

**Крамаренко Елена Юльевна**

**ТЕОРИЯ ЭФФЕКТОВ, СВЯЗАННЫХ С ИОННОЙ  
АССОЦИАЦИЕЙ  
В ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМАХ**

Специальность 02.00.06 — высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

МОСКВА — 2008

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов  
физического факультета Московского государственного университета  
имени М. В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН  
Александр Борисович ЗЕЗИН,

доктор физико-математических наук, профессор  
Татьяна Максимовна БИРШТЕЙН,

доктор физико-математических наук  
Юрий Анатольевич КРИКСИН.

Ведущая организация:

Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова  
РАН.

Защита состоится «15» октября 2008 г. в 16 ч. 30 мин. на заседании  
диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном  
университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленин-  
ские горы, МГУ, \_\_\_\_\_

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факуль-  
тета МГУ.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 501.002.01  
кандидат физико-математических наук

Т. В. Лаптинская

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность работы

Диссертационная работа посвящена теоретическому изучению явлений, обусловленных ассоциацией противоположно заряженных ионов в полиэлектролитных системах. К полиэлектролитам относятся как целый ряд синтетических полимеров, широко применяемых в промышленности, так и такие важные биологически активные макромолекулы, как ДНК и белки, что делает исследование полиэлектролитных систем чрезвычайно актуальным.

Полиэлектролитами называются макромолекулы, содержащие (в растворе) заряженные звенья. Заряды на полимерных цепях появляются в результате диссоциации ионогенных групп с освобождением в раствор низкомолекулярных противоионов. Противоионы обладают энтропией независимого трансляционного движения, что играет важную роль в поведении полиэлектролитных систем. В частности, именно осмотическое давление подвижных противоионов приводит к тому, что степень набухания полиэлектролитных гелей оказывается на несколько порядков выше степени набухания аналогичных незаряженных сеток, благодаря чему полиэлектролитные гели широко применяются как суперабсорбенты воды. Наличие противоионов в полиэлектролитных системах приводит к тому, что заряженные полимеры гораздо лучше растворяются в воде, чем незаряженные, а введение небольшой доли зарядов в полимерные цепи приводит к улучшению совместимости полимерных смесей.

Как правило, диссоциация ионогенных групп с освобождением противоионов происходит при растворении макромолекул в сильно полярных растворителях, важнейшим из которых является вода. В малополярных растворителях преобладают силы электростатического притяжения между ионами, и противоионы конденсируются на противоположно заряженных звеньях полимерной цепи с образованием ионных пар. Такой режим поведения ион-содержащих полимеров называется иономерным, а макромолекула с редко расположенными вдоль цепи ионными парами — иономером. В иономерном режиме ионные пары могут объединяться в мультиплеты благодаря диполь-дипольному притяжению.

Несмотря на интенсивное экспериментальное и теоретическое исследование как полиэлектролитных, так и иономерных систем, многие фундаментальные вопросы, связанные с влиянием электростатических взаимодействий на их свойства, остаются пока открытыми. Кроме того, наряду с чисто полиэлектролитным и иономерным режимами поведения, при

определенных условиях ион-содержащие полимеры демонстрируют смешанное полиэлектролит-иономерное поведение, когда часть противоионов находится в свободном состоянии, а часть — в связанном. При изменении внешних условий, в частности, температуры и полярности растворителя, система может переключаться из одного режима в другой. Исследование такого рода переходов начато только недавно, однако полученные экспериментальные данные свидетельствуют о чрезвычайной важности процессов ассоциации ионов в полиэлектролитных системах. В частности, образование ионных пар уменьшает количество подвижных противоионов и создаваемое ими осмотическое давление, что существенно влияет на степень набухания ион-содержащих гелей. Кроме того, мультиплеты могут играть роль физических сшивок, и их появление может приводить к гелеобразованию. Эти эффекты практически не исследованы и впервые рассматриваются в настоящей работе.

Процессы ионной ассоциации играют также важную роль в стабилизации так называемых полиэлектролитных комплексов (ПЭК), которые образуются при смешении растворов противоположно заряженных полимеров. Противоположно заряженные полиэлектролитные цепи ассоциируют благодаря электростатическим взаимодействиям. Интерес к ПЭК не ослабевает со времени их открытия в середине прошлого столетия благодаря их фундаментальной важности и широким возможностям практического применения. В частности, растворимые ПЭК перспективны для различных применений, например, в области биомедицины, включая доставку лекарств и направленный транспорт ДНК.

Недавно было обнаружено, что предотвратить выпадение ПЭК в осадок можно, если пришить к одному из полиионов гидрофильный неионный блок. Наличие этого блока приводит к тому, что в растворе образуются мицеллярные агрегаты со структурой ядро-оболочка: ядро образовано комплексом, а оболочка — гидрофильными блоками. Такие комплексы сохраняют свойства обычных ПЭК, в частности, их стабильность зависит от кислотности среды и концентрации соли. Кроме того, они могут принимать участие в реакциях полиионного обмена. Растворимость этих комплексов является одним из основных их преимуществ по сравнению с другими катионными системами, используемыми для направленного транспорта ДНК, которые обычно имеют тенденцию выпадать в осадок.

Наряду с комплексами противоположно заряженных полиэлектролитов широко исследуются комплексы полиэлектролитов с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Такого рода

комплексы дополнительно стабилизируются за счет гидрофобных взаимодействий между углеводородными «хвостами» поверхностно-активного вещества. Было показано, что комплексообразование сетчатых полиэлектролитов с ПАВ приводит к коллапсу гелей. Было предложено использовать такого рода комплексы для очистки воды от вредных органических примесей, которые эффективно сорбируются гидрофобными агрегатами ПАВ в геле.

Таким образом, теоретическое изучение эффектов, связанных с ассоциацией ионов в полиэлектролитных системах, представляется актуальным как в плане создания новых функциональных полимерных систем, так и дальнейшего развития фундаментальной науки о полимерах.

## **Цель работы**

Целью настоящей работы является теоретическое изучение эффектов, связанных с процессами ионной ассоциации в различных полиэлектролитных системах, таких как полиэлектролитные гели, разбавленные и полуразбавленные полиэлектролитные растворы, полиэлектролитные комплексы и комплексы полиэлектролитов с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами.

В диссертационной работе рассмотрены следующие основные задачи:

1. Изучение особенностей полиэлектролит-иономерного поведения ионсодержащих полимерных гелей и микрогелей различной молекулярной массы.
2. Изучение влияния ионной ассоциации на фазовое поведение полуразбавленных солевых и бессолевых полиэлектролитных растворов.
3. Изучение процессов комплексо- и мицеллообразования в разбавленных растворах блок-иономеров и противоположно заряженных гомополимеров.
4. Изучение явления коллапса гелей при комплексообразовании с линейными полимерами и поверхностно-активными веществами.
5. Изучение явления фазового расслоения в полиэлектролитных гелях и комплексах гель-ПАВ.

Автором впервые получены и выносятся на защиту следующие основные теоретические результаты, большинство из которых уже нашли экспериментальное подтверждение:

1. Возможность существования суперсколлапсированного состояния полиэлектролитных гелей с иономерной мультиплетной структурой. Было впервые показано, что его возникновение является проявлением лавинообразной ассоциации ионов, вызванной уменьшением диэлектрической проницаемости внутри коллапсирующего геля. Суперсколлапсированное состояние стабилизируется дополнительным энергетическим выигрышем от объединения ионных пар в мультиплеты.
2. Впервые обнаружено явление коллапса геля, вызванного увеличением его степени ионизации. Показано, что коллапс геля связан с энергетическим выигрышем от ионной ассоциации и переходом сетки в суперсколлапсированное состояние с иономерной мультиплетной структурой.
3. Предсказана возможность двухступенчатого коллапса гелей при ухудшении качества растворителя, обусловленная наличием трех возможных состояний геля: набухшего, сколлапсированного и суперсколлапсированного.
4. Немонотонная зависимость степени набухания микрогелей от их степени полимеризации, связанная с ростом количества связанных противоионов.
5. Изменение характера фазового поведения полиэлектролитных растворов за счет ионной ассоциации. Ионные мультиплеты играют роль физических сшивок между полимерными цепями, и их появление вызывает гелеобразование в растворе. Притяжение между ионными парами с формированием мультиплетной структуры приводит к возникновению эффективного притяжения между мономерными звеньями. В результате фазовое расслоение может происходить и в хорошем растворителе.
6. Изменение морфологии фазовых диаграмм полиэлектролитных растворов за счет ионной ассоциации. Выявлены возможность существования тройной точки на фазовых диаграммах полиэлектролитных растворов и возможность фазового расслоения в условиях хороше-

го растворителя при высоких концентрациях полимера. Это явление обусловлено усилением тенденции к ионной ассоциации с ростом концентрации малополярного полимерного компонента.

7. Впервые рассчитаны спинодальные кривые солевого полиэлектролитного раствора с учетом возможности образования ионных пар и мультиплетов ионами на полимерных цепях и противоположно заряженными одновалентными ионами соли. С увеличением концентрации соли усиливается тенденция к образованию ионных пар и иономерное состояние становится термодинамически более выгодным, чем полиэлектролитное. Ионная ассоциация приводит к увеличению области спинодальной неустойчивости однородного состояния полиэлектролитного раствора.
8. Впервые разработана теория комплексо- и мицеллообразования в разбавленном растворе макромолекул двух типов: диблок-сополимера, содержащего полиэлектролитный и неионный гидрофильный блоки, и противоположно заряженного гомополимера. Полиэлектролитный комплекс противоположно заряженных полиионов образует ядро мицелл, а корона состоит из гидрофильных блоков. Определены критическая концентрация мицеллообразования, агрегационное число и заряд мицелл как функции концентрации полимерных компонентов. Предсказано явление диспропорционирования в растворе, когда мицеллы, образованные практически полностью нейтральзованными цепями блок-сополимера, сосуществуют с одиночными молекулами блок-сополимера с небольшой степенью нейтрализации. Впервые обнаружена возможность существования нового типа ожерельеподобных конформаций таких комплексов, образованных длинной полиэлектролитной цепью и блок-сополимером с короткими блоками.
9. Разработана модель стехиометрического полиэлектролитного комплекса с частичной ассоциацией ионов, позволяющая учесть влияние как электростатического притяжения корреляционного происхождения, так и эффекта образования ионных пар на стабильность и свойства полиэлектролитных комплексов, и проанализировано поведение комплексов в средах различной полярности.
10. Впервые получена зависимость поверхностного натяжения полиэлектролитного комплекса от концентрации низкомолекулярной соли в растворе. На ее основе вычислено среднее агрегационное число ми-

целл блок-сополимеров и показано, что мицеллы разрушаются при увеличении концентрации соли.

11. Впервые построена теория взаимодействия полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными мицеллообразующими ПАВ: дано объяснение эффективной сорбции ПАВ гелем и его коллапса; впервые показано, что критическая концентрация агрегации внутри сетки значительно меньше, чем критическая концентрация мицеллообразования во внешнем растворителе.
12. Предсказано явление диспропорционирования при набухании двух одноименно заряженных гелей в растворе противоположно заряженного ПАВ, обусловленное недостатком ПАВ для образования эквимолярного комплекса сразу с двумя гелями.
13. Впервые теоретически изучены условия фазового расслоения полиэлектролитного геля. Показано, что в двухкомпонентной системе гель–растворитель расслоение геля на две фазы, различающиеся степенью набухания, возможно при недостатке растворителя в системе для обеспечения свободного набухания сетки; в случае набухания полиэлектролитного геля в растворе ПАВ двухфазная структура внутри геля образуется при недостатке ПАВ в системе для образования эквимолярного комплекса во всем объеме геля.
14. Впервые теоретически изучено явление коллапса гелей при комплексообразовании с линейным полимером. Показано, что комплекс гель–линейный полимер может набухать в растворе полимера.

### **Личный вклад автора**

В цикле работ диссертации автору принадлежит решающая роль в определении направления исследования, выборе моделей и методов исследований, а также в анализе полученных результатов.

### **Практическое значение**

Практическая значимость работы обусловлена прежде всего тем, что ее результаты уже применяются и имеют перспективу дальнейшего использования при интерпретации и систематизации данных по коллапсу полиэлектролитных гелей, определению условий комплексо- и мицеллообразования в растворах блок-иономеров и противоположно заряженных поли-



ионов, фазовому поведению полиэлектролитных растворов. Проведенные теоретические исследования позволили не только объяснить большую совокупность экспериментальных данных, но и предсказать ряд новых эффектов, большинство из которых уже получили экспериментальные подтверждения.

Результаты работы перспективны и с точки зрения непосредственного практического использования при создании новых функциональных и композиционных полимерных материалов. Возможность существования суперсколлапсированного состояния геля, которая была предсказана в работе теоретически и впоследствии подтвердилась экспериментально, важна для создания новых «интеллектуальных» материалов, высокочувствительных к внешним воздействиям. Разработанная теория комплексообразования в разбавленных растворах блок-иономеров и противоположно заряженных гомополимеров указывает на принципиальную возможность создания систем для направленного транспорта ДНК и других биологически активных макромолекул. Комплексы гель–ПАВ перспективны для создания сенсоров и многофункциональных фильтров для очистки воды от ПАВ и гидрофобных загрязнений.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались на всероссийских и международных конференциях, а также представлялись на семинарах в ряде ведущих лабораторий мира. Среди конференций важнейшими являются следующие: 1-й международный симпозиум по полиэлектролитам «Polyelectrolytes in Solution and at Interfaces» (Потсдам, Германия, 1995); Европейская физическая конференция по гелям (Балатонцеплак, Венгрия, 1995); 2-й международный симпозиум «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Санкт-Петербург, 1996); 13-я Конференция сеточной полимерной группы «Polymer Networks-96» (Дорн, Нидерланды, 1996); международная конференция «Fundamental Problems in Polymer Science», посвященная 90-летию со дня рождения академика В. А. Каргина (Москва, 1997); международный семинар «Nanostructured Soft Matter: Recent Developments and Perspectives» (Бад Хоннеф, Германия, 1998); Конгресс Европейской полимерной федерации (Эйндховен, Нидерланды, 2001); 4-й международный симпозиум «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Санкт-Петербург, 2002); 16-я конференция сеточной полимерной группы «Polymer Networks 2002» (Отран, Франция, 2002); Европейский

полимерный конгресс (Стокгольм, Швеция, 2003); III Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004» (Москва, 2004); Международная конференция, посвященная 50-летию основания Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (Москва, 2004); Мировой полимерный конгресс «Macro2004» (Париж, Франция, 2004); международная конференция «Advances in Polymer Blends, Composites, IPNS and Gels: Macro to Nano Scales» (приглашенный доклад, Коттаям, Индия, 2005); Европейский полимерный конгресс (Москва, 2005); международная конференция «Trends in Nanoscience. Structure and Functions» (Ирзее, Германия, 2005); III международная конференция «Times of Polymers and Composites» (Искья, Италия, 2006); 2nd STIPOMAT Workshop (Сегаяу, Австрия, 2006); Всероссийская Каргинская конференция, посвященная 100-летию со дня рождения академика В.А.Каргина «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007); международная конференция «International Soft Matter Conference» (Аахен, Германия, 2007); 6-я международная конференция «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Санкт-Петербург, 2008); международный симпозиум по полиэлектролитам «Polyelectrolytes-2008» (Коимбра, Португалия, 2008).

## **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 22 статьи (из них 13 статей в журналах из списка ВАК), а также тезисы 35 докладов на конференциях.

## **Структура работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 312 наименований. Она изложена на 395 страницах и содержит 124 рисунка.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обсуждаются актуальность и новизна представленной работы.

**Глава 1** содержит обзор литературы по теме диссертации. В первом разделе представлены основные результаты теоретических исследований поведения полиэлектролитных растворов. Во втором разделе подроб-

но излагаются основные экспериментальные данные и теоретические подходы, относящиеся к исследованию набухания и коллапса полиэлектролитных гелей. Третий раздел содержит описание экспериментальных исследований и существующих теоретических моделей полиэлектролитных комплексов.

В главе 2 исследуется влияние ионной ассоциации на конформационное поведение заряженных макромолекул. Глава состоит из четырех разделов, где представлены оригинальные теории набухания и коллапса полиэлектролитных гелей с частичной ионной ассоциацией,<sup>5,6</sup> конформационного поведения одиночных полиэлектролитных цепей и заряженных микрогелей разной молекулярной массы в разбавленных растворах,<sup>7,9,11</sup> а также полиамфолитов.<sup>10</sup> Каждый из разделов содержит описание модели, обсуждение результатов, сравнение их с экспериментальными наблюдениями и основные выводы.

Условия образования ионных пар можно оценить, исходя из следующих простых соображений. При образовании ионной пары, с одной стороны, выигрывается энергия кулоновского взаимодействия двух зарядов  $\pm e$ , находящихся на расстоянии  $a$  друг от друга,  $E \sim e^2/(\epsilon a)$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. С другой стороны, проигрывается энтропия независимого трансляционного движения противоиона. С точностью до логарифмического фактора свободная энергия, связанная с энтропийными потерями при связывании противоиона, порядка  $kT$ . Пренебрегая логарифмическим фактором, можно сказать, что безразмерный параметр, описывающий условия образования ионных пар, есть отношение  $E$  к  $kT$ , то есть

$$u = \frac{e^2}{\epsilon a k T}. \quad (1)$$

Если  $u$  заметно превосходит единицу, то выигрыш в энергии кулоновского притяжения превышает проигрыш в энтропии, и противоионы связываются с ионами на полимерных цепях (иономерный режим). Если соотношение обратное, то энтропийный фактор является доминирующим, и противоионы находятся в свободном состоянии, что соответствует полиэлектролитному режиму. В воде ( $\epsilon = 81$ ) при комнатной температуре и расстоянии между ионами в ионных парах порядка 0.7 нм параметр  $u \sim 1$ .

Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость полимерных растворов, значение которой существенно влияет на величину  $u$ , а следовательно, и на процессы ионной ассоциации, определяется не только типом растворителя, но и концентрацией обычно неполярного полимерно-

го компонента. Поэтому при изменении внешних условий, приводящем к изменению концентрации полимера, в полиэлектролитных системах могут происходить переходы между полиэлектролитным и иономерным режимами поведения. Этот факт до сих пор не учитывался при исследовании свойств полиэлектролитов. В наших работах, изложенных в данной главе, было впервые показано, что уменьшение диэлектрической проницаемости при увеличении объемной доли полимера существенно — не только количественно, но и качественно — влияет на поведение различных ион-содержащих полимерных систем.

Описывая возможность образования ионных пар и мультиплетов между противоионами и зарядами на полимерных цепях, мы предполагаем, что диэлектрическая проницаемость уменьшается с увеличением объемной доли полимера  $\Phi$  в полиэлектролитной системе согласно линейному закону  $\varepsilon = \varepsilon_s(1 - \delta\varepsilon\Phi)$ , где  $\delta\varepsilon = (\varepsilon_s - \varepsilon_p)/\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_p$  — диэлектрические проницаемости чистого растворителя и чистого полимера, соответственно. Линейная интерполяция позволяет наглядно продемонстрировать основные качественные особенности, связанные с уменьшением полярности системы в полярных растворителях с ростом концентрации малополярного полимера.

В *первом разделе* изучается влияние ассоциации ионов на набухание и коллапс полиэлектролитных гелей. Образование ионных пар в сетке приводит к двум значительным эффектам: во-первых, доля подвижных противоионов в сетке и, следовательно, их «распирающее» осмотическое давление уменьшаются, результатом чего является уменьшение степени набухания геля; во-вторых, благодаря диполь-дипольному притяжению ионные пары могут агрегировать с образованием мультиплетов, которые играют роль дополнительных физических сшивок, что также способствует формированию более плотного сколлапсированного состояния сетки.

Оба эти фактора, а также зависимость диэлектрической проницаемости от состава микроокружения учитываются в нашей теории. На рис. 1 представлена схематическая модель геля с ионными парами и мультиплетами.

Равновесная степень набухания геля описывается параметром  $\alpha$ , который носит название коэффициента набухания и определяется как  $\alpha = (V/V_0)^{1/3}$ , где  $V$  и  $V_0$  — объем геля в равновесии и в начальном состоянии, в котором конформации субцепей наиболее близки к гауссовым.

Свободная энергия геля записывается в приближении среднего поля и состоит из следующих основных вкладов:

- 1) Свободная энергия упругой деформации субцепей геля, в которой

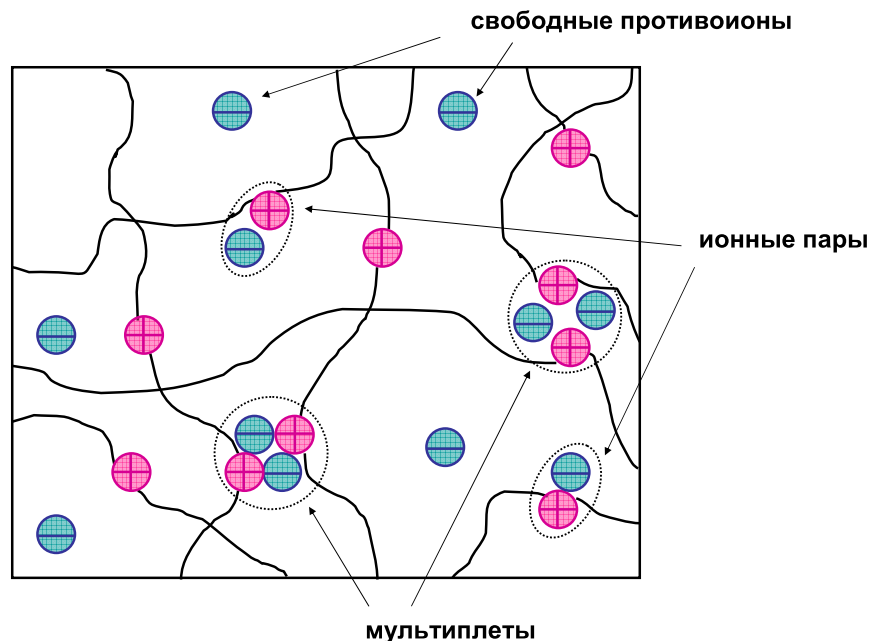


Рис. 1: Схематическое представление полиэлектролитного геля с ионными парами и мультиплетами.

учтено, что число субцепей при ассоциации ионов в мультиплеты изменяется.

2) Свободная энергия взаимодействий незаряженных звеньев в геле, которая записана в рамках теории Флори—Хаггинса. Качество растворителя, в котором набухает гель, может изменяться, например, при изменении температуры, и описывается параметром взаимодействий Флори—Хаггинса  $\chi$ .

3) Свободная энергия, связанная с энтропией независимого трансляционного движения подвижных противоионов в геле.

4) Свободная энергия связанных противоионов, которая состоит из энергетического и энтропийного вкладов, последний обусловлен комбинаторной энтропией распределения противоионов.

5) Вклад в свободную энергию от образования мультиплетов в геле учитывает выигрыш в энергии порядка  $ukT$ , и потери энтропии, связанные с тем, что два мономерных звена, входящих в мультиплет, вынуждены находиться в непосредственной близости друг от друга на расстоянии порядка размера мономерного звена  $a$ .

Равновесные значения  $\alpha$ , доли ионных пар и доли мультиплетов находились путем минимизации свободной энергии.

Одним из основных результатов, полученных в этом разделе, является вывод о возможности существования нового состояния геля, кото-

рое мы назвали суперсколлапсированным. В отличие от обыкновенного глобулярного состояния геля в плохом растворителе новое суперсколлапсированное состояние более плотное, кроме того, в этом состоянии практически все противоионы входят в состав ионных пар, то есть система демонстрирует иономерное поведение.

Существование нового суперсколлапсированного состояния является проявлением следующего лавинообразного процесса: с образованием ионных пар уменьшается число подвижных противоионов и тем самым снижается создаваемое ими «распирающее» осмотическое давление. В результате гель сжимается, и, следовательно, уменьшается диэлектрическая проницаемость внутри геля, что в свою очередь приводит к дальнейшему росту числа ионных пар и сокращению размеров геля и т.д. Суперсколлапсированное состояние дополнительно стабилизируется образованием мультиплетов.

Появление суперсколлапсированного состояния приводит к тому, что коллапс сетки при ухудшении качества растворителя может осуществляться путем двух фазовых переходов первого рода: сначала происходит переход геля в обычное сколлапсированное состояние, а затем — в суперсколлапсированное с иономерной структурой.

Эти результаты подтверждаются полученными впоследствии экспериментальными данными. В частности, на возможность существования суперсколлапсированного состояния указывает двухступенчатый характер коллапса геля поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) в водной среде при добавлении иодида натрия (Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Sokolov E.L., Chu V. *Macromolecules*, 1995, v. 28, p. 3930). Первая стадия коллапса, наблюдаемая и для других солей, например, хлорида и бромида натрия, соответствует обычной контракции геля в растворе соли. Вторую, более медленную стадию авторы объясняют образованием ионных пар между положительно заряженными группами на цепях сетки и анионами соли. Поскольку ионы йода обладают большей поляризуемостью по сравнению с ионами хлора и брома, они способны образовывать большее число ионных пар с большим дипольным моментом, что способствует их объединению в мультиплеты. Экспериментальное доказательство образования мультиплетов в полимерных гелях было получено в работе (Smirnov V.A., Philippova O.E., Sukhadolski G.A., Khokhlov A.R. *Macromolecules*, 1998, v. 31, p. 1162) методом флуоресцентной спектроскопии для полиметакрилатных гелей с флуоресцирующими противоионами европия.

Наиболее ярким проявлением ионной ассоциации и существования

иономерного суперсколлапсированного состояния является коллапс геля, вызванный ростом степени его ионизации  $f$ . Например, если гель образован слабой поликарбоксовой кислотой, доля заряженных групп геля увеличивается при титровании, то есть при добавлении основания в раствор.

Введение небольшого количества зарядов в процессе титрования сначала приводит к набуханию сетки за счет осмотического давления противоионов. Набухание геля продолжается до тех пор, пока  $f$  не достигнет критического значения, после чего свободная энергия суперсколлапсированного состояния становится минимальной, и система «переключается» из набухшего полиэлектролитного в суперсколлапсированный иономерный режим. Переход сопровождается лавинообразным процессом, описанным выше. Интересно отметить, что суперсколлапсированное состояние геля является более компактным, чем начальное состояние нейтрального геля. Причиной этого является тенденция к образованию более плотного геля, что приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости и увеличению энергетического выигрыша от ионной ассоциации.

Теоретическое предсказание возможности коллапса гелей, вызванного их зарядом, было впоследствии подтверждено экспериментально, впервые на примере гелей полиметакриловой кислоты в метаноле (Philippova O.E., Sitnikova N.L., Demidovich G.B., Khokhlov A.R., *Macromolecules*, 1996, v. 29, p. 4642). Поведение удельной проводимости позволяет утверждать, что коллапс геля действительно сопровождается образованием ионных пар. Экспериментально обнаружено, что в сколлапсированном состоянии гель более компактен, чем исходный нейтральный гель.

Во *втором разделе* представлена модель для описания конформационного поведения микрогелей в разбавленных растворах. Микрогели представляют собой набор упругих цепей, часть которых образует сеточный каркас. Размеры микрогелей варьируются от 100 нм до 1 мкм. Они находят широкое применение в силу их высокой восприимчивости и быстрого отклика на внешние воздействия. Биосовместимые микрогели используются как носители для доставки лекарственных средств.

Существенное различие в конформационном поведении макроскопических гелей и микрогелей связано с различным распределением их противоионов в системе. В силу условия макроскопической электронейтральности макрогель удерживает внутри себя все противоионы в бессолевых растворах. Именно осмотическое давление противоионов приводит к вы-

соким степеням набухания гелей, а также к скачкообразному коллапсу геля при ухудшении качества растворителя. Напротив, микрогель в разбавленном растворе не является электронейтральным, часть его противоионов может выходить во внешний раствор. При этом доля вышедших в раствор противоионов должна зависеть от молекулярной массы микрогеля и сильно влиять на его конформационное поведение.

В связи с этим, в нашей модели при записи свободной энергии системы учитывается возможность существования трех различных состояний противоионов: связанные противоионы в ионных парах, свободные противоионы, удерживаемые внутри микрогеля, и противоионы, вышедшие во внешний раствор и обладающие энтропией трансляционного движения во всем объеме растворителя. Предложенная нами модель позволила проследить эволюцию распределения противоионов при увеличении молекулярной массы микрогелей.

В качестве первого шага было проанализировано поведение одиночных полиэлектролитных цепей (предельный случай микрогеля с одной субцепью) в разбавленных растворах. В частности, было показано, что в хорошем растворителе, когда концентрация полимера в растворе мала, практически все противоионы выходят из полимерных клубков во внешний раствор. Энтропийный вклад подвижных противоионов в свободную энергию превышает вклад электростатических взаимодействий, так что противоионам выгодно равномерно распределиться по всему объему системы. При этом степень набухания  $\alpha$  одиночной цепи, содержащей  $N$  мономерных звеньев, в растворе определяется балансом упругой энергии и энергии электростатического отталкивания неэкранированных зарядов на полимерных цепях,  $\alpha \sim N^{1/2}u^{1/3}f^{2/3}$ . Набухание субцепей геля происходит за счет осмотического давления удерживаемых внутри геля противоионов, и в этом случае  $\alpha \sim (Nf)^{1/2}$ . При  $f \ll 1$  осмотическое давление противоионов приводит к значительно большему набуханию, чем электростатические взаимодействия.

В плохом растворителе цепь коллапсирует, увеличивается плотность заряда на полимере, что приводит к конденсации противоионов внутри цепей, облегчающей дальнейший процесс ионной ассоциации.

Как и для полиэлектролитных гелей, нами была показана возможность коллапса одиночных цепей при увеличении их степени ионизации  $f$  с «переключением» из полиэлектролитного в иономерный режим, в котором практически все противоионы находятся в ассоциированном состоянии (см. рис. 2, здесь и далее через  $u_0$  обозначено значение параметра  $u$  при  $\varepsilon = \varepsilon_s$ ). Предложенная нами теория позволила объяснить немо-



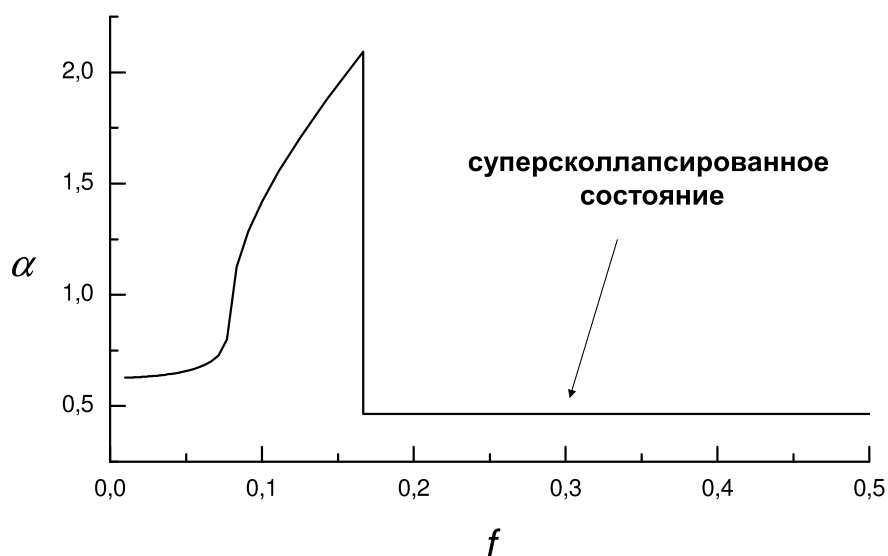


Рис. 2: Зависимость коэффициента набухания полиэлектролитных макромолекул  $\alpha$  от их степени ионизации  $f$  для  $N = 100$ ,  $u_0 = 1$ ,  $\delta\varepsilon = 0.94$  and  $\chi = 0.75$ .

нотонное поведение степени набухания линейных полиэлектролитов при титровании, экспериментально обнаруженное и исследованное различными методами в работах (Klooster N.Th.M., van der Touw F., Mandel M., *Macromolecules*, 1984, v.17, pp. 2070-2087).

При анализе поведения микрогелей было показано, что при набухании в хорошем растворителе наиболее важным фактором, влияющим на значение коэффициента набухания, является различие в концентрациях противоионов внутри и снаружи заряженных частиц геля разных размеров. В растворителях более плохого качества становятся исключительно важными также процессы ионной ассоциации. В частности, коллапс микрогелей может происходить с формированием суперсколлапсированной фазы. При этом конформационное поведение микрогеля определяется не только его степенью заряженности, но и молекулярной массой. На рис. 3 приведены зависимости коэффициента набухания  $\alpha$  от числа  $\nu$  субцепей микрогеля для  $\chi = 1$ , то есть в плохом растворителе. Видно, что в одних и тех же условиях микрогели, имеющие небольшое число субцепей, и наоборот, достаточно большие частицы коллапсируют, в то время как другие, имеющие промежуточные молекулярные массы, оказываются набухшими.

В микрогелях с малым числом субцепей в сколлапсированном состо-

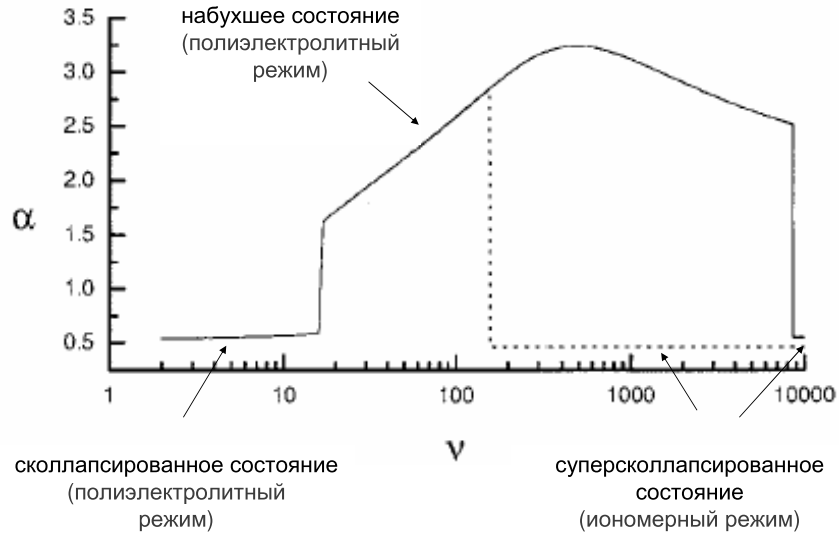


Рис. 3: Зависимости коэффициента набухания  $\alpha$  от числа субцепей  $\nu$  для  $N = 100$ ,  $f = 0.05$ ,  $u_0 = 1$ ,  $\chi = 1$  и различных значений отношения  $\delta\varepsilon = 0$  (сплошная линия);  $\delta\varepsilon = 0.95$  (пунктирная линия).

янии ионные пары практически не образуются (реализуется полиэлектролитный режим), и подавляющее большинство противоионов выходит во внешний раствор. В результате этого частицы геля имеют нескомпенсированный заряд, который растет пропорционально их молекулярной массе. При этом размер микрогелей определяется объемными взаимодействиями незаряженных звеньев и увеличивается гораздо медленнее, как  $\nu^{1/3}$ . Таким образом, возрастает плотность энергии электростатических взаимодействий, и при некотором значении  $\nu = \nu^*$  этот вклад в свободную энергию начинает доминировать над вкладом объемных взаимодействий, так что частицы переходят в набухшее состояние, в котором объем определяется балансом электростатического отталкивания между зарядами цепей и их упругой энергией (реализуется первый скачок на зависимостях  $\alpha(\nu)$ ).

С другой стороны, с дальнейшим ростом  $\nu$  все большее число противоионов начинает концентрироваться внутри микрогелей. Электростатические взаимодействия экранируются, и схлопнувшиеся конформации микрогеля снова становятся энергетически более выгодными. При этом большие частицы переходят в суперсхлопнутое иономерное состояние благодаря энергетическому выигрышу от образования ионных пар и мультиплетов.

Описанные эффекты имеют чрезвычайно важное значение при создании систем доставки лекарственных средств на основе микрогелей.

В *четвертом разделе* исследовано влияние ионной ассоциации на конформационное поведение полиамфолитных цепей. Полиамфолитами называются макромолекулы, содержащие как положительно, так и отрицательно заряженные группы. Интерес к исследованию полиамфолитов во многом связан с тем, что к ним относятся макромолекулы белков. Наличие зарядов обоих знаков на цепи, а также двух типов противоионов делает их теоретическое описание достаточно сложным. Обычно кулоновские взаимодействия в таких системах описывают в рамках приближения Дебая-Хюккеля. Известно, что если общий заряд макромолекулы полиамфолита равен нулю, то она коллапсирует за счет притяжения, вызванного корреляциями зарядовой плотности. Цепь с избытком заряда одного знака набухает за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных групп. Однако в ряде экспериментов было обнаружено, что в сколлапсированном состоянии цепи полиамфолита образуются солевые связи между противоположно заряженными группами. Этот эффект впервые рассмотрен в нашей работе.<sup>10</sup> Особенностью предложенной модели является учет возможности образования ионных пар как между противоположно заряженными группами на полимере, играющими роль физических сшивок, так и между ионами на цепи и противоионами. Показано, что сколлапсированное состояние цепи с ионными парами является более плотным, чем без ионных пар. Увеличение количества нескомпенсированного заряда на цепи приводит сначала к набуханию за счет электростатического отталкивания, а затем к коллапсу цепи при больших степенях заряженности за счет связывания противоионов, как и в случае полиэлектролита.

Таким образом, показано, что образование ионных пар между ионами на полимерных цепях и противоионами с их последующим объединением в мультиплеты существенно влияет на конформационное поведение одиночных ион-содержащих макромолекул в разбавленных растворах, включая полиэлектролитные гели, и приводит к появлению новых эффектов, важнейшими из которых являются возникновение нового суперсколлапсированного состояния с иономерной мультиплетной структурой и коллапс полимера при его зарядении.

**Глава 3** посвящена изучению влияния ионной ассоциации на фазовое поведение полуразбавленных полиэлектролитных растворов при измене-

нии концентрации полимера, качества растворителя и добавлении низкомолекулярной соли.

В *первом разделе* получены фазовые диаграммы бессолевого полиэлектролитного раствора.<sup>12</sup> Известно, что внесение небольшой доли заряда  $f$  на цепи приводит к улучшению растворимости полимера, критическая точка сдвигается в область плохого растворителя. Это связано с наличием в полиэлектролитном растворе низкомолекулярных противоионов, которые при макроскопическом расслоении системы теряют часть энтропии трансляционного движения. Чем больше заряд полимера, тем выше стабильность однородного состояния.

Если в растворе могут образовываться ионные пары, то положение критической точки зависит не только от доли заряженных групп, но и от параметра  $u$ , определяющего долю ионных пар, а следовательно, и реальный заряд цепей. Чем больше  $u$ , тем меньше заряд, тем ближе кривые фазового равновесия лежат к бинадали нейтрального полимерного раствора.

В нашей модели впервые было учтено, что ионы на цепях и противоионы могут обратимо образовывать ионные пары и мультиплеты, состоящие из двух ионных пар. Плотность свободной энергии полиэлектролитного раствора была записана в виде суммы двух вкладов: свободной энергии нейтрального полимерного раствора  $F_0$  и свободной энергии, связанной с наличием зарядов в системе  $F_{el-st}$ .

Первый вклад  $F_0$  учтен в рамках теории Флори–Хаггинса:

$$\frac{F_0}{kT} = \frac{\Phi}{N} \ln \Phi + (1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) - \chi \Phi^2,$$

где  $\Phi$  — объемная доля полимера в растворе,  $N$  — число мономерных звеньев в полимерных цепях.

Свободная энергия  $F_{el-st}$  имеет вид:

$$\frac{F_{el-st}}{kT} = f\Phi \ln \Phi + 2f\Phi \left[ \ln(1 - p - q) + \frac{p}{2} + \frac{3q}{4} \right],$$

где  $p$  и  $q$  — доли ионных пар и мультиплетов в растворе, которые зависят от объемной доли зарядов  $f\Phi$  и констант  $k_1$  и  $k_2$  реакций образования ионных пар и мультиплетов:  $k_1 \sim \exp(u)$ ,  $k_2 = k_1^3$ , где величина  $u$  определяется выражением (1).

Нами было впервые показано, что картина фазового поведения качественно меняется, если ионные пары могут объединяться в мультиплеты. В этом случае ионные пары играют роль ассоциирующих групп, и их притяжение приводит к эффективному притяжению между всеми моно-

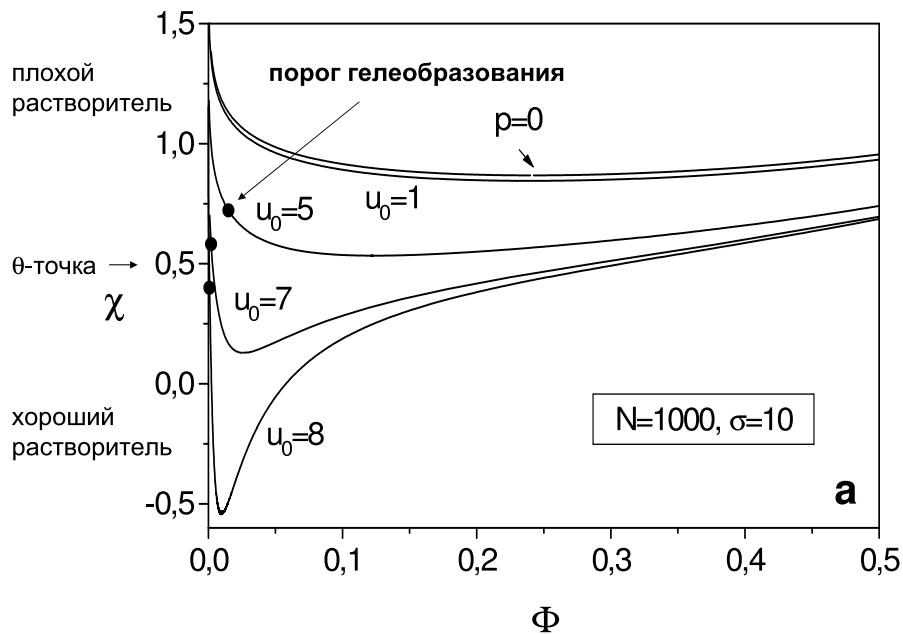


Рис. 4: Фазовые диаграммы (бинодали) полиэлектrolитного раствора для  $N = 1000$ ,  $f = 1/\sigma = 0.1$ ,  $\delta\varepsilon = 0$  и разных значений параметра  $u_0$ . На рисунке представлена также бинодаль полиэлектrolитного раствора, полученная без учета ионной ассоциации ( $p = 0$ ).

мерными звеньями и эффективной перенормировке параметра полимер-полимерных взаимодействий  $\chi$ . С ростом параметра электростатических взаимодействий увеличивается тенденция к ионной ассоциации, в результате бинодали опускаются ниже бинодали нейтрального раствора, так что фазовое расслоение может иметь место в хорошем для незаряженных мономерных звеньев растворителе (см. рис. 4), то есть при  $\chi < 0.5$ .

Более того, мультиплеты играют роль физических сшивок, так что при некоторой их доле в растворе происходит гелеобразование. Порог гелеобразования в системе был оценен с помощью результатов классической теории гелеобразования Флори-Штокмайера и показан на рис. 4 жирными точками на бинодалях. Видно, что с увеличением силы электростатических взаимодействий (параметра  $u$ ) точка гелеобразования смещается в область меньших концентраций полимера, так что в малополярных растворителях сосуществующими фазами могут быть две фазы геля, различающиеся концентрациями, а также разбавленная фаза золя и более концентрированная гель-фаза.

Если существует различие в диэлектрических проницаемостях чистого растворителя и чистого полимера, т.е.  $\delta\varepsilon = (\varepsilon_s - \varepsilon_p)/\varepsilon_s \neq 0$ , то энергия связи ионов в ионных парах и мультиплетях, а следовательно, и кон-

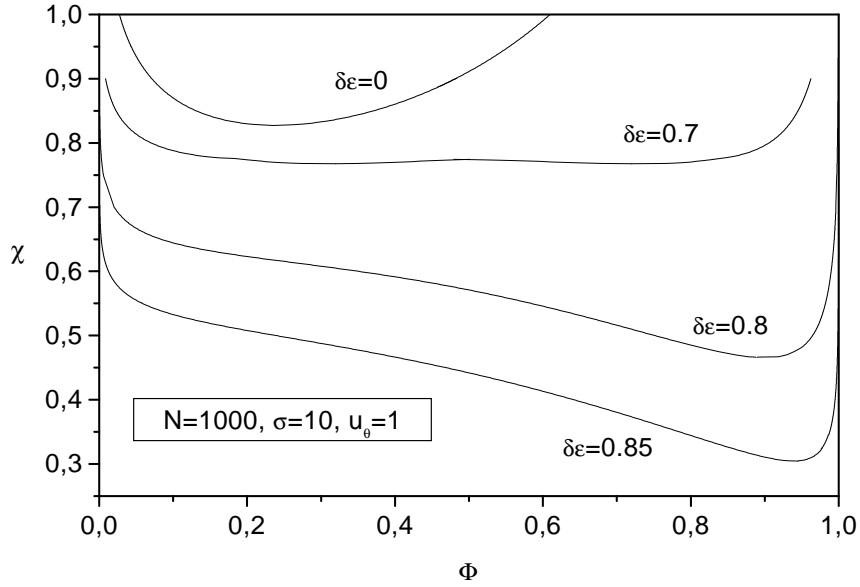


Рис. 5: Фазовые диаграммы (бинодали) полиэлектrolитного раствора для  $N = 1000$ ,  $f = 1/\sigma = 0.1$ ,  $u_\theta = 1$  и разных значений параметра  $\delta\varepsilon$ .

станты ассоциации ионов и ионных пар зависят от объемной доли  $\Phi$  полимера в растворе. Так, доля ионных пар растет с увеличением  $\Phi$  не только потому, что увеличивается вероятность контактов между ионами, но также благодаря росту константы ассоциации. Нами показано, что наличие этого дополнительного фактора, способствующего образованию ионных пар и мультиплетов в концентрированных растворах, приводит к новому качественному изменению вида фазовых диаграмм.

Надо отметить, что в реальных экспериментах качество растворителя, описываемое в нашей модели параметром взаимодействия  $\chi$ , часто может изменяться с температурой. Простейшая температурная зависимость  $\chi$  имеет вид  $\chi = \theta/2T$ , так что в  $\theta$ -растворителе  $\chi = 1/2$ , а при высоких температурах  $\chi$  стремится к нулю.

Зависимость от температуры параметра  $u$  дается уравнением (1). Таким образом,  $u_0 = 2u_\theta\chi$ , где мы ввели обозначение  $u_\theta$  для значения параметра  $u_0$  при  $\theta$ -температуре.

Пример фазовых диаграмм полиэлектrolитных растворов, рассчитанных с учетом зависимости  $u_0(\chi)$ , представлен на рис. 5.

Одной из главных качественно новых особенностей фазовых диаграмм рис. 5 является возникновение тройной точки в некотором интервале значений параметра  $\delta\varepsilon$ . В тройной точке тремя сосуществующими фазами являются разбавленная фаза, практически не содержащая ионных

пар, богатая полимером фаза с невысокой долей ионных пар, однако образующая гель, и концентрированная фаза с долями ионных пар и мультиплетов, близкими к единице. Появление второй критической точки при больших значениях  $\Phi$  связано с концентрационно-зависимым энергетическим выигрышем от ионной ассоциации.

Таким образом, нами найдено, что образование ионных пар и мультиплетов приводит не только к количественному, но также и к качественному изменению фазового поведения бессолевых полиэлектролитных растворов.

Во *втором разделе* этой главы были получены спинодальные кривые полиэлектролитного раствора в присутствии низкомолекулярной соли.<sup>14</sup> При этом мы учли возможность образования ионных пар между ионами полимерных цепей и противоположно заряженными ионами соли. Было показано, что эффекты, найденные для бессолевого раствора, усиливаются с ростом концентрации соли.

Полная доля ионных пар в растворе и доля мультиплетов зависят от концентрации соли в растворе, объемной доли полимера и параметра  $u$ . На рис. 6 показано, как смещается спинодаль полиэлектролитного раствора при увеличении концентрации соли для различных значений параметра  $u$ .

Общая доля ионных пар и доля мультиплетов в растворе быстро растут при увеличении концентрации соли, стремясь к единице. В результате уже для небольших значений концентрации соли спинодаль полиэлектролитного раствора оказывается ниже спинодали нейтрального полимерного раствора, более того, критическая точка смещается в область хорошего растворителя  $\chi < 0.5$ .

Показано, что образование ионных пар и мультиплетов приводит к еще одному новому интересному эффекту, а именно, в малополярных растворителях при определенных концентрациях соли в растворе спинодали могут иметь два минимума (см. рис. 6, кривые 3 и 4). Один минимум соответствует обычному полиэлектролитному раствору. Второй же локальный минимум в области малых значений  $\Phi$  появляется, начиная с некоторой концентрации соли, благодаря агрегации ионных пар. Образование мультиплетов приводит к сшиванию полимерного раствора.

Наличие двух минимумов на спинодальной кривой свидетельствует о возможности существования тройной точки на фазовой диаграмме.

Сделанный нами вывод о том, что рост концентрации соли вызывает переход из полиэлектролитного в иономерный режим поведения поли-

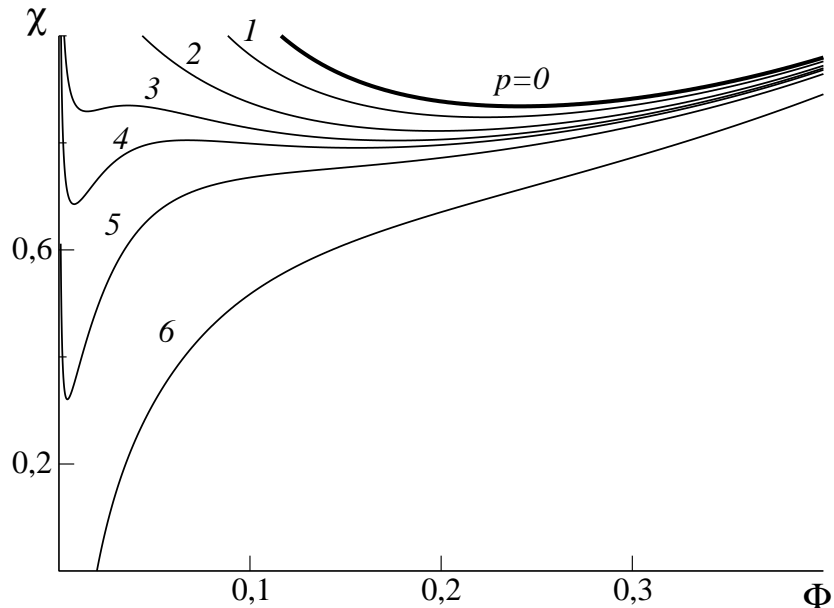


Рис. 6: Спинодали полиэлектrolитного раствора, полученные с учетом образования ионных пар и мультиплетов для  $N = 1000$ ,  $f = 0.1$ ,  $u_0 = 6$  и для различных значений объемной доли соли  $\phi_s a^3 = 0.0005$  (1); 0.001 (2); 0.0013 (3); 0.0015 (4); 0.002 (5); 0.005 (6). Жирной линией показана спинодаль бессолевого полиэлектrolитного раствора без ионных пар ( $p = 0$ ).

электrolитного раствора, был подтвержден экспериментально в работе Волкова Е.В., Филипповой О.Е., Хохлова А.Р. (*Коллоидный журнал*, 2004, т. 66, с. 746) при изучении влияния соли хлорида тетраметиламмония на поведение полиакриловой кислоты, частично нейтрализованной гидроксидом тетраметиламмония в метаноле.

В **главе 4** представлены результаты исследований различных аспектов комплексообразования между противоположно заряженными полиионами, в частности, особенностей комплексо- и мицеллообразования в разбавленных растворах блок-сополимеров с ионным и неионным гидрофильным блоками (блок-иономеров) и противоположно заряженных полиионов.<sup>13,15,17,18</sup> Кроме того, построена теория набухания и коллапса полимерных гелей в растворе полимера, образующего комплекс с субцепями геля,<sup>3</sup> и результаты исследования структуры комплекса одиночной макромолекулы с короткими полимерными цепями.<sup>22</sup>

Известно, что полиэлектrolитные комплексы спонтанно образуются при смешении растворов положительно и отрицательно заряженных полиионов. Противоположно заряженные полиэлектrolитные цепи ассоциируют благодаря электростатическим взаимодействиям. Свойства ПЭК су-



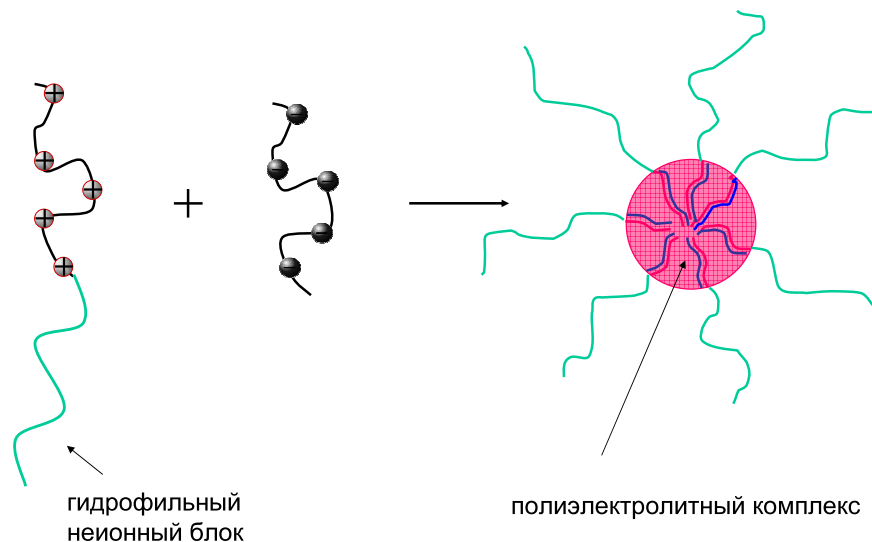


Рис. 7: Схематическое представление образования мицелл при смешении разбавленных растворов блок-сополимеров с полиэлектролитным и неионным гидрофильным блоками и противоположно заряженных цепей.

щественно зависят от зарядовой композиции смеси. Нестехиометрические комплексы образуются, если в растворе есть некоторый избыток полиионов одного знака. Из-за наличия нескомпенсированного заряда нестехиометрические комплексы, как правило, растворимы. Напротив, стехиометрические комплексы, содержащие одинаковое количество зарядов разного знака, обычно выпадают в осадок.

Недавно экспериментально было обнаружено, что стабильные дисперсии образуются в случае, если один из полиионов химически соединен с гидрофильным неионным блоком. Исключенный объем мономерных звеньев этого блока приводит к появлению в растворе мицеллярных агрегатов конечного размера со структурой ядро-оболочка: ядро образовано комплексом, а оболочка — гидрофильными блоками (см. рис. 7).

Термодинамический подход для теоретического описания комплексо- и мицеллообразования в таких системах впервые разработан в работе<sup>13</sup> и представлен в *первом разделе* этой главы. Плотность свободной энергии раствора записана в следующем виде

$$\frac{F}{kT} = \phi_{AB} \ln \phi_{AB} + \phi_{AB} \frac{F_{AB}}{kT} + \phi_S \ln \phi_S + \phi_S \frac{F_s}{kT} + \sum_{m,n} [\phi_{mn} \ln \phi_{mn} + \phi_{mn} \frac{F_{mn}}{kT}],$$

где  $\phi_{AB}$ ,  $\phi_S$ ,  $\phi_{mn}$  и  $F_{AB}$ ,  $F_S$ ,  $F_{mn}$  — объемные доли и свободные энергии цепей блок-сополимера, гомополимера и  $mn$ -мицелл, соответственно. Путем минимизации свободной энергии  $F$  с учетом условий сохранения полных объемных долей молекул блок-сополимера  $\Phi_{AB}$  и гомополимера  $\Phi_S$  в растворе:

$$\phi_{AB} + \sum_{m,n} \phi_{mn} m = \Phi_{AB}$$

$$\phi_S + \sum_{m,n} \phi_{mn} n = \Phi_S$$

были рассчитаны распределения  $\phi_{mn}$  по концентрациям мицеллярных агрегатов данного состава. При этом в свободной энергии мицелл  $F_{mn}$  были учтены следующие основные вклады: свободная энергия гидрофильной короны, поверхностная свободная энергия ядра, и электростатическая энергия в случае, если заряд мицелл отличен от нуля.

Проанализировано, как критическая концентрация ассоциации, при которой начинается эффективное комплексообразование, и критическая концентрация мицеллообразования, при которой мицеллярная фаза является доминирующей в растворе, зависят от концентраций полимерных компонентов в растворе.

Обнаружено явление диспропорционирования в системе, когда функция распределения мицелл по составу имеет два максимума, то есть в растворе сосуществуют комплексы различной степени нейтрализации. Бимодальные функции распределения наблюдались в работе (GoHy J.-F., Varshney S.K., Antoun S., Jerome R. *Macromolecules* 2000, v. 33, p. 9298) при исследовании мицеллообразования в растворах протонированного поли(2-винилпиридин)-блок-полиэтиленоксида и полистиролсульфоната натрия.

Показано, что в случае сильной ассоциации, когда комплекс стабилизируется за счет образования ионных пар между противоположно заряженными ионами на полимерных цепях, заряд мицелл, будучи близким к нулю во всем интервале изменения соотношения между концентрациями противоположно заряженных групп полиионов в растворе, меняет знак при стехиометрической зарядовой композиции, что находится в соответствии с рядом экспериментальных наблюдений.

Во *втором разделе* изучены зависимости основных характеристик мицелл от параметров системы, таких как степень заряженности полиионов и полярность и качество растворителя.<sup>18</sup> Для этого была разработана модель полиэлектролитного комплекса, образующего ядро мицелл, в ко-

торой впервые учитываются как притяжение, вызванное корреляциями зарядовой плотности в системе, так и процессы ионной ассоциации. До сих пор эти два фактора учитывались по отдельности, что сильно сужало границы применимости моделей.

Основное внимание в наших работах было направлено на рассмотрение стехиометрических композиций смеси, так как именно в этом случае мицеллярные агрегаты являются наиболее стабильными. Стехиометрический комплекс описывается как полиэлектролитная глобула с частичной ионной ассоциацией, и используется подход, разработанный И. М. Лифшицем для изучения структуры полимерных глобул. В свободной энергии учтены следующие вклады: свободная энергия нейтрального полимерного раствора, записанная в рамках теории Флори–Хаггинса, свободная энергия, связанная с образованием ионных пар, и свободная энергия не объединенных в ионные пары зарядов в приближении Дебая–Хюккеля. Показано, что объемные свойства ПЭК и его поверхностное натяжение существенно зависят от доли  $f$  заряженных групп на полимерных цепях и параметра  $u$ , описывающего силу электростатических взаимодействий. При малых  $f$  и  $u$  доля ионных пар близка к нулю, система находится в полиэлектролитном режиме, и комплекс, который стабилизируется за счет корреляционного зарядового притяжения, значительно набухает.

При увеличении параметра  $u$ , то есть, в частности, при уменьшении полярности среды, равновесие реакции ионной ассоциации смещается в сторону образования ионных пар, и возрастает их роль в формировании ПЭК. В неполярном растворителе значение доли ионных пар  $p$  близко к единице, то есть практически все ионы включены в ионные пары. Система в этом случае находится в иономерном режиме.

Следует отметить, что ионные пары играют роль физических сшивок между полимерными цепями, а противоположно заряженные ионы на полимерных цепях — роль ассоциирующих групп. Как отмечалось выше, присутствие ассоциирующих групп на полимерных цепях приводит к эффективному притяжению между всеми мономерными звеньями, в результате чего плотность полимера в ПЭК растет. При этом чем больше групп, способных к ассоциации, тем больше эффективное притяжение. Поэтому объемная доля  $\phi_0$  полимера в ПЭК возрастает с увеличением как  $u$ , так и  $f$ , но в отличие от монотонного характера функций  $\phi_0(f)$ , в зависимости объемной доли  $\phi_0$  полимера в ПЭК от  $u$  проявляется немонотонность (см. рис. 8).

Первоначальный рост  $\phi_0$  при малых значениях  $u$  связан с усилением

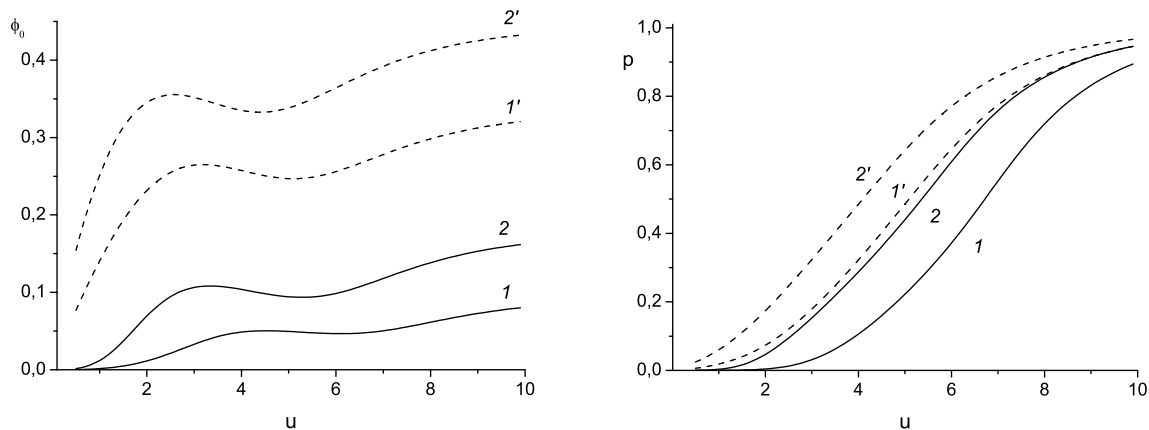


Рис. 8: Зависимости объемной доли полимера в ПЭК (слева) и доли ионных пар (справа) от  $u$  для следующих значений параметров:  $\chi = 0$ ,  $f = 0.1$  (1);  $\chi = 1/2$ ,  $f = 0.1$  (1');  $\chi = 0$ ,  $f = 0.2$  (2);  $\chi = 1/2$ ,  $f = 0.2$  (2').

электростатического притяжения за счет корреляций зарядовой плотности. В этой области значений  $u$  ( $u \leq 1$ ) доля  $p$  ионных пар мала. Однако уже при небольшом превышении значения  $u = 1$  величина  $p$  становится отличной от нуля. В средах средней полярности ( $u \sim 3 \div 5$ ) при увеличении параметра  $u$  плотность комплекса несколько уменьшается. По-видимому, это связано с тем, что доля несвязанных ионов уменьшается, соответственно, уменьшается вклад от их электростатического притяжения, с другой стороны, значение  $p$  еще тоже мало и, следовательно, мал вклад от ионной агрегации. Доля ионных пар тем не менее растет с ростом  $u$  и при достижении некоторого критического значения притяжение за счет ассоциации становится доминирующим. При больших значениях  $u$ , когда  $p \sim 1$ , основной вклад в притяжение вносит формирование ионных пар.

Таким образом, нами показано, что при увеличении параметра  $u$  происходит переход из полиэлектролитного режима, когда ионы не образуют ионных пар, в иономерный, когда большая часть ионов оказывается в связанном состоянии. Аналогичное переключение из полиэлектролитного в иономерный режим при увеличении силы электростатических взаимодействий наблюдалось в работах по компьютерному моделированию ПЭК (Wang Z., Rubinstein M. *Macromolecules*, 2006, v. 39, p. 5897).

Следует отметить, что в связи с тем, что объемная доля неполярного полимера в комплексе может быть значительной, диэлектрическая проницаемость внутри ПЭК может оказаться гораздо меньше, чем ди-

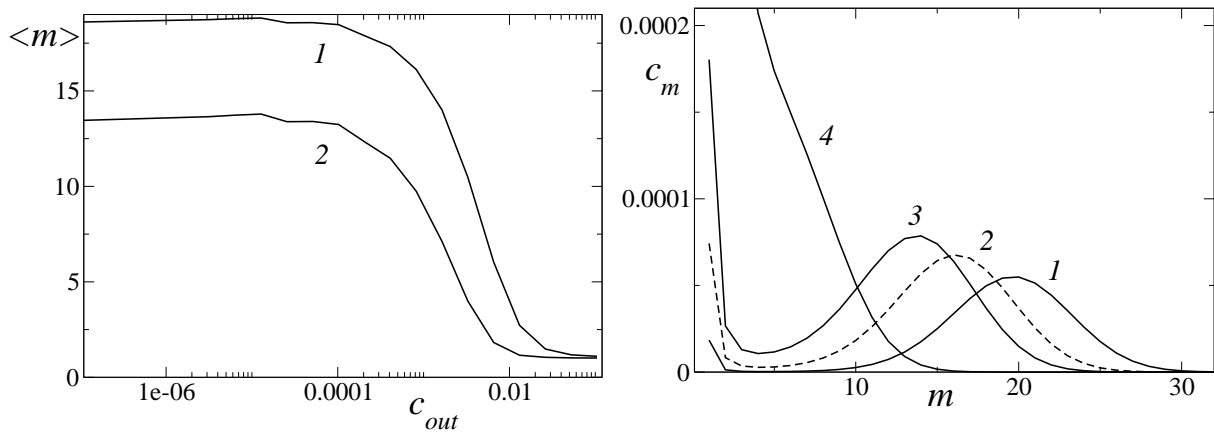


Рис. 9: Зависимость среднего агрегационного числа мицелл от объемной доли соли  $c_{out}$  в растворе для  $f = 0.33$ ,  $u_0 = 1$ ,  $N = 1500$  и  $\Phi_{AB} = 0.005$  (1) и  $\Phi_{AB} = 0.0005$  (2) (слева). Распределение мицеллярных агрегатов по размерам для  $\Phi = 0.005$  и разных значений объемной доли соли в растворе  $c_{out} = 3 \cdot 10^{-6}$  (1),  $1.6 \cdot 10^{-3}$  (2),  $3.2 \cdot 10^{-3}$  (3),  $1.3 \cdot 10^{-2}$  (4) (справа).

электрическая проницаемость растворителя, в частности, воды. Поэтому образование ионных пар играет существенную роль в формировании ПЭК, особенно в случае сильно заряженных полиэлектролитов.

На основе рассчитанных свойств ПЭК были изучены зависимости параметров мицеллярных агрегатов, образующихся в разбавленных растворах блок-иономеров и противоположно заряженных цепей, ядро которых представляет собой ПЭК, от степени заряженности полиионов, качества и полярности растворителя.

Влияние соли на стабильность мицеллярных агрегатов было проанализировано в полиэлектролитном режиме, в котором образованием ионных пар можно пренебречь.<sup>17</sup> Нами впервые были рассчитаны зависимости поверхностного натяжения ПЭК, образующего ядро мицелл, и агрегационного числа мицелл от концентрации соли в растворе. Найдено, что при некоторой концентрации  $c_{out}$  поверхностное натяжение уменьшается и стремится к нулю. Это происходит в том же интервале концентраций, в котором падает объемная доля ПЭК, то есть добавление соли, экранирующей электростатические взаимодействия, разрушает комплекс и, соответственно, приводит к разрушению мицеллярных агрегатов.

Зависимость среднего агрегационного числа мицелл от концентрации соли и эволюция распределения мицелл по размерам при увеличении содержания соли в растворе показана на рис. 9. При малых  $c_{out}$  распределение имеет максимум при  $m \gg 1$ , что означает, что цепи блок-сополимера образуют мицеллы. С ростом концентрации соли появляется

еще один максимум, соответствующий мономерам. При  $c_{out} \approx 1.6 \cdot 10^{-3}$  значения концентраций в двух максимумах сравниваются. При дальнейшем добавлении соли мономеры начинают доминировать в растворе, при этом среднее агрегационное число сравнивается с единицей.

Разрушение комплексов полиметакриловая кислота-блок-полиэтиленоксид и поли(2-винилпиридин)-блок-полиэтиленоксид при добавлении соли наблюдалось, например, в экспериментальной работе Gohy J.-F., Varshney S.K., Jerome R. *Macromolecules*, 2001, v. 34, p. 3361.

В *третьем разделе* этой главы представлены результаты изучения конформационного поведения стехиометрических комплексов, образованных блок-иономерами с короткими блоками и длинной полиэлектролитной цепью. Такие комплексы аналогичны гребнеобразным полимерам, основная цепь которых представляет собой комплекс, а боковые цепи образованы гидрофильными блоками блок-сополимеров. Поэтому для изучения их конформационного поведения проведено моделирование методом Монте-Карло одиночной цепи гребнеобразного полимера с притягивающимися мономерными звеньями основной цепи. Показано, что при увеличении энергии притяжения происходит сегрегация мономерных звеньев разного типа с образованием мицеллярной структуры. Основная цепь формирует глобулярное ядро мицеллы, в то время как боковые цепи образуют внешнюю оболочку, или корону, мицелл.

Показано, что параметры гребнеобразной макромолекулы существенно влияют на структуру глобулярной мицеллярной конформации. С постепенным ростом плотности пришивки боковых цепей происходит переход из сферической в вытянутую эллипсоидальную конформацию, а затем в конформацию ожерелья. Для больших плотностей пришивки и больших длин основной цепи наиболее стабильной является конформация ожерелья, в которой зависимость радиуса инерции основной цепи от ее длины отлична от обычной зависимости  $N^{1/3}$  для сферической глобулы. Показано, что ожерельеподобные конформации могут образовывать также гребнеобразные полимеры с притягивающимися группами в боковых цепях.<sup>20</sup>

Несферические конформации наблюдались экспериментально и при моделировании полимеров с амфифильными мономерными звеньями.

Наряду с исследованием комплексов линейных полиэлектролитов большой интерес вызывают комплексы сетчатых и линейных полимеров. В *червертом разделе* представлены результаты теоретического изучения

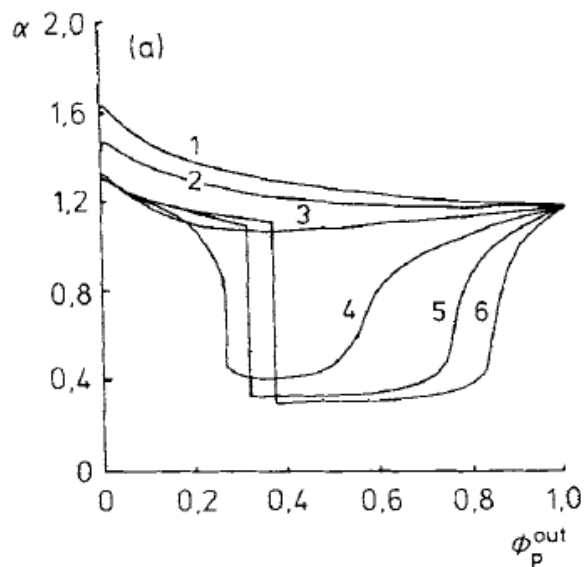


Рис. 10: Зависимости коэффициента набухания сетки  $\alpha$  от объемной доли полимера в растворе  $\Phi_p^{out}$  для различных  $\chi_{cs} = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1 (6).

такого рода комплексов, стабилизированных за счет водородных связей. Примером могут служить комплексы гелей полиметакриловой кислоты с полиэтиленгликолем. При включении звеньев сетки в комплекс изменяется их сродство с растворителем и другими компонентами системы, что определяет многообразие свойств гелей. Такого рода комплексы представляют особый интерес. В частности, благодаря высокой восприимчивости к внешним воздействиям было предложено использовать их в качестве нового типа мембран с контролируемой проницаемостью и носителей лекарственных средств с их контролируемым выделением.

В нашей работе взаимодействие всех компонентов системы (молекул растворителя, звеньев сетки, не включенных в комплекс, свободного полимера и комплекса) учтено в рамках теории Флори–Хаггинса. Наиболее интересные и важные результаты были получены для случая, когда все взаимодействия носили атермический характер, кроме взаимодействий звеньев комплекса с растворителем, описываемых параметром Флори–Хаггинса  $\chi_{cs}$ .

Показано, что при  $\chi_{cs} > 0.5$ , то есть когда растворитель является плохим для комплекса, что соответствует экспериментальной ситуации, комплексообразование при малых объемных долях полимера в растворе приводит к коллапсу геля (см. рис. 10, кривые 4, 5 и 6). Коллапс происходит путем фазового перехода первого рода. Дискретный характер коллапса, вызванного комплексообразованием, наблюдался экспериментально. В сколлапсированном состоянии доля звеньев сетки, включенных

в состав комплекса, близка к единице, что также подтверждается экспериментальными данными (Philippova O.E., Karibyants N.S., Starodubtzev S.G. *Macromolecules*, 1994, v. 27, p. 2398).

При больших концентрациях линейного полимера в системе происходит деколлапс сетки (см. рис. 10). Это объясняется выгодностью контакта полимерной сетки и линейного полимера, так как линейный полимер является хорошим растворителем для комплекса. Проникновение полимера в сетку уменьшает внешнее «сдавливающее» давление и вызывает набухание сетки. Для значений  $\chi_{cs}$ , близких к единице, набухание сетки происходит в узком интервале изменения  $\Phi_p^{out}$ , и сетка возвращается в набухшее состояние. Характер деколлапса зависит от степени полимеризации линейного полимера: для длинных цепей он происходит как фазовый переход первого рода, для коротких цепей он осуществляется непрерывным образом.

Впервые предсказанное нами явление деколлапса гелей в результате комплексообразования с линейным полимером было обнаружено экспериментально в работе (Philippova O.E., Karibyants N.S., Starodubtzev S.G. *Macromolecules*, 1994, v. 27, p. 2398).

Наконец, в *последнем разделе* этой главы методом компьютерного моделирования изучается конформационное поведение комплекса одиночной макромолекулы с короткими цепями. Показано, что благодаря термообратимости связей и наличию притяжения между мономерными звеньями комплекса может наблюдаться внутримолекулярное фазовое расслоение.

В **главе 5** представлены результаты теоретического исследования взаимодействия полиэлектролитных гелей с противоположно заряженным поверхностно-активным веществом (ПАВ).<sup>1,2,4,16,19,21</sup>

Схематически модель геля, набухающего в растворе ПАВ, представлена на рис. 11. Предполагалось, что концентрация ионов ПАВ в растворе мала, меньше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), однако в геле мицеллы могли образовываться. Как нами впервые показано, это последнее обстоятельство связано со следующими двумя факторами. Во-первых, при взаимодействии геля с ПАВ происходит эффективная сорбция ионов ПАВ, обусловленная реакцией ионного обмена. В отсутствии низкомолекулярных ионов в растворе все противоионы геля удерживаются в нем, обеспечивая его макроскопическую электронейтральность. При добавлении ионов ПАВ, если полиэлектролитный гель набухает в достаточно большом объеме растворителя, то практически все



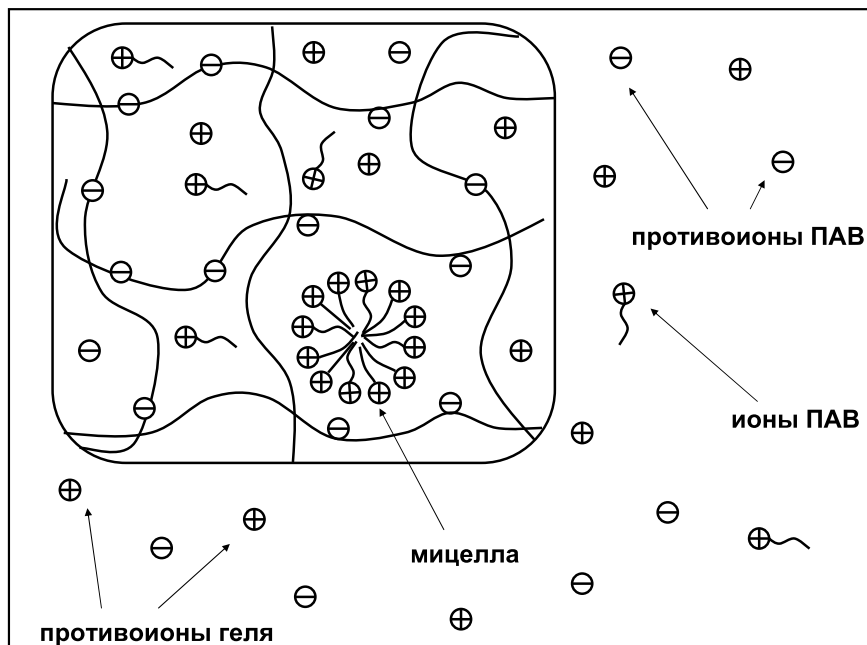


Рис. 11: Схематическое представление геля, набухающего в растворе противоположно заряженного мицеллообразующего ПАВ.

противоионы будут замещены на ионы ПАВ, так что их концентрация в геле будет близка к начальной концентрации заряженных звеньев геля  $fn$ . В случае достаточно высоких значений  $fn$  можно ожидать, что в результате ионного обмена концентрация ионов ПАВ в сетке окажется значительно выше, чем во внешнем растворе, и превысит критическую концентрацию агрегации.

Во-вторых, значение критической концентрации агрегации внутри геля оказывается существенно ниже, чем ККМ во внешнем растворе. Это связано с тем, что при образовании мицеллы в водном растворе происходит частичная иммобилизация противоионов, нейтрализующих ее заряд, что приводит к значительным потерям в энтропии. В то же время при образовании мицелл в геле их заряд экранируется зарядами сетки, которые в отличие от подвижных противоионов ПАВ в растворе не обладают энтропией независимого трансляционного движения (см. рис. 12). Поэтому энтропийные потери в данном случае значительно ниже.

Сделанный нами вывод о значительном снижении ККМ в геле был подтвержден впоследствии экспериментально несколькими авторами, например, в работе Филипповой О.Е., Махаевой Е.Е., Стародубцева С.Г. (*Высокомолек. соед. А*, 1992, т. 34, с. 82).

Образование мицеллярных агрегатов внутри геля сопровождается его коллапсом. Коллапс происходит за счет того, что при агрегировании

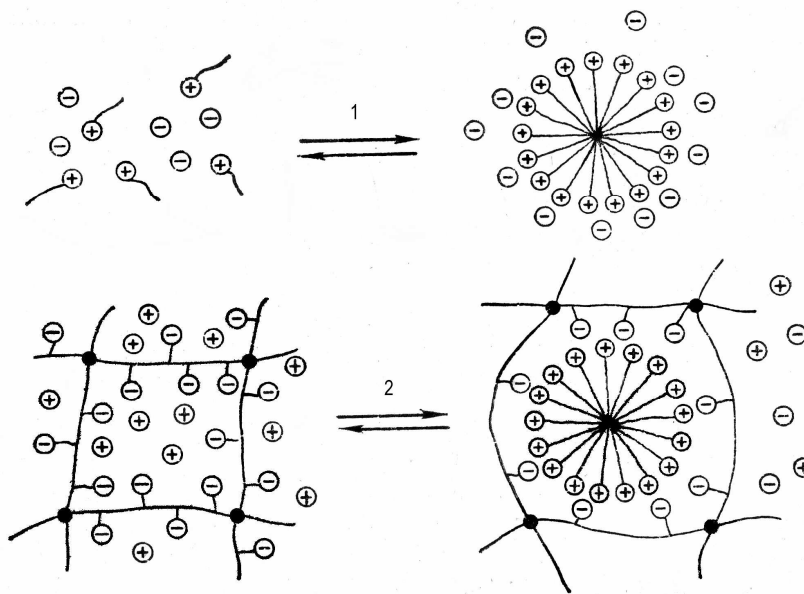


Рис. 12: Схематическое представление мицеллообразования в растворе (1) и внутри геля (2).

ионов ПАВ значительно снижается осмотическое давление внутри геля.

Нами было впервые показано, что характер коллапса зависит от соотношения начального объема геля  $V_0$  и объема растворителя  $V_{tot}$ . В отличие от классических теорий, в которых объем растворителя считался бесконечным, в работе было впервые учтено, что в случае конечной системы существует обратная связь между концентрациями низкомолекулярных веществ внутри и снаружи геля. Из-за наличия такой связи в конечном объеме коллапс геля при мицеллообразовании происходит более плавно. При малых  $V_{tot}/V_0$  наблюдается постепенное уменьшение объема геля, в то время как при больших значениях  $V_{tot}/V_0$  коллапс геля осуществляется путем фазового перехода первого рода (см. рис. 13).

Предсказанная нами зависимость характера коллапса геля от объема системы была подтверждена экспериментально в работе Ле Минь Тхань, Махаевой Е.Е., Стародубцева С.Г. (*Вестн. Моск. Ун-та, Сер.3, Физика, Астрономия* 1995, т. 36, р. 47-51).

Во *втором разделе* рассмотрен общий случай, когда сетка набухает в растворителе, содержащем молекулы как заряженных, так и нейтральных ПАВ.

Специфической чертой данной системы является, с одной стороны, то, что энергетический выигрыш включения данной молекулы ПАВ в мицел-

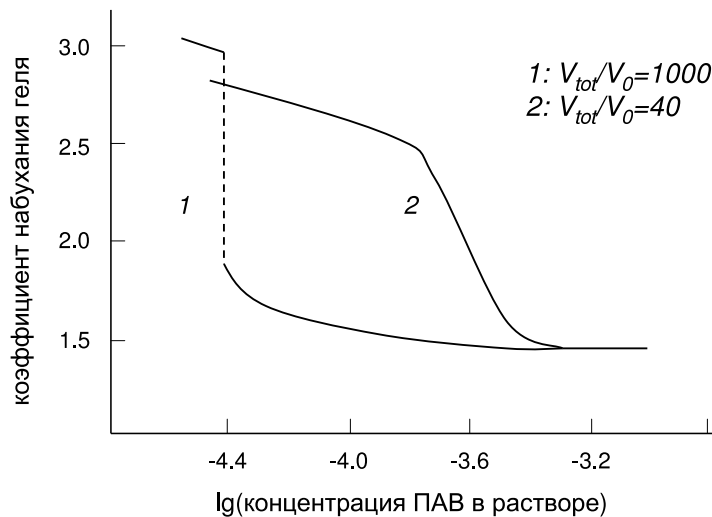


Рис. 13: Зависимости коэффициента набухания  $\alpha$  слабосшитого геля от логарифма объемной доли ПАВ в системе  $\lg(s_0 \cdot a^3)$  для следующих значений параметров:  $N = 100$ ,  $f = 0.1$  и  $V_{tot}/V_0 = 1000(1)$  и  $40(2)$ .

лу различен для нейтральных ПАВ ( $\Delta F_0$ ) и для заряженных ПАВ ( $\Delta F$ ).  $\Delta F_0 > \Delta F$ , так как включение иона ПАВ в мицеллу связано с дополнительной энергией кулоновского отталкивания. С другой стороны, именно ионы ПАВ преимущественно сорбируются сеткой и образуют мицеллы. Таким образом, состав мицелл зависит от структуры сетки.

Одним из наиболее интересных результатов является вывод о том, что коллапс сетки может быть вызван увеличением концентрации не только заряженных, но и нейтральных молекул ПАВ  $s_0$ . Это происходит из-за того, что критическая концентрация мицеллообразования зависит от значения  $s_0$ : чем больше  $s_0$ , тем ниже ККМ, т.к. при увеличении  $s_0$  нейтральные молекулы легче включаются в мицеллы. Доля нейтральных ПАВ в мицеллах увеличивается с ростом  $s_0$ .

Основываясь на развитом нами теоретическом подходе, учитывающем конечность объема растворителя, в *третьем разделе* мы изучили поведение двух полиэлектролитных гелей, несущих на своих субцепях заряды одного знака, в растворе противоположно заряженного ПАВ. В такой системе имеет место обмен низкомолекулярными ионами между тремя объемами: двумя сетками и внешним раствором.

Показано, что в растворителе конечного объема равновесие реакции ионного обмена чувствительно к отношению между всеми тремя объе-

мами системы. В частности, увеличение концентрации ПАВ в одной из сеток будет приводить к снижению ее во внешнем растворе и в другой сетке. Из-за наличия взаимосвязи между концентрациями ПАВ в сетках можно контролировать состояние одной из них, меняя параметры другой.

Предсказано, что в такой системе может наблюдаться явление диспропорционирования. При недостатке ПАВ в растворе для образования 1:1 комплекса с мономерными звеньями сразу двух сеток ионам ПАВ оказывается более энергетически выгодно сконцентрироваться в одной из сеток, образуя в ней мицеллы и индуцируя тем самым ее коллапс, в то время как другая сетка остается в набухшем состоянии. В ряде случаев увеличение концентрации ПАВ может индуцировать «перекачку» мицелл из одной сетки в другую.

Явление диспропорционирования, реализующееся в случае конечного объема системы, может быть положено в основу создания сенсорных устройств.

В *четвертом разделе* изучается возможность фазового расслоения комплекса полиэлектролитного геля с ПАВ. В ряде экспериментальных работ было обнаружено, что при определенных условиях ионы ПАВ могут распределяться неравномерно внутри геля. Наблюдалось, что в образце геля, лишь частично заселенного ионами ПАВ, присутствует наружный плотный слой комплекса, представляющий собой продукт полного превращения, то есть эквимольный комплекс гель-ПАВ, и внутренняя часть сильно набухшего геля, содержащая лишь следовые количества ПАВ. Добавление в воду новых порций ПАВ приводит к возобновлению реакции и, соответственно, утолщению внешнего слоя. В результате гель оказывается в однородно сколлапсированном состоянии (рис. 14).

Образование двухфазных структур наблюдалось экспериментально при комплексообразовании между сетчатыми и противоположно заряженными линейными полиэлектролитами и дендримерами. По-видимому, это явление внутримолекулярного расслоения носит общий фундаментальный характер.

Нашей целью являлось теоретическое описание этого эффекта и определение условий, в которых может существовать двухфазная структура.

Рассмотрение фазового расслоения начато с изучения более простой системы, а именно, полиэлектролитного геля, набухающего в небольшом количестве растворителя, недостаточном для свободного набухания.

Свободная энергия полиэлектролитного геля как функция его степени набухания имеет два минимума. Первый минимум соответствует на-

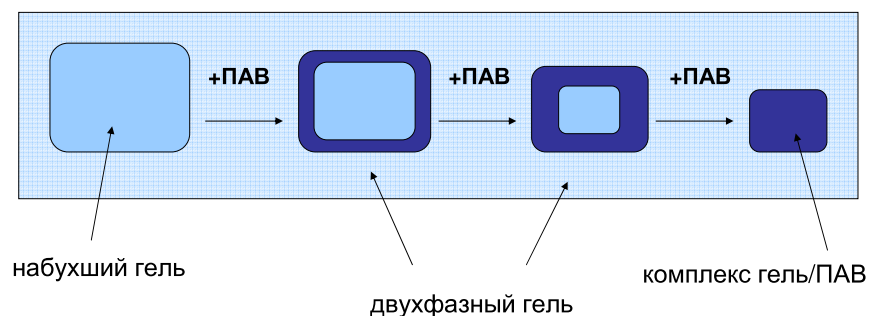


Рис. 14: Схематическое представление образования двухфазной структуры внутри геля при добавлении ионов ПАВ в раствор.

бухшему состоянию геля. Второй минимум, появляющийся при ухудшении качества растворителя, отвечает сколлапсированному состоянию геля. Если в системе есть недостаток растворителя для обеспечения свободного набухания, то есть объемная доля полимера принимает значение, лежащее в интервале между двумя минимумами, то для того, чтобы уменьшить свободную энергию, оказывается выгодным расслоение геля на две фазы. В набухшей фазе противоions геля выигрывают свободную энергию трансляционного движения, в то время как во второй сколлапсированной фазе достигается максимальный энергетический выигрыш.

Для того, чтобы понять, какое состояние является термодинамически стабильным при данной температуре, сравнивались значения свободных энергий всех возможных состояний: однородно набухшего, однородно сколлапсированного и двухфазного, и находилось состояние с наименьшей энергией.

Построены фазовые диаграммы системы гель – растворитель в переменных объемная доля полимера – качество растворителя. Показано, что двухфазная область растет с увеличением плотности заряда на субцепях. В то же время для нейтральных гелей или слабо заряженных гелей коллапс происходит непрерывным образом без внутреннего фазового расслоения.

Аналогичная ситуация реализуется в случае двухкомпонентного рас-

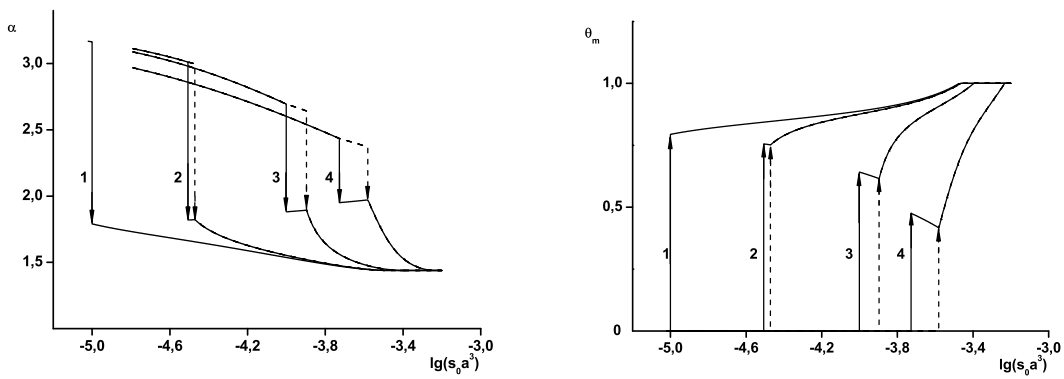


Рис. 15: Зависимости (а) коэффициента набухания  $\alpha$  и (б) параметра  $\theta_m$  в каждой из фаз от логарифма концентрации ПАВ в системе  $\lg(s_0 a^3)$  для следующих значений параметров:  $N = 100$ ,  $f = 0.1$  и  $V_{tot}/V_0 = \infty$  (1); 1500 (2); 150; (3); 40 (4). Прямые и пунктирные линии показывают значение коэффициентов набухания в каждой из фаз в области фазового расслоения геля. Стрелками показаны границы области расслоения

творителя, содержащего ионы ПАВ.

Анализ показывает, что при недостатке ПАВ в растворе переход между набухшим и сколлапсированным состояниями может проходить через промежуточный режим, соответствующий фазовому расслоению геля.

На рис. 15 представлены зависимости коэффициентов набухания  $\alpha_i$  фаз (рис. 15 а) и отношения  $\theta_m$  числа ионов ПАВ в мицеллах к общему числу зарядов сетки в сколлапсированной фазе (рис. 15 б) от логарифма концентрации ПАВ в системе  $\lg(s_0 a^3)$ , для различных значений относительных размеров растворителя и сетки  $V_{tot}/V_0$ .

Когда сетка набухает в достаточно большом объеме растворителя (большие значения  $V_{tot}/V_0$ ), реализуются однородное набухание геля при добавлении ПАВ в раствор (кривая 1, рис. 15).

При недостатке ПАВ в системе переход между набухшим и сколлапсированным состояниями проходит через промежуточный режим, соответствующий фазовому расслоению геля (кривые 2-4, рис. 15).

На рис. 15 область фазового расслоения для каждого значения  $V_{out}/V_0$  лежит между двумя стрелками. Первой сплошной стрелкой показано образование сколлапсированной фазы со своим коэффициентом набухания  $\alpha$  (рис. 15, а) и достаточно высоким значением параметра  $\theta_m$  (рис. 15, б).

При добавлении ПАВ в раствор коэффициенты набухания фаз меняются слабо, однако доля сколлапсированной фазы растет практически линейно по  $s_0$ , в то время как доля набухшей фазы уменьшается. Вторая пунктирная стрелка показывает, при какой концентрации ПАВ набухающая

фаза пропадает, и гель становится опять однородным, но оказывается в сколлапсированном состоянии. Этот процесс проходит непрерывным образом.

Как видно из рис. 15, двухфазная область расширяется с уменьшением отношения между внешним объемом системы и объемом геля, а так как фазовое расслоение вызвано недостатком ПАВ в системе, с уменьшением  $V_{out}/V_0$  недостаток ПАВ оказывается более ощутимым.

Кроме того, двухфазная область расширяется с увеличением степени заряженности геля.

Таким образом, показано, что фазовое расслоение полиэлектролитных гелей и комплексов гель–ПАВ, наблюдаемое экспериментально, является термодинамически стабильным, и выявили его физическую причину.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Впервые была развита теория конформационного поведения полиэлектролитных гелей, микрогелей и одиночных полиэлектролитных и полиамфолитных цепей с учетом ассоциации ионов на полимерных цепях и противоионов. В рамках этой теории был впервые предсказан ряд новых эффектов:

- Возможность существования суперсколлапсированного состояния полиэлектролитов с иономерной мультиплетной структурой. Было показано, что его возникновение является проявлением лавинообразной ассоциации ионов, вызванной уменьшением диэлектрической проницаемости внутри коллапсирующего полимера и образованием иономерной мультиплетной структуры.
- Немонотонное поведение степени набухания гелей и полиэлектролитных цепей при увеличении их степени ионизации: начальное набухание связано с ростом осмотического давления подвижных противоионов в геле (полиэлектролитный режим), а последующий коллапс — с энергетическим выигрышем от ионной ассоциации и переходом сетки в суперсколлапсированное состояние (иономерный режим).
- Двухступенчатый коллапс полиэлектролитов при ухудшении качества растворителя, возможность которого обусловлена наличием трех состояний геля: набухшего, сколлапсированного и суперсколлапсированного.

- Немонотонная зависимость степени набухания микрогелей от их степени полимеризации, связанная с ростом количества связанных противоионов.

2. Впервые была развита теория фазового поведения полуразбавленных бессолевых и солевых полиэлектролитных растворов. В рамках этой теории был предсказан ряд новых эффектов:

- Изменение морфологии фазовых диаграмм полиэлектролитных растворов за счет ионной ассоциации. Мультиплеты играют роль физических сшивок между полимерными цепями, и их появление вызывает гелеобразование в растворе. Притяжение между ионными парами с формированием мультиплетной структуры приводит к возникновению эффективного притяжения между мономерными звеньями. В результате фазовое расслоение может происходить в хорошем растворителе.
- Впервые выявлена возможность существования тройной точки на фазовых диаграммах полиэлектролитных растворов и возможность фазового расслоения в условиях хорошего растворителя при высоких концентрациях полимера. Это обусловлено увеличением числа ионных пар и мультиплетов с ростом концентрации малополярного полимерного компонента.
- Впервые показано, что с увеличением концентрации соли усиливается тенденция к образованию ионных пар, и иономерное состояние становится более термодинамически выгодным, чем полиэлектролитное.

3. Теоретически изучены явления комплексо- и мицеллообразования в разбавленном растворе диблок-сополимера с полиэлектролитным и неионным гидрофильным блоками и противоположно заряженного гомополимера. Цепи гомополимера образуют ПЭК с полиэлектролитным блоком блок-сополимера, вследствие чего могут агрегировать с образованием мицелл. Ядро мицелл формируется полиэлектролитным комплексом, а корона состоит из гидрофильных блоков. Рассчитаны критическая концентрация мицеллообразования, агрегационное число и заряд мицелл как функции концентрации полимерных компонентов. Предсказано явление диспропорционирования в растворе, когда мицеллы, образованные практически полностью нейтрализованными цепями блок-сополимера сосуществуют с одиночными молекулами блок-сополимера с небольшой степенью нейтрализации. Найдены зависимости агрегационного числа мицелл



от степени заряженности полиионов, качества и полярности растворителя. Показано, что мицеллы могут разрушаться при увеличении концентрации низкомолекулярной соли.

4. Впервые построена теория взаимодействия полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными мицеллообразующими ПАВ. В рамках этой теории был предсказан ряд новых эффектов:

- дано объяснение эффективной сорбции ПАВ гелем и его коллапса;
- показано, что критическая концентрация агрегации внутри сетки значительно меньше, чем ККМ во внешнем растворителе;
- эффективность сорбции ПАВ и амплитуда коллапса увеличиваются с ростом заряженности цепей сетки, а также увеличивается критическое значение концентрации ПАВ, при которой происходит коллапс;
- в случае набухания сеток в смешанном растворе нейтральных и заряженных ПАВ коллапс сетки может быть вызван увеличением концентрации неионных ПАВ.

5. Впервые предсказано явление диспропорционирования при набухании двух одинаково заряженных гелей в растворе ПАВ, обусловленное недостатком ПАВ для образования эквимольного комплекса сразу с двумя гелями.

6. Впервые теоретически изучены условия фазового расслоения полиэлектролитного геля. Показано, что в двухкомпонентной системе гель–растворитель расслоение геля на две фазы, различающиеся степенью набухания, возможно при недостатке растворителя в системе для обеспечения свободного набухания сетки. В случае набухания полиэлектролитного геля в растворе ПАВ двухфазная структура внутри геля образуется при недостатке ПАВ в системе для образования эквимольного комплекса во всем объеме геля.

# Основные результаты диссертации

## изложены в следующих статьях:

- (1) В.В. Василевская, Е.Ю. Крамаренко, А.Р. Хохлов. Теория коллапса полиэлектролитных сеток в растворах ионогенных поверхностно-активных веществ. *Высокомолек. соед. А.* 1991, т.33, №5, с.1062-1069.
- (2) A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko, E. E. Makhaeva, S. G. Starodubtzev. Collapse of Polyelectrolyte Networks Induced by Their Interaction with Oppositely Charged Surfactants. Theory. *Makromol. Chem. Theory Simul.*, 1992, v. 1, № 3, pp. 105-118.
- (3) A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko. Collapse of a Polymer Gel Induced by Complex Formation with Linear Polymers. *Makromol. Chem. Theory Simul.*, 1993, v. 2, № 2, pp. 169-177.
- (4) A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko, S. G. Starodubtzev, V. V. Vasilevskaya. Swelling and Collapse of Polyelectrolyte Networks in the Solvents Containing Linear Polymers and Surfactants. *Polymer Preprints*, 1993, v. 34, № 1, p. 1052.
- (5) A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko. Polyelectrolyte/Ionomer Behavior in Polymer Gel Collapse. *Makromol. Theory Simul.*, 1994, v. 3, № 1, pp. 45-59.
- (6) A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko. Weakly Charged Polyelectrolytes: Collapse Induced by Extra Ionization. *Macromolecules*, 1996, v. 29, №2, pp. 681-685.
- (7) E. Yu. Kramarenko, A. R. Khokhlov, K. Yoshikawa. Collapse of Polyelectrolyte Macromolecules Revisited. *Macromolecules*, 1997, v. 30, № 11, pp. 3383-3388.
- (8) E. Yu. Kramarenko, A. R. Khokhlov. Intranetwork Phase Separation for Polyelectrolyte Gels. *Polymer Gels and Networks*, 1998, v. 6, pp. 45-56.

- (9) E. Yu. Kramarenko, A. R. Khokhlov, K. Yoshikawa. Three State Model for Counterions in the Dilute Solution of Weakly Charged Polyelectrolytes. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2000, v. 9, № 5, pp. 249-256.
- (10) S. B. Moldakarimov, E. Yu. Kramarenko, A. R. Khokhlov, S. E. Kudaibergenov, *Macromolecular Theory and Simulations*, 2001, v. 10, № 8, pp. 780-788.
- (11) A. R. Khokhlov, K. B. Zeldovich, E. Yu. Kramarenko, Counterions in Polyelectrolytes, *In: Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*, Eds. C. Holm et al, Kluwer Academic Publishers, 2001, pp. 283-316.
- (12) E. Yu. Kramarenko, I. Ya. Erukhimovich, A. R. Khokhlov, The Influence of Ion Pair Formation on the Phase Behavior of Polyelectrolyte Solutions. *Macromol. Theory Simul.*, 2002, v. 11, № 5, pp. 462-471.
- (13) E. Yu. Kramarenko, A. R. Khokhlov, P. Reineker. Micelle Formation in a Dilute Solution of Block-Copolymers with a Polyelectrolyte Block Complexed with Oppositely Charged Linear Chains. *J. Chem. Phys.*, 2003, v. 119, № 9, pp. 4945-4952.
- (14) Е. Ю. Крамаренко, И. Я. Ерухимович, А. Р. Хохлов. Влияние образования ионных пар и мультиплетов на спинодальную устойчивость солевого полиэлектролитного раствора. *Высокомолек. Соед. А*, 2004, т. 46, № 9, с. 1570-1582.
- (15) E. Kramarenko, O. Pevnaya, A. Khokhlov. Stoichiometric Polyelectrolyte Complexes as Comb Copolymers. *J. Chem. Phys.*, 2005, v. 122, p. 084902 (10 pages).
- (16) Е. Ю. Крамаренко, О. Е. Филиппова, А. Р. Хохлов. Полиэлектролитные сетки как высокочувствительные полимеры. *Высокомолек. соедин. С*, 2006, т. 48, № 7, с. 1216-1240.
- (17) E. Kramarenko, A. R. Khokhlov, P. Reineker. Stoichiometric Polyelectrolyte Complexes of Ionic Block Copolymers and Oppositely Charged Polyions. *J. Chem. Phys.*, 2006, v. 125, p. 194902 (8 pages).
- (18) Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов. Влияние образования ионных пар на устойчивость стехиометричных блок-иономерных комплексов. *Высокомолек. соедин. А*, 2007, т. 49, № 9, с. 1712-1724.

- (19) Д. В. Тарарышкин, Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов. Взаимодействие двух полиэлектролитных гелей в растворе противоположно заряженного поверхностно-активного вещества. *Высокомолек. соед. А.*, 2007, т. 49, № 10, с. 1129-1136.
- (20) О. С. Певная, Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов. Гребнеобразные макромолекулы с притягивающимися функциональными группами в боковых цепях. *Высокомолек. соедин. А*, 2007, т. 49, № 11, с. 1988–1998.
- (21) D. Tararyshkin, E. Kramarenko, A. Khokhlov. Two-phase structure of polyelectrolyte gel/surfactant complexes. *J. Chem. Phys.*, 2007, v. 127, p. 164905 (6 pages).
- (22) О. С. Певная, Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов. Конформационное поведение одиночной цепи АВ блок-сополимера с подвижными В-блоками. *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*. 2008, № 4, с. 53-55.