободная энергия мезоглобулы в расчете на Н звено, γ_0 - поверхностное натяжение, S - площадь поверхности глобулы); N_{in} и N_{out} - количество Р групп внутри и снаружи мезоглобулы, соответственно, и их сумма постоянна: $N_{in} + N_{out} = N_{tot} = const$; слагаемое F_0 описывает ориентационную энтропию Н-Р связей.

Рассмотрим гамильтониан системы (везде величины размерности энергии поделены на kT):

$$H[\vec{n}_r] = F_{ref} + E_{in}N_{in} + E_{out}N_{out} \quad (1.80)$$

Перепишем последнее выражение с учетом (1.78):

$$H[\vec{n}_r] = F_{ref} + E_{in}N_{tot} + (E_{in} - E_{out})N_{out} = F_{ref} + E_{in}N_{tot} + \sum_r \varepsilon_r \quad (1.81)$$

где \vec{r} - радиус вектор, определяющий положение H группы; позиции H групп фиксированы.

Энергия ε_r в выражении (1.81) имеет вид:

$$\varepsilon_r = \begin{cases} 0, & \text{если } \vec{r} + \vec{n}_r l \in V_{in} \\ -\varepsilon_g, & \text{если } \vec{r} + \vec{n}_r l \in V_{out} \end{cases} \quad (1.82)$$

Здесь V_{in} и V_{out} – внутренний и внешний приповерхностные объёмы. Общая статистическая сумма записывается как

$$Z_{tot} = \int e^{-H[\vec{n}_r]} \prod_r d^2 n_r, \quad (1.83)$$

где $d^2 n_r$ - это телесный угол, деленный на 4π . Свободная энергия системы представляется в виде:

$$F = -kT \ln Z_{tot} = F_{ref} + E_{in} N_{tot} - \sum_r \ln Z_r \quad (1.84)$$

где Z_r - статистическая сумма, описывающая ориентацию Н-Р димеров с фиксированными положениями Н групп. Статистическая сумма Z_r равна сумме двух слагаемых, соответствующих положениям Р группы внутри и снаружи глобулы:

$$Z_r = \int_{\vec{r} + \vec{n}_r l \in V_{in}} d^2 n_r + e^\varepsilon \int_{\vec{r} + \vec{n}_r l \in V_{out}} d^2 n_r \quad (1.85)$$

Полный телесный угол равен 4π , поэтому имеем следующую нормировку:

$$\int_{\vec{r} + \vec{n}_r l \in V_{in}} d^2 n_r + \int_{\vec{r} + \vec{n}_r l \in V_{out}} d^2 n_r = 1 \quad (1.86)$$

Используя (1.85) и (1.86), вклад в поверхностную энергию, связанный с ориентацией Н-Р димеров, равен

$$F_{or} = - \sum_r \ln Z_r = -\psi_0 \int_{\vec{r} \in V_{in}} \ln \left(1 + \frac{\Omega}{4\pi} (e^{\varepsilon g} - 1) \right) d^3 r, \quad (1.87)$$

где $\Omega = 4\pi \int_{\vec{r} + \vec{n}_r l \in V_{out}} d^2 n_r$; ψ_0 – концентрация Н групп в мезоглобуле. Величина $\Omega = \Omega(x)$ – это телесный угол, который покрывает вектор $\vec{n}_r l$ при вращении вокруг Н группы, находящейся на расстоянии x от межфазной границы, когда Р группа находится вне мезоглобулы.

Рассмотрим выражение (1.87) применительно к плоской поверхности. В этом случае $\Omega(x) = 2\pi(1 - x/l)$. Пусть $\sigma_{or} = F_{or}/S$, тогда поверхностное натяжение с учетом ориентации Н-Р димеров равно:

$$\gamma = \gamma_0 + \sigma_{or} = \gamma_0 - \psi_0 l \eta(\varepsilon_g),$$

$$\eta(\varepsilon) = \left(\frac{e^{\varepsilon_g} + 1}{e^{\varepsilon_g} - 1} \ln \left(\frac{e^{\varepsilon_g} + 1}{2} \right) - 1 \right) \quad (1.88)$$

При $\varepsilon_g \gg 1$ получаем $\eta(\varepsilon_g) \approx \varepsilon_g$.

В общем случае межфазная граница полимер-растворитель не является плоской. Если радиус кривизны большой ($R \gg l$), применима аппроксимация Хельфриха [29]. Поверхностное натяжение на единицу площади равно f_s и может быть разложена по обратным значениям главных радиусов кривизны C_1 и C_2 :

$$f_s = \gamma - \kappa_1(C_1 + C_2) + \frac{1}{2} \kappa_2(C_1 + C_2)^2 + \kappa_G C_1 C_2, \quad (1.89)$$

где κ_1 , κ_2 и κ_G – спонтанный, средний и гауссов модули изгиба, соответственно. Следует отметить, что спонтанная кривизна $C_0 = \kappa_1 / \kappa_2$ (ср. с выражением (1.70)). Чтобы получить значения этих модулей достаточно вычислить поверхностную энергию для сферической и цилиндрической поверхностей большого радиуса ($R \gg l$).

Значения модулей изгиба в результате ориентации Р групп на поверхности глобулы в случае большого значения параметра $\varepsilon_g \gg 1$ равны:

$$\kappa_1 \approx \psi_0 l^2 (-\varepsilon_g + 1.47), \quad \kappa_2 \approx \psi_0 l^3 / 4, \quad \kappa_G \approx -\psi_0 l^3 (-\varepsilon_g + 1.05) \quad (1.90)$$

Спонтанный, средний и гауссов модули изгиба для поверхности мезоглобулы, образованной полимерными цепями с N звеньями, оценивались как $\kappa_1^{(H)} \sim \gamma_0 \Delta \sim c_0 a_H^2 \sim 1/a_H$, $\kappa_2^{(H)} \sim \kappa_G^{(H)} \sim \gamma_0 \Delta^2 \sim 1$. Соответствующей этим модулям энергией изгиба можно пренебречь при условии $\psi_0 l^2 \gg 1/a_H$.

Большие значения параметра $\varepsilon_g \gg 1$ соответствует высокой растворимости полярных групп. В этом случае второй вириальный коэффициент B , описывающий взаимодействия Р групп во внешнем приповерхностном слое, удовлетворяет условию $B \gg v_P$ (и $B \psi_0 \gg 1$). Большое значение B может быть из-за сильной сольватации или продолговатой формы Р групп.

Описание взаимодействий Р групп только посредством второго вириального коэффициента взаимодействия в общем случае не применимо. Поэтому плотность

свободной энергии взаимодействия Р групп была обобщена на случай любой их концентрации c_P во внешнем приповерхностном слое (рис. 21):

$$f_{exc} = \frac{1}{2} B c_P^2 \mathcal{G}(c_P / \psi_0), \quad (1.91)$$

где функция \mathcal{G} возрастает с увеличением c_P и справедливо условие $\mathcal{G}(1) = 1$. При $\varepsilon_g \gg 1$ все полярные Р группы, гидрофобные Н группы которых находятся во внутреннем приповерхностном слое, будут располагаться во внешнем приповерхностном слое. Следовательно, концентрация полярных групп равна $c_P = \psi_0 V_{in} / V_{out}$, где $\psi_0 V_{in}$ – количество Н групп во внутреннем слое толщины l .

Вычисляя дополнительные слагаемые в модули изгиба за счет исключенного объема Р групп в случае $B \psi_0 \sim \varepsilon_g \gg 1$, имеем

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= \frac{1}{2} l^2 \psi_0 \left(-\varepsilon_g + \left(\frac{3}{2} + \mathcal{G}' \right) B \psi_0 \right), \quad \kappa_2 = \frac{B \psi_0^2 l^3}{2} (2 + 4 \mathcal{G}' + \mathcal{G}'') \\ \kappa_G &= \frac{l^3 \psi_0}{2} (-2 \varepsilon_g + B \psi_0) \end{aligned} \quad (1.92)$$

где $\mathcal{G}' = d\mathcal{G}(z)/dz|_{z=1}$, $\mathcal{G}'' = d^2\mathcal{G}(z)/dz^2|_{z=1}$ (растворитель является хорошим для Р групп, поэтому $\mathcal{G}' > 0$ и $\mathcal{G}'' > 0$). Большие агрегаты соответствуют условию $\kappa_2/\kappa_1 = 1/C_0 \gg l$.

Поверхностное натяжение с учетом взаимодействия полярных групп в случае плоской межфазной поверхности равно:

$$\gamma = \gamma_0 - \varepsilon_g \psi_0 l + \frac{B}{2} \psi_0^2 l \quad (1.93)$$

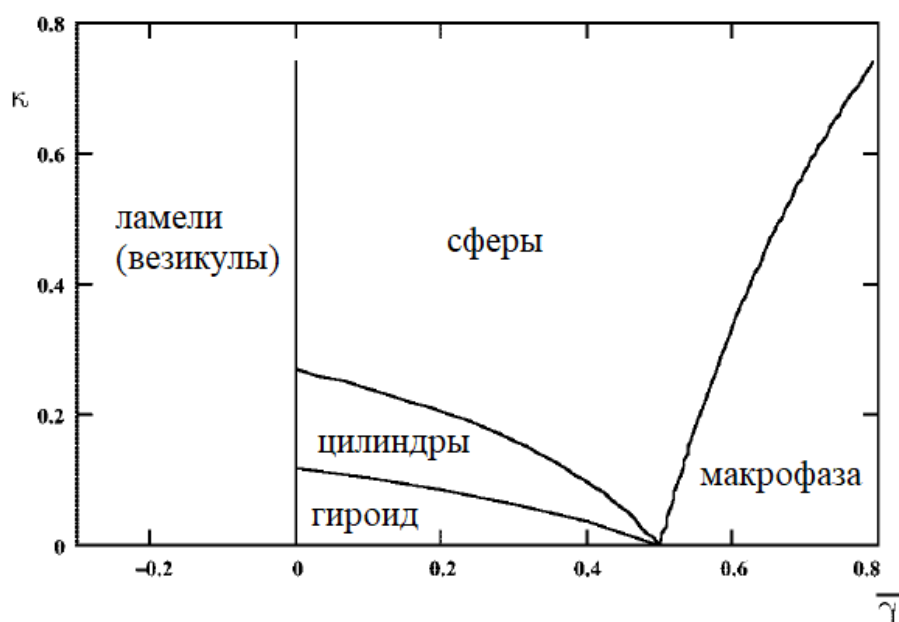


Рисунок 22. Диаграмма состояний для разбавленного раствора макромолекул с амфифильными мономерными звеньями для $\kappa_1 > 0$ в координатах $\kappa = -\kappa_G/\kappa_2$ (безразмерный гауссов модуль изгиба) и $\bar{\gamma} = \gamma\kappa_2/\kappa_1^2$ (безразмерное поверхностное натяжение) [79].

На рисунке 22 представлена диаграмма для $\kappa_1 > 0$ в координатах безразмерный гауссов модуль изгиба, κ , и безразмерное поверхностное натяжение, $\bar{\gamma}$. Сферические и цилиндрические мезоглобулы и гироидная биконтинуальная фаза предсказаны при промежуточных значениях $\bar{\gamma}$. На диаграмме имеется довольно большая по площади область сфер, а для эффективного отрицательного натяжения $\bar{\gamma}$ предсказывается образование тонких плоских слоев, из которых могут также образоваться везикулы. С увеличением поверхностного натяжения $\bar{\gamma}$, которое можно связать с качеством растворителя для макромолекул, наблюдается следующая серия переходов: ламели (везикулы) \rightarrow цилиндры \rightarrow сферы \rightarrow макрофаза (выпадение полимера в осадок).

Диаграмма на рисунке 22 относится к случаю, когда мезоглобула состоит из большого числа макромолекул. Однако, если равновесный радиус сферы R удовлетворяет условию $R \ll \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi\psi_0}}$ (N - степень полимеризации), то полимерная цепочка образует ожерелье с радиусом бусины R . Тогда данная диаграмма состояний описывает конформации одиночных макромолекул в растворе (область сфер в этом случае соответствуют ожерелью).

В рамках исследования конформаций амфифильной макромолекулы (гидрофобная основная цепь и полярные боковые группы) были проведены компьютерные

эксперименты на основе метода молекулярной динамики с неявным растворителем [93]. Несовместимость гидрофобной Н и полярной Р групп описывалась посредством второго вириального коэффициента b_{HP} их взаимодействия. Значение b_{HP} рассчитывался следующим образом:

$$b_{HP}(\varepsilon_{HP}) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_{LJ}(r) + E_{Y(HP)}(r)}{k_B T}\right) \right] d^3r \quad (1.94)$$

где $E_{LJ}(r)$ – потенциал Леннард-Джонсона, описывающий взаимодействия за счет исключенного объема между любыми двумя группами, а $E_{Y(HP)}(r)$ – потенциал Юкавы, отвечающий за энергию эффективного взаимодействия между Н и Р группами. Нормированное значение второго вириального коэффициента определялось как $B_{HP} = b_{HP}(\varepsilon_{HP})/b_{HP}(0)$.

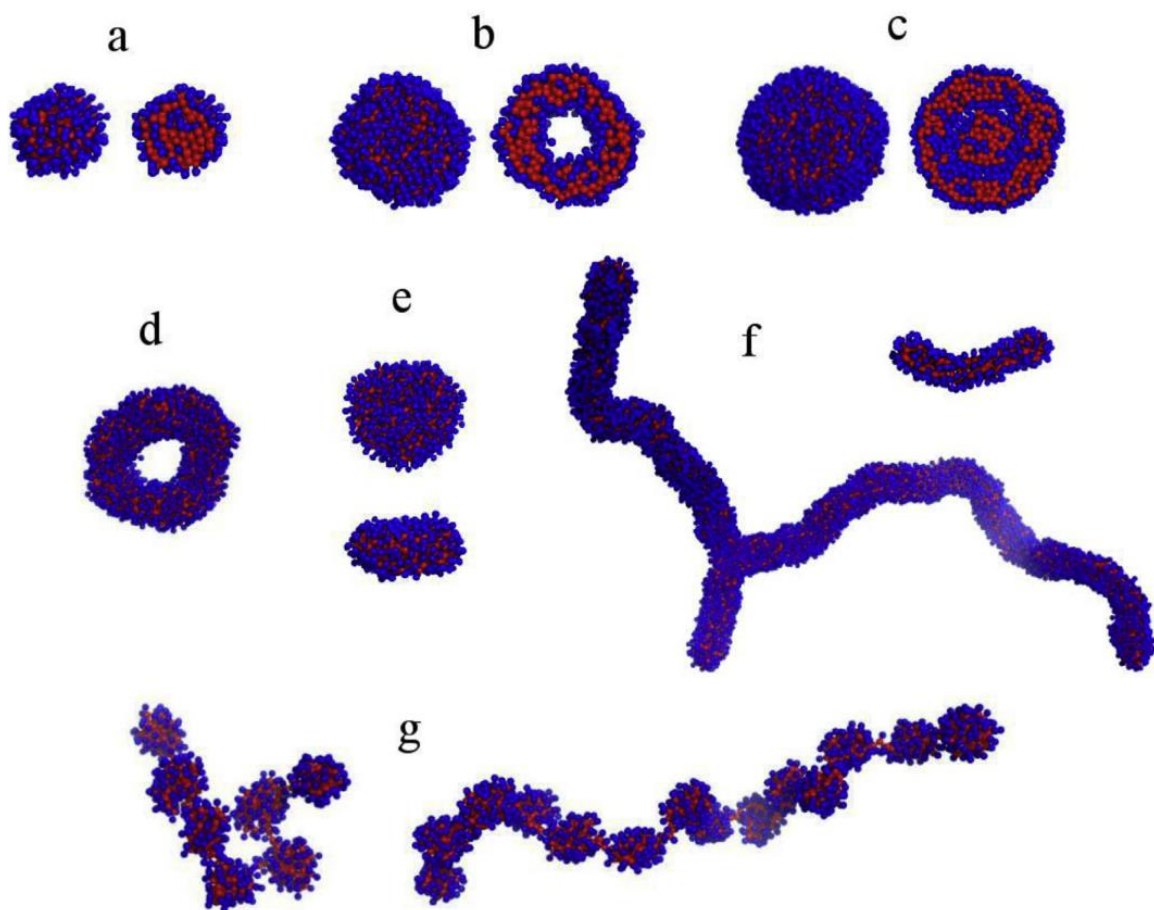


Рисунок 23. Мгновенные снимки получающихся структур [93]. Сферические частицы: (a) сплошная сфера $N=256$, $B_{HP}=1.6$; (b) везикула, $N=1024$, $B_{HP}=2.8$; (c) “луковица”, $N=2048$, $B_{HP}=1.6$. Продолговатые конформации: (d) тор, $N=1024$, $B_{HP}=3.4$; (e) диск (вид сверху и сбоку), $N=512$, $B_{HP}=2.2$; (f) короткий цилиндр, $N=256$, $B_{HP}=7.0$, и длинный цилиндр (наночервь), $N=2048$, $B_{HP}=4.5$. Конформация ожерелье: (g) $B_{HP}=8.0$, $N=512$ и 1024 .

На рисунке 23 продемонстрированы типичные структуры, обнаруженные в компьютерном моделировании. Среди них – сферические частицы (23a-c), вытянутые частицы (23d-f) и ожерелье (рис. 23g), состоящее из отдельных агрегатов-бусин, соединенных короткими сегментами цепи.

Конформация ожерелье обнаружена для больших значений V_{HP} как для длинных, так и для коротких макромолекул. Равновесный размер бусин ожерелья не зависит от N при фиксированном V_{HP} (рис. 23g) и, таким образом, с увеличением степени полимеризации N количество бусин возрастает. С другой стороны, при фиксированном N с ростом V_{HP} количество бусин возрастает.

При малом значении V_{HP} ($V_{HP} < 3.4$), как можно видеть, при всех значениях N агрегаты имеют сферическую или почти сферическую форму. В тоже время, внутренняя структура агрегатов сильно зависит от длины цепи N .

При достаточно малой степени полимеризации ($N \leq 512$) могут образовываться частицы, имеющие плотное гидрофобное ядро из Н групп основной цепи и гидрофильную оболочку из Р групп (рис. 23a). Начиная со значения степени полимеризации $N=1024$ макромолекула может сформировать частицу с полостью внутри (везикулу) или слоистую частицу с последовательными гидрофобными и гидрофильными слоями в ядре ($N \geq 2048$), так называемую “луковицу” (рис. 23c). Внутренняя и внешняя поверхности везикулы покрыты полярными группами (рис. 23b). Размер полости везикулы увеличивается с ростом V_{HP} при постоянной длине цепи N .

Вытянутые агрегаты являются промежуточными состояниями между сферических частицами и ожерельем при увеличении V_{HP} для любого фиксированного N . Для не очень больших значений V_{HP} наблюдаются следующие структуры: цилиндр (рис. 23f), диск (рис. 23e) и тор (рис. 23d).

На рисунке 24 показана конформационная диаграмма в координатах “второй вириальный коэффициент V_{HP} – контурная длина цепи N ”. Чтобы определить границы между областями наблюдаемых структур, вместе с визуальным анализом, были проведены количественные оценки конформаций макромолекул с помощью факторов формы [94,95].

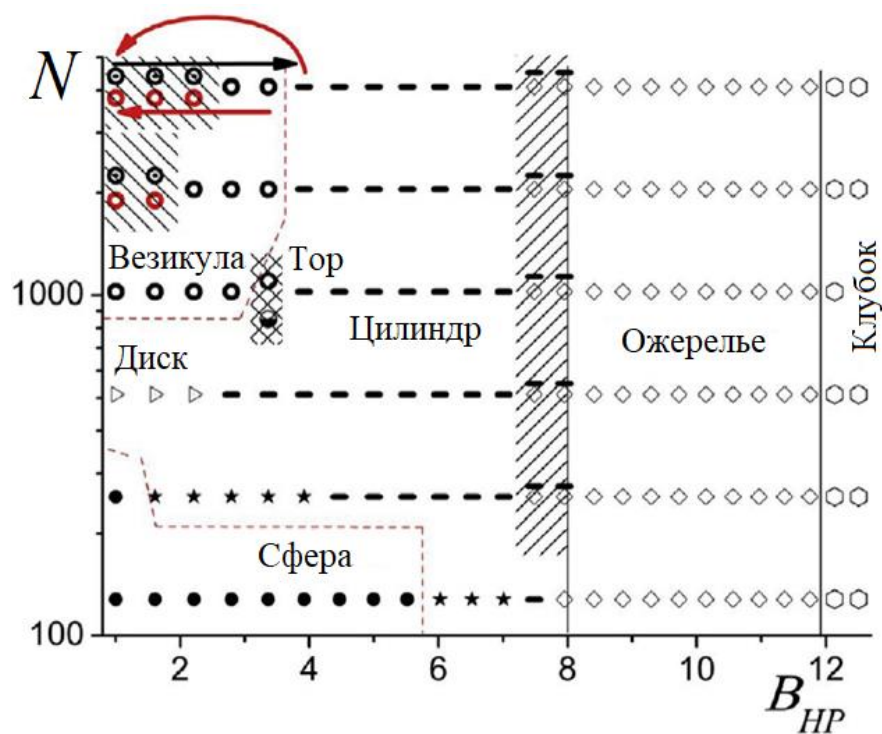


Рисунок 24. Конформационная диаграмма H -Graft- P макромолекулы, построенная на основе данных компьютерного эксперимента. Длина H - P связи равна расстоянию между соседними H группами вдоль по цепи [93].

Кружочками на диаграмме (рис. 24) обозначены структуры, имеющие сферические формы. Эти области ограничены красными пунктирными линиями, положения которых определяются с помощью факторов формы. В случае коротких макромолекул, $N=128$, в широком диапазоне значений второго вириального коэффициента от $V_{HP} \sim 1$ до $V_{HP} \sim 5.5$ наблюдаются сферические частицы. В сплошных сферических частицах коротких макромолекул внутренняя часть состоит главным образом из гидрофобных групп и гидрофильных – на периферии. При $V_{HP} > 7.5$ образуются цилиндрические структуры, обозначаемые жирными горизонтальными линиями. Более длинные макромолекулы ($N \geq 256$) имеют более широкую область стабильных цилиндрических глобул. Звездами на диаграмме обозначены продолговатые частицы, напоминающие по форме эллипсоид.

Макромолекулы со степенью полимеризации $N > 1024$ при значениях $V_{HP} \leq 3.4$ также образуют сферические частицы, но они имеют определенный внутренний порядок. Типы структур определялись визуально и вычисляя радиальное распределение H и P групп. Например, для значения длины цепи $N=2048$ при $V_{HP}=1.6$ мономерные звенья заполняют весь объем сферической частицы. В центральной части преобладают гидрофобные частицы. Далее двигаясь от центра, наблюдается сначала избыток полярных групп, потом снова гидрофобных. На границе глобулы образуется оболочка из полярных групп. Эта

структура была названа “луковица” и отображена на диаграмме кружочком с точкой. При значении вириального коэффициента $V_{HP}=2.2$ структура имеет полость и образуют сферическую оболочку с внутренним и внешним слоями, состоящими из полярных групп и гидрофобным слоем между ними. Такие везикулярные структуры обозначены кружками с жирными линиями на диаграмме.

В случае $N=1024$ при $V_{HP}=3.4$, в области между сферическими частицами и цилиндрическими структурами, находится область тора (обозначен наполовину закрашенным кружком), который сосуществует с везикулой.

Очень длинные макромолекулы ($N=2048-4096$) претерпевают резкий переход от сферических к цилиндрическим структурам при увеличении значения V_{HP} . Визуальный анализ показывает, что цилиндрические структуры – не жесткие стержни. Они значительно длиннее, чем их персистентная длина и поэтому могут легко изгибаться, пересекать себя и формировать ответвления.

Моделирование переходов в обратном направлении показали, что конформация длинной макромолекулы при малом отталкивании Н и Р групп ($V_{HP}<2$) зависит от шага изменения V_{HP} . Во-первых, везикулы ($N=2048-4096$, $V_{HP}=1-3.5$) сохраняют свою форму при уменьшении V_{HP} , несмотря на уменьшения их размеров (радиуса инерции). Наночервь (длинный цилиндр), сформированный при $V_{HP}\sim 4$ при прямых вычислениях (медленное увеличение с шагом $\Delta V_{HP}\sim 0.6$), при уменьшении V_{HP} (обратных вычислениях) с тем же шагом дает ту же последовательность переходов, а именно образование везикул из цилиндрических структур. Однако, наночервь при обратных вычислениях трансформируется в структуру “луковица”, когда V_{HP} меняется резко с $V_{HP}\sim 4$ до $V_{HP}=1$, минуя область стабильности везикулы при прямых вычислениях (дугобразная красная стрелка). Структуры, обнаруженные при обратных вычислениях с постепенным уменьшением V_{HP} изображены на диаграмме красными символами в случае, когда они отличны от тех структур, которые найдены при прямых вычислениях. Область, где морфологии, полученные при прямых и обратных вычислениях различны, заштрихована. В других случаях (для более коротких полимерных цепей и больших V_{HP}) прямые и обратные вычисления давали одни и те же морфологии.

Теоретическое исследование конформаций амфифильной на уровне звена макромолекулы и качественное сравнение с результатами компьютерного эксперимента, изложенного выше, дано в Главе 2 (раздел 1).

1.4 Привитые слои макромолекул

Макромолекулы, прикрепленные одним концом к плоской непроницаемой поверхности, образуют привитой полимерный слой. Параметр n_s , описывающий “густоту” пришивки полимерных цепей, называют плотностью пришивки. В зависимости от качества растворителя и плотности пришивки n_s ($\Sigma = 1/n_s$ - площадь поверхности на одну макромолекулу) возможны различные режимы поведения привитого полимерного слоя. Качество растворителя будем отождествлять с параметром $\tau = (T - \theta)/\theta$, который определяет близость термодинамической температуры T к θ -точке [71].

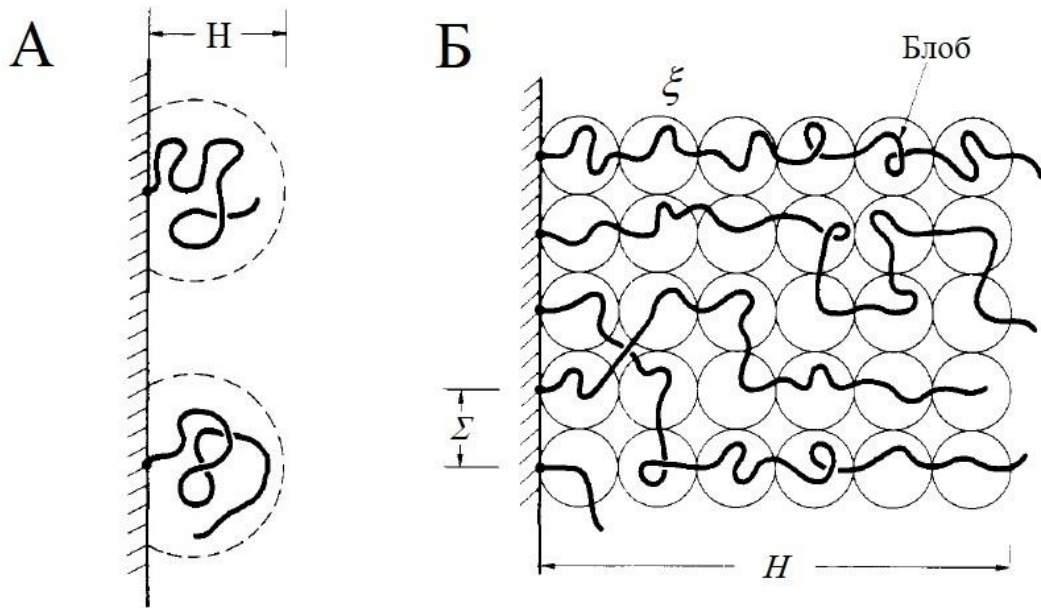


Рисунок 25. (А) Привитой слой макромолекул, соответствующий малой плотности пришивки. (Б) Полимерная щетка [96].

В случае $n_s \rightarrow 0$ (рис. 25) в хорошем ($\tau > 0$) и θ - ($\tau = 0$) растворителях толщина привитого слоя H сопоставима с размером свободной одиночной полимерной цепи в растворе при тех же условиях [96]:

$$H \cong \begin{cases} aN^{3/5}\tau^{1/5}, & \tau > 0 \\ aN^{1/2}, & \tau = 0 \end{cases} \quad (1.95)$$

где N - степень полимеризации макромолекулы, а размер ее мономерного звена - a . Для того чтобы полимерные цепи не “чувствовали” друг друга необходимо выполнение условия $n_s H^2 < 1$. В явном виде для каждого из режимов получаем:

$$\tilde{n}_s = n_s a^2 < \begin{cases} N^{-6/5}\tau^{-1/5}, & \tau > 0 \\ N^{-1}, & \tau = 0 \end{cases} \quad (1.96)$$

При $\tau \geq 0$ и $\tilde{n}_s > N^{-1}$ ($\Sigma < Na^2$) мономерные звенья близких полимерных цепей начинают взаимодействовать посредством исключенного объема (рис. 25Б). Чтобы

уменьшить эту энергию взаимодействия, макромолекулы вытягиваются, образуя полимерную щетку [97-99].

Полимерные щетки экспериментально могут быть получены в результате адсорбции диблок-сополимеров на поверхности, имеющей сродство к одному из блоков, или на межфазной поверхности двух несмешивающихся жидкостей. Такой способ приготовления полимерной щетки называется в англоязычной литературе “grafting-to” метод [100] и его недостатком является достаточно низкая плотность “пришивки” макромолекул. В случае иммобилизации инициатора на поверхности (англ. “grafting-from” метод) возможно провести полимеризацию с заданной (большой) плотностью пришивки [101,102].

Александр и де Жен первыми теоретически исследовали полимерные щетки методами скейлинга и среднего поля [96,103]. В этих работах использовалась так называемая модель ящика (англ. box model), в рамках которой свободные концы макромолекул находятся на одном расстоянии от плоскости пришивки, а полимерный слой однороден по всей толщине. Свободная энергия (в расчете на одну макромолекулу) в рамках этой модели включает в себя слагаемое, описывающее упругость полимерной цепи в результате ее растяжения или сжатия, и энергию взаимодействия мономерных звеньев, записанную в виде вириального разложения [104]:

$$\frac{F}{kT} = \frac{3}{2} \left(\frac{H^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{H^2} \right) + NBn + NCn^2 \quad (1.97)$$

Здесь $B \sim \tau \nu$ - второй вириальный коэффициент, $\nu = a^3$ - объем мономерного звена; третий вириальный коэффициент $C \sim \nu^2$; концентрация мономерных звеньев $n = N/(\Sigma H)$. Асимптотические зависимости высоты H плоской щетки при различном качестве растворителя [98,99,104]:

$$H \cong \begin{cases} aN(\tau \tilde{n}_s)^{1/3}, \tau > 0 \\ aN\sqrt{\tilde{n}_s}, \tau = 0 \\ aN\tilde{n}_s/(-\tau), \tau < 0 \end{cases} \quad (1.98)$$

Следует обратить внимание на тот факт, высота H щетки есть линейная функция степени полимеризации N в независимости от качества растворителя.

Зависимости (1.98) можно получить, используя теорию скейлинга, заметив, что размер блоба ξ (см. рис. 25Б) связан с площадью, приходящейся на одну макромолекулу: $\xi = ag^{\nu} \sim \sqrt{\Sigma}$, где g – количество мономерных звеньев в блобе, а ν - степень, зависящая от

качества растворителя ($\nu = 3/5, 1/2, 1/3$ – хороший, θ -, плохой растворитель, соответственно). Высота щетки определяется через размер блока: $H \sim \xi(N/g) = aN(\tilde{n}_s)^{(1-\nu)/(2\nu)}$.

В дальнейшем была изучена детальная структура привитого полимерного слоя. Методом самосогласованного поля исследовались полимерные щетки с не сильно большой плотностью пришивки в хорошем растворителе [105]. Был получен параболический профиль плотности мономерных звеньев в зависимости от расстояния от поверхности пришивки макромолекул.

В статье [106] была рассмотрена полимерная щетка с большой плотностью пришивки полимерных цепей в хорошем (атермальном) растворителе. В этой работе использовалось предположение о том, что свободные концы полимерных макромолекул распределены в интервале от 0 до Na и могут быть описаны распределением свободных концов. Профиль плотности мономерных звеньев является неоднородным в зависимости от расстояния от стенки. Для относительно малой плотности пришивки он имеет параболическую форму, что согласуется с работой [105].

Исследование привитого полимерного слоя с учетом распределения свободных концов макромолекул при любом качестве растворителя было проделано в работе [104]. Показано, что при любом качестве растворителя привитой слой полимерных цепей является неоднородным. Профиль плотности мономерных звеньев для хорошего и θ -растворителя описывается монотонно уменьшающейся до нуля функцией. В случае плохого растворителя профиль плотности звеньев цепи близок к ступенчатой форме.

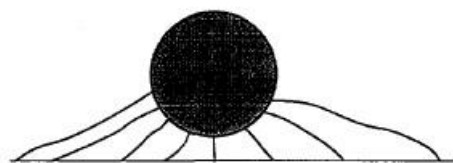


Рис. 26. Мицелла, состоящая из нескольких макромолекул, прикрепленных одним концом к плоской поверхности [108].

Латеральная сегрегация в полимерной щетке, состоящей из незаряженных макромолекул, изучалась в работах [107-109]. При малой плотности пришивки в плохом растворителе макромолекулы формируют индивидуальные глобулы. При очень большой плотности пришивки с ухудшением качества растворителя образуется однородный сколлапсированный слой. Однако, в некотором промежуточном интервале плотностей

пришивок, соответствующих режиму щетки, возможна латеральная сегрегация с образованием мицелл (англ. pinned micelles или octopus micelles) – глобулярных структур, содержащих несколько полимерных цепей (рис. 26).

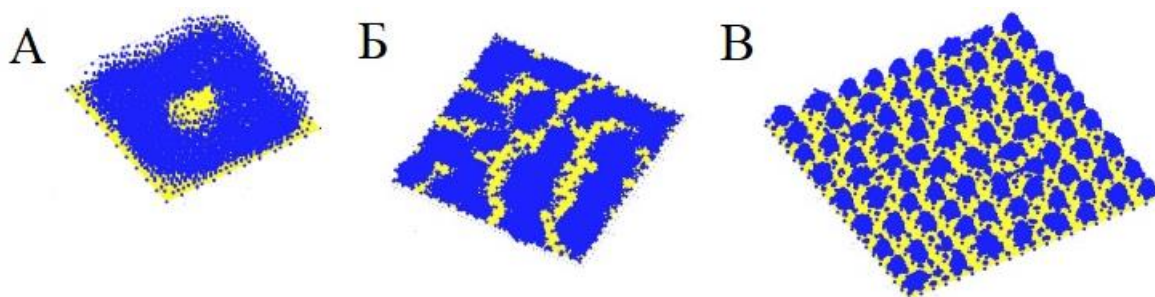


Рисунок 27. Показаны участки поверхности пришивки. Мономерные звенья макромолекул показаны синим цветом. (А) обратная мицелла, (Б) продолговатые мицеллы, (В) сферические мицеллы (pinned micelles). Плотность пришивки макромолекул убывает от (А) к (В) [111].

Впоследствии привитые к плоскости слои макромолекул в плохом растворителе изучались методами самосогласованного поля и компьютерного моделирования (метод Монте-Карло) [110,111]. С увеличением плотности пришивки были обнаружены следующие структуры (рис. 27): глобулы индивидуальных макромолекул, мицеллы из нескольких полимерных цепей (pinned micelles), продолговатые мицеллы, обратные мицеллы и однородный сколлапсированный слой.

Модель полимерной щетки, взаимодействующей с такими растворенными молекулами или агрегатами, как мицеллы ПАВ или белки, исследована в работе [112] в рамках теории самосогласованного поля с учетом «размороженного» исключенного объема. Предсказывается, что или плотность щетки непрерывно убывает при удалении от плоскости пришивки, или наблюдается скачок плотности и адсорбированные частицы сосредоточены в наружном слое щетки. В любом из этих случаев количество адсорбированных частиц возрастает при удалении от поверхности.

В то же время экспериментальное исследование взаимодействия полимерной щетки, состоящей из макромолекул полиэтиленгликоля (ПЭГ), с глобулярным белком методом нейтронного рассеяния показало [113], что адсорбированные глобулы сосредоточены преимущественно рядом с поверхностью пришивки макромолекул, а не вблизи границы контакта привитого слоя с растворителем. Таким образом, полимерная щетка не является препятствием для проникновения даже достаточно крупных объектов к поверхности. При этом следует заметить, что поверхность глобулярного белка

амфифильна. Взаимодействие привитых макромолекул ПЭГ с амфифильной поверхностью глобул могло играть важную роль в формировании общей структуры слоя.

В статье [114] было изучено структурирование не очень плотного привитого полимерного слоя макромолекул, состоящих из мономерных звеньев, содержащих гидрофобную боковую группу и гидрофильную группу в основной цепи (*P-Graft-N* макромолекула). Было показано, что притяжение между боковыми N группами (плохое качество растворителя для макромолекул) приводит к формированию бислойных мицелл благодаря амфифильности мономерных звеньев. В случае малой плотности пришивки $d \geq d_0$ (d - расстояние между точками пришивки макромолекул; при $d = d_0$ соответствует образованию однородного бислоя, покрывающего всю плоскость пришивки) методами молекулярно-динамического моделирования было обнаружены ультратонкие мицеллы; их толщина порядка двойного размера мономерного звена, а формы изменялись с увеличением плотности пришивки согласно следующей последовательности (рис. 28): одиночная глобула \rightarrow круглая мицелла \rightarrow продолговатые мицеллы \rightarrow обратные мицеллы \rightarrow однородный бислой. В рамках теоретического рассмотрения с помощью скейлинговой теории были получены переходы с уменьшением расстояния между точками пришивки полимерных цепей: круглые мицеллы \rightarrow продолговатые мицеллы \rightarrow обратные круглые мицеллы. Следует отметить, что получаемые на поверхности пришивки структуры для амфифильного полимера аналогичны структурам (рис. 27), которые образуются в привитом слое неамфифильных макромолекул, находящихся в плохом растворителе [111].

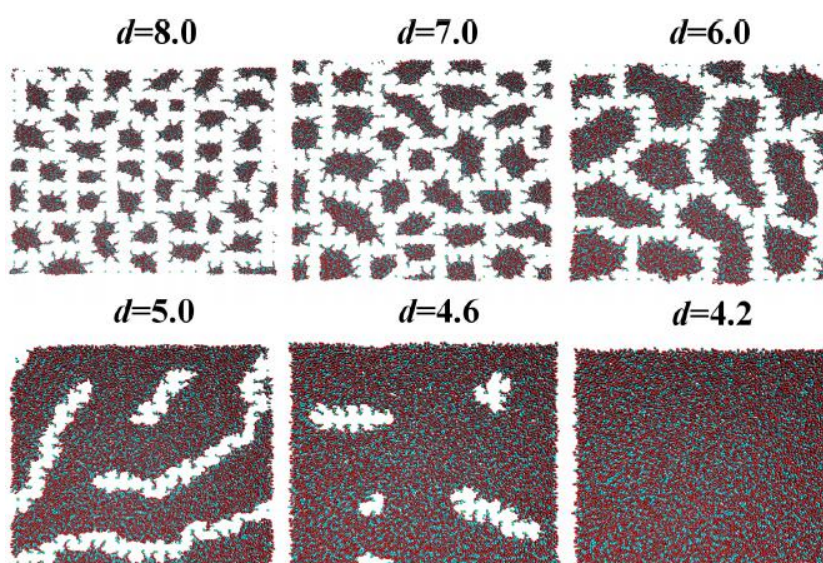


Рисунок 28. Мгновенные снимки (вид сверху) для различных расстояний d ($d \geq d_0$) между точками пришивки макромолекул [114]. $d_0=4.2$.

В интервале $d^* < d < d_0$ ($d^* = d_0/\sqrt{2}$) мицеллы формируются на поверхности бислоя. С увеличением плотности пришивки формы таких мицелл изменяются в следующей последовательности: круглая мицелла → продолговатые мицеллы → обратные мицеллы → однородный двойной бислой. При очень большой плотности пришивки, когда $d < d^*$, наблюдается однородный слой без видимой сегрегации мономерных звеньев в нем.

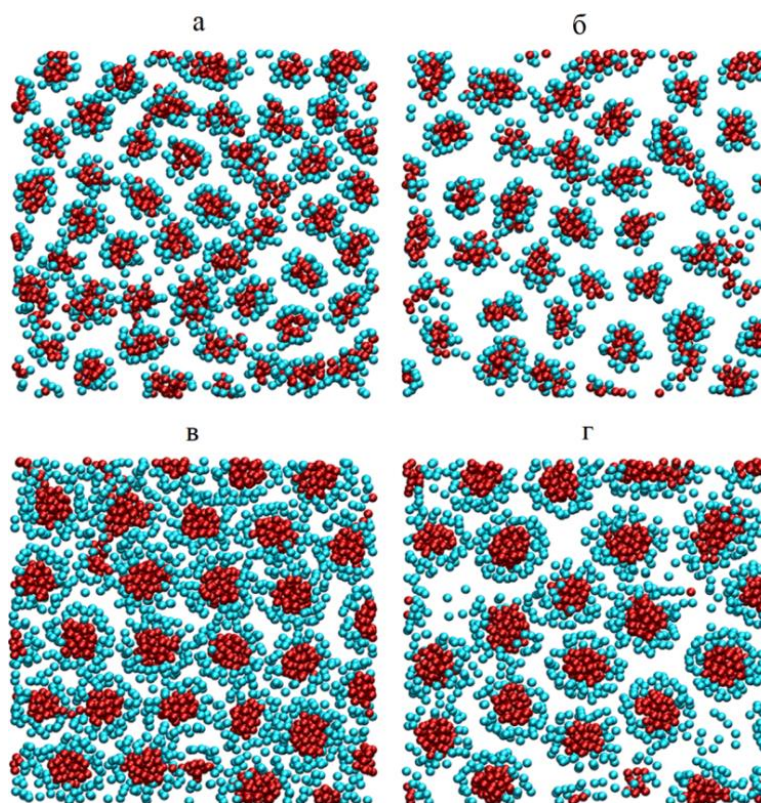


Рисунок 29. Мгновенные снимки структурированной полимерной щетки (вид сверху) для слоя ($10 < z < 15$, где z -расстояние от плоскости пришивки) параллельного плоскости пришивки для длин боковой связи между H и P группами $l/a=1$ (а, б) и 1.96 (в, г) для расстояний $d=3.5$ (а, в) и 5 (б, г) между точками при большом значении несовместимости H и P групп (большой степени амфифильности мономерного звена) $\epsilon_a=7$. Гидрофобные H бусины отмечены красным, гидрофильные P группы – синим. Среднеквадратичное расстояние между соседними H группами вдоль по цепи $a \approx 0.97$ [115].

Методами молекулярной динамики частиц [115] была исследована система из $m=400$ привитых амфифильных макромолекул длины $N=100$ без явного учета молекул растворителя. Каждая полимерная цепь состояла из гидрофобных H звеньев основной цепи и полярных P боковых подвесок (рис. 16). В амфифильном мономерном звене длина связи между H и P группами равна l . Расстояние между точка пришивки равно d и площадь,

приходящаяся на одну макромолекулу, равна d^2 . Чтобы изучить эффект амфифильности мономерных звеньев в рамках компьютерного эксперимента взаимодействие “полимер-растворитель” поддерживалось вблизи θ -точки. Связь между энергиями взаимодействий задавалось следующим равенством: $\varepsilon_{HP} + (\varepsilon_{HH} + \varepsilon_{PP})/2 = 0$. Значения ε_{ij} ($i, j=P, H$) описывают энергии взаимодействия (нестерические, нековалентные) между группами в цепи. В моделировании энергия парных взаимодействий полярных групп была равна нулю, $\varepsilon_{PP}=0$, и вводился параметр несовместимости между H и P группами, аналогичный параметру амфифильности мономерного звена, ε , в теоретическом рассмотрении (см. Главу 3, раздел 2): $\varepsilon_a = -\varepsilon_{HH} = 2\varepsilon_{HP} > 0$. Значение параметра ε_a бралось из интервала от 0 до 7. При малых значениях ε_a мономерные звенья были однородно распределены в полимерной щетке. С увеличением энергии ε_a макромолекулы агрегировали и образовывали систему нитей (параметр амфифильности $\varepsilon \gg 1$ в теории).

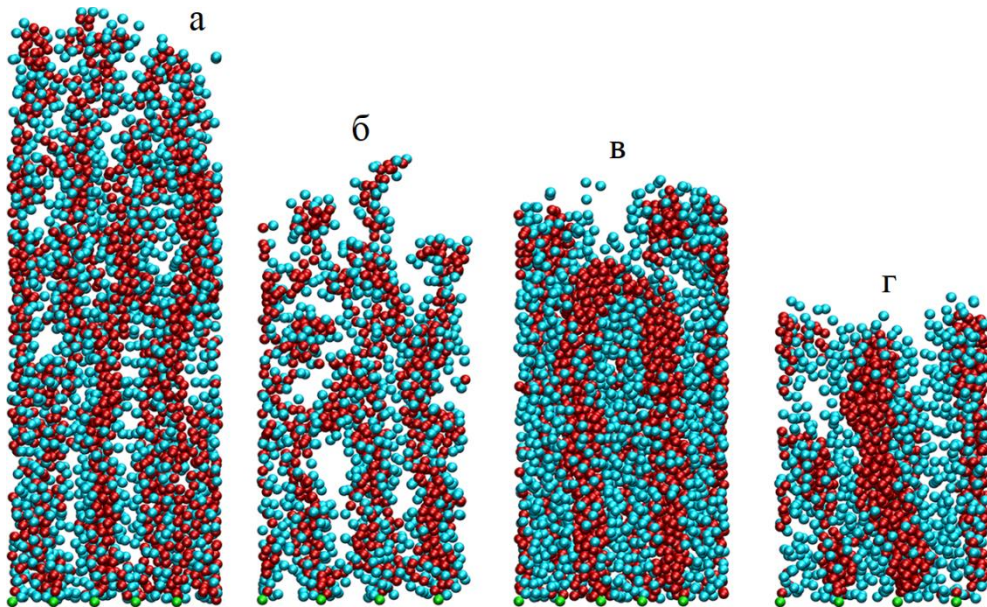


Рисунок 30. Мгновенные снимки структурированной полимерной щетки (вид сбоку) в сечении перпендикулярном плоскости пришивки. Параметры системы соответствуют рисунку 24. Зелеными бусинами обозначены точки пришивки макромолекул к поверхности [115].

При большом значении параметра ε_a макромолекулы образуют цилиндрические агрегаты (нити) с гидрофобной внутренней областью и внешним гидрофильным слоем. На рисунках 29 и 30 изображены мгновенные снимки слоя ($10 < z < 15$, где z -расстояние от плоскости пришивки) для двух различных плотностей пришивок $1/d^2$ и длин боковых связей l при $\varepsilon_a=7$.

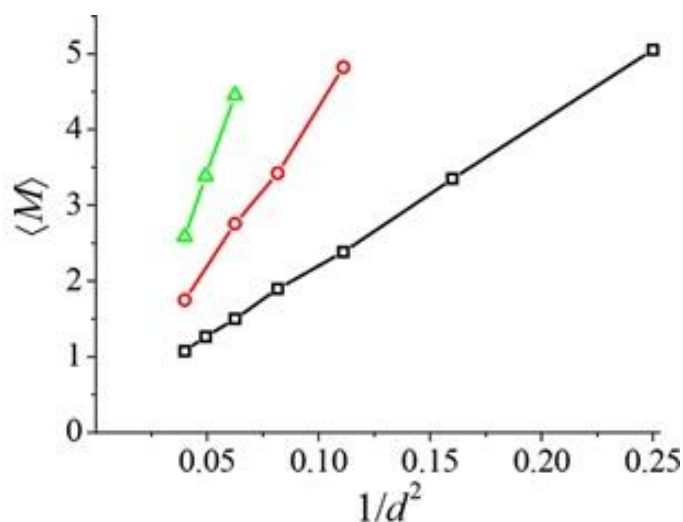


Рисунок 31. Графики зависимостей среднего агрегационного числа, $\langle M \rangle$, от плотности пришивки, $1/d^2$, для $l/a = 1$ (черная кривая), 1.96 (красная кривая) и 2.58 (зеленая кривая); $\varepsilon_a = 7$ [115].

Зависимости агрегационного числа M , усредненного по слою $0 < z < 20$, от плотности пришивки, $1/d^2$, при различных длинах связи между гидрофобной и гидрофильной группами l показаны на рисунке 31. Среднее количество $\langle M \rangle$ макромолекул в нити практически линейно зависит от плотности пришивки макромолекул.

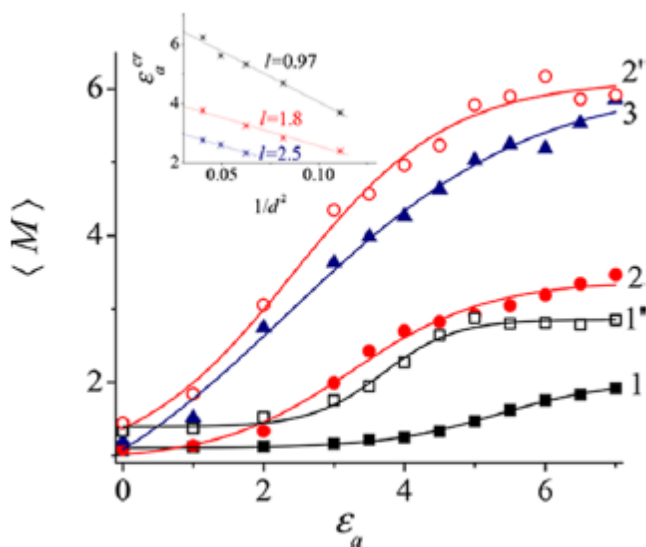


Рисунок 32. Зависимость среднего агрегационного числа $\langle M \rangle$ от параметра несовместимости ε_a при $d=4$ (сплошные символы) для $l=0.97$ (1), 1.8 (2), 2.5 (3) и $d=3$ (полые символы) для $l=0.97$ (1'), 1.8 (2'); $N=100$ и $a=0.97$. Аппроксимация производилась с помощью сигмоиды (тонкие линии). Значения ε_a^{cr} соответствовали точкам перегиба сигмоидальных кривых. Во вставке представлена зависимость ε_a^{cr} от плотности пришивки $1/d^2$ при различных длинах Н-Р связи l [115].

На рисунке 32 показаны зависимости агрегационного числа $\langle M \rangle$ от параметра несовместимости ε_a при различных значениях длины Н-Р связи l и плотности пришивки, $1/d^2$. Агрегационное число рассчитано для слоя параллельного плоскости пришивки ($10 < z < 15$). Агрегация макромолекул в щетке начинается при энергиях $\varepsilon_a = 1-2$. С увеличением ε_a растет $\langle M \rangle$ и достигает насыщения при $\varepsilon_a \geq 5$ при достаточно больших плотностях пришивки ($d < 4$). Однако, для $d \geq 4$ агрегационное число продолжает увеличиваться с ростом ε_a . Этот факт можно объяснить следующим образом. Вблизи поверхности структурирование нечетко выражено, так как наиболее удаленным от агрегата макромолекулам необходимо вытягиваться, чтобы встроиться в него. Поэтому для компенсации конформационных и энергетических потерь участков полимерных цепей (их размер растет с d ; см. Главу 3) вне агрегата нужны большие значения энергии ε_a .

Точки на графике (рис. 32) аппроксимировались посредством сигмоидальной функции. Точки перегиба кривых были выбраны в качестве критических значений ε_a^{cr} , при которых происходит переход “однородная щетка - система нитей”. Значения ε_a^{cr} уменьшаются с ростом плотности пришивки и длины боковой связи l (см. вставку на рис. 32). Следовательно, однородная щетка переходит в структурированный слой тем легче, чем больше длина Н-Р связи и/или плотность пришивки. Сравнение с теоретическими предсказаниями будет дано в разделе 2 (Глава 3), посвященном изучению структурирования привитых амфифильных макромолекул.

В дальнейшем структурообразование в привитом слое амфифильных *P-Graft-N* макромолекул (как в статье [114]) было изучено при большой плотности пришивки методами молекулярной динамики частиц [116-118]. Группы Р и Н отталкиваются друг от друга и по-разному взаимодействуют с селективным растворителем. Растворитель, который является атермальным для звеньев Р основной цепи и плохим для подвесок Н, эффективно ухудшается за счет увеличения притяжения между Н группами, описываемого параметром ε_{HH} ($\varepsilon_{HH} < 0$). Рост значения $|\varepsilon_{HH}|$ приводит к агрегации боковых Н групп и трансформации полимерной щетки из состояния с однородным распределением Р и Н групп к нитевидным агрегатам (круглым или вытянутым в плоскости сечения, параллельном плоскости пришивки макромолекул) и плоским слоям (ламелям); при этом, плоскость ламели перпендикулярна поверхности пришивки. Ламеллярные структуры имели два различных периода: маленький – в менее плохом растворителе и большой – в более плохом растворителе. Период ламелей в обеих слоистых структурах, если они образовывались, не зависели от степени полимеризации. В переходной области эти ламели сосуществуют, но

находятся на разных высотах. Ламели с малым расстоянием между слоями находились ближе к плоскости пришивки, в то время как ламели с большим расстоянием – располагались наверху структурированного слоя (рис. 33). Структура, состоящая из сосуществующих ламелей с разным периодом на разных высотах, была названа авторами гаражной структурой. Термин “гаражные структуры” впервые был использован в статье [119] для обозначения структуры, которую образует эндоплазматический ретикулум, из-за ее внешнего сходства с многоуровневыми гаражами с серпантинными спусками, соединяющими этажи.

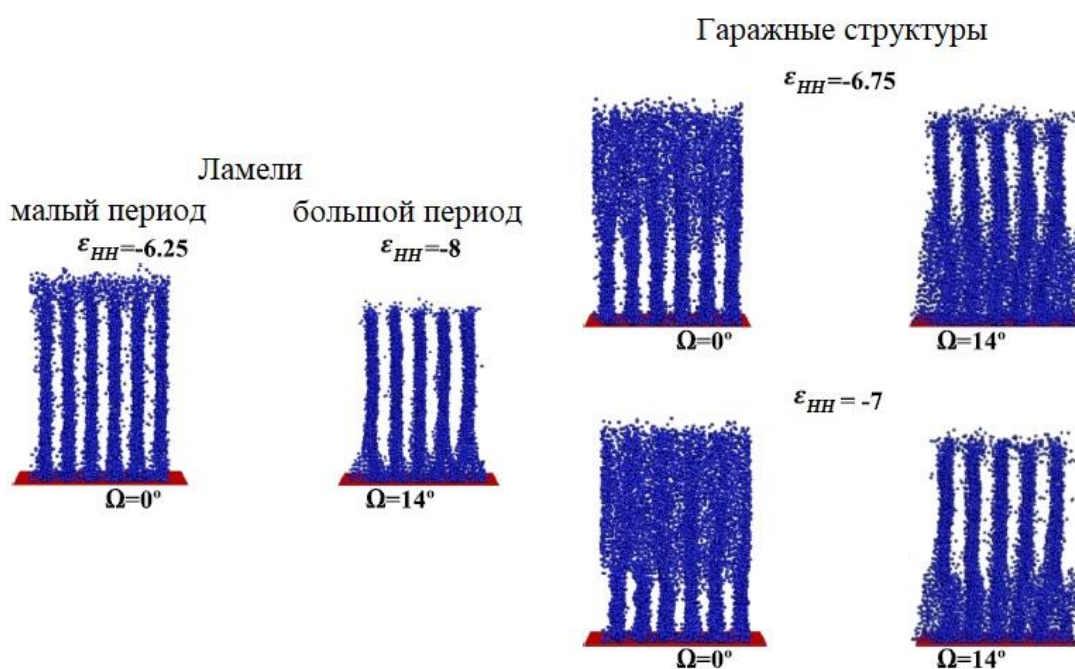


Рисунок 33. Мгновенные снимки амфифильной полимерной щетки, в которой сосуществуют ламели разного периода (переходная область), соответствующие разным углам вращения, Ω , относительно оси, проходящей через центр поверхности пришивки, при различных значениях энергии ϵ_{HH} . Контурная длина цепи $N=50$. Показаны только боковые H группы [116].

Границы переходов между структурами определялись с помощью структурного фактора и кругового распределения векторов связей Р-Н.

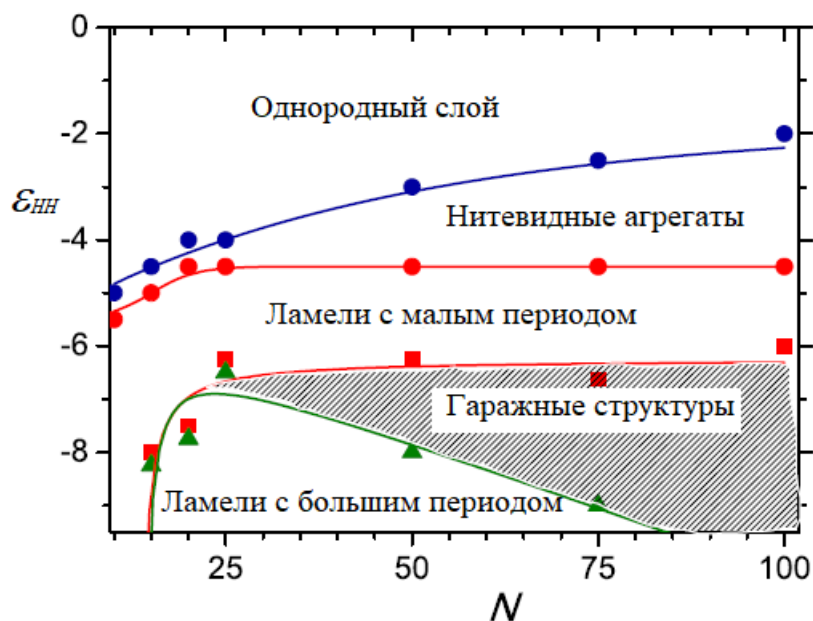


Рисунок 34. Диаграмма состояний плотно привитого слоя амфифильных P-Graft-N макромолекул в координатах “энергия притяжения между боковыми группами ϵ_{HH} - степень полимеризации N ” [116].

Граница между однородной щеткой и нитевидными агрегатами монотонно возрастает (см. рис. 34) с увеличением длины полимерной цепи N : чем длиннее макромолекулы, тем хуже должно быть качество растворителя (большие значения $|\epsilon_{HH}|$) для образования структурированной щетки. Положение границы между областями существования агрегатов и ламелей с малым периодом не зависит от степени полимеризации N при $N > 25$ и смещается в область более плохого растворителя с уменьшением длины цепи N ($N < 25$). Ширина переходной области (закрашена серым), соответствующая гаражной структуре, между ламелями с различными периодами зависит от степени полимеризации. Чем длиннее макромолекула, тем шире эта область. С уменьшением степени полимеризации макромолекул переходная область сужается и, затем, полностью пропадает для относительно коротких полимерных цепей ($N < 15$).

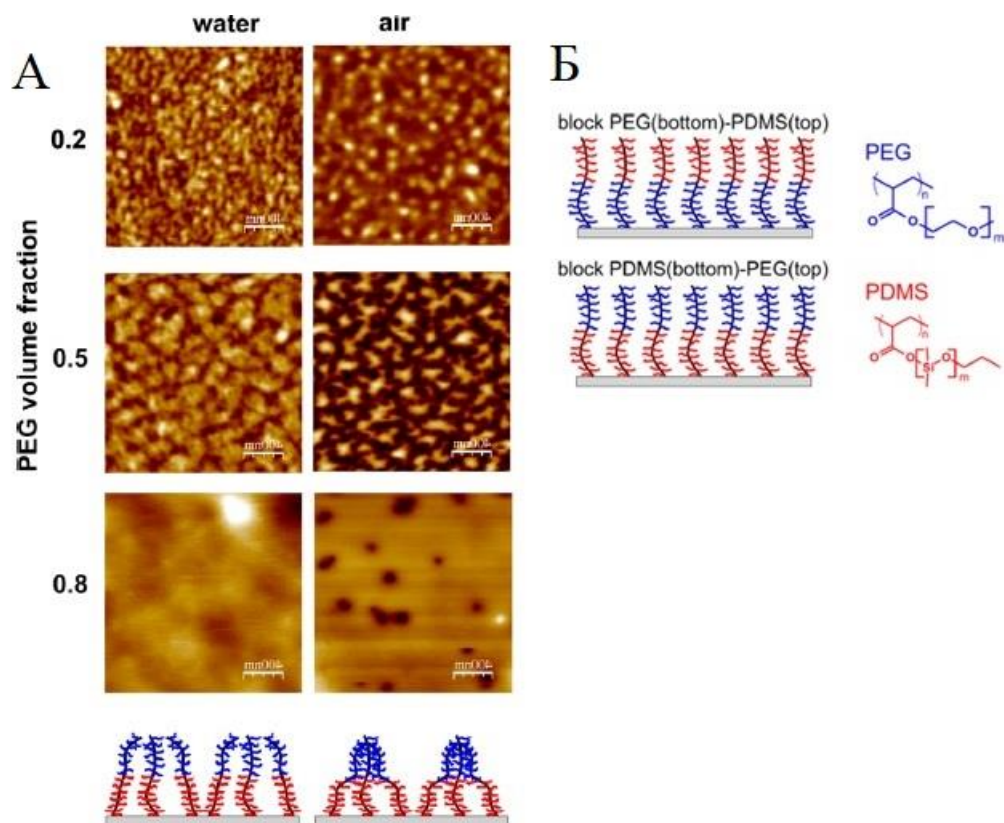


Рисунок 35. (А) Снимки, полученные с помощью атомно-силового микроскопа. (Б) Архитектура амфифильных макромолекул, пришитых к плоской поверхности [120].

Плотно привитые амфифильные блок сополимеры с боковыми гидрофильными (ПЭГ) и гидрофобными (полидиметилсилоксан (ПДМС)) полимерными цепями исследовались экспериментально в работах [120,121]. В зависимости от архитектуры и внешних условий в полимерной щетке образовывались кластеры (рис. 35) из нескольких полимерных цепей и, как следствие, менялась смачиваемость и адгезивные свойства модифицированной полимером поверхности, которые изучались с использованием атомно-силовой микроскопии и методов по измерению краевого угла смачивания.

Таким образом, амфифильные полимерные растворы и привитые слои макромолекул обладают способностью к самосборке и перестраиванию при изменении параметров, таких как температура, качество растворителя, концентрация молекул ПАВ, плотность пришивки полимерных цепей. Во второй главе будут рассмотрено конформационное поведение одиночных макромолекул с гидрофобными звеньями в основной цепи и полярными группами-подвесками и макромолекул в плохом растворителе в присутствии поверхностно-активного вещества. Третья глава посвящена изучению структурирования в плотно привитых к плоскости слоях макромолекул в

присутствии амфифильного вещества и макромолекул с амфифильными звеньями (амфифильные H-*Graft*-P макромолекулы).

Глава 2. Конформации макромолекул в разбавленных амфифильных растворах

Известно, что при ухудшении качества растворителя в растворе гомополимера происходит макрофазное расслоение с образованием слабо концентрированной полимерной фазы и осадка [71,122]. Зависимость внутренней энергии в сферическом агрегате (мезоглобуле) размера m в расчете на одну макромолекулу, μ_m , имеет вид $\mu_m \sim \sigma S/m \sim 1/m^{1/3}$ (σ – поверхностное натяжение конденсированной полимерной фазы, S – площадь поверхности мезоглобулы) и совпадает с выражением (1.20). Опираясь на результаты Главы 1, раздела 1 можно заключить, что при температуре ниже θ -точки в растворе образуется агрегат макроскопических размеров, который сосуществует с очень разбавленным раствором мезоглобул различного размера.

Оценим концентрацию полимера в растворе, при которой глобулы не будут агрегировать. Трансляционная энтропия одной глобулы $\sim kT \ln(\varphi_{\text{pol0}}/\varphi_{\text{pol}})$ (φ_{pol} и φ_{pol0} – объемная доля мономерных звеньев в глобуле и средняя объемная доля полимера в растворе). Тогда условие стабильности глобул в растворе записывается как [123]:

$$\left| \ln(\varphi_{\text{pol0}}/\varphi_{\text{pol}}) \right| \geq \frac{\sigma S}{kT} \quad (2.1)$$

В при очень плохом качестве растворителя (режим сверхсильной сегрегации [124]), $\chi \gg 1$ (χ – параметр взаимодействия между полимером и растворителем), объемная доля $\varphi_{\text{pol}} \approx 1$, поверхностное натяжение $\sigma \sim \chi/a^2$ [93,125] и площадь поверхности глобулы $S \sim a^2 N^{2/3}$ (a – размер мономерного звена, N – количество мономерных звеньев в цепи, $N \gg 1$). Используя условие (2.1), находим: $\varphi_{\text{pol0}} \leq \varphi_{\text{pol0}}^{cr} = e^{-\chi N^{2/3}} \ll 1$.

На основании вышеизложенных фактов, глобулы в гомополимерных растворах образуются при чрезвычайно малых концентрациях ($c_{\text{pol0}} < \varphi_{\text{pol0}}^{cr}/a^3$) и только сферической формы. В данной главе будут рассмотрены амфифильные полимерные растворы с малой концентрацией макромолекул. Наличие амфифильных групп приводит к многообразию глобулярных структур и увеличивает их стабильность. Предполагается, что пространственное разделение l (длина связи) между гидрофобными и гидрофильными (полярными) частями в амфифильных группах удовлетворяет следующему условию: $a \ll l \ll aN$. Естественно ожидать, что при достаточно сильной несовместимости полярных и

гидрофобных частей характерный масштаб получаемых глобулярных структур будет сопоставим с l .

Сначала будут проанализированы конформационные свойства макромолекулы со встроеной амфифильностью на уровне звена. Основная цепь будет состоять из Н групп, для которых растворитель будет плохим, в то время как Р группы-подвески будут иметь высокое сродство с растворителем. Поверхностная активность мономерных звеньев способствует разнообразию форм глобул. Затем будет рассмотрена одиночная макромолекула в плохом для нее растворителе в присутствии амфифильного вещества, одна из групп которого имеет сродство с полимером (в водном растворе такое сродство обусловлено гидрофобными взаимодействиями). Добавление амфифильного вещества приводит к нехимической модификации макромолекул и появлению эффективной амфифильности, способствующей солубилизации полимера.

На практике формирование глобул наблюдается при достаточно малых концентрациях c_{polo} полимера в растворе. В этой главе будем предполагать, что раствор разбавленный и макромолекулы не взаимодействуют друг с другом даже при θ -условиях. Следовательно, концентрация полимера удовлетворяет следующему неравенству [71]:

$$c_{\text{polo}} \ll c^* \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.2)$$

Здесь c^* - это концентрация, при которой происходит перекрывание полимерных клубков в растворе при θ -температуре.

2.1 Одиночная макромолекула с амфифильными звеньями

Цель настоящего раздела – теоретически исследовать конформационные состояния одиночной амфифильной на уровне мономерного звена макромолекулы. Гидрофобные группы образуют цепь, все или часть гидрофобных звеньев имеет полярные группы-подвески, равномерно распределенные вдоль по цепи (рис. 36).

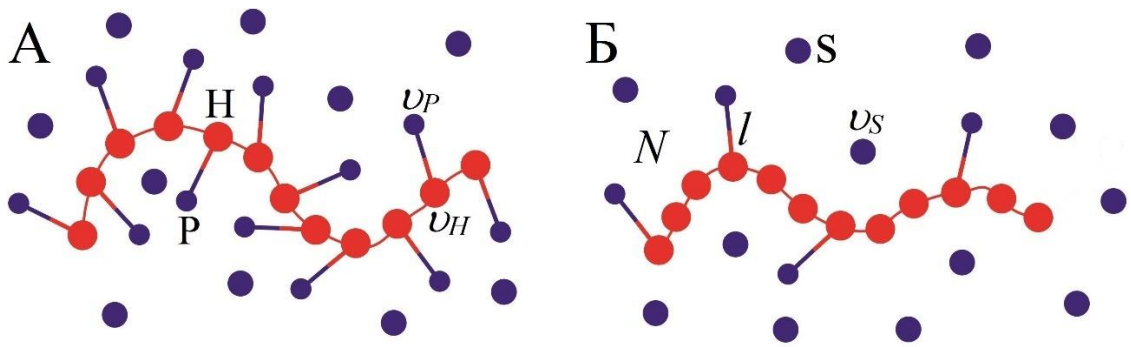


Рисунок 36. Макромолекулы с амфифильными мономерными звеньями: (А) все мономерные звенья содержат гидрофобную и полярную группы (амфифильный гомополимер) (Б) каждое третье гидрофобное звено имеет полярную группу.

Определены формы глобулярных структур, а также условия перехода к клубковому состоянию в зависимости от объема полярной группы, контурной длины макромолекулы, длины связи между гидрофобной и полярной группами, доле амфифильных звеньев в макромолекуле в пределе сильной несовместимости между H звеньями основной цепи и боковыми P группами.

2.1.1 Модель

Пусть макромолекула состоит из N гидрофобных H звеньев основной цепи и некоторого количества боковых полярных P групп (рис. 37). На каждую P группу приходится $1/f$ гидрофобных звеньев. Тогда fN – это полное количество амфифильных мономерных звеньев в полимерной цепи. Пусть a – это расстояние между гидрофобными H звеньями в основной цепи, l – длина связи между H и P группами, U_H и U_P – объемы гидрофобной и полярной групп, соответственно. Объем молекулы растворителя равен U_S .

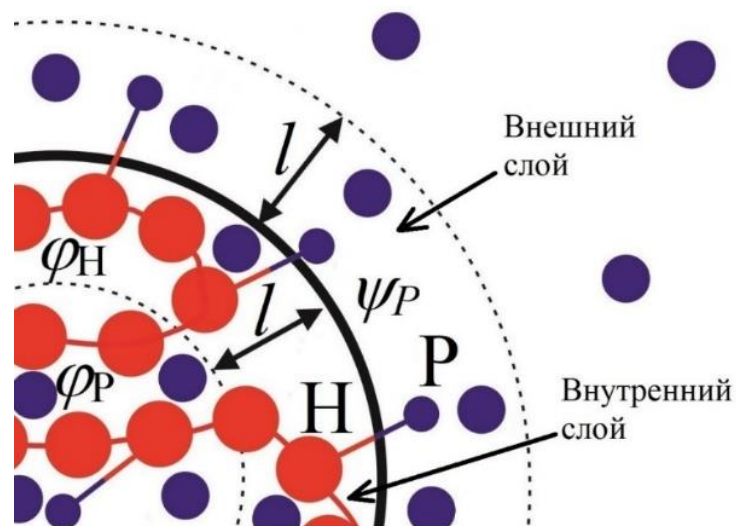


Рисунок 37. Схематический рисунок части глобулы, образованной макромолекулой с амфифильными звеньями. Жирной линией обозначена поверхность глобулы. Пунктирными линиями обозначены границы внешнего и внутреннего (относительно поверхности глобулы) приповерхностных слоев. Доля амфифильных мономерных звеньев $f=0.5$.

Макромолекула переходит в конденсированное (глобулярное) состояние из-за эффективного притяжения между гидрофобными группами, для которых растворитель является очень плохим. Полярные группы имеют тенденцию к ориентации на границе глобулы из-за их сродства с молекулам растворителя и эффективного отталкивания от гидрофобных групп. Энергия взаимодействия между гидрофобными группами и растворителем описывается параметром Флори-Хаггинса χ_{HS} ; параметр взаимодействия для полярных групп и растворителя равен нулю, $\chi_{PS}=0$.

Объем V , включающий в себя основную цепь, будем называть объемом глобулы. Рассматривается случай очень плохого растворителя ($\chi_{HS} \gg 1$), и поэтому толщина границы глобулы, δ , предполагается равной по порядку величины размеру мономерного звена гидрофобной цепи, т.е. $\delta \approx a$, что много меньше длины Н-Р связи l в рамках данной модели ($l \gg a$). Полярные группы могут быть как в объеме глобулы, так и во внешнем приповерхностном слое толщины l . Площадь поверхности глобулы равна S , а объемы внешнего и внутреннего слоев - V_{out} и V_{in} , соответственно.

Предполагается, что гидрофобные и полярные группы однородно распределены в объеме глобулы. Объемные доли Н и Р групп в глобуле равны φ_H и φ_P , соответственно (рис. 37). Тогда, согласно условию несжимаемости, объемная доля растворителя равна

$\varphi_S = 1 - \varphi_H - \varphi_P$. Объемная доля полярных групп во внешнем приповерхностном слое равна φ_P .

Свободная энергия глобулы F состоит из энергии объемного взаимодействия F_{bulk} , поверхностной свободной энергии F_{surf} и свободной энергии внешнего слоя F_{layer} :

$$F = F_{bulk} + F_{surf} + F_{layer} \quad (2.3)$$

Первое слагаемое включает в себя свободную энергию парных взаимодействий и энтропийный вклад, описывающий смешение полимера и растворителя в глобуле:

$$\begin{aligned} \frac{F_{bulk}}{kT} = N \varphi_P \chi_{HP} + N(1 - \varphi_P - \varphi_H) \chi_{HS} + N \left(\frac{v_H}{v_S} \right) \left(\frac{1 - \varphi_P - \varphi_H}{\varphi_H} \right) \cdot \\ \cdot \ln(1 - \varphi_P - \varphi_H) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Последнее слагаемое, F_{layer} , в формуле (2.4) равно $w \ln \varphi_S$, где $w = \varphi_S V / v_S$ – количество молекул растворителя в глобуле.

Поверхностная энергия, F_{surf} , равна сумме упругой энергии цепи F_{el} и энергии взаимодействия E_{surf} , описывающую парные контакты Н и Р групп с их соседями внутри глобулы и на ее поверхности:

$$F_{surf} = F_{el} + E_{surf} \quad (2.5)$$

Предполагается, что упругая энергия в расчете на сегмент цепи (мономерное звено) на границе глобулы порядка kT , и общая упругая энергия пропорциональна количеству мономерных звеньев на границе глобулы. F_{el} имеет следующую форму:

$$F_{el} = kT \gamma_0 N_s \quad (2.6)$$

где $N_s = \varphi_H S \delta / v_H$ – количество гидрофобных звеньев на границе глобулы (толщина слоя $\delta \approx a$), значение параметра γ_0 в расчетах – порядка единицы ($\gamma_0 \sim 1$).

Поверхностная энергия взаимодействия E_{surf} может быть определена как разность между полной энергией взаимодействия и энергиями взаимодействия однородных фаз: $E_{surf} = E_{tot} - E_{bulk} - E_{layer}$. В данной модели граница глобулы предполагается очень узкой, глобула и соседний к ней слой однородны, так что только мономолекулярный граничный слой дает вклад в поверхностную энергию взаимодействий. В этом слое рассматриваются только парные взаимодействия гидрофобных звеньев с полярными группами и

молекулами растворителя ($\chi_{PS}=0$). Энергия парных взаимодействий в глобуле равна $E_{bulk} = N\varepsilon_{bulk}(\varphi_H, \varphi_P)$, где $\varepsilon_{bulk}(\varphi_H, \varphi_P)/kT = \chi_{HP}\varphi_P + \chi_{HS}(1 - \varphi_H - \varphi_P)$ (в соответствии с (2.4)) и $E_{layer}=0$.

Рассмотрим схему границы глобулы в рамках решеточной модели (рис. 38). Пусть z - координационное число решетки; z_{in} и z_{out} – количество парных контактов Н групп вблизи границы с другими группами в глобуле (черная стрелка) и в приповерхностном слое (зеленые стрелки) соответственно. Для простой кубической решетки $z_{out}/z=1/6$, а для решетки с очень большим координационным числом отношение z_{out}/z будет стремиться к $1/2$.

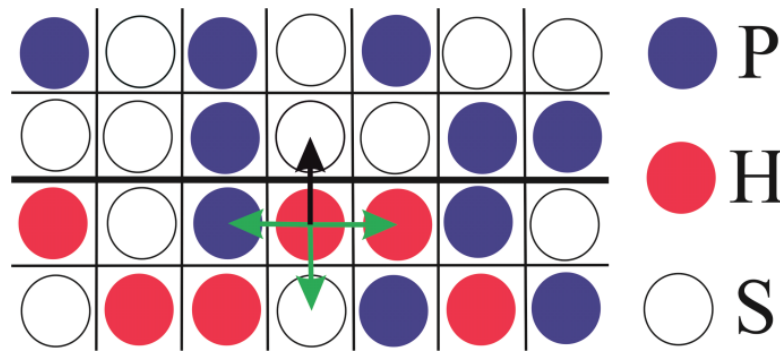


Рисунок 38. Схематический рисунок поверхности глобулы в рамках решеточной модели. Геометрическая граница глобулы показана жирной горизонтальной линией, внешний приповерхностный слой находится выше этой линии, а глобулярная фаза – под ней. Молекулы растворителя здесь изображены полыми бусинами, гидрофобные группы отмечены красным цветом, полярные - синим.

Принимая во внимание то, что все парные контакты вносят вклад в энергию взаимодействия, описываемую параметрами Флори-Хаггинса, энергия взаимодействия в расчете на гидрофобную группу (мономерное звено) вблизи границы, $\varepsilon_{tot}(\varphi_H, \varphi_P)$ может быть записана в следующем виде

$$\varepsilon_{tot}(\varphi_H, \varphi_P) = (z_{in}/z)\varepsilon_{bulk}(\varphi_H, \varphi_P) + (z_{in}/z)\left(\chi_{HP}\varphi_P + \chi_{HP}(1 - \varphi_P)\right)kT \quad (2.7)$$

Как отмечалось ранее, количество гидрофобных групп на границе глобулы оценивается как $N_s = \varphi_H aS/\nu_H$. Поверхностная энергия взаимодействия равна:

$$E_{surf} = N_s(\varepsilon_{tot} - \varepsilon_{bulk}) + kTN_s(z_{out}/z)\left((\chi_{HP} - \chi_{HS})(\varphi_P - \varphi_P) + \chi_{HS}\varphi_H\right), \quad (2.8)$$

где использовано равенство $z = z_{in} + z_{out}$. Обозначая долю внешних парных контактов как $s_0 = z_{out}/z$ ($s_0 < 1/2$) и используя выражения выше, поверхностная энергия окончательно записывается в следующем виде:

$$\frac{F_{surf}}{kT} = \frac{\varphi_H a S}{\nu_H} \left(\gamma_0 \varphi_H + s_0 \left((\chi_{HP} - \chi_{HS})(\psi_P - \varphi_P) \varphi_H + \chi_{HS} \varphi_H^2 \right) \right) \quad (2.9)$$

Свободная энергия слоя включает в себя вклад трансляционной энтропии молекул растворителя ($\chi_{PS}=0$) и, таким образом, описывает взаимодействие полярных групп посредством исключенного объема:

$$\frac{F_{layer}}{kT} = \frac{V_{out}}{\nu_S} (1 - \psi_P) \ln(1 - \psi_P) \quad (2.10)$$

В качестве первого приближения, вклад ориентационной энтропии Н-Р связей ($\sim kT$ на одну связь) в F опущен. Основанием для того служит предположение о сильной несовместимости между H и P группами ($\chi_{HP} > 4$ в расчетах). Следовательно, парные взаимодействия играют доминирующую роль в распределении P групп в пространстве.

Объемные доли гидрофобной и полярной групп равны $\varphi_H = N \nu_H / V$, $\varphi_P = N_{in} \nu_P / V$, $\psi_P = N_{out} \nu_P / V_{out}$, где N_{in} и N_{out} - количество полярных групп в глобуле и во внешнем слое, соответственно. Так как количество полярных групп $fN = N_{in} + N_{out}$ - число постоянное, то объемные доли связаны выражением

$$f \varphi_H \frac{\nu_P}{\nu_H} = \varphi_H + \psi_P \frac{V_{out}}{V} \quad (2.11)$$

При фиксированных размере и форме глобулы максимальное значение N_{out} равно количеству гидрофобных групп, которые имеют полярные подвески, во внутреннем приповерхностном слое толщины l . Максимальная доля полярных групп во внешнем приповерхностном слое равна

$$(\psi_P)_{max} = f \varphi_H \frac{\nu_P}{\nu_H} \frac{V_{in}}{V_{out}} \quad (2.12)$$

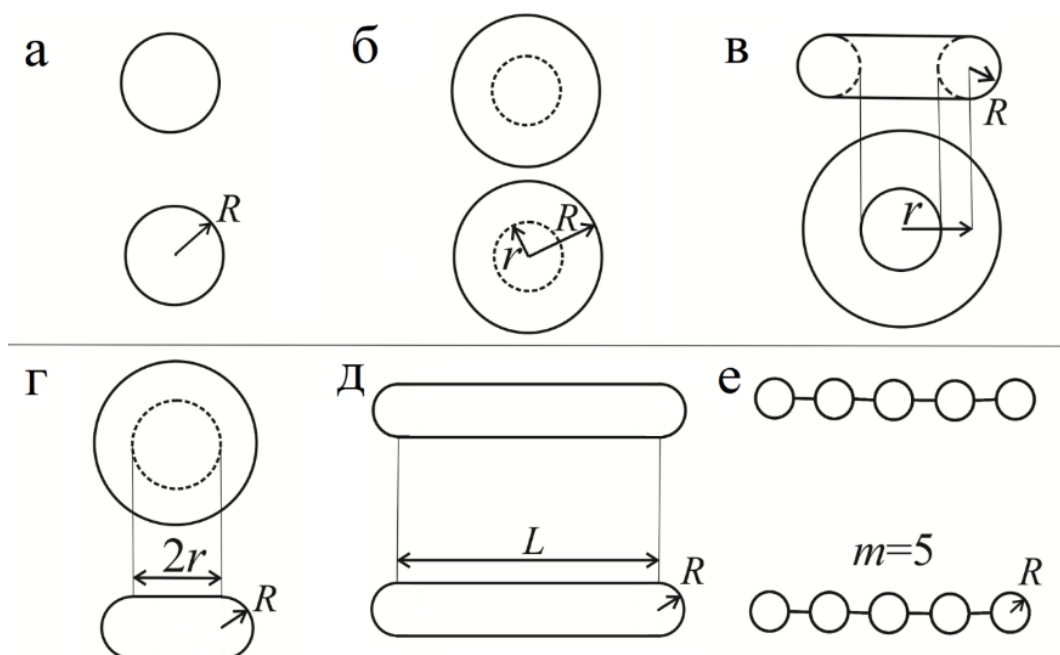


Рисунок 39. Рассматриваемые формы глобулы: (а) сфера радиуса R , (б) сферический слой (везикула) с внутренним радиусом r и внешним R радиусом, (в) тор с радиусами r и R , (г) диск радиуса r и толщины $2R$ со сглаженной боковой границей, (д) цилиндр длины L и радиуса R со сглаженными торцами, (е) ожерелье из m бусинами радиуса R .

Анализировалась возможность формирования следующих типов структур сколлапсированной макромолекулы: сфера (рис. 39а), сферический слой (везикула) (рис. 39б), тор (рис. 39в), сглаженный диск (рис. 39г), сглаженный цилиндр (рис. 39д), ожерелье (рис. 39е). Сглаженная дискообразная и сглаженная цилиндрическая глобулы переходят в сферу радиуса R при $r \rightarrow 0$ и $L \rightarrow 0$.

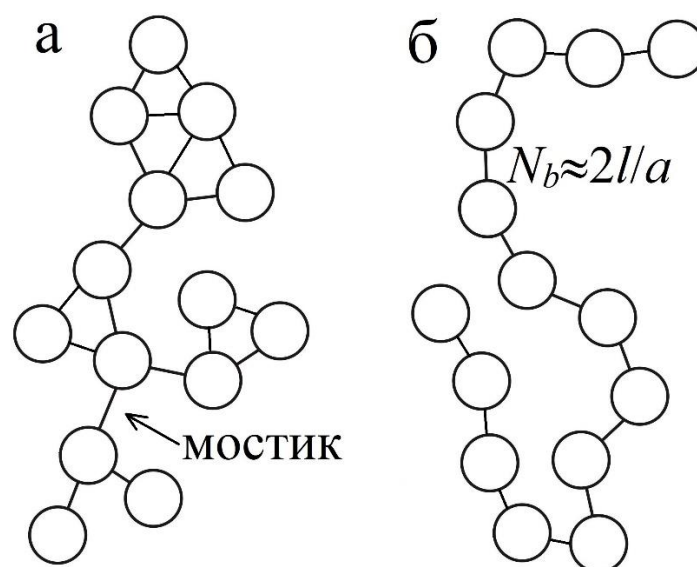


Рисунок 40. Разветвленная структура из бусин (а) и линейная цепочка бусин (ожерелье) (б).

Заметим, что образование разветвленной структуры из бусин (рис. 40а) менее энергетически выгодно по сравнению с конформацией ожерелье (рис. 40б). Действительно, количество мономерных звеньев N_b в мостике грубо можно оценить как $N_b \approx 2l/a \gg 1$. Макромолекула находится в плохом для нее растворителе и энергия на один мостик $\sim N_b kT \gg kT$ велика. Следовательно, конформация из m бусин с минимальным количеством мостиков, $m - 1$, предпочтительна [79].

Объем глобулы, V , поверхностная энергия, S , и объемы приповерхностных слоев, V_{in} и V_{out} рассматриваемых структур можно вычислить с помощью первой и второй теорем Паппа-Гульдина:

$$\begin{aligned}
\text{а) Сфера: } & V = \frac{4}{3}\pi R^3, S = 4\pi R^2, V_{out} = 4\pi l(R^2 + lR + l^2/3), V_{in} = 4\pi l(R^2 - lR + l^2/3). \\
\text{б) Везикула: } & V = \frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3), S = 4\pi R^2 + 4\pi r^2, V_{out1} = 4\pi l(R^2 + lR + l^2/3), \\
& V_{out2} = 4\pi l(r^2 - lr + l^2/3), V_{in1} = 4\pi l(R^2 - lR + l^2/3), V_{in2} = 4\pi l(r^2 + lr + l^2/3). \\
\text{в) Тор: } & V = 2\pi^2 R^2 r, S = 4\pi^2 Rr, V_{out} = 2\pi^2 r(2Rl + l^2), V_{in} = 2\pi^2 r(2Rl - l^2). \\
\text{г) Диск: } & V = 2\pi Rr^2 + \pi^2 \left(r + \frac{4}{3\pi}R\right) R^2, S = 2\pi(r^2 + \pi Rr + 2R^2), \\
& V_{out} = 2\pi l \left(r^2 + \left(R + \frac{l}{2}\right) \right) \left(\pi r + 4 \frac{R^2 + Rl + l^2/3}{2R + l} \right), \\
& V_{in} = 2\pi l \left(r^2 + \left(R - \frac{l}{2}\right) \right) \left(\pi r + 4 \frac{R^2 - Rl + l^2/3}{2R - l} \right). \\
\text{д) Цилиндр: } & V = \frac{4}{3}\pi R^3 + L\pi R^2, S = 4\pi R^2 + 2\pi RL, \\
& V_{out} = \pi l(4(R^2 + Rl + l^2/3) + L(2R + l)), V_{in} = \pi l(4(R^2 - Rl + l^2/3) + L(2R - l)). \\
\text{е) Ожерелье: } & V = m \frac{4}{3}\pi R^3, S = m4\pi R^2, V_{out} = m4\pi l(R^2 + lR + l^2/3), \\
& V_{in} = m4\pi l(R^2 - lR + l^2/3).
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Для сферической глобулы (рис. 39а) свободная энергия F является функцией двух переменных, которые могут быть радиусом глобулы R и объемной долей полярных групп во внешнем слое ψ_P . Для везикулы (рис. 39б) внутренняя и внешняя поверхности рассматриваются отдельно. Объемные доли полярных групп во внешних приповерхностных слоях равны ψ_{P1} и ψ_{P2} , соответственно. Тогда свободная энергия для данной структуры зависит от двух радиусов, внутреннего и внешнего, R и r , и объемных долей полярных групп ψ_{P1} и ψ_{P2} . Для других форм (рис. 39в-е), свободная энергия будет функцией трех переменных, а именно, двух геометрических размеров и объемной доли ψ_P .

Предполагается, что диаметр полости везикулы больше или равен l . Диаметр дырки тора больше или равен l . Толщина диска и везикулярной оболочки и диаметры тора и

цилиндра больше $2l$. Эти геометрические ограничения дают амфифильным мономерным звеньям необходимое пространство для их расположения на поверхности с боковыми группами снаружи глобулы.

2.1.2 Результаты и обсуждение

Были вычислены минимумы свободной энергии (2.3) для глобул различных форм (рис. 39) и клубковой конформации. Для каждого набора параметров находилась наиболее выгодная форма глобулы, которая соответствовала минимально возможному значению свободной энергии среди всех рассматриваемых структур. Найдено, что все из рассмотренных форм глобул стабильны при определенных параметрах системы.

В рамках изучения конформаций амфифильной макромолекулы были проведены исследования как методами аналитической теории, так и компьютерного моделирования (метод молекулярной динамики).

Для того чтобы сравнить теоретические результаты с компьютерным экспериментом, конформационные диаграммы амфифильной макромолекулы были построены в одинаковых координатах. В качестве параметра, описывающего несовместимость между Н и Р группами, был выбран второй вириальный коэффициент B_{HP} . Если c_P и c_H (концентрации Н и Р групп соответственно) малы, плотность энергии объемных взаимодействий F_{bulk}/kTV можно разложить в ряд по этим концентрациям. Ограничиваясь только квадратичными слагаемыми, можно записать:

$$\frac{F_{bulk}}{kTV} = \frac{B_{HH}}{2} c_H^2 + B_{HP} c_H c_P + \frac{B_{PP}}{2} c_P^2 + o(c_\alpha c_\beta) \quad (2.14)$$

$B_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = H, P$) – вторые вириальные коэффициенты. В частности, второй вириальный коэффициент для взаимодействия Н и Р групп:

$$B_{HP}/v_H = (\chi_{HP} - \chi_{HS} + v_H/v_S) \frac{v_P}{v_H} \quad (2.15)$$

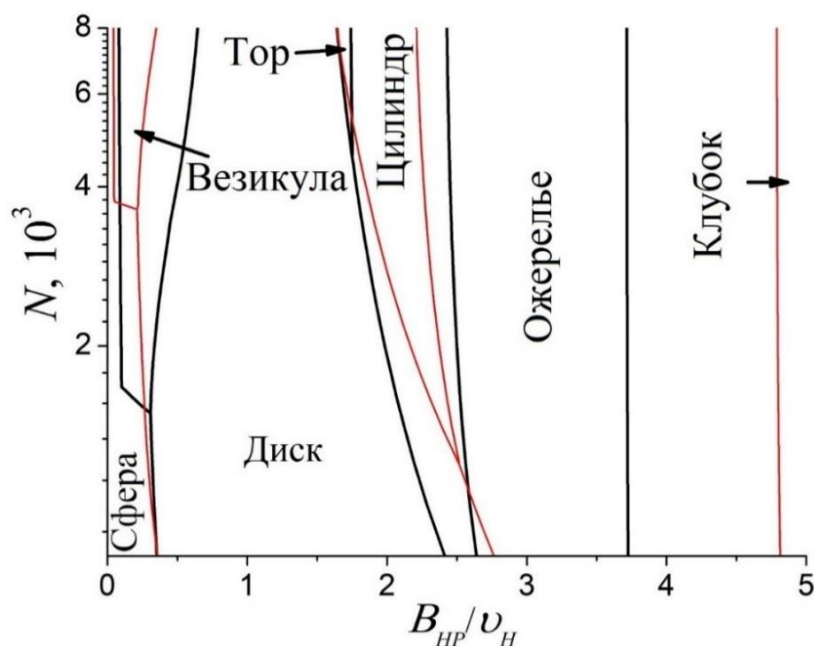


Рисунок 41. Конформационная диаграмма амфифильной макромолекулы в координатах B_{HP} (второй вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие между полярной и гидрофобной группами) и N (степень полимеризации), вычисленная для длин боковых связей между гидрофобной и полярной группами $l \approx 2.1a$ (черная кривая) и $l = 3a$ (красная кривая); другие параметры: $f=1$, $\chi_{HP} = \chi_{HS} = 4.2$, $v_H/v_S = 1.5$, $v_H = a v_S^{2/3}$, $\gamma_0 = 0.8$, $s_0 = 1/6$.

При не очень больших значениях N глобула превращается из сферической глобулы в сглаженный диск, затем, в ожерелье с двумя или тремя бусинами (рис. 41, $l/a=3$) и, наконец, к конформации клубка. С увеличением N появляется область цилиндрической глобулы между областями дискообразной глобулы и ожерелья и, затем, появляется область везикулы между областями сферической и дискообразной глобул. Для очень больших значений $N \sim 6000$ (рис. 41, $l/a=2.1$) появляется область тороидальной глобулы между областью диска и цилиндра. При некотором значении длины цепи $N \sim 6000$ для значения параметра $l/a=2.1$ наблюдается наибольшее количество переходов между структурами при изменении второго вириального коэффициента B_{HP} : сфера \rightarrow везикула \rightarrow диск \rightarrow тор \rightarrow цилиндр \rightarrow ожерелье \rightarrow клубок (см. рис. 41).

В рамках данной модели рассматриваются сильно несовместимые Н и Р группы, что приводит к максимальной объемной доле полярных групп в приповерхностном внешнем слое ($\psi_P = \psi_{P \max}$) для всех структур (при постоянном значении формы и геометрических размеров глобулы). В малой области недалеко от тройной точки сфера-

везикула-диск, везикула не имеет полости внутри, потому что ее внутренняя часть заполнена полярными группами без растворителя.

С увеличением второго вириального коэффициента B_{HP} трансформации глобулы сопровождаются ростом площади поверхности S и объема внешнего приповерхностного слоя V_{out} . Второй вириальный коэффициент пропорционален объему полярной группы v_P и увеличение этого объема приводит к возрастанию объемной доли $\psi_{P \max}$, что приводит к меньшему объему, доступному для молекул растворителя при фиксированных форме и размерах глобулы. Соответственно, это приводит к увеличению энергии стерических взаимодействий полярных групп во внешнем приповерхностном слое (2.10), что порождает изменение размеров и формы глобулы.

Большим значениям длин связей l между гидрофобной и полярной группами соответствует большие размеры глобул. Таким образом, более длинные макромолекулы (большие N) необходимы для образования везикулы и тороидальной глобулы. Области этих структур на диаграммах смещаются вверх при увеличении значения l (см. красные и черные кривые на рис. 41).

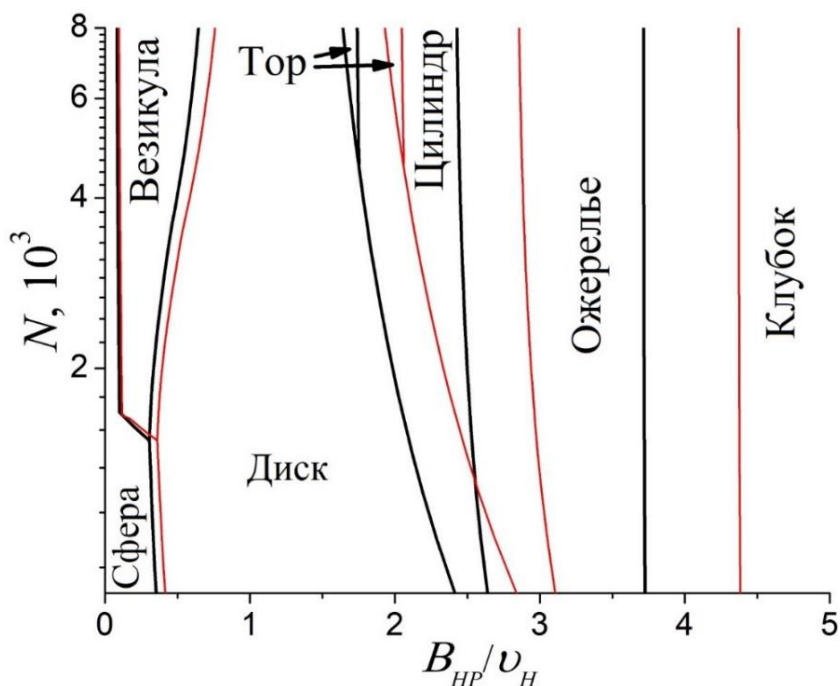


Рисунок 42. Конформационная диаграмма амфифильной макромолекулы в координатах B_{HP} (второй вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие между полярной и гидрофобной группами) и N (степень полимеризации), вычисленная для разных долей амфифильных мономерных звеньев $f=0.85$ (черная кривая) и $f=1$ (красная кривая); другие параметры: $\chi_{HP}=\chi_{HS}=4.2$, $l=2.1a$, $v_H/v_S=1.5$, $v_H=av_S^{2/3}$, $\gamma_0=0.8$, $s_0=1/6$.

Большая доля f амфифильных мономерных звеньев в цепи дает больший общий объем полярных групп и, как следствие, большую объемную долю полярных групп ψ_p во внешнем приповерхностном слое, $\psi_p \sim f$. Следовательно, взаимодействия полярных групп посредством исключенного объема во внешнем слое играют более важную роль, как и в случае увеличения второго вириального коэффициента B_{HP} . Таким образом, с увеличением f линии переходов на диаграмме (рис. 42) смещается влево и общий вид диаграммы (рис. 42, черные кривые) в координатах f и N при достаточно больших значениях второго вириального коэффициента ($B_{HP}/v_H=5.8$, что соответствует $v_P/v_H=3.9$) аналогичен диаграммам на рисунках 41 и 42.

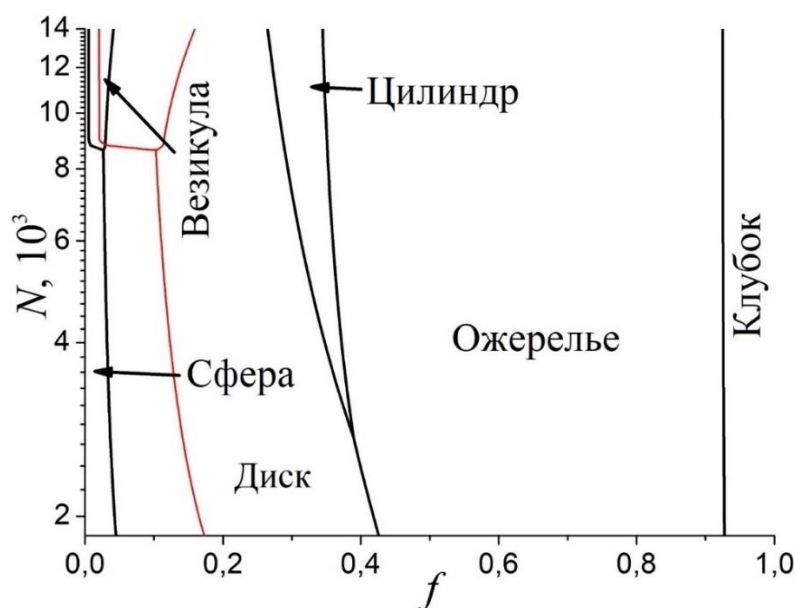


Рисунок 43. Конформационная диаграмма амфифильной макромолекулы в координатах f (доля амфифильных звеньев в цепи) и N (степень полимеризации), вычисленная для объема полярной группы $v_P=v_H$ (красная кривая) (красная кривая) и $v_P=3.9v_H$ (черная кривая); при $v_P=v_H$ образуются только сферическая глобула, везикула и дискообразная глобула. Другие параметры: $\chi_{HP}=\chi_{HS}=4.2$, $l=4a$, $v_H/v_S=1.5$, $v_H=a v_S^{2/3}$, $\gamma_0=0.8$, $s_0=1/6$.

При не очень больших значениях второго вириального коэффициента B_{HP} ($B_{HP}/v_H=1.5$ при $v_P/v_H=1$ на рис. 43) теоретически предсказываются только три возможные конформации: сфера, везикула (при достаточно больших N и умеренной доле f амфифильных мономерных звеньев) и диск.

Дополнительно проводился анализ по определению стабильности слоистой конформации “луковица”, которая наблюдалась в компьютерном эксперименте (рис. 23с). Была вычислена свободная энергия такой слоистой структуры с возможностью

образования различных размеров и плотностей слоев. Найдено, что конформация “луковица” менее выгодна энергетически, чем обычная везикула, главным образом из-за большей площади такой структуры (большей поверхностной энергии (2.9)) и большей плотности в слоях, занятых полярными группами, что увеличивает энергию взаимодействия полярных групп (2.10).

Проведем сравнения диаграмм, полученных методами компьютерного моделирования (рис. 24) и аналитической теории (рис. 41) в рамках исследования [93]. Обе диаграммы имеют область везикулы, которая образуется лишь начиная с некоторого значения длины макромолекулы N_{ves} при достаточно малых значениях вириального коэффициента B_{HP} . Кроме того, с ростом длины связи между гидрофобной и полярной группами l , значение N_{ves} увеличивается (рис. 41). Следует отметить, что в случае низкомолекулярных ПАВ (Глава 1) везикулярные агрегаты также имеют минимальное агрегационное число, которое пропорционально длине гидрофобного хвоста (см. формулу (1.67)). При увеличении вириального коэффициента B_{HP} на обеих диаграммах наблюдается область цилиндрических глобул, затем область бусин на нити и, наконец, область клубковой конформации. Область дискообразной глобулы на теоретической диаграмме достаточно большая и является промежуточной структурой между везикулой или сферой и цилиндром (рис. 41-43). Напротив, в компьютерном моделировании область диска занимает малую площадь на диаграмме и находится ниже области стабильности везикулы. Как и в моделировании, так и в теории область цилиндра сужается с уменьшением степени полимеризации цепи.

Как уже отмечалось, в экспериментальных исследованиях имеют дело с полимерными растворами, а не с индивидуальными макромолекулами. В простейшей интерпретации макромолекула с амфифильными звеньями – это линейная последовательность перманентно связанных амфифильных молекул (в рассматриваемом случае гидрофобные группы образуют в полимерную цепь). Для амфифильных макромолекул можно записать уравнения самосборки агрегатов, аналогичные использованным для низкомолекулярных ПАВ (см. Главу 1).

Плотность свободной энергии F_{sol} раствора с концентрацией амфифильного полимера c_{pol0} (ν - объем амфифильного мономерного звена):

$$F_{sol} \nu = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{r_m}{m} \left(U_m + kT \ln \left(\frac{r_m/m}{e} \right) \right), \quad (2.16)$$

где U_m - это внутренняя свободная энергия агрегата из m макромолекул, а r_m - доля макромолекул, встроенных в агрегаты размера m . Минимум выражения (2.16) должен быть найден при условии постоянства полного числа макромолекул в растворе:

$$\sum_{m=1}^{\infty} r_m = \frac{c_{\text{pol}} \nu}{N} \quad (2.17)$$

Выражая объемную долю макромолекул φ_m , которые находятся в агрегатах размера m , через r_1 получаем ($\mu_m = U_m/m$):

$$\varphi_m = Nm \left(r_1 e^{\frac{\mu_1 - \mu_m}{kT}} \right)^m \quad (2.18)$$

Пусть функция μ_m имеет минимум при некотором $m = m^* \gg 1$. Тогда распределение (2.18) имеет максимум и справедлива оценка критической концентрации ассоциации (см. формулу (1.15)):

$$C_{\text{cac}} = \frac{N}{\nu} \left(\frac{e^{\frac{\mu_1 - \mu_{m^*}}{kT}} m^*}{m^*} \right)^{1/(m^* - 1)} \quad (2.19)$$

Таким образом, преимущественное формирование глобул одиночных макромолекул возможно при концентрациях полимера $c_{\text{pol}} < C_{\text{cac}}$.

2.2 Одиночная макромолекула в плохом растворителе в присутствии амфифильного вещества

В этом разделе исследуются сколлапсированные состояния одиночной макромолекулы в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ). Молекулы ПАВ рассматривались как Н-Р димеры, с высоким сродством Н группы к полимеру. Определены равновесные формы глобул в зависимости от длины Н-Р связи в амфифильной молекуле, ее объема и концентрации в системе, степени сродства Н группы и полимера, а также контурной длины макромолекулы.

2.2.1 Модель

Рассмотрим одиночную гомополимерную макромолекулу, состоящую из N мономерных звеньев в растворе амфифильного вещества. Будем рассматривать сильно разбавленный полимерный раствор, формально полагая $c_{\text{pol}} \rightarrow 0$. Амфифильные молекулы описываются как димеры с гидрофобной Н и полярной Р частями, которые

соединены бестелесной связью длины l (рис. 44). Предполагается, что энергия взаимодействия групп Н и Р с полимером существенно различны. Такие амфифильные молекулы могут моделировать ПАВ или жидкокристаллическое вещество с сильно ассиметричными частями [126,127].

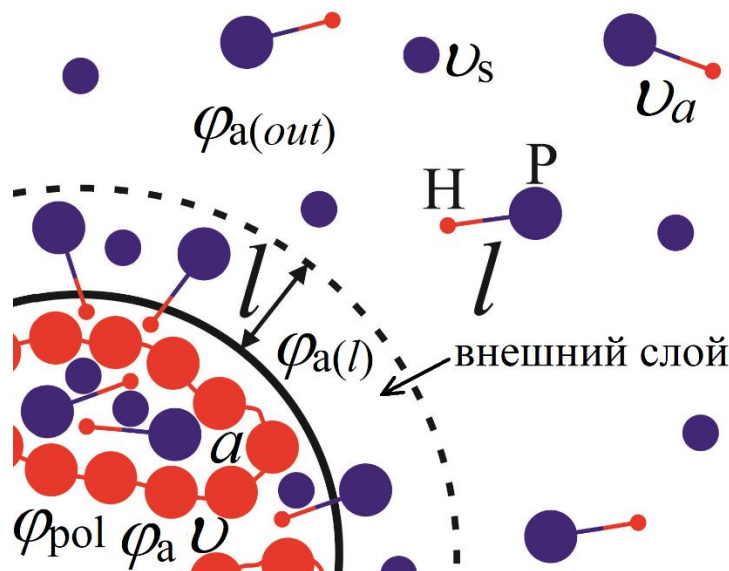


Рисунок 44. Схематичный вид части глобулы и ее приповерхностного слоя. Граница глобулы показана черной жирной линией. Внешний приповерхностный слой толщины l ограничен пунктирной и жирной линиями. Амфифильные молекулы представлены в виде димеров, гидрофильная Р и гидрофобная Н группы, соединены связью длины l .

Обозначим объем мономерного звена как ν , а его размер вдоль по цепи – a . Пусть объем молекулы растворителя равен ν_s , ν_H и ν_P – объемы гидрофобной и полярной частей амфифильной молекулы, соответственно. В модели предполагается, что размер гидрофобной части много меньше размера полярной группы, ($\nu_H \gg \nu_P$) и объем всей молекулы примерно равен объему полярной группы, $\nu_a \approx \nu_P$. Взаимодействие полимера с растворителем описывается параметром Флори-Хаггинса χ , а взаимодействие полимера и растворителя с амфифильными молекулами характеризуется параметрами χ_{pol-a} и χ_{s-a} , соответственно.

В плохом растворителе молекула образует достаточно плотную однородную глобулу (здесь и далее под словом “глобула” подразумевается сколлапсированное состояние полимерной цепи любой формы). Предполагается, что окружающий раствор однороден и параметр взаимодействия $\chi_{s-a}=0$. Пусть ϕ_{pol} – объемная доля мономерных звеньев в глобуле, ϕ_a , ϕ_s и $\phi_{a(out)}$, $\phi_{s(out)}$ – объемные доли амфифильного вещества и

растворителя в глобуле и вне ее; $\varphi_{a(l)}$ - объемная доля полярных групп в приповерхностном слое толщины l вокруг глобулы. По условию несжимаемости объемные доли внутри глобулы и в растворе вне ее связаны следующими соотношениями $\varphi_{pol} + \varphi_a + \varphi_s = 1$ и $\varphi_{a(out)} + \varphi_{s(out)} = 1$, соответственно.

Плотность свободной энергии f_0 окружающего глобулу двухкомпонентного растворителя включает в себя вклады трансляционной энтропии амфифильного вещества и растворителя и имеет вид:

$$\frac{f_0(\varphi_{a(out)})}{kT} = \frac{\varphi_{a(out)}}{\nu_a} \ln \frac{\varphi_{a(out)}}{e} + \frac{1 - \varphi_{a(out)}}{\nu_s} \ln \frac{1 - \varphi_{a(out)}}{e} \quad (2.20)$$

Плотность свободной энергии глобулы f в рамках теории решеточной модели Флори-Хаггинса [128] равна:

$$\begin{aligned} \frac{f(\varphi_{pol}, \varphi_a)}{kT} &= \frac{\varphi_a}{\nu_a} \ln \frac{\varphi_a}{e} + \frac{1 - \varphi_a - \varphi_{pol}}{\nu_s} \ln \frac{(1 - \varphi_a - \varphi_{pol})}{e} + \\ &+ \frac{\varphi_{pol}}{\nu} \left(\chi_{pol-a} \varphi_a + \chi(1 - \varphi_a - \varphi_{pol}) \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

В процессе расчетов следует следить за тем, чтобы условия стабильности для объема глобулы выполнялись [122,129]. Ядро глобулы должно быть устойчиво по отношению к флуктуациям объемной доли амфифильного вещества, φ_a , при постоянном объеме глобулы, V . Это условие записывается как [63]:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_a^2} > 0 \quad (2.22a)$$

Кроме того, термодинамическая система должна демонстрировать устойчивость по отношению к механическому воздействию. Математически это условие выражается в том, что вторая производная свободной энергии $F = Vf(\varphi_{pol}, \varphi_a)$ при постоянном количестве молекул амфифильного вещества должна быть больше нуля [60]:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0 \quad (2.22б)$$

Пусть σ_0 – поверхностное натяжение в отсутствии встраивания Н групп в глобулу. Это натяжение описывает конформационные потери полимерной цепи и взаимодействие с окружающими молекулами на границе глобулы. Предполагается, что объемная доля

полимера в глобуле φ_{pol} не мала и, соответственно, поверхностный слой глобулы достаточно узкий, такой, что ее толщина сравнима с размером мономерного звена a . Поверхностное натяжение σ_0 предполагается пропорциональным объемной доле полимера: $\sigma_0 = kT s_0 \varphi_{\text{pol}}$, $s_0 > 0$. В расчетах будем полагать $s_0 \nu/a = 1$.

Объемная доля $\varphi_{a(l)}$ амфифильных молекул во внешнем приповерхностном слое (рис. 44) глобулы может быть больше, чем в растворе, из-за выигрыша в энергии при взаимодействии Н групп с полимерной цепью. Толщина слоя принимается равной размеру амфифильной молекулы l ($l \gg a$), а объем V_l этого слоя определяется размерами глобулы и ее формой .

Пусть разница в энергии взаимодействия группы Н, окруженной или чистым полимером, или чистым растворителем равна $-\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$), где ε - параметр амфифильности, выраженный в единицах kT . Тогда дополнительная энергия взаимодействия, которую приобретает группа Н при встраивании в глобулу с объемной долей полимера φ_{pol} , равна $\varepsilon_g = -\varepsilon \varphi_{\text{pol}}$. Значение ε предполагается достаточно большим для того, чтобы Н группы всех амфифильных молекул, находящихся в приповерхностном слое, встроились в глобулу. Такой отрицательный вклад в поверхностную свободную энергию может привести к эффективно отрицательному поверхностному натяжению, и тогда сферическая форма глобулы не будет самой энергетически выгодной.

Поверхностная энергия записывается в следующем виде:

$$F_{\text{surf}} = S_i \left(\sigma_0 + \alpha_i l f_l \left(\varphi_{a(l)} \right) \right) \quad (2.23)$$

Здесь S_i – площадь поверхности глобулы типа i (i =сфера, диск, цилиндр или ожерелье), $\alpha_i = V_l / (S_i l)$ – отношение объема приповерхностного слоя и произведения площади глобулы на длину Н-Р связи (2.24). Рассматривается несколько типов структур: сфера радиусом R (рис. 39а), сглаженный диск радиусом r и толщиной $2R$ (рис. 39г), сглаженный цилиндр длиной L и радиусом R (рис. 39д) и ожерелье из m бусин радиусом R (рис. 39е). Основываясь на рассуждениях, изложенных в первом разделе настоящей главы, m бусин ожерелья связаны $m-1$ мостиками из $\sim 2l/a$ мономерных звеньев каждый.

Объем глобулы V , площадь ее поверхности S_i и объем приповерхностного слоя V_l могут быть легко найдены для каждой структуры с помощью первой и второй теорем Паппа:

$$\text{Сфера: } V = \frac{4}{3} \pi R^3, S_{\text{сфера}} = 4 \pi R^2, \alpha_{\text{сфера}} = 1 + \frac{l}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{l}{R} \right)^2 \quad (2.24a)$$

$$\text{Диск: } V = 2\pi Rr^2 + \pi^2 \left(r + \frac{4}{3\pi} R \right) R^2, S_{\text{диск}} = 2\pi \left(r^2 + \pi R \left(r + \frac{2}{3\pi} R \right) \right),$$

$$\alpha_{\text{диск}} = 1 + \left(\frac{l}{R} \left(1 + \frac{\pi r}{4R} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{l}{R} \right)^2 \right) \frac{2}{2 + \pi r/R + r^2/R^2} \quad (2.24б)$$

$$\text{Цилиндр: } V = \frac{4}{3} \pi R^3 + L\pi R^2, S_{\text{цилиндр}} = 4\pi R^2 + 2\pi RL, \alpha_{\text{цилиндр}} = 1 + \frac{l}{R} + \frac{l}{R^2} \frac{l/3 - L/4}{(1 + L/(2R))} \quad (2.24в)$$

$$\text{Ожерелье: } V = m \frac{4}{3} \pi R^3, S_{\text{ожерелье}} = m4\pi R^2, \alpha_{\text{ожерелье}} = 1 + \frac{l}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{l}{R} \right)^2 \quad (2.24г)$$

Сглаженные дискообразная и цилиндрическая глобулы переходят в сферическую глобулу радиуса R , если положить $r = 0$ и $L = 0$, соответственно.

Плотность свободной энергии в приповерхностном слое f_l равна:

$$\frac{f_l(\varphi_{a(l)}, \varphi_{\text{pol}})}{kT} = \frac{\varphi_{a(l)}}{\nu_a} \ln \frac{\varphi_{a(l)}}{e} + \frac{1 - \varphi_{a(l)}}{\nu_s} \ln \frac{1 - \varphi_{a(l)}}{e} + \frac{F_{or}(\varphi_{a(l)}, \varphi_{\text{pol}})}{V_l} \quad (2.25)$$

Первые два слагаемых описывают трансляционную энтропию амфифильных молекул и молекул растворителя. Взаимодействия посредством исключенного объема N групп не учитывается, и в расчетах полагается, что $\nu_a = \nu_p$ ($\nu_H = 0$). Последнее слагаемое в (2.25) – энергетический выигрыш в результате ориентации амфифильных молекул на поверхности глобулы. Будем рассматривать случай больших энергий: $\varepsilon_g \gg 1$. Основываясь на результате, представленном в Приложении (формула (П.13)), получаем свободную энергию, описывающую энергетический выигрыш за счет встраивания N групп в глобулу ($\varphi_{a(l)}/\nu_p$ – концентрация P групп в приповерхностном слое объема V_l):

$$\frac{F_{or}(\varphi_{a(l)}, \varphi_{\text{pol}})}{kT} = - \frac{\varphi_{a(l)}}{\nu_p} V_l \varepsilon_g = - \frac{\varphi_{a(l)}}{\nu_p} \varepsilon \varphi_{\text{pol}} V_l \quad (2.26)$$

Полная свободная энергия F_{tot} состоит из объемного вклада и поверхностной свободной энергии:

$$F_{tot} = Vf(\varphi_{\text{pol}}, \varphi_a) + F_{surf} + V_{out} f_0(\varphi_{a(out)}), \quad (2.27)$$

где $V_{out} = V_{tot} - V - V_l$ – объем окружающего раствора.

Если рассматривать только объемные слагаемые (объемное приближение, $N \rightarrow \infty$) в свободной энергии уравнения (2.27) (при $\sigma_0=0$, $V_l=0$), то можно найти условия

термодинамического равновесия между глобулярной фазой и окружающим раствором при постоянном объеме системы V_{tot} , фиксированной температуре T , неизменном числе n_{a0} амфифильных молекул (их средняя объемная доля в растворе - $\varphi_{a0} = n_{a0} \nu_a / V_{tot}$) и фиксированном значении количества молекул растворителя n_{s0} , которое находится из условия несжимаемости. Полное число амфифильных молекул равно $n_{a0} = n_a + n_{a(out)}$ (n_a и $n_{a(out)}$ – количество амфифильных макромолекул в глобуле и в окружающем растворе, соответственно). Объемные доли полимера и амфифильного вещества в глобуле равны $\varphi_{pol} = N\nu / V$ и $\varphi_a = n_a \nu_a / V$.

Как уже было отмечено выше, мы будем изучать одиночную полимерную цепочку в очень разбавленном полимерном растворе со средней объемной долей $\varphi_{pol0} = c_{pol} \nu = N\nu / V_{tot}$. Данное условие выражается следующими неравенствами: $\varphi_{pol0} \leq V / V_{tot} \ll 1$. Тогда функцию (2.20) можно разложить в ряд по параметру V / V_{tot} , оставив только первый порядок малости. Объемная доля амфифильных молекул вне глобулы приближенно равна:

$$\varphi_{a(out)} = \frac{n_{a(out)} \nu_a}{V_0 - V} \approx \varphi_{a0} + (\varphi_{a0} - \varphi_a) \frac{V}{V_0} \quad (2.28)$$

Свободная энергия $F_0 = V_{out} f_0$, описывающая окружающий глобулу двухкомпонентный растворитель, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{F_0}{kT} \approx & n_{s0} \ln \left(\frac{1 - \varphi_{a0}}{e} \right) + n_{a0} \ln \left(\frac{\varphi_{a0}}{e} \right) - V \varphi_a \left(- \frac{\ln(1 - \varphi_{a0})}{\nu_s} + \frac{\ln \varphi_{a0}}{\nu_a} \right) - \\ & - \frac{(V - N\nu)}{\nu_s} \ln(1 - \varphi_{a0}) + \frac{(V - N\nu)}{\nu_s} - \frac{V}{\nu_s} \varphi_{a0} + \frac{V}{\nu_a} \varphi_{a0} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Полную свободную энергию F_{tot} будем отсчитывать от состояния сухой полимерной глобулы, занимающую объем $N\nu$ и окруженную двухкомпонентным растворителем. В этом состоянии полная свободная энергия системы $F_{ref} = F_{tot}(\varphi_{pol} = 1)$ равна:

$$\frac{F_{ref}}{kT} = \frac{F(\varphi_{pol} = 1)}{kT} + n_{a0} \ln \frac{\bar{\varphi}_{a(out)}}{e} + n_{s0} \ln \frac{1 - \bar{\varphi}_{a(out)}}{e}, \quad (2.30)$$

где средняя объемная доля амфифильного вещества вокруг сухой глобулы:

$$\bar{\varphi}_{a(out)} = \frac{n_{a0} \nu_a}{V_{tot} - N\nu} = \frac{n_{a0} \nu_a}{V_{tot}} \frac{1}{1 - \frac{N\nu}{V_{tot}}} \quad (2.31)$$

Учитывая тот факт, что объем, приходящийся на одну полимерную цепь очень большой ($c_{pol0} = N/V_{tot} \rightarrow 0$), можно разложить (2.31) по средней объемной доле полимера в растворе, $\varphi_{pol0} = c_{pol0} \nu$, и полученное приближенное выражение подставить в (2.30):

$$\frac{F_{ref}}{kT} \approx n_{a0} \ln \frac{\varphi_{a0}}{e} + n_{s0} \ln \frac{1 - \varphi_{a0}}{e} + N \frac{\nu}{\nu_a} \varphi_{a0} - N \frac{\nu}{\nu_s} \varphi_{a0} \quad (2.32)$$

При этом свободная энергия объемных взаимодействий равна нулю в глобуле, $F(\varphi_{pol} = 1) = 0$, так как в решеточной теории Флори-Хаггинса [128] свободная энергия отсчитывается от состояния сухой полимерной фазы. Вычитая энергию референтного состояния (2.32) из свободной энергии F_{tot} , которая записана с учетом разложения f_0 по V/V_{tot} , получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{kT} = \frac{F_{tot} - F_{ref}}{kT} = \frac{N\nu f(\varphi_{pol}, \varphi_a)}{\varphi_{pol} kT} - \frac{N\varphi_a}{\varphi_{pol}} \left(-\frac{\nu}{\nu_s} \ln(1 - \varphi_{a0}) + \frac{\nu}{\nu_a} \ln \varphi_{a0} \right) + \\ + N \frac{(1 - \varphi_{pol})}{\varphi_{pol}} \left(-\frac{\nu}{\nu_s} \ln(1 - \varphi_{a0}) + \frac{\nu}{\nu_a} \varphi_{a0} + \frac{\nu}{\nu_s} (1 - \varphi_{a0}) \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Следует отметить, что (2.33) не зависит от V_{tot} , если ограничиться разложением плотности свободной энергии до первого порядка малости по V/V_{tot} .

Свободная энергия ΔF – это функция двух переменных φ_{pol} и φ_a . Тогда минимум свободной энергии находится из уравнений:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \varphi_{pol}} = 0 \quad (2.34a)$$

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \varphi_a} = 0 \quad (2.34b)$$

Уравнения (2.34) в явном виде выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta F}{\partial \varphi_{pol}} = \chi \varphi_{pol}^2 + \left(\frac{\nu}{\nu_s} \right) (1 - \varphi_a) \ln \left(\frac{1 - \varphi_a - \varphi_{pol}}{e} \right) + \left(\frac{\nu}{\nu_a} \right) \varphi_a \ln \varphi_a + \\ + \left(\frac{\nu}{\nu_s} \right) \varphi_{pol} + \varphi_a \left(\frac{\nu}{\nu_s} \ln(1 - \varphi_{a0}) - \frac{\nu}{\nu_a} \ln \varphi_{a0} \right) - \frac{\nu}{\nu_s} \ln(1 - \varphi_{a0}) + \frac{\nu}{\nu_a} \varphi_{a0} + \end{aligned}$$

$$+ \frac{\nu}{\nu_s} (1 - \varphi_{a0}) = 0 \quad (2.35a)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta F}{\partial \varphi_a} = & (\chi_{\text{pol-a}} - \chi) \varphi_{\text{pol}} - \left(\frac{\nu}{\nu_s} \right) \ln (1 - \varphi_a - \varphi_{\text{pol}}) + \left(\frac{\nu}{\nu_a} \right) \ln \varphi_a + \\ & + \frac{\nu}{\nu_s} \ln (1 - \varphi_{a0}) - \frac{\nu}{\nu_a} \ln \varphi_{a0} = 0 \end{aligned} \quad (2.35b)$$

Другой способ термодинамического описания для глобулы в двухкомпонентном растворителе – большой термодинамический потенциал (потенциал Ω [130]) с фиксированными температурой T , объемом системы V_{tot} и химическим потенциалом μ_{mix} .

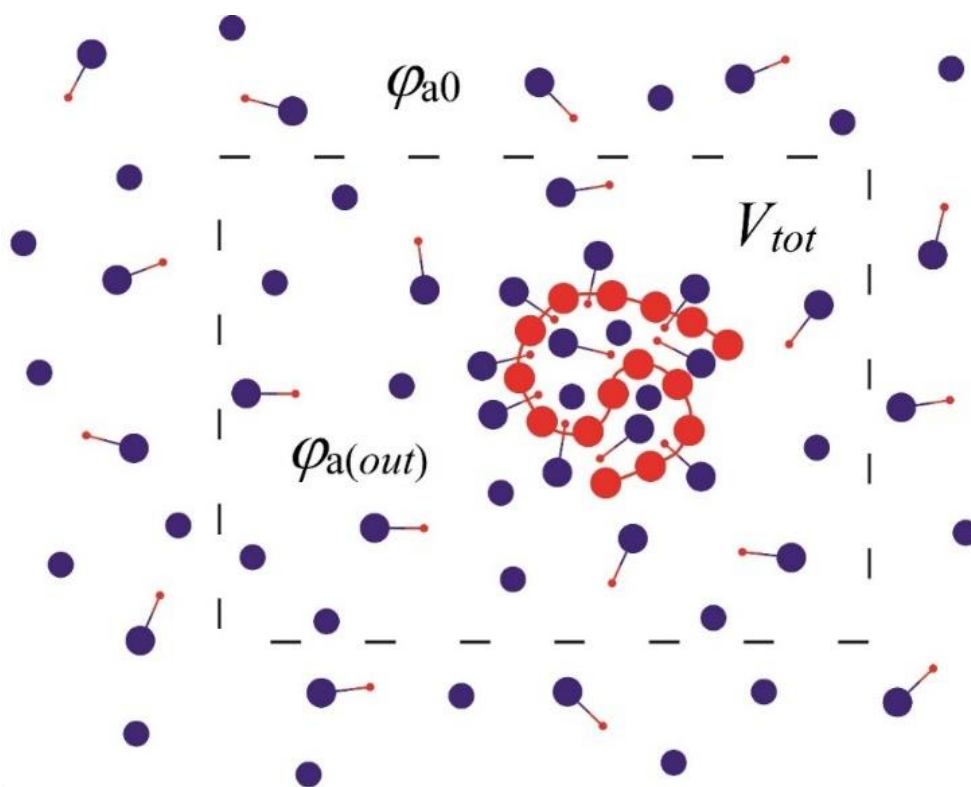


Рис. 45. Резервуар объема V_{tot} с непроницаемыми для полимера стенками помещен в большую термодинамическую систему с объемными долями амфифильных молекул φ_{a0} и молекул растворителя $1 - \varphi_{a0}$.

Рассмотрим одиночную полимерную цепь, заключенную в резервуар с объемом V_{tot} , у которого стенки непроницаемы для макромолекулы, но проницаемы для амфифильных молекул и молекул растворителя. Этот резервуар помещен в очень большую систему, содержащую только амфифильное вещество и низкомолекулярный растворитель заданных концентраций (рис. 45).

Потенциал Ω равен

$$\Omega = F_{tot} - \frac{1}{\nu_a} (\varphi_a V + \varphi_{a(out)} V_{out}) \mu_{mix} \quad (2.36)$$

Первое слагаемое записано в рамках объемного приближения:

$$F_{tot} = Vf(\varphi_{pol}, \varphi_a) + V_{out}f_0(\varphi_{a(out)}) \quad (2.37)$$

Химический потенциал μ_{mix} определяется как производная плотности свободной энергии смеси амфифильного вещества и низкомолекулярного растворителя, f_{mix} , по объемной доле молекул ПАВ φ_{a0} :

$$\frac{\mu_{mix}}{kT} = \frac{1}{kT} \frac{\partial(f_{mix}\nu_a)}{\partial\varphi_{a0}} = -\frac{\nu_a}{\nu_s} \ln(1 - \varphi_{a0}) + \ln \varphi_{a0}, \quad (2.38)$$

где плотность свободной энергии смеси равна

$$\frac{f_{mix}}{kT} = \frac{\varphi_{a0}}{\nu_a} \ln\left(\frac{\varphi_{a0}}{e}\right) + \frac{(1 - \varphi_{a0})}{\nu_s} \ln\left(\frac{1 - \varphi_{a0}}{e}\right) \quad (2.39)$$

Большой термодинамический потенциал (2.36) является функцией трех переменных $\varphi_{a(out)}$, φ_a , φ_{pol} . Минимум Ω можно найти, решая систему следующих уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial\Omega}{\partial\varphi_{a(out)}} = 0 \\ \frac{\partial\Omega}{\partial\varphi_a} = 0 \\ \frac{\partial\Omega}{\partial\varphi_{pol}} = 0 \end{cases} \quad (2.40)$$

Первое уравнение системы имеет вид:

$$-\frac{\nu_a}{\nu_s} \ln(1 - \varphi_{a(out)}) + \ln \varphi_{a(out)} = -\frac{\nu_a}{\nu_s} \ln(1 - \varphi_{a0}) + \ln \varphi_{a0} \quad (2.41)$$

и его решение

$$\varphi_{a(out)} = \varphi_{a0} \quad (2.42)$$

Второе и третье уравнения системы (2.40) вместе с (2.42) дают (2.35a) и (2.35b).

Таким образом, способы описания термодинамической системы с помощью большого термодинамического потенциала и свободной энергии, когда концентрация полимера в растворе мала ($c_{pol0} = N/V_{tot} \rightarrow 0$), приводят к одним и тем же уравнениям.

Кроме того, (2.40) тождественна нижеследующей системе уравнений (n_a – количество молекул ПАВ в объеме глобулы, а $F = Vf(\varphi_{pol}, \varphi_a)$ – свободная энергия глобулы в объемном приближении, см. выражение (2.21)):

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial n_a} = \nu_a \frac{\partial f_{mix}}{\partial \varphi_{a0}} \\ \frac{\partial F}{\partial V} = f_{mix} - \varphi_{a0} \frac{\partial f_{mix}}{\partial \varphi_{a0}} \end{cases} \quad (2.43)$$

Первое уравнение системы (2.43) отражает равенство химических потенциалов амфифильных молекул внутри исследуемой системы и в окружающей ее бесконечно большой системе с фиксированными объемными долями компонент (с индексом “0”), тогда как второе – равенство давлений.

Систему уравнений (2.43) можно записать по-другому, а именно, приравнять химические потенциалы амфифильного вещества и низкомолекулярного растворителя:

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial n_a} = \frac{\partial F_{mix}}{\partial n_{a0}} \\ \frac{\partial F}{\partial n_s} = \frac{\partial F_{mix}}{\partial n_{s0}} \end{cases} \quad (2.44)$$

Здесь свободная энергия смешения двухкомпонентного растворителя определяется как

$$\frac{F_{mix}}{kT} = n_{a0} \ln \varphi_{a0} + n_{s0} \ln \varphi_{s0}, \quad (2.45)$$

а объемные доли амфифильного вещества и растворителя равны $\varphi_{a0} = (n_{a0}\nu_a)/(n_{a0}\nu_a + n_{s0}\nu_s)$ и $\varphi_{s0} = (n_{s0}\nu_s)/(n_{a0}\nu_a + n_{s0}\nu_s)$.

Системы уравнений (2.43) и (2.44) используются на практике для расчета термодинамических величин в полимерсодержащих областях (полимерных щетках, глобулах), которые находятся в контакте с очень большой термодинамической системой с фиксированными объемными долями компонент в ней [60,63,131,132].

В данной модели поверхностная свободная энергия (2.23) вносит значительный вклад в полную энергию и, следовательно, влияет на форму глобулы. Запишем полную

свободную энергию (2.27) и учтем, что и объем глобулы, и объем приповерхностного слоя много меньше объема, приходящегося на одну макромолекулу: $V/V_{tot} \ll 1$ и $V_l/V_{tot} \ll 1$. Разлагая в ряд объемную долю амфифильных молекул в окружающем глобулу растворе $\varphi_{a(out)}$, получаем:

$$\varphi_{a(out)} = \frac{n_{a(out)}\nu_a}{V_0 - V - V_l} \approx \varphi_{a0} + (\varphi_{a0} - \varphi_a) \frac{V}{V_0} + (\varphi_{a0} - \varphi_{a(l)}) \frac{V_l}{V_0} \quad (2.46)$$

Тогда полная свободная в расчете на мономерное звено равна:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{kT} &= \frac{F_{tot} - F_{ref}}{kT} = \chi(1 - \varphi_a - \varphi_{pol}) + \chi_{pol-a}\varphi_a + \\ &+ \frac{\nu}{\nu_s} \left(\frac{1 - \varphi_{pol} - \varphi_a}{\varphi_{pol}} \right) \ln \left(\frac{1 - \varphi_{pol} - \varphi_a}{e} \right) + \frac{\nu}{\nu_a} \left(\frac{\varphi_a}{\varphi_{pol}} \right) \ln \left(\frac{\varphi_a}{e} \right) + \\ &+ \frac{1}{N} \varphi_{a(l)} \frac{V_l}{\nu_a} \left(\frac{\nu_a (1 - \varphi_{a(l)})}{\nu_s \varphi_{a(l)}} \ln \left(\frac{1 - \varphi_{a(l)}}{e} \right) + \ln \left(\frac{\varphi_{a(l)}}{e} \right) - \varepsilon \varphi_{pol} \right) + \\ &+ \frac{1}{N} \tilde{s}_0 \varphi_{pol} \frac{S_a}{\nu} - \frac{\varphi_a}{\varphi_{pol}} \left(-\frac{\nu}{\nu_s} \ln(1 - \varphi_{a0}) + \frac{\nu}{\nu_a} \ln \varphi_{a0} \right) - \\ &- \frac{1}{N} V_l \varphi_{a(l)} \left(-\frac{\ln(1 - \varphi_{a0})}{\nu_s} + \frac{\ln \varphi_{a0}}{\nu_a} \right) + \\ &+ \frac{(1 - \varphi_{pol})}{\varphi_{pol}} \left(-\frac{\nu}{\nu_s} \ln(1 - \varphi_{a0}) + \frac{\nu}{\nu_a} \varphi_{a0} + \frac{\nu}{\nu_s} (1 - \varphi_{a0}) \right) + \\ &+ \frac{V_l}{N} \left(-\frac{\ln(1 - \varphi_{a0})}{\nu_s} + \frac{\varphi_{a0}}{\nu_a} + \frac{(1 - \varphi_{a0})}{\nu_s} \right) \end{aligned} \quad (2.47)$$

Объем глобулы определяется объемной долей полимера в глобуле φ_{pol} (уравнение (2.34а)) через соотношение $V = N\nu/\varphi_{pol}$. Для сферической глобулы (рис. 39а) из значения полученного объема, V , рассчитывается радиус R и площадь $S_{сфера}$, а также объем приповерхностного слоя V_l . Объемная доля молекул ПАВ в глобуле и приповерхностном слое определяется уравнениями (2.34б) и $\partial\Delta F/\partial\varphi_{a(l)} = 0$ соответственно. Для других типов структур (рис. 39г-е) необходимо определить дополнительный параметр формы ξ (радиус диска $\xi=r$ (рис. 39г), длина цилиндра $\xi=L$ (рис. 39д), число бусин $\xi=m$ (рис. 39е)), уравнение для которого $\partial\Delta F/\partial\xi = 0$. В этих случаях свободная энергия (2.47)

минимизируется по четырем переменным, а не трем (как в случае сферы). Для того чтобы предоставить амфифильным молекулам достаточно пространства в глобуле, чтобы обеспечить энергетический выигрыш $-\varepsilon\varphi_{\text{pol}}$, размер R для сглаженного диска и цилиндра, а также размера бусины предполагается больше, чем длина Н-Р связи ($R > l$).

2.2.2 Результаты и обсуждение

Свободная энергия (2.47) была вычислена для диска, сглаженного цилиндра и ожерельеподобной структуры (ожерелья). Равновесные геометрические параметры, соответствующие толщине диска и диаметру цилиндра, были близки к $2l$, размер бусины – близок к l и, таким образом, принимали минимально возможные значения в рамках данной теории. Такие значения геометрических размеров являются следствием эффективно отрицательного поверхностного натяжения, при котором все рассматриваемые структуры стремятся иметь максимально возможную площадь поверхности.

Теория применима только при достаточно большой величине параметра ε (в вычислениях $\varepsilon > 4$) и для полимерных цепей со степенью полимеризации N большей, чем значение, соответствующее плотной сферической глобуле радиуса, равного длине Н-Р связи: $N > N_{cr} = (4/3)\pi l^3/\nu$. При $l = 10a$ и $\nu = a^3$ значение $N_{cr} \approx 4190$.

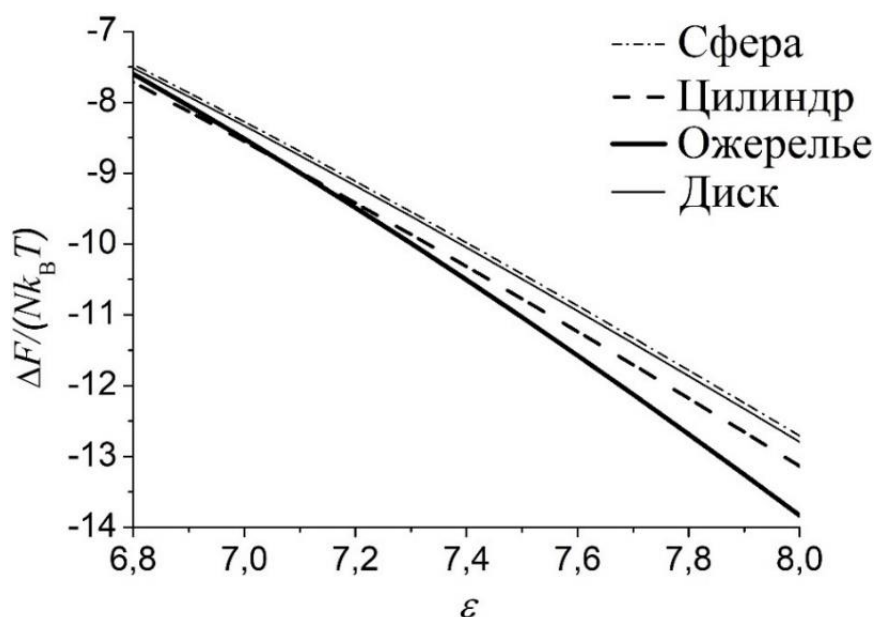


Рисунок 46. Зависимость свободной энергии ΔF для рассмотренных форм глобул от параметра амфифильности ε при $N=7500$, $\varphi_{a0} = 4 \cdot 10^{-3}$, $\chi = 0.9$, $\chi_{\text{pol-a}} = 0.1$, $\nu_a/\nu = 1$, $\nu/\nu_s = 1$, $\nu/a^3 = 1$.

Зависимости свободной энергии ΔF от параметра ε для рассматриваемых типов структур (39а, 39г-е) отображены на рисунке 46 при $\varphi_{a0} = 4 \cdot 10^{-3}$ и $N=7500$. При малых значениях параметра амфифильности ε свободная энергия цилиндрической глобулы имеет наименьшее значение среди всех структур. При увеличении ε , цилиндр распадается на систему из двух бусин. Сферическая и дискообразная глобулы термодинамически не выгодны при данных значениях φ_{a0} и N при $\varepsilon > 4$.

В зависимости от длины полимерной цепи N и объемной доли амфифильных молекул в растворе φ_{a0} , наблюдаются различные типы структур при изменении значения ε . В пределе больших значений параметра амфифильности и длины цепи N формируется ожерельеподобная структура с размером бусин равным размеру амфифильной молекулы. Это объясняется тем, что конформация ожерелье обладает наибольшей площадью среди всех рассматриваемых структур, в то время как эффективное поверхностное натяжение отрицательно при больших ε .

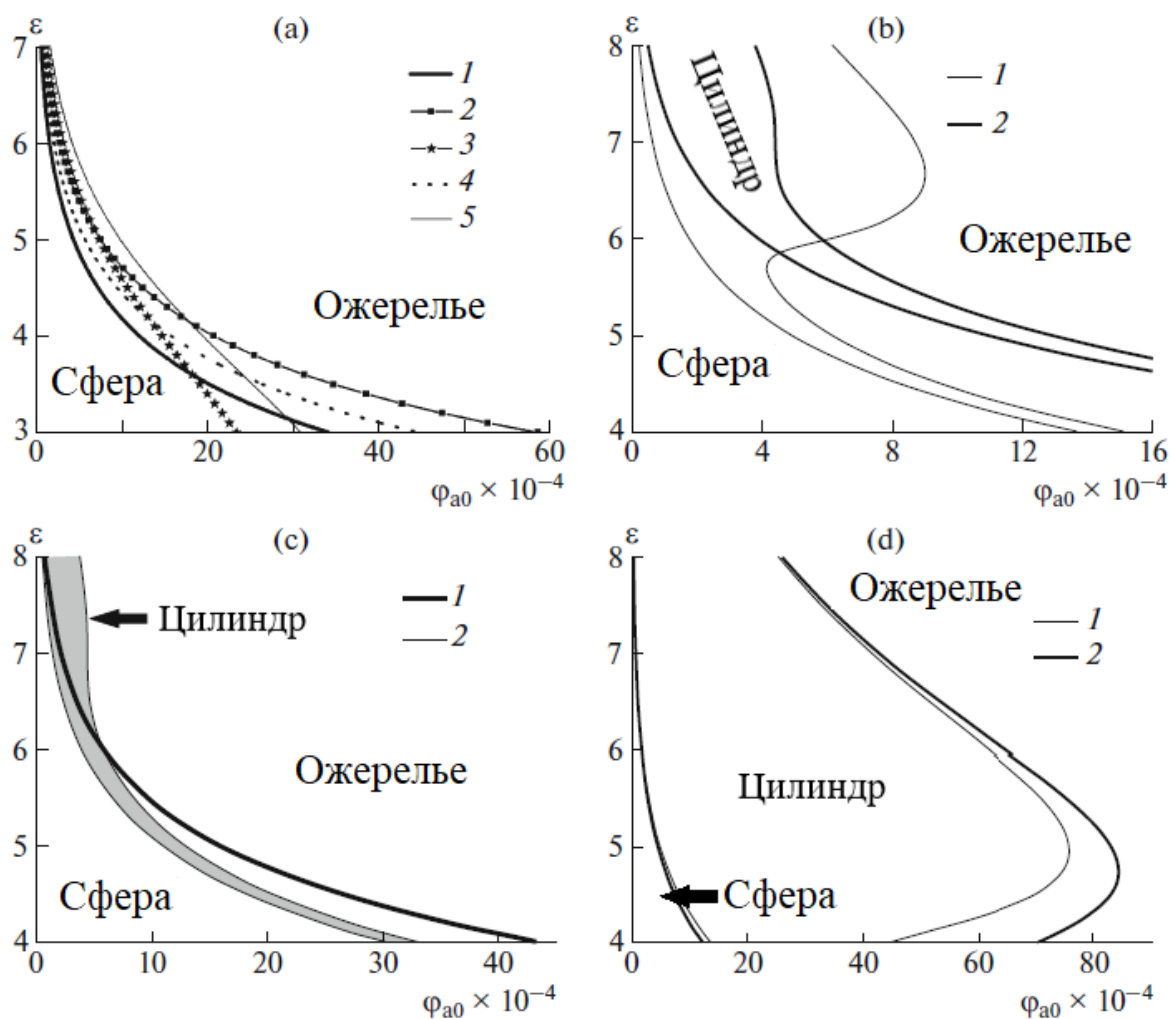


Рисунок 47. Конформационная диаграмма в координатах φ_{a0} (объемная доля амфифильных молекул в растворе) и ε (параметр амфифильности) для сколлапсированной макромолекулы, содержащей (а) $N=10^6$ мономерных звеньев при (1) $\chi = 1.2$, $\nu_a/\nu = 1$, $l/a = 10$; (2) $\chi = 1.2$, $\nu_a/\nu = 1$, $l/a = 5$; (3) $\chi = 1.2$, $\nu_a/\nu = 2$, $l/a = 10$; (4) $\chi = 0.8$, $\nu_a/\nu = 1$, $l/a = 10$; (5) $\chi = 0.8$, $\nu_a/\nu = 2$, $l/a = 10$; (б) 7800 мономерных звеньев при (1) $\nu_a/\nu = 1$, $l/a = 10$, $\chi = 0.9$; (2) $\nu_a/\nu = 2$, $l/a = 10$, $\chi = 0.9$; (в) 7800 мономерных звеньев при (1) $l/a = 5$, $\nu_a/\nu = 2$, $\chi = 0.9$; (2) $l/a = 10$, $\nu_a/\nu = 2$, $\chi = 0.9$; (д) 7500 мономерных звеньев при (1) $\chi = 0.9$, $l/a = 10$, $\nu_a/\nu = 1$; (2) $\chi = 1.2$, $l/a = 10$, $\nu_a/\nu = 1$. Другие параметры: $\chi_{pol-a} = 0.1$, $\nu/\nu_s = 10$, $\nu/a^3 = 1$.

На рисунке 47а представлена диаграмма форм сколлапсированной молекулы для очень длинной цепи ($N = 10^6$). В этом случае образуются сферическая глобула при относительно малых параметрах ε и конформация ожерелье для эффективно отрицательного поверхностного натяжения. Изменения температуры можно соотнести с изменением значения параметра ε , и тогда переходы между типами структур могут

рассматриваться как переходы первого рода. Увеличение объемной доли амфифильных молекул φ_{a0} в растворе ведет к росту их объемной доли во внешнем приповерхностном слое, что приводит к уменьшению натяжения и способствует переходу “сфера-ожерелье”. Критическое значение степени полимеризации N_{cr2} соответствует макромолекуле, которая может сформировать две очень плотных бусины с радиусом l . При значениях $N > N_{cr2}$ образуются только сфера и ожерелье, а не цилиндрическая и дискообразная глобулы. Таким образом, на диаграмме в координатах “ $\varepsilon - \varphi_{a0}$ ” наблюдаются только области стабильности сферической глобулы и конформации ожерелье при длине макромолекулы $N > N_{cr2} \approx 2N_{cr}$.

Увеличение параметра Флори-Хаггинса χ , описывающего взаимодействие полимер-растворитель, ведет к сужению области сферы и расширению области конформации ожерелье на диаграмме (рис. 47а). С увеличением χ сферическая глобула становится плотнее: радиус R и объем $V \sim R^3$ уменьшаются, а объемная доля $\varphi_{pol} \sim N/V$ и $\varphi_{a(l)}$ увеличиваются. Действительно, энергетический выигрыш на одну амфифильную молекулу на поверхности глобулы, равный $-\varepsilon\varphi_{pol} \sim -\varepsilon N/R^3$, возрастает с ростом χ . Количество амфифильных молекул в приповерхностном слое $n_{a(l)} \sim \varphi_{a(l)} V_l$ (для $R \gg l$, справедлива оценка $V_l \sim R^2 l$). Тогда энергия в результате ориентации амфифильных молекул на границе глобулы в расчете на одно мономерное звено пропорциональна $\varphi_{a(l)} l/R$. Этот вклад становится больше при увеличении χ и, таким образом, поверхностное натяжение становится эффективно отрицательным при меньших значениях ε .

С увеличением объема полярной группы амфифильной молекулы ν_p при фиксированных значениях χ и l область сферической глобулы на диаграмме увеличивается, так как меньшее число $n_{a(l)}$ амфифильных молекул может быть размещено в приповерхностном слое толщины l . Рост размера молекулы ПАВ l приводит к увеличению количества ориентированных на границе глобулы амфифильных молекул и, как следствие, увеличению области стабильности структуры ожерелье.

В экспериментальных исследованиях агрегации полимера в присутствии поверхностно-активных веществ изучаются, в большинстве своем, полимерные растворы, а не одиночные макромолекулы. Естественно было бы соотнести агрегированное состояние раствора, содержащего молекулы ПАВ, со сферической глобулой, а солубилизацию полимерных цепей - с конформацией ожерелье. Экспериментально было

найденно, что при малых концентрациях ПАВ в растворе ПНИПАМ наблюдаются полимерные агрегаты (мезоглобулы). При больших концентрациях амфифильного вещества мезоглобулы распадаются на индивидуальные макромолекулы, которые приобретают конформацию ожерелье [45]. При этом, с увеличением концентрации ПАВ наблюдается резкий переход от мезоглобул к ожерелью с отсутствием промежуточных конформационных состояний макромолекул. В излагаемой теории такой переход соответствует достаточно большим степеням полимеризации $N > N_{cr2}$ (рис. 47а; рис. 47с, кривая 1). Увеличение длины гидрофобной алкильной цепи n -алкисульфата натрия в растворах поли- N -изопропилакриламида (ПНИПАМ) [46] может быть соотнесено с одновременным возрастанием параметра амфифильности ϵ и длины l , значения которых предполагаются большими в предложенной теории. Увеличение каждого из этих значений ведет к уменьшению размера сферической глобулы (агрегатов), что находится в согласии с увеличением НКТР для водных растворов ПНИПАМ со значениями $n = 7, 8, 10$ для n -алкисульфата.

Увеличение размера полярных групп ПАВ [47] можно ассоциировать с одновременным увеличением длины l и объема полярной группы v_p , который в эксперименте пропорционален l . Сравнивая кривые, отмеченные квадратами и звездами на диаграмме (рис. 47а) и связывая увеличение гидрофобности с увеличением значения ϵ , данная теория предсказывает, что смеси полимер-ПАВ более стабильны относительно агрегации в случае более длинных полярных сегментов. Это можно объяснить тем, что и толщина внешнего приповерхностного слоя, и радиус бусины пропорциональны l в данной модели. Это приводит к увеличению максимального значения количества молекул ПАВ (равного V_l/v_p), которые могут быть размещены во внешнем приповерхностном слое, несмотря на увеличение v_p . Уширение области ожерелья на диаграмме (рис. 47а) находится в согласии с экспериментальными данными по изучению перехода от сольбилизованного состояния полимера к плотным агрегатам конечного размера (наночастицам) при изменении рН в растворах гидрофобных слабых поликислот и ПАВ [47].

На рисунках 47b-d диаграммы построены для длины полимерной цепи меньшей, чем N_{cr2} . При этом, ожерелье состоит из двух бусин радиуса $R = l$ с объемной долей полимера $\phi_{pol} = \left(\phi_{pol}^{necklace} \right)_{max} < 1$. В этом случае вклад (2.25) на одну молекулу ПАВ в приповерхностном слое может быть больше по абсолютному значению для цилиндрической глобулы с $\phi_{pol} \approx 1$, чем для двух бусин с меньшей объемной долей

мономерных звеньев в них, несмотря на большую площадь поверхности ожерелья по сравнению со цилиндрической глобулой. Этот факт приводит к появлению области цилиндра на диаграммах. Площадь данной области на диаграмме увеличивается с уменьшением степени полимеризации N (ср. рис. 47b и 47d).

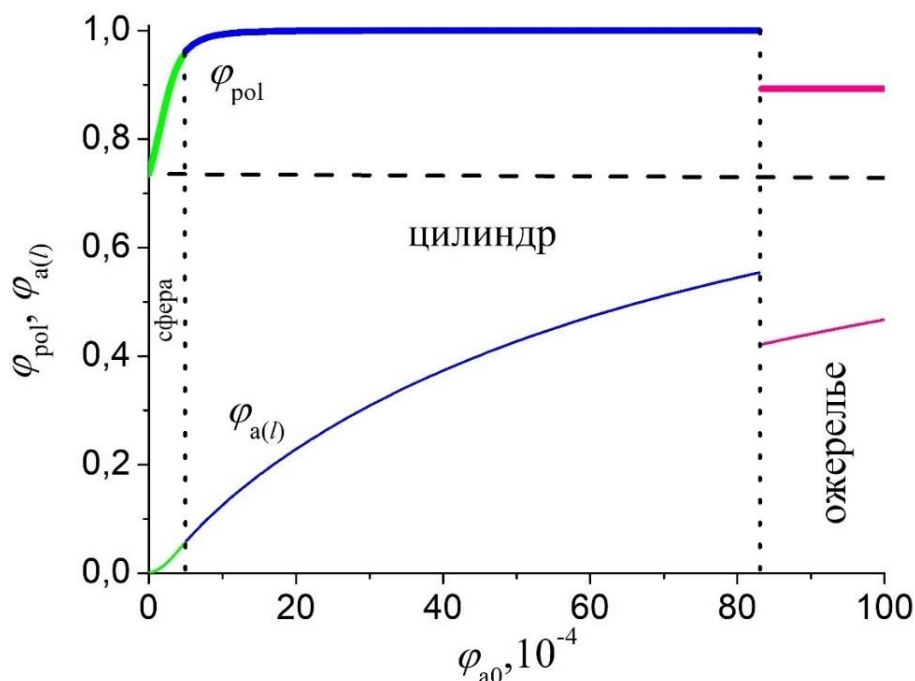


Рисунок 48. Зависимости объемной доли мономерных звеньев (φ_{pol} , жирные цветные кривые) и объемной доли полярных групп амфифильного вещества в приповерхностном слое ($\varphi_{a(l)}$, тонкие цветные кривые) от объемной доли амфифильных молекул φ_{a0} при параметре амфифильности $\varepsilon=5$. Объемная доля мономерных звеньев в глобуле φ_{pol} при $\varepsilon=0$ показана пунктирной линией. Другие параметры: $N=7500$, $l/a = 10$, $\chi = 1.2$, $\chi_{\text{pol-a}} = 0.1$, $\nu_P/\nu = 1$, $\nu/a^3 = 1$.

Объемная доля амфифильных молекул в приповерхностном слое $\varphi_{a(l)}$ намного больше, чем средняя концентрация в растворе φ_{a0} (рис. 48), из-за большого значения энергии взаимодействия между полимером и гидрофобными группами ($\varepsilon = 5$). Объемная доля полимера φ_{pol} в сферической глобуле при $\varepsilon = 0$ (пунктирная линия) определяется главным образом параметрами Флори-Хаггинса и объемами молекул (выражения (2.2), (2.3)). Взаимодействие с молекулами ПАВ и их адсорбция на поверхности может приводить к очень плотным глобулам (φ_{pol} близко к единице). Большая объемная доля полимера соответствует большей энергии на одну димерную Н-Р молекулу на поверхности $-\varepsilon\varphi_{\text{pol}}$. Объемная доля амфифильных молекул в приповерхностном слое

$\varphi_{a(l)}$ увеличивается с ростом средней концентрации в растворе φ_{a0} . Соответственно, поверхностная свободная энергия уменьшается, в то время как объемная доля мономерных звеньев в глобуле растет.

Увеличение плотности полимерных глобул, сформированных одиночными макромолекулами с добавлением ПАВ, согласуется с экспериментальными данными по измерению гидродинамических радиусов мезоглобул ПНИПАМ в водных растворах с додецилсульфатом натрия (SDS) [53]. После уменьшения гидродинамического радиуса, он оставался постоянным с добавлением ПАВ, а при достаточно больших концентрациях ПАВ полимер сольбилизировался.

Когда поверхностная свободная энергия становится эффективно отрицательной с увеличением φ_{a0} при $N < N_{cr2}$, сферическая глобула трансформируется в цилиндрическую и, затем, в ожерелье из двух бусин (рис. 47b, 47d). Объемная доля полимера в цилиндрической глобуле растет с φ_{a0} , пока не достигнет значений близких к единице (см. рис. 48).

Если тот же самый полимер смешать с амфифильными молекулами другой длины l (соответствующей длине гидрофобных хвостов молекул ПАВ), то область цилиндрической глобулы может возникнуть только для больших значений l (рис. 47c). Причина этого заключается в следующем. Критическое значение длины цепи $N_{cr2} \sim l^3$. Для двух систем с разными размерами амфифильных молекул l степень полимеризации макромолекулы N может превосходить критическое значение N_{cr2} для меньших значений l и быть меньше N_{cr2} для больших l . Соответственно, область цилиндрической глобулы не наблюдается для макромолекулы с $N = 7800$ при $l/a = 5$, так как в этом случае $N > (N_{cr2})_1 \approx 1050$, и появляются при $l/a = 10$ ($N < (N_{cr2})_2 \approx 8380$). Стабильность сферических глобул уменьшается с увеличением l , как показано на рисунке 47а, из-за большего объема V_l внешнего приповерхностного слоя доступного для амфифильных молекул на поверхности.

С увеличением значения параметра амфифильности ε при фиксированной объемной доле φ_{a0} наблюдается аналогичная цепочка переходов: сферическая глобула → цилиндрическая глобула → ожерелье. Также в данной теории предсказываются дополнительные промежуточные переходы “цилиндр → ожерелье → цилиндр” при фиксированном φ_{a0} (для примера, $\varphi_{a0} = 8 \cdot 10^{-4}$ на рис. 47b) и умеренных значениях ε . Эти переходы возникают из-за довольно сложного баланса поверхностного и объемного

вкладов в свободную энергию. В реальных системах наблюдаются непрерывные изменения формы глобулы (в то время в теории рассматриваются лишь дискретный набор геометрических форм) и эти промежуточные переходы маловероятны.

Увеличение объема полярной группы амфифильных молекул при их фиксированной объемной доле φ_{a0} в растворе приводит к уменьшению концентрации φ_{a0}/ν_a , которая, наряду с энергией взаимодействия $-\varepsilon\varphi_{pol}$, определяет концентрацию Н-Р димеров во внешнем приповерхностном слое. Следовательно, объемная доля $\varphi_{a(l)}$ во внешнем слое падает, а поверхностная энергия F_{surf} растет, приводя к уменьшению объемной доли мономерных звеньев φ_{pol} . Область цилиндрической глобулы на диаграмме при $N < N_{cr2}$ становится уже (тонкая и толстая кривые на рис. 47b) в силу того, что разница в значениях $\varepsilon\varphi_{pol}$ для цилиндрической и ожерельеподобной глобул сокращается, тогда как поверхностная площадь бусин имеет большее значение.

Большее значение параметра Флори-Хаггинса χ заметно увеличивает область стабильности цилиндра относительно ожерелья (тонкая и черные кривые на рис. 47d). Ухудшение качества растворителя приводит к возрастанию объемной доли полимера в цилиндрической глобуле и, как следствие, к росту энергетического вклада $\varepsilon\varphi_{pol}$ на одну молекулу ПАВ. В то же время объемная доля в бусинах ожерелья не может превышать $\left(\varphi_{pol}^{necklace}\right)_{max}$ при $N < N_{cr2}$ и, следовательно, $\varepsilon\varphi_{pol} = \varepsilon\left(\varphi_{pol}^{necklace}\right)_{max} = const.$

Когда N немного больше $N_{cr} \approx N_{cr2}/2$, формируются только сферическая глобула и сглаженный цилиндр с малой длиной L . Визуально глобула будет немного вытянута.

Была также рассмотрена возможность образования везикул (рис. 39б) и тороидальных глобул (рис. 39в). Аналогичные ранее упомянутым, геометрические ограничения были наложены на эти структуры (диаметр окружности, при вращении которой вокруг оси образуется поверхность тора и толщина сферического слоя больше $2l$). Тороидальная глобула и везикула обладают меньшей поверхностной площадью по сравнению с уже рассмотренными структурами (при фиксированном объеме) и, поэтому не могут образоваться.

Глава 3. Структурирование в амфифильных привитых слоях макромолекул

В данной главе рассматриваются плотно привитые к плоскости слои макромолекул в амфифильном растворителе и привитые слои макромолекул с амфифильными звеньями. Таким образом, полимерные цепи лишены мобильности и имеется пространственное ограничение в виде непроницаемой стенки, уменьшающее число возможных конформаций макромолекул. Конформационные потери макромолекул в результате их растяжения и поверхностная активность амфифильных молекул или мономерных звеньев, которая может способствовать появлению большой межфазной поверхности, определяют микроструктуру в привитом слое.

3.1 Плотно привитой слой макромолекул в присутствии амфифильного вещества

В этом разделе рассматривается плотно привитой слой макромолекул в амфифильном растворителе. Исследовано структурообразование в таком привитом слое в плоскости параллельной поверхности пришивки и определены области стабильности различных структур в зависимости от плотности пришивки макромолекул, параметра амфифильности, размера амфифильной молекулы и ее объема.

3.1.1 Модель

Рассматривается привитой слой из m макромолекул, привитых к плоскости площадью S (рис. 49). Каждая макромолекула состоит из N мономерных звеньев объема v , размер сегмента Куна a . Поверхностная плотность пришивки определяется как $n_s = m/S$. Тогда площадь, приходящаяся на одну макромолекулу равна $\Sigma = 1/n_s$. Рассматриваются достаточно большие плотности пришивки ($\Sigma \ll Na^2$), и поэтому макромолекулы в привитом слое вытянуты в направлении перпендикулярном плоскости пришивки (режим щетки) [96-99].

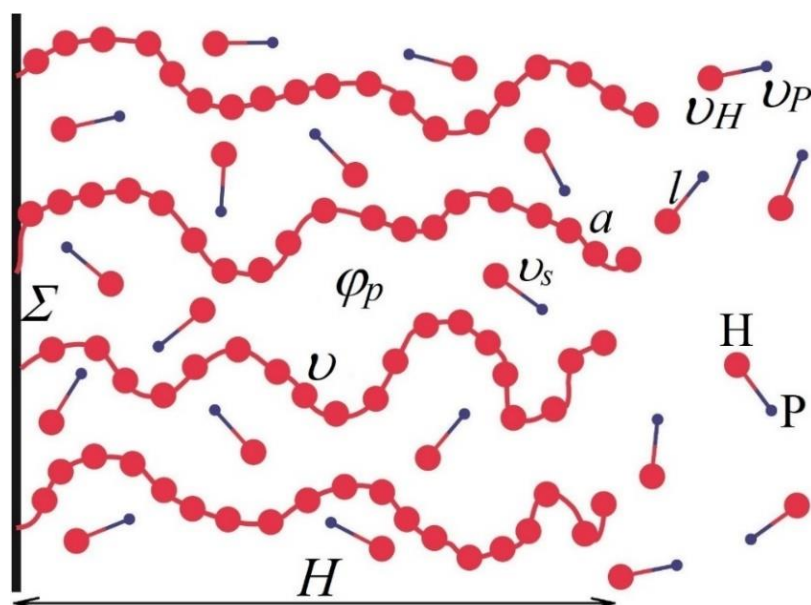


Рисунок 49. Привитой слой макромолекул, погруженный в амфифильный растворитель.

Слой находится в контакте с амфифильными молекулами (ПАВ), состоящими из двух групп (Р и Н), соединенных бестелесной связью длины $l \gg a$ между их центрами. Объемы этих частей и объем всей молекулы ПАВ равны v_P , v_H и $v_s = v_P + v_H$, соответственно. Рассматривается случай с существенно разным объемом полярной и гидрофобной групп, $v_H \gg v_P$ и $v_s \approx v_H$, что позволяет пренебречь стерическими взаимодействиями полярных групп. Контакты макромолекул с Н группами более выгодны, чем с Р группами. Предполагается, что молекулы ПАВ взаимодействуют между собой только посредством исключенного объема Н групп (так как $v_H \gg v_P$) и не образуют микроструктуры в отсутствие полимера.

Средняя энергия взаимодействия мономерных звеньев с амфифильными молекулами характеризуется параметром Флори-Хаггинса χ . Параметр амфифильности ε (в единицах kT) молекул ПАВ равен разности энергий взаимодействия Р группы, окруженной только полимером или только амфифильными молекулами.

Предполагается, что присутствие молекул ПАВ приводит к структурированию полимерной щетки. Была проанализирована возможность формирования нитей, ламелей и цилиндрических пор перпендикулярных плоскости пришивки, а также переходных структур. Такие структуры могут стать более выгодными при определенных параметрах системы по сравнению с однородной полимерной щеткой, если эффективное поверхностное натяжение полимерсодержащих областей станет отрицательным.

Для полимерной глобулы было показано, что толщина границы уменьшается в присутствии ПАВ [63]. Согласно этому факту, толщина границы полимерсодержащих областей предполагается равной размеру мономерного звена a в режиме сильной сегрегации ($\varepsilon \gg 1$).

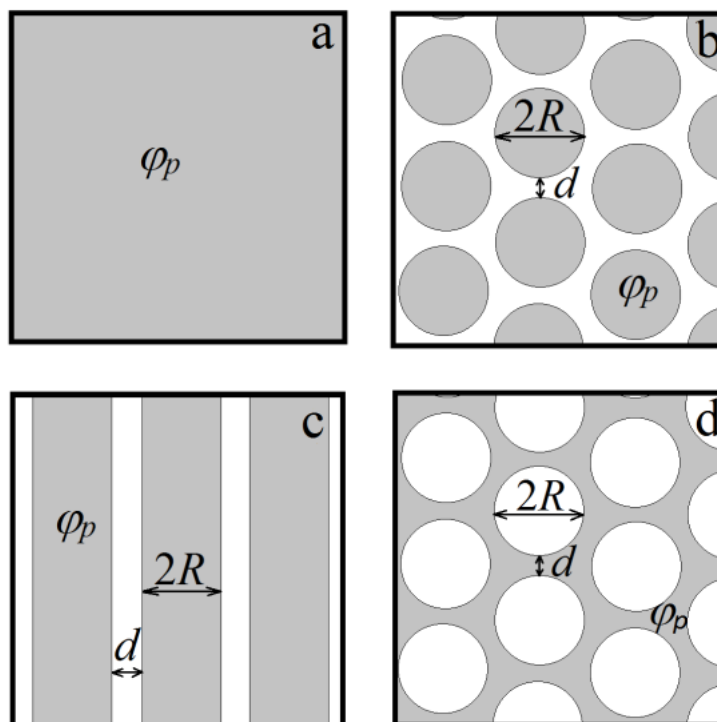


Рисунок 50. Плоскость сечения параллельная плоскости пришивки. Основные типы структур полимерной щетки: (a) однородный полимерный слой, (b) нити (цилиндры), (c) ламели и (d) цилиндрические (круглые) поры. Полимерсодержащие области показаны серым цветом.

Рассмотрим для начала однородную полимерную щетку с объемной долей полимера φ_p и свободными концами макромолекул на расстоянии H от плоскости пришивки в рамках модели Александра - де Жена [96, 103]. Свободная энергия однородной щетки F_0 тогда равна:

$$\frac{F_0}{kT} = m \frac{f_{el}(h)}{kT} + w \ln(1 - \varphi_p) + mN\chi(1 - \varphi_p), \quad (3.1)$$

где f_{el} – энергия упругости вытянутой макромолекулы, а $w = mN\nu(1 - \varphi_p)/(\nu_s\varphi_p)$ – общее число амфифильных молекул в щетке. Свободная энергия упругости макромолекул

взята для модели свободно-сочлененной цепи [133, 134] и справедлива при сильном растяжении ($h \sim 1$):

$$f_{el}(h) = kTN(hL^{-1}(h) + \ln(L^{-1}(h)/\sinh L^{-1}(h))),$$

$$h = \frac{H}{Na}, \quad L(h) = \coth h - \frac{1}{h} \quad (3.2)$$

Высота щетки и объемная доля полимера связаны соотношением:

$$\varphi_p = \frac{N\nu}{H\Sigma} \quad (3.3)$$

Равновесное значение объемной доли мономерных звеньев φ_0 соответствуют минимуму свободной энергии ($dF_0/d\varphi_p = 0$) и удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{\tilde{\Sigma}}L^{-1}(h) + \frac{\nu}{\nu_s}(\ln(1 - \varphi_0) + \varphi_0) + \chi\varphi_0^2 = 0,$$

$$h = \frac{1}{\varphi_0\tilde{\Sigma}}, \quad (3.4)$$

где безразмерная площадь на одну макромолекулу $\tilde{\Sigma} = \Sigma a/\nu$. Соответствующее минимальное значение свободной энергии однородной полимерной щетки F_0 сравнивалось со свободными энергиями различных структур.

Перейдем к рассмотрению структурирования полимерной щетки с образованием системы нитей, ламелей и пористого слоя (рис. 50b-d). Предполагалось, что полимерсодержащие области являются однородными, а свободные концы макромолекул находятся на одинаковом расстоянии от плотности пришивки. Свободная энергия щетки F - это сумма свободной энергии полимерсодержащей области в виде (3.1) и поверхностной свободной энергии F_{surf} :

$$\frac{F}{kT} = m \frac{f_{el}(h)}{kT} + mN \frac{\nu}{\nu_s} \frac{1 - \varphi_p}{\varphi_p} \ln(1 - \varphi_p) + mN\chi(1 - \varphi_p) + \frac{F_{surf}}{kT} \quad (3.5)$$

Поверхностная свободная энергия вычисляется отдельно для каждой структуры щетки. Кроме того, связь между объемной долей мономеров и высотой щетки зависят от типа структуры.

Пусть M_{cyl} – это общее число нитей (цилиндров) радиуса R с площадью боковой поверхности S_{cyl} и с поверхностным натяжением σ_{cyl} (рис. 50b), M_l – общее число ламелей толщины $2R$ с расстоянием между ними d и с площадью боковой поверхности S_{lam} и с поверхностным натяжением σ_{lam} (рис. 50c) и M_{por} – общее число пор радиуса R с площадью боковой поверхности S_{por} и с поверхностным натяжением σ_{por} (рис. 50d). Площади боковых поверхностей для вышеперечисленных структур равны:

$$(b) S_{cyl} = M_{cyl} 2\pi R H, \quad (c) S_{lam} = M_{lam} 2HS / (2R + d)$$

$$(d) S_{por} = M_{por} 2\pi R H \quad (3.6)$$

Объемная доля мономерных звеньев в полимерсодержащих областях задается следующими соотношениями:

$$(b) \varphi_p = \frac{\tilde{m}_{cyl} N \nu}{\pi R^2 H}, \quad (c) \varphi_p = \frac{\tilde{m}_{lam} N \nu}{2RH},$$

$$(d) \varphi_p = \frac{\tilde{m}_{por} N \nu}{(\Sigma \tilde{m}_{por} - \pi R^2) H} \quad (3.7)$$

где $\tilde{m}_{cyl} = m/M_{cyl}$, $\tilde{m}_{lam} = m(2R + d)/(M_{lam}S)$ и $\tilde{m}_{por} = m/M_{por}$ – количество макромолекул, приходящихся на цилиндр, на ламель единичной длины и пору, соответственно. Следует отметить, что $S/(2R + d)$ – это длина ламели вдоль плоскости пришивки.

Поверхностное натяжение σ_i ($i = cyl$ (b), lam (c), por (d)) представляется как сумма двух слагаемых: $\sigma_i = \sigma_0 + \sigma_{ori}$. Первое слагаемое σ_0 описывает конформационные потери макромолекул на границах полимерсодержащих областей и взаимодействие мономерных звеньев с амфифильными молекулами в среднем, а σ_{ori} определяется выигрышем в энергии взаимодействия Р групп, который связан с ориентацией молекул ПАВ на поверхности полимерсодержащих областей. Первое слагаемое предполагалось пропорциональным объемной доле полимера φ_p : $\sigma_0 = kT s_0 \varphi_p$ ($s_0 > 0$). Второй вклад в поверхностное натяжение равен (см. Приложение, формула (П.11)):

$$\frac{\sigma_{ori}}{kT} = -n_{surf i} \varepsilon_g \quad (3.8)$$

где $n_{surf i}$ – количество ориентированных молекул ПАВ на единицу площади (поверхностная плотность), $-\varepsilon_g = -\varepsilon \varphi_p$ – выигрыш в энергии в расчете на одну Р группу

($\varepsilon_g = \varepsilon\varphi_p \gg 1$). Поверхностная плотность амфифильных молекул для рассматриваемых структур щетки может быть найдена из нижеследующих выражений (см. формулу (П.12)):

$$\begin{aligned}
 \text{(b) } n_{surf\ cyl} &= \frac{1 - \varphi_p}{\nu_s} \int_{R-l}^R \frac{r}{R} dr = \frac{1 - \varphi_p}{\nu_s} \left(l - \frac{l^2}{2R} \right) \\
 \text{(c) } n_{surf\ lam} &= \frac{1 - \varphi_p}{\nu_s} l \\
 \text{(d) } n_{surf\ por} &= \frac{1 - \varphi_p}{\nu_s} \int_R^{R+l} \frac{r}{R} dr = \frac{1 - \varphi_p}{\nu_s} \left(l + \frac{l^2}{2R} \right)
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Из уравнений (3.6) - (3.9), поверхностная свободная энергия для основных структур (рис. 50) равна

$$\begin{aligned}
 \text{(b) } \frac{F_{surf}}{kT} &= \frac{\sigma_{cyl}}{kT} S_{cyl} = 2mN \left(\tilde{s}_0 \frac{a}{R} - \varepsilon \frac{\nu}{\nu_s} (1 - \varphi_p) \left(\frac{l}{R} - \frac{l^2}{2R^2} \right) \right) \\
 \text{(c) } \frac{F_{surf}}{kT} &= \frac{\sigma_{lam}}{kT} S_{lam} = mN \left(\tilde{s}_0 \frac{a}{R} - \varepsilon \frac{\nu}{\nu_s} (1 - \varphi_p) \frac{l}{R} \right) \\
 \text{(d) } \frac{F_{surf}}{kT} &= \frac{\sigma_{por}}{kT} S_{por} = \frac{2mN}{\Sigma \tilde{m}_{por} / (\pi R^2) - 1} \left(\tilde{s}_0 \frac{a}{R} - \varepsilon \frac{\nu}{\nu_s} (1 - \varphi_p) \left(\frac{l}{R} + \frac{l^2}{2R^2} \right) \right)
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

где $\tilde{s}_0 = s_0 \nu / a$, а дробь $\Sigma \tilde{m}_p / (\pi R^2)$ в знаменателе (3.10d) равна отношению площади поверхности пришивки к площади пор в плоскости сечения параллельном плоскости пришивки.

Рассматривались гексагонально расположенные нити (рис. 50b) и цилиндрические поры (рис. 50d). Гексагональная упаковка на плоскости имеет максимальную плотность, что в свою очередь обеспечивает максимальную боковую площадь системы нитей или пористого слоя за счет максимального количества нитей или цилиндрических (круглых) пор, соответственно. Площадь плоскости пришивки, приходящаяся на одну нить, на ламель единичной длины и цилиндрическую пору, связаны с геометрическими размерами R и d (рис. 50) следующими геометрическими соотношениями:

$$\text{(b) } 6(R + d/2)^2 \tan 30^\circ = \tilde{m}_c \Sigma, \quad \text{(c) } 2R + d = \tilde{m}_l \Sigma,$$

$$(d) 6(R + d/2)^2 \tan 30^\circ = \tilde{m}_p \Sigma \quad (3.11)$$

Расстояние d между соседними нитями или ламелями должно быть больше размера молекулы ПАВ l , чтобы не допустить проникновения P групп внутрь соседнего агрегата. Если же P группа будет находиться в соседнем агрегате, то ее вклад в поверхностное натяжение (3.10) будет равен нулю. Поэтому в этой модели геометрические размеры областей, не содержащих полимер ограничены снизу: $d \geq l$ для нитей и ламелей (рис. 50b, c) и $2R > l$ для пор (рис. 50d).

Для каждого типа структуры находились равновесные значения объемной доли полимера φ_p , агрегационного числа (\tilde{m}_c , \tilde{m}_l и \tilde{m}_p), геометрических размеров структур (R и d) и соответствующая им свободная энергия F (3.5). Минимальное значение среди всех возможных структур соответствует наиболее термодинамически выгодной структуре щетки.

Помимо основных структур полимерной щетки (нити, ламели и цилиндрические поры, рис. 50) были рассмотрены две переходные структуры. Одна из них соответствует объединению нескольких нитей в один агрегат (ламели конечного размера) (рис. 51e).

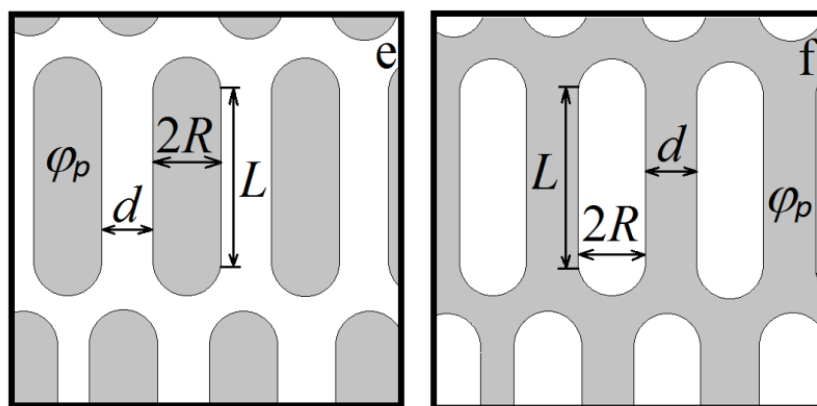


Рисунок 51. Показана плоскость сечения параллельная плоскости пришивки. Переходные типы структур полимерной щетки: (e) объединенные нити (ламели конечного размера) и (f) продолговатые поры. На рисунке показана плоскость сечения параллельная плоскости пришивки. Полимерсодержащие области показаны серым цветом.

Другая структура описывает продолговатые поры (рис. 51f). Дополнительный геометрический параметр этих структур – длина L . Объединенные нити и продолговатые поры трансформируются в гексагонально расположенные нити (рис. 50b) и

цилиндрические поры (рис. 50d), соответственно, при $L \rightarrow 0$ и в ламели (рис. 50c) при $L \rightarrow \infty$.

Пусть M_1 и M_2 – общее число объединенных нитей (51e) и продолговатых пор (51f) соответственно. Площади их боковых поверхностей S_1 и S_2 равны

$$(e) S_1 = M_1 2(L + \pi R)H, \quad (f) S_2 = M_2 2(L + \pi R)H \quad (3.12)$$

Объемная доля полимера:

$$(e) \varphi_p = \frac{\tilde{m}_1 N \nu}{(\pi R^2 + 2RL)H}, \quad (f) \varphi_p = \frac{\tilde{m}_2 N \nu}{(\Sigma \tilde{m}_2 - (\pi R^2 + 2RL))H} \quad (3.13)$$

Где $\tilde{m}_i = m/M_i$, $i=1$ для объединенных нитей (рис. 51e) и $i=2$ для продолговатых пор (рис. 51f). Свободная энергия боковой поверхности состоит из свободных энергий плоской и искривленной частей:

$$(e) F_{surf} = 2M_1(\sigma_{cyl}\pi RH + \sigma_{lam}LH)$$

$$(f) F_{surf} = 2M_2(\sigma_{por}\pi RH + \sigma_{lam}LH) \quad (3.14)$$

Используя (3.8), (3.9) и (3.12)-(3.14), получаем

$$(e) \frac{F_{surf}}{kT} = \frac{2mN}{(\pi + 2L/R)} \left(\tilde{s}_0 \frac{a}{R} \left(\pi + \frac{L}{R} \right) - \varepsilon \frac{\nu}{\nu_s} (1 - \varphi_p) \frac{l}{R} \left(\pi \left(1 - \frac{l}{2R} \right) + \frac{L}{R} \right) \right),$$

$$(f) \frac{F_{surf}}{kT} = \frac{2mN}{\Sigma \tilde{m}_2 / R^2 - (\pi + 2L/R)} \left(\tilde{s}_0 \frac{a}{R} \left(\pi + \frac{L}{R} \right) - \varepsilon \frac{\nu}{\nu_s} (1 - \varphi_p) \frac{l}{R} \left(\pi \left(1 + \frac{l}{2R} \right) + \frac{L}{R} \right) \right)$$

$$(3.15)$$

Площадь поверхности пришивки на один агрегат для объединенных нитей (рис. 51e) и на продолговатую пору (рис. 51f) равны:

$$(e, f) 6(R + d/2)^2 \tan 30^\circ + L(2R + d) = \tilde{m}_i \Sigma, \quad i = 1, 2 \quad (3.16)$$

Геометрические размеры областей без полимера в случае переходных структур также удовлетворяют следующим неравенствам: $d \geq l$ (рис. 51e) и $2R \geq l$ (рис. 51f). Свободная энергия F (3.5) с поверхностным вкладом F_{surf} (3.15) является функцией объемной доли полимера φ_p , агрегационного числа \tilde{m}_i и геометрических размеров (R , L и d), по которым производилась минимизация.

3.1.2 Результаты и обсуждение

В рамках предложенной модели свободная энергия щетки в расчете на мономерное звено $F/(Nm)$, задаваемая выражениями (3.5), (3.10) и (3.15), не зависит от длины полимерной цепи N , что является следствием однородности полимерсодержащих областей в случае достаточно длинных полимерных цепей. Таким образом, контурная длина цепи N не влияет на структурирование щетки и ее параметры при $N \gg 1$. Свободные энергии F для всех рассмотренных структур полимерной щетки (рис. 50 и 51) и их равновесные параметры вычислены для различных значений плотности пришивки n_s , параметра амфифильности ε , длине связи l между Н и Р группой в амфифильной молекуле и параметра Флори-Хаггинса χ .

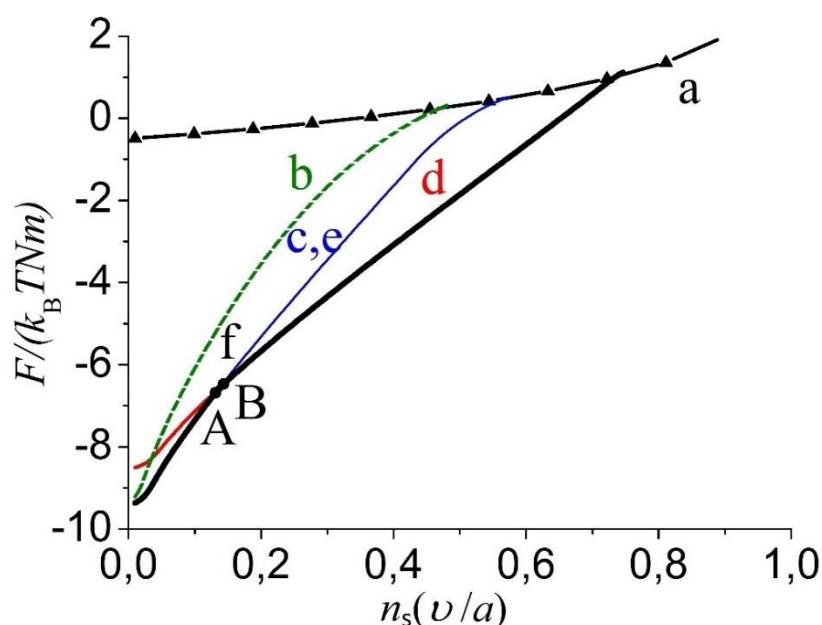


Рисунок 52. Зависимости свободных энергий различных структур полимерной щетки в присутствии молекул ПАВ от плотности пришивки $n_s = 1/\Sigma$: (a) однородная щетка (кривая с треугольными маркерами), (b) круглые нити (пунктирная зеленая кривая), (c) ламели (синяя кривая), (d) круглые поры (красная кривая), (e) объединенные нити (совпадает с синей кривой c) и (f) продолговатые поры (совпадает с синей кривой c ниже точки A и с красной кривой d выше точки B). Параметры: $\varepsilon=10$, $\nu/\nu_s=1$, $l/a=10$, $\chi=0.5$, $\tilde{s}_0 = 1$, $\nu/a^3=1$.

Зависимости свободной энергии F различных структур от плотности пришивки n_s показаны на рисунке 52. Минимум свободной энергии переходной структуры объединенные нити (e) соответствует $L \rightarrow \infty$, т.е. ламелям (c) и поэтому кривые (e) и (c) совпадают. Кривая для свободной энергии для структуры продолговатые поры (f) состоит

из следующих областей: ламели ($L \rightarrow \infty$, ниже точки А), ламели с конечным размером L (между точками А и В) и круглые поры (выше точки В). Образование круглых нитей невыгодно в сравнении с ламелями и соответствующая кривая (b) выше кривой (c). Формирование однородной щетки (a) выгодно при больших значениях плотностей пришивки.

Равновесные значения геометрических размеров областей, не содержащих полимер, равны размеру амфифильной молекулы l для всех структур ($d=l$ для нитей, объединившихся нитей, ламелей и $2R=l$ для пор). Этот факт обеспечивает максимальную площадь боковой поверхности структур, задаваемых формулами (3.6) и (3.12).

При заданных значениях параметров, стабильная структура должна соответствовать минимально возможному значению свободной энергии среди всех рассматриваемых типов структур. Диаграммы в координатах n_s (плотность пришивки) и ε (параметр амфифильности), а также n_s и ν/ν_s (отношение объема мономерного звена полимера и объема молекулы ПАВ) отражены на рисунках 53 и 54, соответственно.

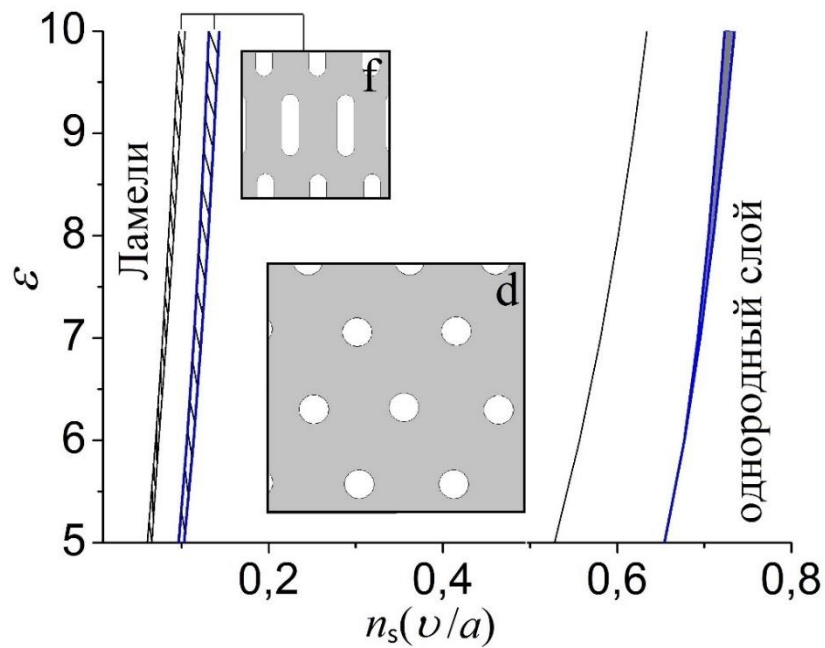


Рисунок 53. Диаграмма состояний полимерной щетки в присутствии амфифильного растворителя в координатах плотность пришивки ($n_s = 1/\Sigma$) и параметр амфифильности ε при $\nu/\nu_s = 0.5$ (тонкие черные кривые) и $\nu/\nu_s = 1$ (толстые синие кривые). Другие параметры: $l/a=10$, $\chi=0.5$, $\nu/a^3=1$, $\xi_0 = 1$. Область стабильности продолговатых пор показана штрихованной линией (рис. 51f). Область стабильности редких пор окрашена серым цветом.

Возможные значения отношения объемов ν/ν_s порядка единицы. Например, объем молекулы цетил-триметил аммонийбромид (ЦТАБ, англ. СТАВ) $\nu_{\text{СТАВ}}$ можно оценить из ее парциального молярного объема $V_M = 230 \text{ см}^3/\text{моль}$ для очень маленьких концентраций $c_{\text{СТАВ}} = 0.0006 \text{ моль/л}$ в воде [135]. Это дает $\nu_{\text{СТАВ}} = V_M/N_A \approx 0.38 \text{ нм}^3$ (N_A – число Авогадро). Объем сегмента Куна полиакриловой кислоты (англ. абб. РАА) может быть найден из формулы $\nu_{\text{РАА}} = l_K M / (L N_A \rho_{\text{РАА}})$. Значение контурной длины цепи L , молярная масса M и длина сегмента Куна $l_K \approx 1.65 \text{ нм}$ были определены экспериментально [136]. Массовая плотность $\rho_{\text{РАА}}$ чистой полиакриловой кислоты может быть оценена из характеристик раствора ($\rho = 1.150 \text{ г/мл}$ с весовой долей 35 %), доступных на официальном сайте фирмы Sigma-Aldrich (Merck KGaA). Предполагая, что $\rho = 0.35\rho_{\text{РАА}} + 0.65\rho_w$, $\rho_w = 1.0 \text{ г/мл}$, находим $\rho_{\text{РАА}} = 1.43 \text{ г/мл}$ и $\nu_{\text{РАА}} \approx 0.72 \text{ нм}^3$. Отсюда находим отношение объема сегмента полимерной цепи к объему молекулы ПАВ $\nu_p/\nu_s \approx 1.9$.

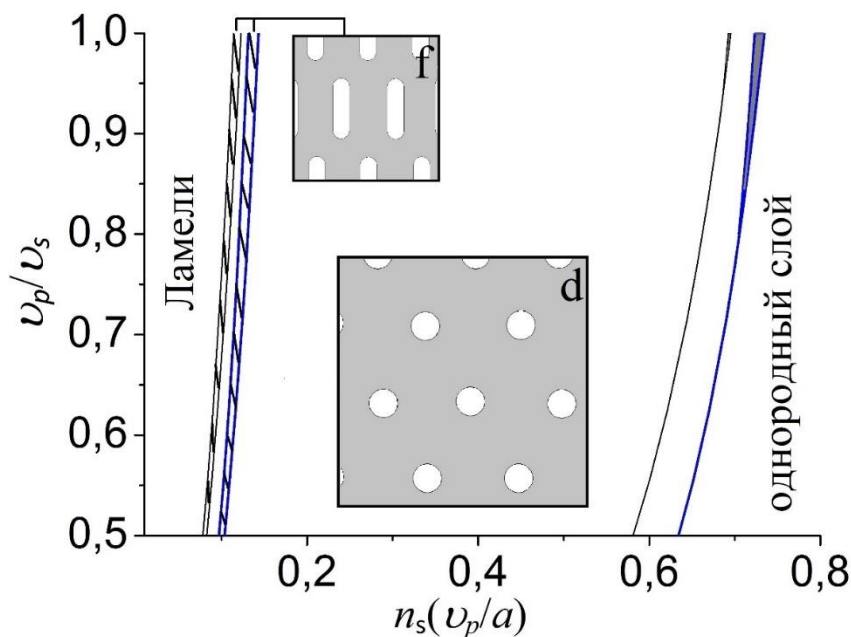


Рисунок 54. Диаграмма состояний полимерной щетки в присутствии амфифильного растворителя в координатах плотность пришивки ($n_s = 1/\Sigma$) и объем амфифильной молекулы (ν/ν_s) при $\epsilon = 7$ (тонкие черные кривые) и $\epsilon = 10$ (толстые синие кривые). Другие параметры: $l/a=10$, $\chi=0.5$, $\nu/a^3=1$, $\tilde{s}_0 = 1$. Область стабильности продолговатых пор показана штрихованной линией (рис. 51f). Область стабильности редких пор окрашена серым цветом.

Структуры (нити и объединившиеся нити), имеющие участки с выпуклой боковой поверхностью (рис. 50b, 51e), обладают большей поверхностной энергией по сравнению со структурами с плоской и вогнутой боковой поверхностями (ламели и пористый слой). Это

связанно с тем, что вклад в свободную энергию в результате ориентации молекул ПАВ на границе полимерсодержащей области для структур с выпуклой поверхностью имеет положительное слагаемое (слагаемое, пропорциональное $1/R^2$ в (3.10b)). Таким образом, такие структуры имеют меньшую поверхностную плотность амфифильных молекул (3.9b) по сравнению с ламелями и порами различного типа. Как результат, предсказывается формирование только структур с плоской и вогнутой боковой поверхностью.

С увеличением плотности пришивки формируются ламели перпендикулярные плоскости пришивки, полимерный слой с продолговатыми и круглыми порами и однородная щетка. При больших значениях ε и ν/ν_s область стабильности круглых пор может разделиться на две подобласти: подобласть гексагонально упакованных пор с расстоянием между ними $2l$ и подобласть малой пористости (закрашенные серым цветом на рисунках 53 и 54).

Увеличение температуры соответствует уменьшению ε ($\varepsilon \sim 1/T$), что приводит к переходу от ламелей к слою с продолговатыми порами, затем с гексагонально упакованными круглыми порами при относительно малых плотностях пришивки ($n_s(\nu/a) \approx 0.1$). При больших плотностях пришивки ($n_s(\nu/a) \approx 0.65$) при уменьшении ε наблюдается следующая цепочка переходов: гексагонально упакованные поры, редкие поры и однородная щетка.

Полимерные цепи в структурированной щетке значительно вытянуты по сравнению с однородной щеткой, в которой энергия взаимодействия полимера и амфифильных молекул определяется только параметром χ . Для плотностей пришивки соответствующих области ламелей, высота структурированного слоя при $\varepsilon=7-10$ больше высоты однородной щетки при $\varepsilon=0$ примерно 3-3.5 раза.

Увеличение температуры (уменьшение ε) при фиксированном ν/ν_s (и других параметрах) и увеличении объема амфифильных молекул, ν_s , при фиксированном ε увеличивает область стабильности однородной щетки и уменьшает переходные значения плотности пришивки. Изменения параметра Флори-Хаггинса χ в интервале ($0 < \chi < 1$), значения s_0 ($\tilde{s}_0 \sim 1$) и жесткости полимера ν/a^3 ($\nu/a^3 \sim 1$) визуалью не влияют на вид диаграмм. Такое поведение объясняется тем, что в рамках данной теории рассматривается высокая поверхностная активность амфифильных молекул ($\varepsilon \gg 1$), которая является главным фактором в структурировании щетки.

Размер пор и полимерсодержащей области, агрегационные числа контролируются длиной Н-Р связи l ($l \gg a$), в то время как типы структур и объемная доля мономерных звеньев полимера практически не зависят от l при фиксированных ε и ν/ν_s . Это обусловлено, что слагаемые в (3.5), дающие отрицательный вклад в поверхностную энергию, зависят от отношения l/R , а не l .

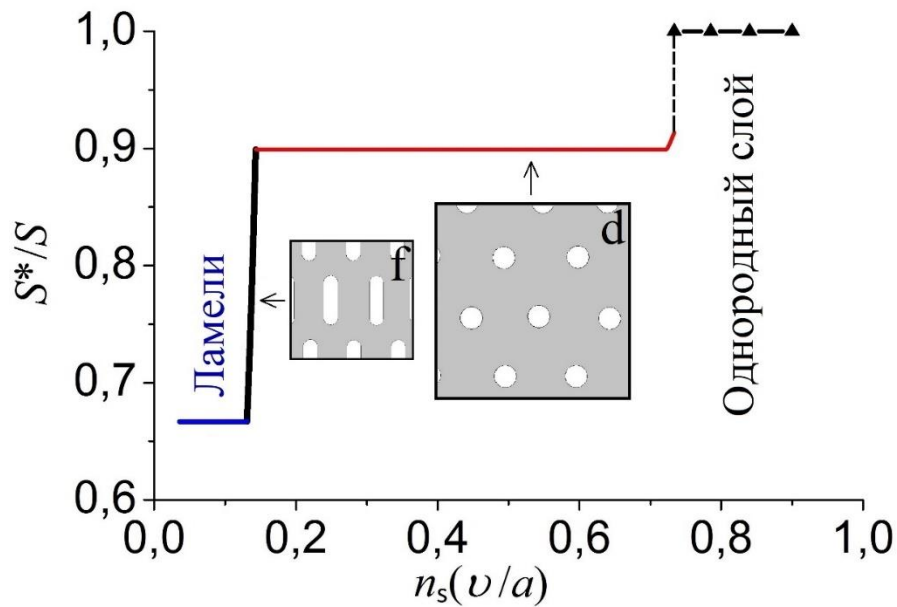


Рис. 55. Отношение общей площади полимерсодержащих областей, S^* , в плоскости сечения параллельной поверхности пришивки, к полной площади поверхности пришивки S в зависимости от плотности пришивки $n_s = 1/\Sigma$. Другие параметры: $\varepsilon=10$, $\nu/\nu_s = 1$, $l/a = 10$, $\chi=0.5$, $\tilde{s}_0 = 1$, $\nu/a^3 = 1$.

Наблюдаемые структуры в щетке характеризовались посредством доли площади полимерсодержащих областей (в плоскости сечения параллельной плоскости пришивки) относительно общей площади поверхности пришивки, $\alpha = S^*/S$ (рис. 55). Область ламелей соответствует постоянному значению $\alpha_c = 2/3$; гексагонально расположенные круглы поры с расстоянием $2l$ между ними - $\alpha_{d1} = 1 - \pi/(18\sqrt{3}) \approx 0.9$; для переходной структуры (продолговатые поры) это отношение непрерывно меняется с α_c до α_{d1} . Структурированный слой с редкими порами (вблизи перехода к однородной щетке) имеет значение α чуть больше, чем α_{d1} .

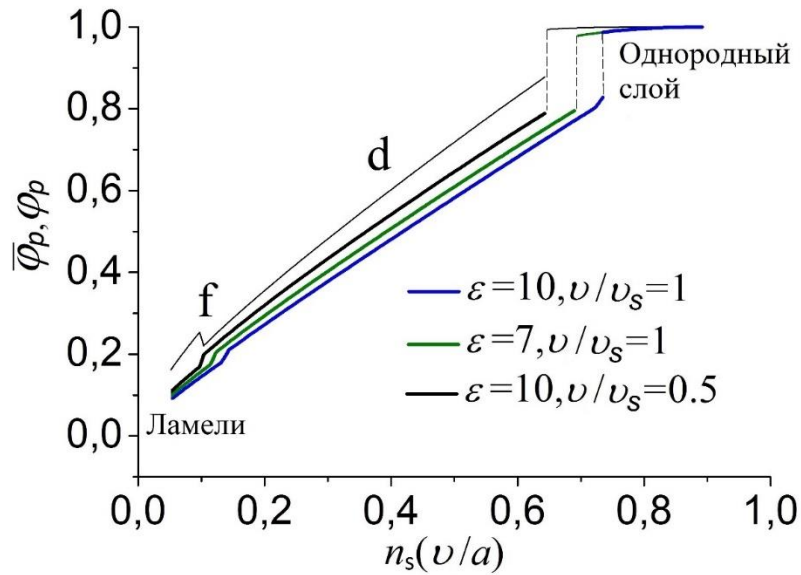


Рис. 56. Зависимости средней объемной доли полимера $\bar{\varphi}_p$ (жирные кривые) в щетке и объемной доли мономерных звеньев в полимерсодержащей области φ_p (тонкая кривая) от плотности пришивки $n_s = 1/\Sigma$ при $\varepsilon = 10$, $\nu/\nu_s = 1$ (синяя кривая), $\varepsilon = 7$, $\nu/\nu_s = 1$ (зеленая кривая) и $\varepsilon = 10$, $\nu/\nu_s = 0.5$ (черная кривая). Другие параметры: $l/a = 10$, $\chi=0.5$, $s_0=1$, $\nu/a^3 = 1$.

Зависимости средней доли полимера $\bar{\varphi}_p$ в щетке и объемной доли φ_p в полимерсодержащей области от плотности пришивки показаны на рисунке 56 для различных значений параметров ε и ν/ν_s . Средняя доля мономерных звеньев $\bar{\varphi}_p$ в щетке высоты H равна

$$\bar{\varphi}_p = \frac{mN\nu}{SH} = \alpha\varphi_p = \frac{n_s(\nu/a)}{h} \quad (3.17)$$

При данной плотности пришивки средняя объемная доля $\bar{\varphi}_p$ обратно пропорциональна высоте щетки $h = H/(Na)$. Большие значения параметра амфифильности при фиксированном значении ν/ν_s соответствуют большей вытяжке полимерной цепи и меньшему значению $\bar{\varphi}_p$ (ср. зеленую и синюю линии). Большие объемы амфифильной молекулы (меньшие значения ν/ν_s) соответствуют меньшей поверхностной плотности молекул ПАВ, $n_{surf\ i}$, а также меньшей вытяжке полимерной цепи, и, таким образом, большим значениям $\bar{\varphi}_p$ (ср. черная и синяя кривые). Средняя объемная доля $\bar{\varphi}_p$ возрастает монотонно с плотностью пришивки. С ростом плотности пришивки n_s количество молекул

ПАВ в слое снижается, а в однородной щетке количество амфифильного вещества близко к нулю ($\varphi_p = \bar{\varphi}_p \approx 1$).

Конкретизируем область применимости данной теории. В дополнение к условию режима щетки для привитого полимерного слоя $\Sigma \ll Na^2$, предполагается, что вклад в свободную энергию от частей макромолекул вблизи плоскости пришивки, которые не включены в микроструктуру, пренебрежимо мал. Эти участки цепи сильно вытянуты (из-за высокого энергетического выигрыша в результате образования микроструктуры) и имеют размер прядка l , поэтому в данной модели: $l/a \ll N$. Структурирование щетки происходит из-за большого выигрыша в энергии ($\varepsilon \gg 1$), возникающего в результате ориентации молекул ПАВ на границе полимерсодержащих областей. Для умеренных плотностей пришивки и не сильно вытянутых полимерных цепей, объемная доля полимера может быть оценена, рассматривая свободную энергию ламеллярной структуры, состоящую только из вкладов упругой цепи в гауссовой форме $3H^2/(2Na^2)$, и поверхностного вклада ориентации амфифильных молекул. Это дает соотношение, связывающее параметры ε и Σ : $\varepsilon > 3\Sigma(\nu\nu_s)^{-1/2}$. При меньших плотностях пришивки (больших Σ) полимерная щетка также может структурироваться, но такое структурирование лежит за рамками представленной модели.

В предложенной теории рассматривалась полимерная щетка в присутствии только амфифильных молекул. Безусловно, наличие растворителя в такой системе привело бы к уменьшению эффекта амфифильности молекул ПАВ из-за трансляционной энтропии. Однако, структурирование в такой щетке при достаточно большой концентрации молекул ПАВ также должно происходить в присутствии растворителя. Кроме того, растворитель добавляет мобильность молекулам ПАВ и ускоряет процесс структурирования полимерной щетки.

В этой модели амфифильные молекулы рассматриваются как амфифильные димеры с большой совместимостью Н групп с полимером. Стерические взаимодействия между Р группами не принимались во внимание. Однако, можно предсказать, что стерическое отталкивание может привести к образованию нитей при относительно малой плотности пришивки и сдвигу всех переходов в щетке в сторону меньших значений плотности пришивки из-за стерических взаимодействий полярных групп.

Переходная структура (продолговатые поры) была обнаружена впоследствии в компьютерном моделировании по изучению плотно привитого слоя P-Graft-N

макромолекул [116-118]. В этих экспериментах продолговатые поры являются промежуточной структурой между системой нитей и ламелями при увеличении энергии притяжения боковых Н групп.

3.2 Плотной привитой слой макромолекул с амфифильными звеньями

Настоящий раздел посвящен изучению плотно пришитых к плоскости амфифильных *H-Graft-P* макромолекул в селективном растворителе, который является хорошим для боковых Р групп и плохим для Н групп основной цепи. Исследовано структурирование в полимерной щетке в плоскости, параллельной поверхности пришивки, а также найдены равновесные значения геометрических параметров структурированного привитого слоя в зависимости от параметра амфифильности мономерного звена, плотности пришивки макромолекул, длины связи между Н и Р группами.

3.2.1 Модель

Рассматривается привитой слой амфифильных макромолекул, прикрепленных концами к инертной непроницаемой плоскости (рис. 57). Макромолекула состоит из N амфифильных мономерных звеньев (Н-Р димеров) объема ν , состоящих из гидрофобных Н и полярных Р групп (их объемы - ν_H и ν_P , соответственно), расстояние между центрами которых равно l . Поверхностная плотность пришивки равна $n_s=1/\Sigma$, где Σ - площадь, приходящаяся на одну макромолекулу. Как и в предыдущем разделе, плотность пришивки соответствует режиму щетки ($1/n_s \ll Na^2$).

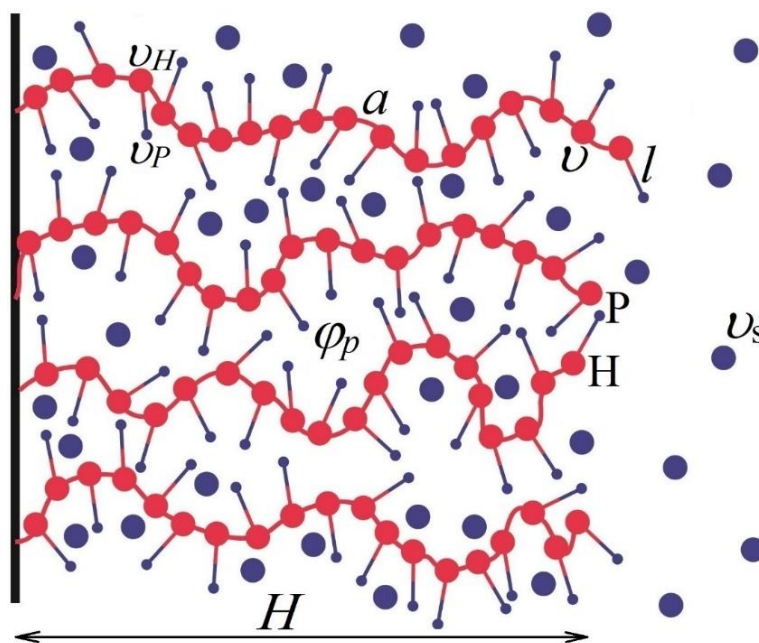


Рисунок 57. Привитой слой макромолекул с амфифильными мономерными звеньями.

Каждая Н группа представляет звено гидрофобной цепи, размер которого равен длине сегмента Куна a . Н и Р группы различаются во взаимодействиях с окружающим растворителем; средняя энергия взаимодействия полимера с растворителем характеризуется параметром Флори-Хаггинса χ . Объем молекулы растворителя равен ν_s .

Для Р групп контакты с растворителем дают выигрыш в энергии по сравнению с взаимодействием с Н группами. На межфазной границе между областями, содержащим полимер и растворитель и только растворитель, димерные Н-Р мономерные звенья ориентируются перпендикулярно межфазной поверхности, что приводит к отрицательному энергетическому вкладу в поверхностную энергию. Следовательно, если общая эффективная поверхностная энергия становится отрицательной, то может быть выгодна латеральная сегрегация в полимерной щетке.

Рассматривается возможность образования нитей (цилиндров), ламелей (плоских слоев) и пористого слоя (цилиндрические поры в слое), которые перпендикулярны плоскости пришивки макромолекул (рис. 50). Граница между полимерсодержащей областью и чистым растворителем предполагается малой и равной порядка мономерного звена a , что соответствует высокой поверхностной активности мономерных звеньев [78,79].

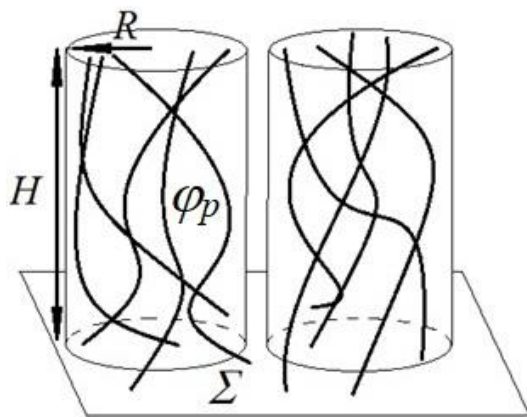


Рисунок 58. Схематичный рисунок структурированного привитого слоя амфифильных макромолекул с образованием нитей радиуса R и длины H .

Рассмотрим M_c цилиндрических структур (нитей) радиуса R и длины H с объемной долей мономерных звеньев φ_p (рис. 58). Пусть $M = m/M_c$ будет агрегационным числом, тогда объемная доля полимера в нити равна φ_p :

$$\varphi_p = \frac{MN\nu}{\pi R^2 H} \quad (3.18)$$

Свободная энергия, F , в рамках модели однородного слоя Александера-де Жена [96, 103] с дополнительным слагаемым - поверхностной энергией, имеет следующий вид:

$$F = mf_{el} + kT w \ln(1 - \varphi_p) + kT \chi N m (1 - \varphi_p) + M_c \sigma S_c, \quad (3.19)$$

где k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура, f_{el} – упругая энергия вытянутой макромолекулы, $w = mN\nu(1 - \varphi_p)/(\nu_s \varphi_p)$ – общее число молекул растворителя в нитях, σ - поверхностное натяжение и $S_c = 2\pi RH$ - площадь боковой поверхности нитей (площадь боковой поверхности цилиндра).

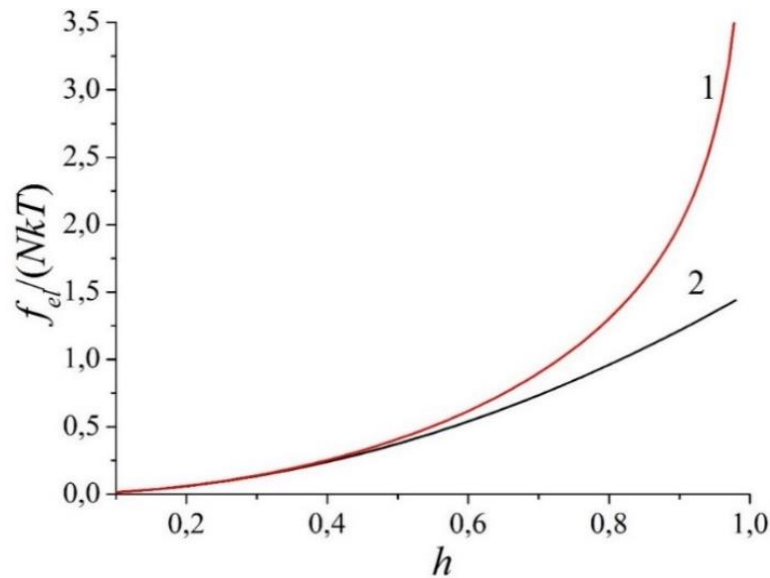


Рисунок 59. График зависимости упругой энергии полимерной цепи в расчете на одно мономерное звено от растяжения $h = H/(Na)$. Кривая 1 соответствует $f_{el}/(NkT) = f_{el1(L)}$, а кривая 2 - $f_{el}/(NkT) = (3/2)h^2$.

Упругая энергия растяжения макромолекул взята для модели свободно-сочлененной цепи [133, 134]:

$$f_{el} = Nf_{el1(L)} = kTN(hL^{-1}(h) + \ln(L^{-1}(h)/\text{sh}(L^{-1}(h))))$$

$$h = H/(Na), L(x) = \text{cth}(x) - 1/x \quad (3.20)$$

При малой вытяжке макромолекул, $h \ll 1$, получаем формулу, справедливую для гауссовой области растяжений:

$$\frac{f_{el}}{NkT} = \frac{3}{2}h^2 \quad (3.21)$$

Выражение (3.21) можно использовать с высокой точностью при $h < 0.4$ (см. рис. 59). В расчетах значение вытяжки полимерных цепей изменяется в широком интервале значений. Поэтому используется формула (3.19), применимая при большом растяжении.

С помощью соотношения (3.18) и безразмерных значений $\tilde{R} = R/a$ и $\tilde{\sigma} = \sigma\nu/(akT)$, свободная энергия на мономерное звено может быть записана как

$$\frac{F}{mNkT} = \frac{f_{el1}(h)}{kT} + \frac{\nu}{\nu_s} \frac{1 - \varphi_p}{\varphi_p} \ln(1 - \varphi_p) + \chi(1 - \varphi_p) + \frac{2\tilde{\sigma}}{\tilde{R}\varphi_p} \quad (3.22)$$

Параметр, характеризующий вытяжку макромолекул, равен:

$$h = \frac{\nu M}{a^3 \pi} \frac{1}{\varphi_p \tilde{R}^2} \quad (3.23)$$

Поверхностное натяжение, σ , зависит упругих свойств макромолекулы и от взаимодействия мономерных звеньев с растворителем. Первый вклад предполагается положительным и пропорциональным объемной доле в нитях. Амфифильность мономерных звеньев характеризуется единственным параметром ε . Этот параметр определяется как разница энергий (в единицах kT), которую приобретает P группа, когда она окружена только полимерными группами или только молекулами растворителя ($\varepsilon > 0$). Длина связи между P и H группами мономерного звена равна l ($l \gg a$). Рассматривается предельный случай высокой поверхностной активности ($\varepsilon\varphi_p \gg 1$), когда все мономерные звенья на поверхности ориентированы так, что их P группы окружены только молекулами растворителя. Энергия стерических взаимодействий ориентированных H - P димеров на поверхности глобулы не учитывается, как и в других исследованиях [78, 137], что соответствует модели мономерного звена, у которого объем гидрофобной группы много больше объема полярной подвески: $\nu_H \gg \nu_p$ и $\nu \approx \nu_H$.

Отрицательный вклад в результате ориентации полярных групп на межфазной границе для плоской поверхности площади S равен $\Delta E_p = -n_{surf}kT\varepsilon\varphi_p$, где $n_{surf} = \varphi_p lS/\nu$ – число ориентированных H - P димеров в приповерхностном слое. Тогда поверхностное натяжение может быть записано в форме

$$\tilde{\sigma}_0(\varphi_p) = \sigma_0(\varphi_p) \frac{\nu}{a} = \varphi_p s_0 - \varepsilon \frac{l}{a} \varphi_p^2 \quad (3.24)$$

где первое слагаемое описывает поверхностное натяжение при условии, что все Р группы находятся в полимерсодежащей области, и второе слагаемое равно $\Delta E_p v / (aSkT)$. Предполагается, что второе слагаемое превалирует: $s_0 > 0$ и $\sigma_0 < 0$.

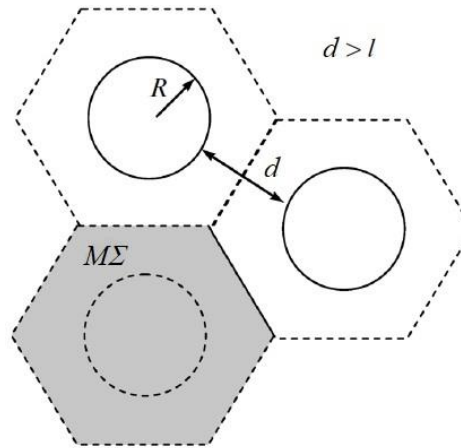


Рисунок 60. Схематический рисунок гексагональной упаковки цилиндрических агрегатов (нитей), состоящих из M полимерных цепей радиуса R , расстояние между которыми равно d . На M макромолекул приходится площадь $M\Sigma$ (закрашено серым цветом).

Поверхностное натяжение глобул и агрегатов макромолекул с амфифильными мономерными звеньями зависят от кривизны поверхности [79]. В пределе большого параметра амфифильности $\varepsilon\varphi_p \gg 1$, поверхностное натяжение для цилиндрической геометрии при $l/R \ll 1$ записывается следующим образом (см. формулы (1.89) и (1.90)):

$$\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_0 - \frac{l}{a} \varphi_p \frac{l}{R} \left(1.47 - \varepsilon\varphi_p/2 \right) + \frac{1}{8} \frac{l}{a} \varphi_p \frac{l^2}{R^2} \quad (3.25)$$

Чтобы обеспечить отрицательный вклад в поверхностное натяжение, мономерные звенья должны иметь достаточно пространства внутри нитей и их Р группы не должны попадать в соседние нити. Следовательно, предполагается, что макромолекулы не структурируются ($\sigma=0$), если радиус нити R меньше l или если наикратчайшее расстояние между поверхностями нитей d меньше l :

$$\sigma=0 \text{ если } R < l \text{ или } d < l \quad (3.26)$$

Расстояние d между цилиндрами (нитьями) с гексагональной упаковки (см. рис. 60) может быть найдено из формулы:

$$6 (R + d/2)^2 / \sqrt{3} = M\Sigma \quad (3.27)$$

Гексагональная упаковка обеспечивает максимальную площадь боковой поверхности системы нитей.

Минимизируя свободную энергию (3.19) с учетом выражения (3.26) и условия (3.27) по агрегационному числу, M , радиуса нитей, R , и объемной доли полимеров в нитях, φ_p , было найдено, что оптимальный радиус нитей равен $R=l$ с агрегационным числом

$$M = M^* = 9\sqrt{3}l^2/(2\Sigma) \quad (3.28)$$

Этот ответ справедлив при не очень большой плотности пришивки, $\tilde{\Sigma} > \tilde{\Sigma}_{cr} = 9\sqrt{3}/(2\pi) \approx 2.48$, где безразмерная площадь на одну макромолекулу $\tilde{\Sigma} = \Sigma a/\nu$. Объемная доля полимера в нитях удовлетворяет следующему уравнению ($\partial F/\partial \varphi_p = 0$ при $M=M^*$, $R=l$)

$$-\frac{9\sqrt{3}}{2\pi} \frac{1}{\tilde{\Sigma}} L^{-1}(h) - \frac{\nu}{\nu_s} (\varphi_p + \ln(1 - \varphi_p)) - (\chi + \varepsilon) \varphi_p^2 = 0 \quad (3.29)$$

где $h = 9\sqrt{3}/(2\pi\varphi_p\tilde{\Sigma})$. Равновесные значения параметров φ и h не зависят от длины связи между Р и Н группами, l , и s_0 . Средняя объемная доля в щетке высотой H равна $\bar{\varphi}_p = \pi R^2 \varphi_p / (M^* \Sigma) \approx 0.4 \varphi_p$.

При малой плотности пришивки, соответствующей $M^*=1$, $\Sigma > 9\sqrt{3}l^2/2$ макромолекулы не агрегируют и формируют нити из одной цепи длины $H = N\nu/(\pi l^2)$. Для очень больших плотностей пришивки, $\tilde{\Sigma} < \tilde{\Sigma}_{cr}$, нити формируются почти полностью вытянутыми макромолекулами, $H \approx Na$, $\varphi_p \approx 1$. Агрегационное число M^* и радиус R^* могут быть найдены из выражений (3.23) и (3.27) и условия (3.26):

$$M^* = \frac{\pi a^3}{4 \nu} \frac{(l/a)^2}{\left(\sqrt{\tilde{\Sigma}/\tilde{\Sigma}_0} - 1\right)^2} \quad (3.30a)$$

и

$$R^* = \frac{l}{2} \frac{1}{\left(\sqrt{\tilde{\Sigma}/\tilde{\Sigma}_0} - 1\right)} \quad (3.30б)$$

где введен параметр $\tilde{\Sigma}_0 = 2\sqrt{3}/\pi \approx 1.1$.

Чтобы определить, является ли образование нитей выгодным по сравнению с однородной полимерной щеткой нужно сравнить свободные энергии нитей (3.5) и однородного слоя:

$$\frac{F_0}{mNkT} = f_{el1}(h) + \frac{\nu}{\nu_s} \frac{1 - \varphi_0}{\varphi_0} \ln(1 - \varphi_0) + \chi(1 - \varphi_0) \quad (3.31)$$

где φ_0 – объемная доля мономерных звеньев в однородной щетке, $\varphi_0 = N\nu/(H\Sigma) = 1/(h\tilde{\Sigma})$. Условие минимума свободной энергии однородной щетки, $\partial F_0/\partial \varphi_0 = 0$, дает уравнение

$$\frac{1}{\tilde{\Sigma}} L^{-1}(h) + \frac{\nu}{\nu_s} (\varphi_0 + \ln(1 - \varphi_0)) + \chi \varphi_0^2 = 0 \quad (3.32)$$

Находя корень уравнения (3.32) численно, было получено равновесное значение φ_0 и соответствующее значение свободной энергии (3.31). В случае однородной щетки макромолекулы далеки от полной вытяжки ($h < 0.4$) и поэтому для упругой энергии полимерных цепей f_{el} можно взять выражение (3.21). Кроме того, объемная доля полимера в однородном слое не велика ($\varphi_0 \ll 1$) и допустимо вириальное разложение свободной энергии объемных взаимодействий f_{vol} , которая равна сумме второго и третьего слагаемых в (3.30): $f_{vol} \approx \chi - \frac{\nu}{\nu_s} + \left(\frac{\nu}{2\nu_s} - \chi\right) \varphi_0^2 + \frac{\nu}{6\nu_s} \varphi_0^3$. Тогда уравнение (3.32) принимает следующий вид (в расчетах $\nu/a^3 = \nu/\nu_s = 1$, $\chi = 1/2$): $9h \approx \tilde{\Sigma}^{-2}/h^3$. Решая это уравнение, получаем

$$H \sim N/\sqrt{\Sigma} = N\sqrt{n_s} \quad (3.33)$$

Высота однородной щетки пропорциональна степени полимеризации [96-99]. Здесь второй вириальный коэффициент, $B = \nu/(2\nu_s) - \chi$, равен нулю и зависимость (3.33) отличается от случая $B > 0$, когда $H \sim n_s^{1/3}$ (см. выражение (1.98)).

В непосредственной близости от поверхности структурирование не может быть четко выраженным, так как часть точек пришивки окажется вне объема нитей и «переходные» участки полимерных цепей не будут участвовать в их формировании. Средний размер этих участков в нити из m макромолекул приблизительно равен $\sqrt{m\Sigma}$ [138]. Тогда количество полимерных звеньев в «переходном» участке макромолекулы при полностью случайной конформации полимерной цепи примерно равно $N_t \approx m\Sigma/a^2$, а в случае сильной вытяжки макромолекул $N_t \approx \sqrt{m\Sigma}/a$. Вкладом «переходных» участков в

свободную энергию можно пренебречь, если $N_t \ll N$, что соответствует ограничению на количество m макромолекул в нити: $m \ll Na^2/\Sigma$ для слабой вытяжки и $m \ll (Na)^2/\Sigma$ - для сильной.

Энергетический выигрыш ε , который описывает амфифильный характер мономерных звеньев, может быть соотнесен со свободной энергией адсорбции амфифильных мономеров на межфазной границе. Экспериментальные данные для свободной энергии адсорбции на межфазной границе гексан-вода дает $8-10kT$ для N -винилкапролактама, около $5kT$ для N -изопропилакриламида [65] и больше, чем $5kT$ для нескольких аминокислот при 25°C [66]. Энергия объемных взаимодействий (описываемая параметром Флори-Хаггинса χ) и поверхностное натяжение без амфифильного эффекта (характеризуемое параметром s_0) не играют существенной роли в самосборке, и значения этих параметров в расчетах взяты из следующих интервалов: $0 < \chi < 1$ и $0 < s_0 < 1$.

3.2.2 Результаты и обсуждение

Анализ теоретической модели предсказывает, что всегда выгодно структурирование щетки в систему нитей с гексагональной упаковкой для рассматриваемых интервалов параметров из-за высокой поверхностной активности мономерных звеньев, описываемой энергетическим параметром ε ($\varepsilon \gg 1$).

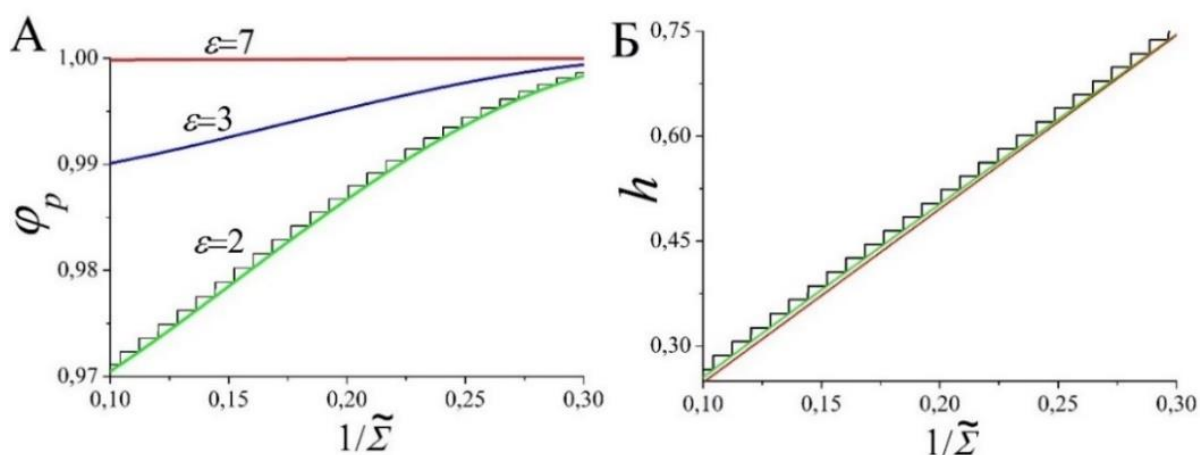


Рисунок 61. Зависимости объемной доли полимера в нитях ϕ_p (А) и высоты щетки $h = H/(Na)$ (Б) от безразмерной плотности пришивки $n_s v/a = 1/\tilde{\Sigma}$, при различных значениях параметрах амфифильности ε мономерных звеньев ($\varepsilon=2$, зеленая и черная кривые для непрерывных и целых значений агрегационного числа; $\varepsilon=3$, синяя кривая; $\varepsilon=7$, красная кривая). Другие параметры: $l/a=4$, $v/a^3=1$, $v/v_s=1$, $\chi=0.5$, $s_0=1$.

До тех пор, пока плотность пришивки не очень большая, $\tilde{\Sigma} > \tilde{\Sigma}_{cr} \approx 2.48$, радиус нитей равен длине боковой связи между Р и Н группами, $R=l$. Другие параметры, такие как объемная доля мономерных звеньев φ_p , высота щетки (равная длине нитей) H и агрегационное число M вычислены с использованием выражений (3.18)-(3.30).

Объемная доля полимера в нитях (рис. 61А) немного меньше единицы и возрастает с увеличением плотности пришивки $n_s = 1/\Sigma$ и амфифильности мономерных звеньев ε . Средняя объемная доля полимера в щетке $\bar{\varphi}_p$ пропорциональна объемной доли мономерных звеньев в нитях φ_p и, следовательно, имеет аналогичную зависимость от ε и n_s . Относительная высота щетки, h , и объемная доля полимера φ_p не зависят от длины связи l между Н и Р группами, степени полимеризации N и слагаемого в поверхностном натяжении, в которое входит параметр s_0 (поверхностное натяжение без учета амфифильности мономерных звеньев, σ_0).

Получим приближенные аналитические зависимости объемной доли φ_p и высоты щетки H от параметров ε и n_s . В уравнении (3.29) модуль значения первого слагаемого даже при максимальном значении растяжения из рассматриваемого интервала, $h \approx 0.75$, (рис. 61Б) не превышает 3. В силу того, что $\varepsilon \gg \chi \sim 1$ и $\varphi_p \approx 1$ (см. рис. 61А) в (3.29) остаются слагаемое с логарифмом и слагаемое, пропорциональное ε . Объемная доля для рассматриваемого случая практически не зависит от плотности пришивки и равна:

$$\varphi_p \approx 1 - e^{-\varepsilon} \quad (3.34)$$

Высоту щетки можно выразить, используя (3.23), (3.28) и (3.34):

$$H \approx aN \frac{9\sqrt{3}}{2\pi\tilde{\Sigma}(1 - e^{-\varepsilon})} \approx aN \frac{2.48}{\tilde{\Sigma}} \quad (3.35)$$

Как видно из (3.35) высота щетки слабо зависит от параметра амфифильности мономерных звеньев при его значениях $\varepsilon \gg 1$ (рис. 61Б). Следует отметить другую зависимость высоты щетки от плотности пришивки, $H \sim Nn_s$, в сравнении с однородным слоем (3.33). Изменение характера зависимости высоты полимерной щетки от плотности пришивки может свидетельствовать о появлении микроструктуры в экспериментальных работах.

Гладкие кривые построены предполагая, что агрегационное число может принимать любое положительное значение. Ступенчатые кривые рассчитаны (рис. 61А, Б; $\varepsilon=2$) для целого значения агрегационного числа. Значение параметра Флори-Хаггинса, χ , отвечает

θ -точке (равенство нулю второго вириального коэффициента): $\chi = \nu/(2\nu_s) = 0.5$. Для $\chi=0.05$ наблюдается изменение параметров системы не более 1-2%, так что умеренные значения χ и s_0 ($\chi, s_0 < 1$) практически не изменяют результаты вычислений.

Высота щетки возрастает почти линейно (рис. 61Б) с увеличением плотности пришивки вплоть до $\tilde{\Sigma} \approx \tilde{\Sigma}_{cr}$, для которой $h \approx 1$, $\varphi_p \approx 1$. Для большей плотности пришивки макромолекулы должны втягиваться очень сильно. Для малых плотностей пришивок, при этом, достаточно больших, чтобы быть в режиме щетки, $9\sqrt{3}l^2/2 < \Sigma < Na^2$, образуются нити из одной амфифильной макромолекулы с высотой щетки $H \approx N\nu/(\pi l^2)$. Следует заметить, что эти оценки довольно грубые, так как нити, состоящие из малого числа макромолекул, могут не быть однородными по объему, как предполагается в данной модели. Сравнивая с обычной гомополимерной щеткой, состоящей из неамфифильных полимерных цепей, щетка при малой плотности пришивки может вести себя как система макромолекул с большим числом контактов между N группами в основной цепи и отсутствием контактов с N группами других макромолекул. Можно ожидать, что параметры нитей, состоящих из одиночных полимерных цепей, такие как высота (расстояние между концами), будут аналогичны гребнеобразным макромолекулам (англ. bottle-brush) в растворе. В эксперименте было обнаружено, что основная цепь гребнеобразной макромолекулы сильно растянута в очень хорошем растворителе для боковых полимерных цепей (толуол для полистирола) [139].

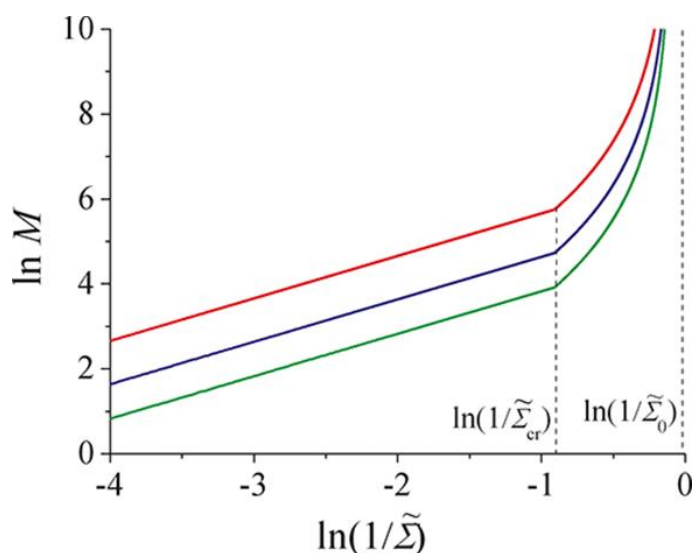


Рисунок 62. График зависимости логарифма агрегационного числа, M , от логарифма безразмерной плотности пришивки $n_s\nu/a = 1/\tilde{\Sigma}$ при различных значениях боковой связи между P и H группами l ($l=3a$, зеленая кривая; $6a$, синяя кривая; $10a$, красная кривая). Другие параметры: $l/a=4$, $\nu/a^3=1$, $\nu/\nu_s=1$, $\chi=0.5$, $s_0=1$.

Зависимость количества макромолекул в нити (агрегационного числа) от плотности пришивки (рис. 62) описывается выражениями (3.28) и (3.30а). Агрегационное число M возрастает линейно с n_s до тех пор, пока $\tilde{\Sigma} \geq \tilde{\Sigma}_{cr}$, когда нити радиуса $R=l$ формируются сильно вытянутыми макромолекулами. Режим $\tilde{\Sigma} < \tilde{\Sigma}_{cr}$ соответствует стержнеобразным нитям, радиус R которых больше l , а $h \approx 1$ (см. выражение (3.30б)). При фиксированной плотности пришивки агрегационное число пропорционально квадрату длины боковой связи, $M \sim l^2$, для обоих режимов. Значения M и максимальная плотность пришивки, $1/\Sigma_0$, соответствует геометрическим ограничениям. А именно, расстояние между нитями должно превышать длину боковой связи, l , чтобы обеспечить эффективно отрицательный вклад в поверхностное натяжение.

Анализ возможного структурирования макромолекул в слое, перпендикулярные поверхности пришивки, или в слой с цилиндрическими порами показал, что соответствующие этим структурам энергии больше, чем энергия нитей. Таким образом, ламели и пористый слой не образуются. Главной причиной является то, что макромолекулы в нитях радиуса $R \approx l$ вытянуты сильнее, чем в слое толщины $2l$ или в системе цилиндрических пор с радиусом $r \approx l$ при той же плотности пришивки. Следовательно, общая поверхностная площадь нитей – наибольшая и система нитей термодинамически выгодна из-за эффективно отрицательного поверхностного натяжения.

Теоретические результаты были сопоставлены с компьютерным моделированием для аналогичной системы, которое выполнялось в рамках одной работы [78]. При малой плотности пришивки, почти все макромолекулы образуют нити из одиночных полимерных цепей или двух-трех макромолекул для больших l (рис. 29 и 30). Визуально можно заметить, что нити расположены приблизительно в гексагональном порядке и большинство из них имеет 6 ближайших соседей, а радиус нитей не зависит от плотности пришивки (ср. рис. 29а и 29б; 29в и 29г). Как и в теории, зависимость среднего агрегационного числа $\langle M \rangle$ от плотности пришивки растет почти линейно (ср. рис. 31, и выражение (3.28)). Значение $\langle M \rangle$ растет с увеличением длины боковой связи l . Однако, $\langle M \rangle$ не строго пропорционально l^2 , как предсказано в теории. Эта зависимость немного слабее в компьютерном моделировании. Различие может быть связано с не очень длинной боковой связью (в теоретическом рассмотрении наложено условие $l \gg a$), а также важностью стерических взаимодействий боковых групп, которые препятствуют агрегации. Кроме того, в теории агрегационное число не зависит от параметра амфифильности мономерного звена при условии $\varepsilon \gg 1$. По данным компьютерного эксперимента (рис. 32) среднее агрегационное

число $\langle M \rangle$ выходит на постоянную величину при больших значениях параметра несовместимости Р и Н групп ε_a и, таким образом, определяются преимущественно геометрическими параметрами (см. выражение (3.28)), что соответствует большим значениям параметра амфифильности мономерного звена ε в теоретической модели.

Выводы

1. Теоретически показана возможность образования сферических, дискообразных, тороидальных, цилиндрических глобул, везикул и системы бусин на нити (ожерелья) сколлапсированной одиночной макромолекулой с основной гидрофобной цепью и боковыми полярными группами в растворе. Везикулы образуются при достаточно больших значениях степени полимеризации макромолекулы и умеренной поверхностной активности мономерных звеньев. Теоретические расчеты на качественном уровне объяснили многообразие форм глобул амфифильной *H-Graft-P* макромолекулы, наблюдаемых в компьютерном эксперименте.
2. Теоретически показана возможность образования сферической и цилиндрической глобул, а также системы бусин на нити (ожерелья) одиночной полимерной цепью в присутствии амфифильного вещества (ПАВ) в растворе. Найдено критическое значение контурной длины макромолекулы, зависящее от размера молекулы ПАВ, при превышении которого невыгодно образование цилиндрической глобулы. Теоретические выводы согласуются с экспериментальными данными по сольубилизации полимеров в разбавленных растворах, содержащих ПАВ.
3. В плотно привитом к плоскости слое макромолекул в присутствии амфифильного вещества (ПАВ) предсказано образование микроструктуры в виде системы плоских слоев, продолговатых пор, круглых пор, круглых редких пор, расположенных перпендикулярно плоскости пришивки макромолекул. Характерный поперечный масштаб формируемых структур определяется длиной связи между гидрофобной и полярной группами в молекуле ПАВ.
4. Теоретически показана возможность образования агрегатов в форме нитей, вытянутых перпендикулярно плоскости пришивки, в плотно привитом слое макромолекул с основной гидрофобной цепью и боковыми полярными группами. Агрегационное число и длина таких нитей пропорциональны плотности пришивки макромолекул. Агрегационное число пропорционально квадрату длины боковой связи. Теоретические результаты согласуются с данными компьютерного моделирования по изучению плотно привитого слоя амфифильных *H-Graft-P* макромолекул.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Елене Николаевне Говорун за постановку задач, плодотворные дискуссии и обсуждение результатов.

Автор признателен Валентине Владимировне Василевской и ее научной группе за всестороннюю помощь.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемые в базах данных Web of Science и Scopus:

1. D.E. Larin, A.A. Glagoleva, E.N. Govorun, V.V. Vasilevskaya. Morphological diagram of amphiphilic H-graft-P macromolecules: Theory and computer experiment // *Polymer*. – 2018. – V. 146. – P. 230–241. Импакт-фактор 4,231 (Web of Science)
2. D.E. Larin, E.N. Govorun. Collapsed States of a Macromolecule Interacting with an Amphiphilic Substance // *Polymer Science, Series C*. – 2018. – V. 60, № 1. – P. 63–71. Импакт-фактор 0,830 (Web of Science)
3. D.E. Larin, E.N. Govorun. Surfactant Induced Patterns in Polymer Brushes // *Langmuir*. – 2017. – V. 33, № 34. – P. 8545–8552. Импакт-фактор 3,557 (Web of Science)
4. D.E. Larin, A.A. Lazutin, E.N. Govorun, V.V. Vasilevskaya. Self-Assembly into Strands in Amphiphilic Polymer Brushes // *Langmuir*. – 2016. – V. 32, № 27. – P. 7000–7008. Импакт-фактор 3,557 (Web of Science)

Тезисы конференций:

1. Larin D.E., Vasilevskaya V.V. Govorun E.N., Lazutin A.A. Self-Assembly into Strands in Amphiphilic Polymer Brush. // 11-th International symposium on polyelectrolytes (ISP 2016), Москва, Россия, 27-30 июня 2016 г.
2. Vasilevskaya V.V., Govorun E.N., Lazutin A.A., Larin D.E. Self-Assembly in grafted layers of amphiphilic macromolecules. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, Россия, 26-30 сентября 2016 г.
3. Василевская В.В., Говорун Е.Н., Ларин Д.Е., Глаголева А.А., Лазутин А.А., Глаголев М.К. Самоорганизация амфифильных макромолекул: одиночные цепи, растворы, привитые слои. // Научная конференция грантодержателей РНФ: “Фундаментальные химические исследования XXI-го века”, Москва, Россия, 20-24 ноября 2016 г.
4. Larin D.E., Ushakova A.S., Govorun E.N. Self-Assembly of Polymers and Amphiphilic Molecules. // 14th European Conference on Liquid Crystals, Москва, Россия, 25-30 июня 2017 г.
5. Govorun E.N., Larin D.E., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V. Self-assembly in end grafted polymer layers // 16th EPF European Polymer Congress, Лион, Франция, 2-7 июля 2017 г.

6. Govorun E.N., Vasilevskaya V.V., Glagoleva A.A., Larin D.E. Self-Assembly in Amphiphilic Polymer-Surfactant Systems // 11th Conference on Colloid Chemistry, Эгер, Венгрия, 28-30 мая 2018 г.
7. Larin D.E., Vasilevskaya V.V., Govorun E.N., Glagoleva A.A. Conformational polymorphism of amphiphilic homopolymers // World Polymer Congress "MACRO 2018", Кернс, Австралия, 1-5 июля 2018 г.

Список литературы

- [1] Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*; Elsevier: San Diego, 2011.
- [2] Холмберг, К.; Йенссон, Б.; Кронберг, Б.; Линдман, Б. *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах*; БИНОМ. Лаборатория знаний: Москва, 2007.
- [3] Lipowski, R.; Sackmann, E. *Structure and Dynamics of Membranes*; Elsevier: Amsterdam, 1995.
- [4] Tanford, C. *The Hydrophobic Effect*; John Wiley & Sons: New York, 1973.
- [5] Israelachvili, J.N.; Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 1525-1568.
- [6] Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. Theory of self-assembly of lipid bilayers and vesicles. *Biochim. Biophys. Acta* **1977**, 470, 185-201.
- [7] Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. Critical micelle concentration: A transition point for micellar size distribution: A statistical thermodynamical approach. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, 60, 221-231.
- [8] Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. Aggregation of amphiphiles as micelles or vesicles in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, 71, 580-604.
- [9] Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir* **1991**, 7, 2934-2969.
- [10] Szleifer I.; Ben-Shaul A.; Gelbart, W.M. Chain organization and thermodynamics in micelles and bilayers. II. Model calculations. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 3612-3620.
- [11] Israelachvili, J.N.; Marčelja, S.; Horn, R.G. Physical principles of membrane organization. *Q. Rev. Biophys.* **1980**, 13, 121-200.
- [12] Федорюк, М.В. *Метод перевала*; Наука: Москва, 1977.
- [13] Watson, G.N. *Treatise on the Theory of Bessel Functions*; Cambridge University Press: London, 1966.
- [14] Payens, Th. A.J. Ionized monolayers. *Philips Res. Rep.* **1955**, 10, 425-481.
- [15] Forsyth, P.A.; Marčelja, S.; Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. Phase transition in charged lipid membranes. *Biochim. Biophys. Acta* **1977**, 469, 335-344.

- [16] C. Tanford, Theory of micelle formation in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 2469-2479.
- [17] Mintzer, M.A.; Simanek, E.E. Nonviral vectors for gene delivery. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 259-302.
- [18] Li, W.; Szoka, F.C. Lipid-based nanoparticles for nucleic acid delivery. *Pharm. Res.* **2007**, 24, 438-449.
- [19] Yin, H.; Kanasty, R.L.; Eltoukhy, A.A.; Vegas, A.J.; Dorkin, J.R.; Anderson, D.G. Non-viral vectors for gene-based therapy. *Nat. Rev. Genet.* **2014**, 15, 541-555.
- [20] Nayerossadat, N.; Maedeh, T.; Ali, P.A. Viral and nonviral delivery systems for gene delivery. *Adv. Biomed. Res.* **2012**, 1, 27-37.
- [21] Chen, X.; Tian, F.; Zhang, X.; Wang, W. Internalization pathways of nanoparticles and their interaction with a vesicle. *Soft Matter* **2013**, 9, 7592-7600.
- [22] Armstrong, J.P.K.; Holme, M.N.; Stevens, M.M. Re-Engineering Extracellular Vesicles as Smart Nanoscale Therapeutics. *ACS Nano* **2017**, 11, 69-83.
- [23] Ota, S.; Yoshizawa, S.; Takeuchi, S.; Microfluidic Formation of Monodisperse, Cell-Sized, and Unilamellar Vesicles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6533-6537.
- [24] Brunner, J.; Skrabal, P.; Hauser, H. Single vesicles prepared without sonication physicochemical properties. *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* **1976**, 455, 322-331.
- [25] Hauser, H.; Gains, N.; Mueller, M. Vesiculation of unsinicated phospholipid dispersions containing phosphatidic acid by pH adjustment: physicochemical properties of the resulting unilamellar vesicles. *Biochemistry* **1983**, 22, 4775-4781.
- [26] Shum, H. C.; Lee, D.; Yoon, I.; Kodger, T.; Weitz, D.A. Double Emulsion Templated Monodisperse Phospholipid Vesicles. *Langmuir* **2008**, 24, 7651-7653.
- [27] Capovilla, R.; Guven, J.; Santiago, J.A. Deformations of the geometry of lipid vesicles. *J. Phys. A: Math. Gen.* **2003**, 36, 6281-6295.
- [28] Deserno, M. Fluid lipid membranes: From differential geometry to curvature stresses. *Chem. Phys. Lipids* **2015**, 185, 11-45.

- [29] Helfrich, W. Elastic Properties of lipid bilayers: theory and possible experiments. *W.Z. Naturforsch.* **1973**, 28c, 693-703.
- [30] Lorenzen, S.; Servuss, R.M.; Helfrich, W. Elastic torques about membrane edges. *Biophys. J.* **1986**, 50, 565-572.
- [31] Templer, R.H.; Khoo, B.J.; Seddon, J.M. Gaussian curvature modulus of an amphiphile monolayer. *Langmuir* **1998**, 14, 7427-7434.
- [32] Siegel, D.P.; Kozlov, M.M. The Gaussian curvature elastic modulus of n-monomethylated dioleoylphosphatidylethanolamine: relevance to membrane fusion and lipid phase behavior. *Biophys. J.* **2004**, 87, 366-374.
- [33] Siegel, D.P. Determining the ratio of the Gaussian curvature and bending elastic moduli of phospholipids from q_{ii} phase unit cell dimensions. *Biophys. J.* **2006**, 91, 608-618.
- [34] Siegel, D.P. The Gaussian curvature elastic energy of intermediates in membrane fusion. *Biophys. J.* **2008**, 95, 5200-5215.
- [35] Nagle, J.F. Basic quantities in model biomembranes. *Farad. Discuss.* **2013**, 161, 11-29.
- [36] Morris, C.; Homann, U. Cell surface area regulation and membrane tension. *J. Membr. Biol.* **2001**, 179, 79-102.
- [37] Teh, S.-Y.; Khnouf, R.; Fan, H.; Lee, A.P. Stable, biocompatible lipid vesicle generation by solvent extraction-based droplet microfluidics. *Biomicrofluidics* **2011**, 5, 044113 (1-12).
- [38] Shelley, J.C.; Shelley M.Y. Computer simulation of surfactant solutitons. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 2000, 101-110.
- [39] Smit, B.; Hilbers, P.A.J.; Esselink, K. Computer simulation of surfactant self assembly. *Int. J. Mod. Phys. C* **1993**, 4, 393-400.
- [40] Pierushka, P.; Marcelja, S. Monte Carlo simulation of curvature-elastic interfaces. *Langmuir* **1994**, 10, 345-350.
- [41] Ryjkina, E.; Kuhn, H.; Rehage, H.; Müller, F.; Peggau, J. Molecular Dynamic Computer Simulations of Phase Behavior of Non-Ionic Surfactants. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 983-986.

- [42] Lutton, E.S. Phase Behavior of the Dimethyldodecyl Amine Oxide-H₂O System. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1966**, 43, 28-30.
- [43] Mondal, J.; Mahanthappa, M.; Yethiraj A. Self-Assembly of Gemini Surfactants: A Computer Simulation Study. *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 4254-4262.
- [44] Chen, J.; Gong, X. Yang, H.; Yao, Y.; Xu, M.; Chen, Q.; Cheng R. NMR Study on the Effects of Sodium n-Dodecyl Sulfate on the Coil-to-Globule Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) in Aqueous Solutions. *Macromolecules* **2011**, 44, 6227-6231.
- [45] Lee, L.-T.; Cabane, B. Effects of Surfactants on Thermally Collapsed Poly(N-isopropylacrylamide) Macromolecules. *Macromolecules* **1997**, 30, 6559-6566.
- [46] Schild, H.G.; Tirrell, D.A. Interaction of poly(N-isopropylacrylamide) with sodium n-alkyl sulfates in aqueous solution. *Langmuir* **1991**, 7, 665-671.
- [47] Filippov, S.K.; Starovoytova, L.; Koňák, Č.; Hrubý, M.; Macková, H.; Karlsson, G.; Štěpánek, P. pH Sensitive Polymer Nanoparticles: Effect of Hydrophobicity on Self-Assembly. *Langmuir* **2010**, 26, 14450-14457.
- [48] Ablyazov, P.N.; Vasilevskaya, V.V.; Khokhlov, A.R. Destruction of globules of Co- and homopolymer macromolecules in the presence of an amphiphilic substrate. *Polym. Sci., Ser. A* **2009**, 51, 424-429.
- [49] Cabane B.; Duplessix R. Neutron scattering study of water-soluble polymers adsorbed on surfactant micelles. *Colloids and Surf.* **1985**, 13, 19-33.
- [50] Cabane B. Structure of some polymer-detergent aggregates in water. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1639-1645.
- [51] Cabane, B.; Duplessix, R. Organization of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water: a neutron scattering study. *J. Phys. (Paris)* **1982**, 43, 1529-1542.
- [52] Moroi, Y.; Akisada, H.; Saito, M.; Matuura, R. Interaction between ionic surfactants and polyethylene oxide in relation to mixed micelle formation in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, 61, 233-238.
- [53] Rika, J.; Meewes, M.; Nyffenegger, R.; Binkert, T. Intermolecular and intramolecular solubilization: Collapse and expansion of a polymer chain in surfactant solutions. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 657-660.

- [54] Ruokolainen, J.; ten Brinke, G.; Ikkala, O.; Torkkeli, M.; Serimaa, R. Mesomorphic Structures in Flexible Polymer–Surfactant Systems Due to Hydrogen Bonding: Poly(4-vinylpyridine)–Pentadecylphenol. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3409-3415.
- [55] Ruokolainen, J.; Tanner, J.; ten Brinke, G.; Ikkala, O.; Torkkeli, M.; Serimaa R. Poly(4-vinylpyridine)/Zinc Dodecyl Benzene Sulfonate Mesomorphic State Due to Coordination Complexation. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7779-7784.
- [56] Pincus, P.A.; Sandroff, C.J.; Witten, T.A. Polymer adsorption on colloidal particles, *J. Phys. (Paris) Lett.* **1984**, *45*, 725-729.
- [57] Nikas, Y.J.; Blankschtein, D. Complexation of Nonionic Polymers and Surfactants in Dilute Aqueous Solutions. *Langmuir* **1994**, *10*, 3512-3528
- [58] Griffin, W.C. Classification of Surface-Active Agents by 'HLB'. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, *1*, 311-326.
- [59] Fredrickson, G.H. Surfactant-induced lyotropic behavior of flexible polymer solutions *Macromolecules* **1993**, *26*, 2825-2831.
- [60] Govorun, E.N.; Ushakova, A.S.; Khokhlov, A.R. Microstructuring of a polymer globule in solution in the presence of an amphiphilic substance. *Polym. Sci., Ser. A* **2012**, *54*, 414-425.
- [61] Ikkala, O.; Ruokolainen, J.; ten Brinke, G.; Torkkeli, M.; Serimaa, R. Mesomorphic State of Poly(vinylpyridine)-Dodecylbenzenesulfonic Acid Complexes in Bulk and in Xylene Solution. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7088-7094.
- [62] Antonietti, M.; Burger, C.; Effing, J. Mesomorphous polyelectrolyte-surfactant complexes. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 751-753.
- [63] Ushakova, A.S.; Govorun, E.N.; Khokhlov, A.R. Macromolecules in a blend of poor and amphiphilic solvents. *Polym. Sci., Ser. A* **2008**, *50*, 854-864.
- [64] Goldar, A.; Sikorav, J.-L. DNA renaturation at the water-phenol interface. *Eur. Phys. J. E* **2004**, *14*, 211-239.
- [65] Okhapkin, I.M.; Makhaeva, E.E.; Khokhlov, A.R. Two-dimensional classification of amphiphilic monomers based on interfacial and partitioning properties. 1. Monomers of synthetic water-soluble polymers. *Colloid Polym. Sci.* **2005**, *284*, 117-123.

- [66] Okhapkin, I.M.; Askadskii, A.A.; Markov, V.A.; Makhaeva, E.E.; Khokhlov, A.R. Two-dimensional classification of amphiphilic monomers based on interfacial and partitioning properties. 2. Amino acids and amino acid residues. *Colloid. Polym. Sci.* **2005**, 284, 575-585.
- [67] Vasilevskaya, V.V.; Khalatur, P.G.; Khokhlov, A.R. Conformational polymorphism of amphiphilic polymers in a poor solvent. *Macromolecules* **2003**, 36, 10103-10111.
- [68] Kale, T. S.; Klaikherd, A.; Popere, B.; Thayumanavan, S. Supramolecular Assemblies of Amphiphilic Homopolymers. *Langmuir* **2009**, 25, 9660-9670.
- [69] Zhu, Y.; Yanga, B.; Chena, S.; Du, J. Polymer Vesicles: Mechanism, Preparation, Application, and Responsive Behavior. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, 64, 1-22.
- [70] Hur, Y.-H.; Kang, N.-G.; Kang, B.-G.; Yu, Y.-G.; Changez, M.; Lee, J.-S. Novel Amphiphilic Homopolymers Containing meta- and para-Pyridine Moieties with Living Characteristics and Their Self-Assembly. *J. Polym. Sci A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 3458-3469.
- [71] Grosberg, A.Yu.; Khokhlov, A.R. *Statistical Physics of Macromolecules*; American Institute of Physics: New York, 1994.
- [72] de Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- [73] Vasilevskaya, V.V.; Klochkov, A.A.; Lazutin, A.A.; Khalatur, P.G.; Khokhlov, A.R. HA (Hydrophobic/Amphiphilic) copolymer model: coil-globule transition versus aggregation. *Macromolecules* **2004**, 37, 5444-5460.
- [74] Vasilevskaya, V.V.; Ermilov, V.A. Computer Simulation of Macromolecular Systems with Amphiphilic Monomer Units: Biomimetic Models. *Polymer Sci. A* **2011**, 53, 846-866.
- [75] Borisov, O.V.; Zhulina, E.B. Amphiphilic graft copolymer in a selective solvent intramolecular structures and conformational transitions, *Macromolecules* **2005**, 38, 2506-2514.
- [76] Borisov, O.V.; Halperin, A. Micelles of Polysoaps. *Langmuir* **1995**, 11, 2911-2919.
- [77] Vasilevskaya, V.V.; Markov, V.A.; Khalatur, P.G.; Khokhlov, A.R. Semiflexible amphiphilic polymers: cylindrical-shaped, collagen-like, and toroidal structures. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 144914 (1-9).
- [78] Ushakova, A.S.; Govorun, E.N.; Khokhlov, A.R. Globules of Amphiphilic Macromolecules. *J. Phys. Cond. Matter* **2006**, 18, 915-930.

- [79] Maresov, E.A.; Semenov, A.N. Mesoglobule morphologies of amphiphilic polymers. *Macromolecules* **2008** 41, 9439-9457.
- [80] Khokhlov, A.R.; Semenov, A.N.; Subbotin, A.V. Shape transformations of protein-like copolymer globules. *Eur. Phys. J. E* **2005**, 17, 283-306.
- [81] Subbotin, A.V.; Semenov, A.N. Aggregation effects in solutions of model oligopeptides and other amphiphilic polymers. *Polym. Sci. Ser. C* **2012**, 54, 36-47.
- [82] Glagoleva, A.A.; Vasilevskaya, V.V.; Khokhlov, A.R. Vesicle-like globules of amphiphilic macromolecules. *Macromol. Theory Simul.* **2015**, 24, 393-398.
- [83] Glagoleva, A.A.; Vasilevskaya, V.V. Formation of a vesicle-like globule under steric restrictions. *Polym. Sci. Ser. A* **2016**, 58, 292-301.
- [84] Glagoleva, A.A.; Vasilevskaya, V.V.; Khokhlov, A.R. Polymer globule with fractal properties caused by intramolecular nanostructuring and spatial constrains. *Soft Matter* **2016**, 12, 5138-5145.
- [85] Basu, S.; Vutukuri, D.R.; Shyamroy, S.; Sandanaraj, B.S.; Thayumanavan, S. Invertible Amphiphilic Homopolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9890-9891.
- [86] Arumugam, S.; Vutukuri, D.R.; Thayumanavan, S.; Ramamurthy, V. Amphiphilic Homopolymer as a Reaction Medium in Water: Product Selectivity within Polymeric Nanopockets. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13200-13206.
- [87] Basu, S.; Vutukuri, D.R.; Thayumanavan, S. Homopolymer Micelles in Heterogeneous Solvent Mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16794-16795.
- [88] Sandanaraj, B.S.; Simard, J.; Vutukuri, D.R.; Hong, R.; Rotello, V.M.; Thayumanavan, S. Noncovalent Modification of Chymotrypsin Surface Using an Amphiphilic Polymer Scaffold: Implications in Modulating Protein Function. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10693-10698.
- [89] Savariar, E.N.; Aathimanikandan, S.V.; Thayumanavan, S. Supramolecular Assemblies from Amphiphilic Homopolymers: Testing the Scope. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16224-16230.
- [90] Hordyjewicz-Baran, Z.; You, L.; Smarsly, B.; Sigel, R.; Schlaad, H. Bioinspired Polymer Vesicles Based on Hydrophilically Modified Polybutadienes. *Macromolecules* **2007**, 40, 3901-3903.

- [91] Changez, M.; Kang, N.-G.; Lee, C.H.; Lee, J.-S. Reversible and pH-Sensitive Vesicles from Amphiphilic Homopolymer Poly(2-(4-vinylphenyl)pyridine). *Small* **2010**, 6, 63-68.
- [92] Changez, M.; Kang, N.-G.; Lee, J.-S. Uni-molecular Hollow Micelles from Amphiphilic Homopolymer Poly(2-(4-vinylphenyl)pyridine). *Small* **2012**, 8, 1173-1179.
- [93] Larin, D.E.; Glagoleva, A.A.; Govorun, E.N.; Vasilevskaya, V.V. Morphological Diagram of Amphiphilic H-graft-P Macromolecules in Poor Solvent: Theory and Computer Experiment. *Polymer* **2018**, 146, 230-241.
- [94] Šolc, K.; Stockmayer, W.H. Shape of a random-flight chain. *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 2756-2757.
- [95] Khalatur, P.G.; Khokhlov, A.R.; Mologin, D.A.; Zheligovskaya, E.A. Computer simulation studies of aggregates of associating polymers: influence of low-molecular-weight additives solubilizing the aggregates. *Macromol. Theory Simul.* **1998**, 7, 299-316.
- [96] de Gennes P.-G. Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules* **1980**, 13, 1069-1075.
- [97] Milner S.T. Polymer Brushes. *Science* **1991**, 251, 905-914.
- [98] Бирштейн, Т.М.; Амосков, В.М. Полимерные щетки. *Высокомолек. соед., Сер. С* **2000**, 42, 2286-2327.
- [99] Zhao, B.; Brittain, W.J. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 677-710.
- [100] Hoshino, T.; Tanaka, Y.; Jinnai, H.; Takahara, A. Surface and Interface Analyses of Polymer Brushes by Synchrotron Radiation. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2013**, 82, 021014 (1-12).
- [101] Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. Surface Interaction Forces of Well-Defined, High-Density Polymer Brushes Studied by Atomic Force Microscopy. 2. Effect of Graft Density. *Macromolecules* **2000**, 33, 5608-5612.
- [102] Tsujii, Y.; Ohno, K.; Yamamoto, S.; Goto, A.; Fukuda, T. Structure and Properties of High-Density Polymer Brushes Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 197, 1-45.
- [103] Alexander S. Adsorption of chain molecules with a polar head - a scaling description. *J. Phys. (Paris)* **1977**, 38, 983-987.

- [104] Zhulina, E.B.; Borisov, O.V.; Pryamitsyn, V.A.; Birshtein, T. M. Coil-globule type transitions in polymers. 1. Collapse of layers of grafted polymer chains. *Macromolecules* **1991**, *24*, 140-149.
- [105] Milner S. T., Witten T. A., Cates M. E. Theory of the grafted polymer brush. *Europhys. Lett.* **1988**, *5*, 2610-2619.
- [106] Skvortsov, A.M.; Gorbunov, A.A.; Pavlushkov, V.A.; Zhulina, E.B.; Borisov, O.V.; Priamitsyn V.A., Structure of densely grafted polymeric monolayers. *Polymer Sci. USSR* **1988**, *30*, 1706-1715.
- [107] Zhulina, E.B.; Birshtein, T.M.; Pryamitsyn, V.A.; Klushin, L.I. Inhomogeneous Structure of Collapsed Polymer Brushes under Deformation. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8612-8620.
- [108] Williams, D.R.M. Grafted polymers in bad solvents: octopus surface micelles. *J. Phys. II* **1993**, *3*, 1313-1318.
- [109] Zhulina, E.B.; Singh, C.; Balazs, A.C. Behavior of tethered polyelectrolytes in poor solvents. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1175-1183.
- [110] Huh, J.; Ahn, C.-H.; Jo, W.H.; Bright, J.N.; Williams, D.R.M. Constrained Dewetting of Polymers Grafted onto a Nonadsorbing Surface in Poor Solvents: From Pancake Micelles to the Holey Layer. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2974-2980.
- [111] Pattanayek, S.K.; Pham, T.T.; Pereira G.G. Morphological structures formed by grafted polymers in poor solvents. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 214908 (1-14).
- [112] Currie E.P.K., Fler G.J., Cohen Stuart M.A., Borisov O.V. Grafted polymers with annealed excluded volume: A model for surfactant association in brushes. *Eur. Phys. J. E.* **2000**, *1*, 27-40.
- [113] Schneck E., Schollier A., Halperin A., Moulin M., Haertlein M., Sferrazza M., Fragneto G., Neutron Reflectometry Elucidates Density Profiles of Deuterated Proteins Adsorbed onto Surfaces Displaying Poly(ethylene glycol) Brushes: Evidence for Primary Adsorption. *Langmuir* **2013**, *29*, 14178-14187.
- [114] Lazutin, A.A.; Govorun, E.N.; Vasilevskaya, V.V.; Khokhlov, A. R. New strategy to create ultra-thin surface layer of grafted amphiphilic macromolecules. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 184904 (1-12).

- [115] Larin, D.E.; Lazutin, A.A.; Govorun, E.N.; Vasilevskaya, V.V. Self-assembly into strands in amphiphilic polymer brushes. *Langmuir* **2016**, 32, 7000-7008.
- [116] Lazutin, A.A.; Vasilevskaya, V.V. Lamellae-Parking Garage Structure-Lamellae Transition in Densely Grafted Layers of Amphiphilic Homopolymers: Impact of Polymerization Degree. *ACS Omega* **2018**, 3, 12967-12974.
- [117] Lazutin, A.A.; Vasilevskaya, V.V. Parking Garage Bicontinual Structures of Densely Grafted Layers of Amphiphilic Homopolymers. *Polym. Sci., Ser. C* **2018**, 60, 56-65.
- [118] Lazutin, A.A.; Vasilevskaya, V.V.; Khokhlov, A.R. Self-assembly in densely grafted macromolecules with amphiphilic monomer units: diagram of states. *Soft Matter* **2017**, 13, 8525-8533.
- [119] Terasaki, M.; Shemesh, T.; Kasthuri, N.; Klemm, R.W.; Schalek, R.; Hayworth, K.J.; Hand, A.R.; Yankova, M.; Huber, G.; Lichtman, J.W.; Rapoport, T.A.; Kozlov, M.M. Stacked endoplasmic reticulum sheets are connected by helicoidal membrane motifs. *Cell* **2013**, 154, 285-296.
- [120] Synytska, A.; Biehlig, E.; Ionov, L. Adaptive PEG-PDMS Brushes: Effect of Architecture on Adhesiveness in Air and under Water. *Macromolecules* **2014**, 47, 8377-8385.
- [121] Synytska, A.; Svetushkina, E.; Martina, D.; Bellmann, C.; Simon, F.; Ionov, L.; Stamm, M.; Creton, C. Intelligent Materials with Adaptive Adhesion Properties Based on Comb-like Polymer Brushes. *Langmuir* **2012**, 28, 16444-16454.
- [122] Rubinstein, M.; Colby, R.H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: New York, 2003.
- [123] Lifshitz, I.M.; Grosberg, A.Y.; Khokhlov, A.R. Some problems of the statistical physics of polymer chains with volume interactions. *Rev. Mod. Phys.* **1978**, 50, 683-713.
- [124] Semenov, A.N.; Nyrkova, I.A.; Khokhlov, A.R. Polymers with Strongly Interacting Groups: Theory for Nonspherical Multiplets. *Macromolecules* **1995**, 28, 7491-7500.
- [125] Rumyantsev, A.M.; Leermakers, F.A.M.; Zhulina, E.B.; Potemkin, I.I.; Borisov, O.V. Temperature-Induced Re-Entrant Morphological Transitions in Block-Copolymer Micelles. *Langmuir* **2019**, 35, 2680-2691.
- [126] Engels, T.; von Rybinski, W. Liquid crystalline surfactant phases in chemical applications. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1313-1320.

- [127] Eimura, H.; Miller, D.S.; Wang, X.; Abbott, N.L.; Kato, T. Self-Assembly of Bioconjugated Amphiphilic Mesogens Having Specific Binding Moieties at Aqueous–Liquid Crystal Interfaces. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 1170-1178.
- [128] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
- [129] Ландау, Л.Д.; Лифшиц, Е.М. *Статистическая физика, Часть 1*; ФИЗМАТЛИТ: Москва, 2010.
- [130] Квасников, И.А. *Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика*; Едиториал УРСС: Москва, 2002.
- [131] Lai, P.Y.; Halperin, A. Polymer brushes in mixed solvents: chromatography and collapse. *Macromolecules* **1992**, 25, 6693-6695.
- [132] Birshtein, T.M.; Lyatskaya, Yu.V. Theory of the Collapse-Stretching Transition of a Polymer Brush in a Mixed Solvent. *Macromolecules* **1994**, 27, 1256-1266.
- [133] James, H. M.; Guth, E. Theory of the Elastic Properties of Rubber. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 455-481.
- [134] James, H. M.; Guth, E. Simple Presentation of Network Theory of Rubber, with a Discussion of Other Theories. *J. Polym. Sci.* **1949**, 4, 153-182.
- [135] Bhattarai, A.; Chatterjee, S.K.; Jha, K. Density and Partial Molar Volume of Cetyltrimethylammonium Bromide in the Presence and Absence of KCl and NaCl in Aqueous Media at Room Temperature. *Phys. Chem.* **2015**, 5, 1-5.
- [136] Knappe, P.; Bienert, R.; Weidner, S.; Thünemann, A.F. Poly(acrylic acid): A Combined Analysis with Field-Flow Fractionation and SAXS. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 2148-2153.
- [137] Govorun, E.N.; Larin, D.E. Self-Assembly of Polymer Brushes in the Presence of a Surfactant: A System of Strands. *Polym. Sci., Ser. A* **2014**, 56, 770-780.
- [138] Sandberg, D.J.; Carrillo, J.-M.Y.; Dobrynin, A.V. Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Brushes: From Single Chains to Bundles of Chains. *Langmuir* **2007**, 23, 12716-12728.
- [139] Zhang, B.; Gröhn, F.; Pedersen, J. S.; Fischer, K.; Schmidt, M. Conformation of Cylindrical Brushes in Solution: Effect of Side Chain Length. *Macromolecules* **2006**, 39, 8440-8450.

Приложение. Расчет поверхностного натяжения в присутствии амфифильных димеров, ориентированных на межфазной поверхности

Вычислим вклад в поверхностное натяжение в результате ориентации Н-Р димеров на межфазной границе между гидрофобной областью (полимерсодержащей фазой в случае макромолекул с гидрофобной основной цепью и полярными подвесками) и чистым растворителем. Соответствующее поверхностное натяжение будет получено в режиме высокой поверхностной активности димеров, т.е. когда выигрыш в энергии в результате ориентации димера с Р группой в чистом растворителе (рис. П.1) много больше kT , т.е. $\varepsilon_g \gg 1$ (параметр ε_g выражен в единицах kT). Вывод будет сделан на основе формулы, предложенной в статье [79]. Однако, в отличие от этой работы будет найдено выражение в пределе $\varepsilon_g \gg 1$ при любой (не обязательно малой) кривизне поверхности.

Рассмотрим димерные молекулы с Н и Р группами, соединенные фантомной связью длины l . Пусть Н группы, положения которых в пространстве фиксировано, равномерно распределены в приповерхностном слое толщины l и объема V_l (рис. П.1), а их концентрация равна ψ_0 . Предполагается также, что полярные группы не взаимодействуют друг с другом и Н группами. Вектор Н-Р связи \vec{l} ($|\vec{l}| = l$) может свободно вращаться относительно Н группы. Если Р группа находится в чистом растворителе, то димер приобретает энергию $(-\varepsilon_g)$. Телесный угол при данном расстоянии x от Н группы до межфазной границы, соответствующий энергетическому выигрышу $(-\varepsilon_g)$, равен $\Omega(x)$.

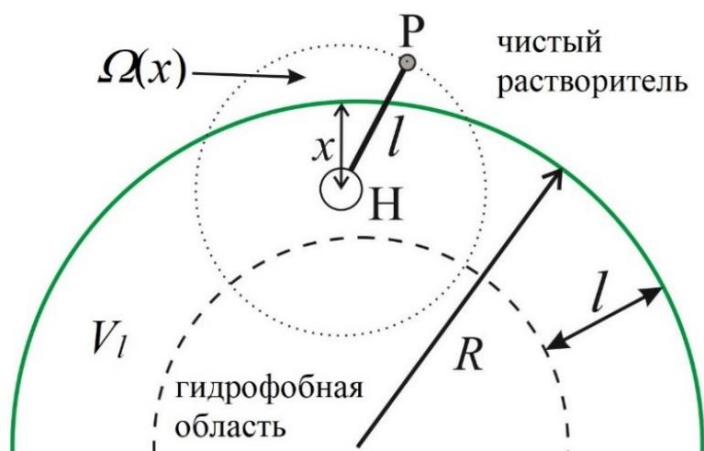


Рисунок П.1. Схематический рисунок. Димер, расположенный на межфазной поверхности (отмечена зеленым). Приповерхностный слой толщины l и объема V_l ограничен зеленой и пунктирной линиями.

Основываясь на работе [79], поверхностное натяжение в результате ориентации амфифильных димеров можно представить в следующем виде (см. формулу (1.87)):

$$\frac{F_{or}}{S} = \sigma_{or} = -\psi_0 \int_0^l dx \ln \left(1 + \frac{\Omega(x)}{4\pi} (e^{\varepsilon_g} - 1) \right) w(x) \quad (\text{П. 1})$$

Где S – площадь межфазной поверхности, $w(x) = w_i(x)$ – фактор, связанный с геометрией межфазной границы. В частности, для плоской ($i = 1$), цилиндрической ($i = 2$) и сферической ($i = 3$) геометрий этот фактор равен

$$w_i(x) = \left(1 - \frac{x}{R} \right)^{i-1} \quad (\text{П. 2})$$

Введем для удобства нормированные на длину Н-Р связи величины: $\tilde{x} = x/l$ и $\tilde{R} = R/l$. Следует отметить, что при фиксированном расстоянии x от Н группы до межфазной поверхности для одинаковых радиусов сферы и цилиндра выполняются неравенства: $w_3(x) < w_2(x) < w_1(x)$. Объем приповерхностного слоя толщины l внутри гидрофобной области равен

$$V_l = S \int_0^l dx w(x) = lS \int_0^1 d\tilde{x} w(\tilde{x}) \quad (\text{П. 3})$$

Посчитаем интеграл (П.1) при $\varepsilon_g \gg 1$ ($e^{\varepsilon_g} \gg \varepsilon_g \gg 1$). Отметим, что телесный угол $\Omega(\tilde{x})$ есть монотонно возрастающая функция при уменьшении \tilde{x} . Например, для плоской поверхности имеет место следующая зависимость: $\Omega(\tilde{x}) = 2\pi(1 - \tilde{x})$. Разобьем область интегрирования на три интервала. Первый, второй и третий интервалы определяются по следующим правилам:

$$\begin{aligned} \text{I.} \quad & \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon_g} \ll 1, \quad \tilde{x}_1 \leq \tilde{x} \leq 1 \\ \text{II.} \quad & \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon_g} \sim 1, \quad \tilde{x}_2 \leq \tilde{x} < \tilde{x}_1 \\ \text{III.} \quad & \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon_g} \gg 1, \quad 0 \leq \tilde{x} < \tilde{x}_2 \end{aligned} \quad (\text{П. 4})$$

Первые два интервала отвечают условию $\Omega(x)/(4\pi) \leq e^{-\varepsilon_g} \ll 1$ и, следовательно, справедливы следующие оценки: $1 - \tilde{x}_1 \ll e^{-\varepsilon_g}$, $\tilde{x}_1 - \tilde{x}_2 \sim e^{-\varepsilon_g}$, $\tilde{x}_2 \approx 1 - (A/2\pi)e^{-\varepsilon_g}$ (константа $A \sim 1$).

Для приближенного вычисления интеграла (П.1) нам потребуются максимальные значения функции $\frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon g}$, которые в силу монотонности функции $\Omega(\tilde{x})$ для рассматриваемых геометрий, достигаются на левых границах интервалов (П.4):

$$\begin{aligned} \max_{\tilde{x}_1 \leq \tilde{x} \leq 1} \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon g} &= M_I \ll 1 \\ \max_{\tilde{x}_2 < \tilde{x} < \tilde{x}_1} \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon g} &= M_{II} \sim 1 \end{aligned} \quad (\text{П. 5})$$

На третьем интервале значения $\Omega(\tilde{x})/(4\pi)$ функции ограничены: $m_{III} \leq \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} \leq M_{III}$, где m_{III} и M_{III} - минимальное и максимальное значения, достигаемые на правой и левой границах этого интервала, соответственно. В частности, для плоской межфазной поверхности максимальное значение равно $\Omega(0)/(4\pi) = M_{III} = 1/2$. В общем случае величина M_{III} зависит главных радиусов кривизны поверхности и удовлетворяет условию $M_{III} < 1$ ($M_{III} \sim 1$). Минимальное значение удовлетворяет неравенству: $\varepsilon g \gg -\ln(m_{III})$.

Для каждого из интервалов оценим объемы слоев v_j ($j = I, II, III$) на который разбит приповерхностный слой толщины l . При этом, сумма объемов на каждом интервале равна объему приповерхностного слоя: $v_I + v_{II} + v_{III} = V_l$ (см. рис. П.1). Имеем следующие оценки этих объемов:

$$\begin{aligned} \frac{v_I}{Sl} &= \int_{\tilde{x}_1}^1 d\tilde{x} w_i(\tilde{x}) < \int_{\tilde{x}_1}^1 d\tilde{x} w_1(\tilde{x}) \sim 1 - \tilde{x}_1 \ll e^{-\varepsilon g} \\ \frac{v_{II}}{Sl} &= \int_{\tilde{x}_2}^{\tilde{x}_1} d\tilde{x} w_i(\tilde{x}) < \int_{\tilde{x}_2}^{\tilde{x}_1} d\tilde{x} w_1(\tilde{x}) \sim \tilde{x}_1 - \tilde{x}_2 \sim e^{-\varepsilon g} \\ \frac{v_{III}}{Sl} &= \int_0^{\tilde{x}_2} d\tilde{x} w_i(\tilde{x}) \approx \frac{V_l}{Sl} \end{aligned} \quad (\text{П. 6})$$

Посчитаем интеграл (П.1) на каждом интервале отдельно ($\sigma_{ori} = \sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}$).

I. Интервал $\tilde{x}_1 \leq \tilde{x} \leq 1$:

$$-\frac{\sigma_I}{kTl\psi_0} = \int_{\tilde{x}_1}^1 d\tilde{x} \ln \left(1 + \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} (e^{\varepsilon g} - 1) \right) w_i(\tilde{x}) \approx \int_{\tilde{x}_1}^1 d\tilde{x} \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} (e^{\varepsilon g} - 1) w_i(\tilde{x}) \leq$$

$$\leq M_I(1 - e^{-\varepsilon g}) \int_{\tilde{x}_1}^1 d\tilde{x} w_i(\tilde{x}) = M_I(1 - e^{-\varepsilon g}) \frac{v_I}{Sl} \ll (1 - e^{-\varepsilon g}) e^{-\varepsilon g} \ll 1 \quad (\text{П. 7})$$

II. Интервал $\tilde{x}_2 \leq \tilde{x} < \tilde{x}_1$:

$$\begin{aligned} -\frac{\sigma_{II}}{kTl\psi_0} &= \int_{\tilde{x}_2}^{\tilde{x}_1} d\tilde{x} \ln \left(1 + \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} (e^{\varepsilon g} - 1) \right) w_i(\tilde{x}) = \\ &= \int_{\tilde{x}_2}^{\tilde{x}_1} d\tilde{x} \ln \left(1 + \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon g} \right) w_i(\tilde{x}) + \int_{\tilde{x}_2}^{\tilde{x}_1} d\tilde{x} \ln \left(1 - \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} \frac{1}{1 + \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon g}} \right) w_i(\tilde{x}) \approx \\ &\approx \int_{\tilde{x}_2}^{\tilde{x}_1} d\tilde{x} \ln \left(1 + \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon g} \right) w_i(\tilde{x}) - \int_{\tilde{x}_2}^{\tilde{x}_1} d\tilde{x} \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} \frac{1}{1 + \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon g}} w_i(\tilde{x}) \leq \\ &\leq \int_{\tilde{x}_2}^{\tilde{x}_1} d\tilde{x} \ln(1 + M_{II}) w_i(\tilde{x}) - \int_{\tilde{x}_2}^{\tilde{x}_1} d\tilde{x} \frac{M_{II} e^{-\varepsilon g}}{1 + M_{II}} w_i(\tilde{x}) = \\ &= \left(\ln(1 + M_{II}) - \frac{M_{II} e^{-\varepsilon g}}{1 + M_{II}} \right) \int_{\tilde{x}_2}^{\tilde{x}_1} d\tilde{x} w_i(\tilde{x}) \end{aligned} \quad (\text{П. 8})$$

При этом $M_{II} e^{-\varepsilon g} / (1 + M_{II}) \ll \ln(1 + M_{II}) \sim 1$, и, следовательно, имеем следующую оценку:

$$-\frac{\sigma_{II}}{kTl\psi_0} \approx \ln(1 + M_{II}) \frac{v_{II}}{Sl} \sim e^{-\varepsilon g} \ll 1 \quad (\text{П. 9})$$

III. Интервал $0 \leq \tilde{x} < \tilde{x}_2$:

$$\begin{aligned} -\frac{\sigma_{III}}{kTl\psi_0} &= \int_0^{\tilde{x}_2} d\tilde{x} \ln \left(1 + \frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} (e^{\varepsilon g} - 1) \right) w_i(\tilde{x}) \approx \int_0^{\tilde{x}_2} d\tilde{x} \ln \left(\frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} e^{\varepsilon g} \right) w_i(\tilde{x}) \approx \\ &\approx \int_0^{\tilde{x}_2} d\tilde{x} \left(\varepsilon g + \ln \left(\frac{\Omega(\tilde{x})}{4\pi} \right) \right) w_i(\tilde{x}) \approx \varepsilon g \int_0^{\tilde{x}_2} d\tilde{x} w_i(\tilde{x}) \approx \varepsilon g \frac{V_I}{Sl} \end{aligned} \quad (\text{П. 10})$$

Окончательно получаем вклад в поверхностное натяжение из-за ориентации Н-Р димеров на межфазной поверхности:

$$\frac{\sigma_{or\ i}}{kT} \approx -\varepsilon_g \psi_0 l \int_0^1 d\tilde{x} w_i(\tilde{x}) = -\varepsilon_g n_{surf\ i} \quad (\text{П. 11})$$

Где количество амфифильных димерных молекул на единицу площади межфазной поверхности:

$$n_{surf\ i} = \psi_0 l \int_0^1 d\tilde{x} w_i(\tilde{x}) \quad (\text{П. 12})$$

Используя (П. 11), получаем выражение для свободной энергии F_{or} :

$$\frac{F_{or}}{kT} = \frac{\sigma_{or\ i}}{kT} S \approx -\varepsilon_g \psi_0 S l \int_0^1 d\tilde{x} w_i(\tilde{x}) = -\varepsilon_g \psi_0 V_l \quad (\text{П. 13})$$

Таким образом, формулы (П.11) и (П.13) не учитывают ориентационную энтропию Н-Р димеров, которой можно пренебречь в пределе больших значений параметра амфифильности ε_g .