

УДК 541.64:532.73

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА РАСТВОРОВ АССОЦИИРУЮЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2000 г. И. И. Потемкин, К. Б. Зельдович, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. Ломоносова. Физический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 17.04.2000 г.
Принята в печать 16.05.2000 г.

В работе дается обзор недавних теоретических результатов, полученных при изучении растворов ассоциирующих полиэлектролитов. Конкуренция притяжения ассоциирующих групп и отталкивания за счет кулоновских взаимодействий и трансляционной энтропии контрионов приводит в таких системах к ряду необычных эффектов. В частности, в обзоре рассматриваются следующие вопросы: стабилизация агрегатов конечных размеров в растворах ассоциирующих полиэлектролитов, аномальное гелеобразование в таких системах при уменьшении числа ассоциирующих групп, микрофазное расслоение в полуразбавленных растворах ассоциирующих полиэлектролитов, загустевание при сдвиге в таких системах, адсорбция полиэлектролитов на противоположно заряженной поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Ассоциирующими полиэлектролитами обычно называют молекулы, состоящие из растворимых заряженных участков цепи (гидрофильных блоков) и распределенных вдоль по цепи нерастворимых (гидрофобных) групп – стикеров, способных агрегировать друг с другом и образовывать термообратимые связи. В настоящем обзоре мы рассмотрим поведение слабо заряженных ассоциирующих полиэлектролитов, содержащих малую долю заряженных звеньев, и сосредоточимся в основном на растворах в сильно полярных растворителях, когда заряды на цепи возникают в результате полной диссоциации нейтральных мономеров с образованием мобильных контрионов.

Ассоциации нейтральных полимерных молекул в разбавленных и концентрированных растворах посвящено достаточно много работ [1–11]. В частности, установлено, что фазовое поведение в таких системах определяется конкуренцией между притяжением стикеров, с одной стороны, и внутри- и межмолекулярным отталкиванием, вызванным исключенным объемом мономерных звеньев и возможностью трансляционного движения цепей, с другой стороны. Причем такой механизм остается справедливым при любых концентрациях полимера в системе.

Наличие зарядов на цепи и их подвижных контрионов, когда появляются дополнительные взаимодействия нелокального характера, существенно изменяет механизм, ответственный за фазовое поведение, и значительно обогащает свойства полимерных растворов. Многие из рассмотренных в этом обзоре эффектов, а именно стабилизация кластеров при оптимальном размере, возможность растворения физического геля с увеличением числа гидрофобных групп, микрофазное расслоение, имеют чисто полиэлектролитную специфику.

Физические свойства ассоциирующих полиэлектролитов в разбавленных растворах определяются в основном конкуренцией между притяжением стикеров и отталкиванием, вызванным взаимодействием одноименных зарядов цепи и движением контрионов [12, 13]. При этом образование кластеров конечного размера (золь-фазы) или физического геля (бесконечного кластера) становится возможным, если энергия притяжения стикеров существенно превышает энергию теплового движения kT , $\varepsilon \gg kT$. Объединение молекул в кластер в разбавленном растворе требует значительного выигрыша в энергии ассоциации, чтобы преодолеть как энергию кулоновского отталкивания цепей, так и энтропийные потери тех контрионов, которые локализуются внутри кла-

тера, частично компенсируя его заряд: кулоновской энергии кластера конечного размера недостаточно, чтобы удерживать внутри себя все "собственные" контрионы. Вследствие этого контрионы распределяются в системе неоднородно, их доля внутри и вне кластера определяется балансом кулоновских взаимодействий и энтропией трансляционного движения. Такое неоднородное распределение контрионов впервые рассматривалось при изучении мицеллообразования в растворах дублок-сополимеров с гидрофобным и заряженным гидрофильным блоками [14, 15], а также в растворах так называемых микрогелей – мезоскопических кластеров, состоящих из ковалентно спаянных цепей [16]. В частности, в работе [16] было показано, что в разбавленном растворе в условиях хорошего растворителя практически все контрионы покидают микрогель, состоящий из нескольких цепей (при длине цепи в $N = 1000$ мономерных единиц и доли заряженных групп $f = 0.1$ доля контрионов внутри микрогеля β близка к нулю, если число цепей в микрогеле $m < 50$). При достаточно больших размерах таких частиц доли контрионов внутри и вне микрогеля могут быть сравнимы друг с другом (при $N = 1000, f = 0.1$ и $m \approx 500, \beta = 0.5$).

Если в разбавленных растворах кулоновские взаимодействия между кластерами в основном экранированы контрионами, то в полуразбавленных и более концентрированных растворах агрегаты золь-фазы взаимодействуют друг с другом, что может привести к образованию физического геля с упорядоченной внутренней микроструктурой. При этом ассоциация цепей в полуразбавленных растворах происходит при меньших энергиях ϵ ($\epsilon > kT$), чем в разбавленных, поскольку энтропийные потери контрионов существенно меньше.

Очень разнообразны реологические свойства растворов ассоциирующих полизэлектролитов. В зависимости от их концентрации в системе, силы взаимодействия и доли стикеров возможны ситуации, когда вязкость раствора может как уменьшаться по отношению к вязкости эквивалентного раствора неассоциирующих молекул (малые концентрации), так и очень сильно (на несколько порядков) увеличиваться при обратимом гелеобразовании (большие концентрации). Как следствие достаточно слабого притяжения стикеров, такие системы очень чувствительны к внешним воздействиям, и подобные изменения вязкости можно наблюдать при фиксированных кон-

центрациях, например во внешнем сдвиговом потоке.

В последние несколько лет также большое внимание уделяется изучению адсорбции полизэлектролитов, в частности эффекту образования мультислоев путем чередующейся адсорбции поликатионов и полианионов на заряженной поверхности [17, 18]. Наблюдаемый эффект является грубо надежным: возможна сборка устойчивых композитных пленок, состоящих из нескольких сотен слоев последовательно адсорбированных полимеров. Принципиальный фактор, обуславливающий стабильность такого мультислоя, – наличие заряда на полимерной цепи; другие свойства адсорбируемых полимеров и системы в целом (жесткость цепи, качество растворителя, концентрация полимера в растворе) играют гораздо менее важную роль.

В настоящем обзоре мы обобщим ряд теоретических и экспериментальных результатов по ассоциации молекул полизэлектролитов и, в частности, рассмотрим фазовое расслоение в разбавленных растворах, микрофазное расслоение в полуразбавленных растворах, реологическое поведение ассоциирующего полизэлектролита во внешнем сдвиговом потоке и адсорбцию поликатионов и полианионов на заряженную поверхность.

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ СЛАБО ЗАРЯЖЕННЫХ АССОЦИИРУЮЩИХ ТЕЛЕХЕЛИКОВ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ

Если полизэлектролит содержит только два стикера, расположенных на концах цепи, то такие молекулы называют телехеликами.

Теоретическое изучение ассоциации слабо заряженных молекул телехеликов в разбавленном растворе началось с работ [12, 13]. В работе [12] рассматривалась возможность образования как макроскопического кластера (гель-фазы), так и кластеров конечного размера (золь-фазы). Предполагалось, что кластеры имеют гелеподобную внутреннюю структуру: все цепочки внутри кластера связаны друг с другом обратимыми связями из-за сильного притяжения между стикерами, т.е. все они являются эластически активными и вносят вклад в упругость. Исходя из простейших симметрийных соображений, рассматривались кластеры сферической формы. Свободная энергия кластера, состоящего из m цепей, записывалась в виде суммы четырех вкладов

$$F_m = F_a + F_{el} + F_{tr} + F_C, \quad (1)$$

выигрыша в энергии от ассоциации цепей F_a ; упругой энергии F_{el} , учитывающей растяжения цепей в хорошем растворителе по отношению к состоянию, в котором конформация цепей близка к гауссовой; энергии, связанной с трансляционным движением контрионов внутри и вне кластера, F_{tr} и энергии кулоновских взаимодействий зарядов F_C . С точностью до численного коэффициента энергия ассоциации стикеров записывалась в виде

$$F_a = (\epsilon - \epsilon_0)m^{2/3} - 2\epsilon m, \quad (2)$$

где ϵ и ϵ_0 являются соответственно выигрышами в энергии на один стикер при образовании связей внутри кластера и в его поверхностном слое.

Такое разделение на внутренние и поверхностные ассоциации из стикеров связано с предположением, что при их образовании максимальный выигрыш в энергии в расчете на одну цепь – 2ϵ достигается только при некотором оптимальном числе стикеров в ассоциате. Поскольку в поверхностном слое (который порядка размера одной цепи) оптимальное число стикеров в ассоциате достигнуто быть не может из-за наличия границы (рис. 1), выигрыш в энергии на одну цепь – $2\epsilon_0$ становится меньшим, $\epsilon_0 < \epsilon$. Упругий вклад в свободную энергию от растяжения цепей был записан в приближении Флори [19]

$$F_{el} = \frac{3}{2}kTm\alpha^2 \quad (3)$$

(α – коэффициент набухания цепей, т.е. отношение линейного размера цепи в набухшем состоянии к ее гауссовому размеру). Учитывая неоднородное распределение контрионов внутри и вне кластера, энергия их трансляционного движения имела вид

$$F_{tr} = kT \left[\beta \frac{mN}{\sigma} \ln \left(\frac{\beta}{\alpha^3 \sigma N^{1/2}} \right) + (1 - \beta) \frac{mN}{\sigma} \ln \left((1 - \beta) \frac{\phi}{\sigma} \right) \right] \quad (4)$$

Здесь β – доля контрионов внутри кластера, N – число мономерных единиц в цепи, σ – расстояние между соседними вдоль по цепи зарядами, ϕ – средняя объемная доля полимера в системе. Простейший способ учесть энергию кулоновского взаимодействия зарядов в разбавленном растворе кластеров, – это предположить, что она близка к энергии заряженного шара

$$F_C = kT \frac{[mN(1 - \beta)]^2 \mu}{\sigma^2 m^{1/3} N^{1/2} \alpha} \quad (5)$$

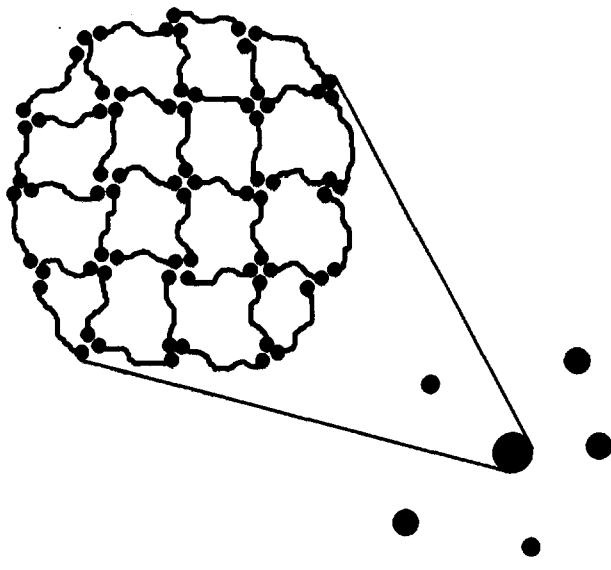


Рис. 1. Схематичное представление формы и внутренней структуры кластера конечного размера.

В данном уравнении параметр $\mu = e^2/(\epsilon kTa)$ – отношение кулоновской энергии двух заряженных групп (заряда e), находящихся на расстоянии a (характерный размер мономерного звена), к энергии теплового движения. Для водных растворов (диэлектрическая проницаемость $\epsilon \sim 81$) величина μ порядка единицы. Равновесное значение свободной энергии кластера (при фиксированном значении числа цепей m) получали минимизацией выражения (1) по параметрам α и β . Свободную энергию макроскопического кластера (физического геля) находили также из выражения (1) в пределе $m \rightarrow \infty$:

$$F_\infty = kT \frac{mN}{\sigma} \left[\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{\phi^*}{\sigma} \right) \right] - 2m\epsilon, \quad (6)$$

где объемная доля $\phi^* \approx \sigma^{3/2}/N^2$ полимера физического геля приблизительно равна доле полимера в химически сщитых, сильно набухших полиэлектролитных гелях [20].

Свободная энергия разбавленного раствора кластеров, имеющих некоторое распределение по размерам c_m (c_m – объемная доля кластеров в системе, состоящих из m цепей), является суммой энергий трансляционного движения кластеров и энергий каждого из кластеров (уравнение (1))

$$F = \sum_{m=1}^{\infty} c_m \ln \frac{c_m}{e} + \sum_{m=1}^{\infty} c_m \frac{F_m}{kT} + \mu \left(N \sum_{m=1}^{\infty} m c_m - \phi \right) \quad (7)$$

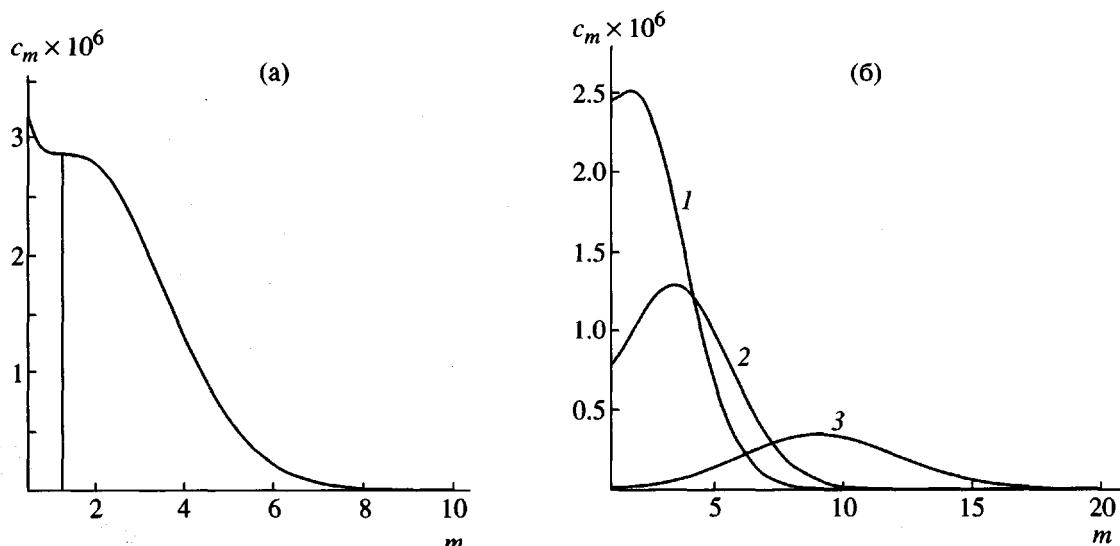


Рис. 2. Объемная доля кластеров c_m как функция числа цепей m , образующих кластер при различных значениях энергии ассоциации: а – начало агрегационного процесса при $\epsilon = 10.7$; б – формирование оптимальных кластеров при $\epsilon = 11$ (1), 12 (2), 15 (3). m^* – положение точки перегиба; $\tau = 1 - \epsilon_0/\epsilon$. $N = 20$, $\sigma = 5$, $\phi = 5 \times 10^{-4}$, $\tau = 0.5$.

Последнее слагаемое в свободной энергии учитывает нормировку функции распределения c_m посредством введения множителя Лагранжа μ . Чтобы найти равновесное распределение кластеров по их размерам, необходимо минимизировать свободную энергию по c_m .

Одним из основных результатов, полученных в этой работе при анализе функции распределения, был вывод о возможности формирования в системе кластеров оптимального размера. При определенных значениях доли полимера ϕ и энергии ассоциации ϵ функция распределения c_m может иметь максимум при некотором значении $m = m^* > 1$. Наличие такого максимума означает, что образование кластеров размера m^* (оптимальные кластеры) является наиболее вероятным, в то время как вероятность образования кластеров существенно различных размеров экспоненциально мала. Начало агрегационного процесса цепей в кластер можно определить как появление точки перегиба у функции распределения, т.е. когда максимум функции появляется впервые (рис. 2а). Повышение энергии ассоциации при том же значении доли полимера приводит к увеличению размера оптимальных кластеров (рис. 2б). Наличие точки перегиба у функции распределения при $m = m^* > 1$ означает также, что формирование кластеров происходит посредством так называемой “открытой” ассоциации, когда вблизи этой точки в системе присутствуют кла-

стеры всех размеров в отличие от “закрытой” ассоциации, и возможны только два состояния раствора: однородный раствор неагрегированных цепей или раствор кластеров оптимального размера (ср. с мицеллообразованием заряженных блок-сополимеров [14, 15]).

Механизм, который приводит к стабилизации кластеров оптимального размера (т.е. когда прекращается их рост), можно представить себе следующим образом. Как уже упоминалось выше, в разбавленном растворе неагрегированных цепей контрионы стремятся занять весь объем системы, максимизируя тем самым свою энтропию трансляционного движения. В процессе агрегации только доля контрионов может локализоваться внутри кластера, а остальные контрионы будут продолжать движение по всему объему, поскольку электростатической энергии недостаточно, чтобы удерживать все контрионы внутри кластера. Увеличение агрегационного числа кластера требует локализации все большей и большей доли контрионов внутри него, что очень невыгодно с энтропийной точки зрения.

Таким образом, если энергия притяжения между стикерами ниже некоторого порогового значения (см. ниже), то начиная с некоторого размера кластера молекулы становятся не в состоянии “втягивать” в кластер дополнительные контрионы, и можно сказать, что контрионы препятствуют росту кластеров или стабилизируют их. То, что

стабилизация происходит при некотором оптимальном размере кластера, определяется нескомпенсированным контрионами зарядом кластера и имеет отношение к классической задаче Рэлея о нестабильности заряженных капель [21]: если заряд одной капли превышает некоторое критическое значение, определяющееся поверхностной энергией капли, то она распадается на несколько капель одинакового размера с зарядом, меньшим критического значения. Применительно к ассоциации полиэлектролитов в кластеры это означает, что рост кластера продолжается до тех пор, пока кулоновская энергия кластера (определенная долей контрионов) не уравновесит его поверхностную энергию (определенную энергией ассоциации). Здесь следует отметить, что контрионы стабилизируют кластеры при существенно большем их размере в отличие от "чистой" рэлевской стабилизации в отсутствие контрионов.

При энергиях ассоциации, больших некоторого порогового значения, может наблюдаться макроскопическое расслоение, при котором часть кластеров или отдельных цепей может образовывать бесконечный кластер (гель-фазу). Фазовая диаграмма ассоциирующих телехеликов представлена на рис. 3. Она была получена путем приравнивания химических потенциалов золь-фазы $\partial F/\partial \phi$ и гель-фазы $\partial F_\infty/\partial m$ (кривая BC), а также из условий на точку перегиба для функции распределения c_m (кривая AC). На этой диаграмме видно, что пространственно однородный раствор неагрегированных цепей термодинамически стабилен при достаточно малых значениях энергии ассоциации стикеров и низкой концентрации. С увеличением концентрации полимера при энергиях $\epsilon < \epsilon_c$ однородный раствор неагрегированных цепей может расслоиться на две сосуществующие фазы: концентрированную гель-фазу и разбавленный раствор одиночных цепей, минуя образование кластеров оптимального размера. Последние могут образовываться с повышением концентрации полимера только при энергиях, больших критического значения, $\epsilon > \epsilon_c$. При фиксированной энергии ассоциации размер кластеров растет с увеличением концентрации (рис. 4), а при достижении линии BC на диаграмме (рис. 3) происходит фазовое расслоение, т.е. доля кластеров образует физический гель.

Штриховые линии на рис. 3 соответствуют фазовой диаграмме, полученной в работе [13], где в рамках более простой модели обратимого гелеобразования, не учитывающей возможности формирования кластеров конечного размера, изучалось влияние дополнительного осмотического давления контрионов фазы неагрегированных цепей

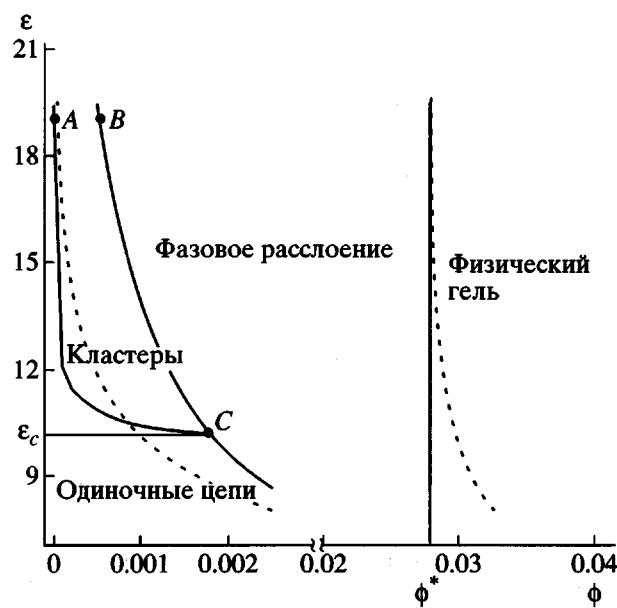


Рис. 3. Фазовая диаграмма разбавленного раствора слабо заряженных телехеликов в координатах доля полимера ϕ – энергия ассоциации ϵ . Обозначение ϕ^* соответствует концентрации перекрывания цепей. Штриховыми линиями обозначена диаграмма, полученная в работе [13]. $N = 20$, $\sigma = 5$, $\tau = 0.5$.

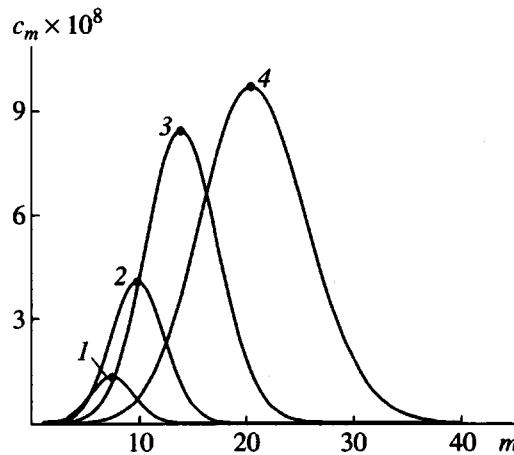


Рис. 4. Объемная доля кластеров c_m как функция числа цепей m , составляющих кластер при различных значениях объемной доли полимера ϕ : $\phi = 5 \times 10^{-5}$ (1), 10^{-4} (2), 2×10^{-3} (3), 5×10^{-3} (4). $N = 20$, $\sigma = 5$, $\epsilon = 19$, $\tau = 0.5$.

на равновесное набухание физического геля в существующей фазе. Из рис. 3 видно, что при очень низких концентрациях полимера (большие ϵ) наличие супернатанта практически не ощущается гелем и его равновесные размеры близки к размерам эквивалентного химического геля, набухающего в растворе без полимера. Однако с



Рис. 5. Фазовая диаграмма слабо заряженного телехелика в плохом растворителе в координатах доля полимера ϕ – степень заряженности σ . Параметр Флори–Хаггинса $\chi = 1$; энергия ассоциации $\epsilon = 20$; число мономерных групп телехелика $N = 25$. Кривые ϕ_1 и ϕ_2 обозначают границы стабильности гель–фазы и супернатанта (неагрегированных цепей) соответственно.

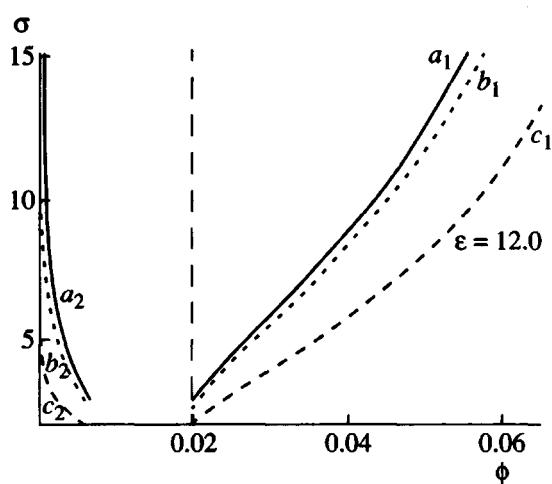


Рис. 6. Диаграмма состояния слабо заряженного телехелика в хорошем растворителе в переменных ϕ – σ при различной концентрации соли: $n_s = 10^{-6}$ (a), 10^{-5} (b), 10^{-4} (c). $\chi = 0$, $N = 20$, $\epsilon = 12$. Штриховая вертикальная линия соответствует значению концентрации полимера в системе $\phi_{tot} = 0.02$.

увеличением концентрации супернатант становится все более плотным и его контрионы все более и более “поджимают” гель. При ухудшении качества растворителя, когда между нейтральными мономерами телехелика начинают превалировать силы притяжения, плотное глобулярное состояние ассоциированного геля становится наиболее выгодным [13]. Этот эффект проиллюстрирован на фазовой диаграмме в переменных доля поли-

мера – степень ионизации ($1/\sigma$) цепей (рис. 5). При достаточно высокой ионизации (малые σ) большое количество контрионов внутри сетки создает большое распирающее давление, которое доминирует над притяжением и ведет к набуханию геля, как и в случае химических гелей [20, 22]. Уменьшение степени ионизации ведет к снижению осмотического давления контрионов и росту плотности геля, а при некотором критическом значении σ доля полимера в геле может скачкообразно увеличиться до значения порядка единицы. При этом концентрация супернатанта резко уменьшается, что свидетельствует о его дополнительной ассоциации в гель, но уже не только за счет сил притяжения стикеров, но также и за счет гидрофобного притяжения между нейтральными мономерами цепей.

В работе [13] также изучалось влияние низкомолекулярной соли на процесс ассоциации. Изложим основной результат этой части работы [13] на качественном уровне.

С физической точки зрения добавление низкомолекулярной соли в раствор ассоциирующего полиэлектролита ведет к появлению в нем дополнительных (по отношению к контрионам) низкомолекулярных частиц, обладающих большой энтропией трансляционного движения: молекулы соли полностью диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные ионы. В связи с этим фазовое поведение такой системы будет в основном определяться тем, как низкомолекулярные ионы распределяются между различными фазами. В разбавленном растворе ассоциирующего телехелика физический гель занимает малую долю объема, удерживая при этом внутри себя все “собственные” контрионы, чтобы нейтрализовать свой макроскопический заряд. Дополнительное существенное проникновение ионов соли внутрь геля невыгодно: они должны значительно уменьшить свою энтропию, а энергетический выигрыш при этом отсутствует, поскольку нет сил, которые бы удерживали их внутри геля (как контрионы). В результате основная доля ионов соли концентрируется в фазе супернатанта, что приводит к увеличению его осмотического давления и, как следствие, к дополнительному сжатию физического геля (рис. 6). С другой стороны, наличие избытка соли в супернатанте ведет к дополнительной ассоциации полимера в гель (уменьшение объемной доли супернатанта с увеличением доли соли, рис. 6). Такой эффект можно объяснить следующим образом. Напомним, что фазовое равновесие супернатант–гель в отсутствие соли определяется балансом между энергией притяжения стикеров и трансляционной энтропией

контрионов, препятствующей агрегации цепей в гель: агрегация прекращается, когда цепи не могут “втянуть свои” контрионы в гель. В присутствии соли, когда появляются ионы того же знака, что и контрионы, существенно возрастает их энтропия, а проигрыш в энтропии от ассоциации в гель становится меньше: цепям становится базазлично, какие из ионов “втягивать” в гель – “свои” или “чужие”.

Теоретические предсказания работы [13] были подтверждены недавними экспериментальными результатами работы [23]. В этой работе изучались равновесные и реологические свойства водных растворов молекул линейного трибло-сополимера, состоящего из концевых ПС-блоков и центрального – полиакрилата натрия. В частности, было показано, что при добавлении соли (NaCl) в 0.5%-ный раствор полимера, в котором еще при отсутствии соли образуется физический гель (концентрация гелеобразования $c_g \approx 0.2\%$ при температуре $T = 20^\circ\text{C}$), относительный объем гель-фазы V_{gel}/V_{total} уменьшается, что свидетельствует о сжатии геля (рис. 7).

АССОЦИИРУЮЩИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ С БОЛЬШИМ ЧИСЛОМ СТИКЕРОВ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ. НОРМАЛЬНОЕ И АНОМАЛЬНОЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ

Наиболее разнообразная картина фазового поведения ассоциирующего полиэлектролита наблюдается при рассмотрении цепей со многими стикерами, которые равномерно распределены вдоль по цепи. С физической точки зрения это связано с появлением дополнительного параметра – расстояния между стикерами l , наличие которого существенно изменяет как конформации цепей, так и границы устойчивости различных фаз. Например, можно ожидать, что конформация отдельных, не агрегированных друг с другом цепей более компактная по сравнению с конформацией телехеликов той же длины и в том же состоянии: дополнительные стикеры создают внутримолекулярные обратимые связи и внутренняя структура достаточно длинной молекулы близка к гелеподобной.

Рассмотрим для простоты случай достаточно слабо заряженного ассоциирующего полиэлектролита, в котором число ионизированных групп меньше числа стикеров, $\sigma > l$ (мы используем такие же обозначения, как и в предыдущем разделе), помещенного в θ -растворитель. Выбор такой модели не ограничивает общности рассмотрения, однако заметно упрощает вычисления. Мы по-

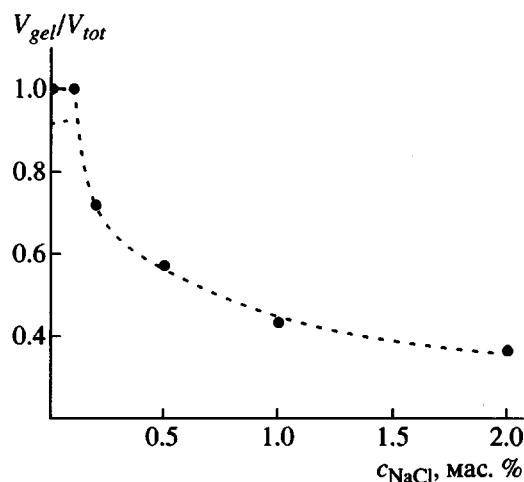


Рис. 7. Влияние соли (NaCl) на относительный объем V_{gel}/V_{tot} гель-фазы для 0.5% водного раствора ПС-ПАН-ПС трибло-сополимера при температуре 20°C .

прежнему будем рассматривать случай сильной энергии ассоциации стикеров ($\epsilon \gg kT$) и считать, что структура одиночных цепей и кластеров гелеподобная (все стикеры образуют связи), а их форма сферическая. Поскольку заряд цепей достаточно мал, кулоновская энергия нескомпенсированного заряда и осмотическое давление контрионов слабо возмущают гауссову статистику цепей и можно считать, что при ассоциации объемная доля полимера в кластерах и геле практически не меняется и $\phi^* \approx 1/l^{1/2}$. Свободная энергия кластера, состоящего из m цепей, может быть записана в виде

$$F_m = F_{sur} + F_C + F_{tr}, \quad (8)$$

где F_{sur} – поверхностная энергия кластера, F_C – кулоновская энергия, F_{tr} – трансляционная энтропия контрионов. Следует отметить, что по сравнению со свободной энергией, приведенной в уравнении (1), в выражении (8) не учитывается вклад упругой энергии растяжения цепей, так как он одинаков для всех рассматриваемых нами структур. По своему смыслу поверхностная энергия в уравнении (8) аналогична выигрышу в энергии ассоциации при образовании связей в поверхностном слое в модели телехеликов (формула (2)). Однако использовать напрямую идею о формировании оптимальных и неоптимальных связей для случая цепей со многими стикерами не совсем корректно, поскольку у стикеров в данной системе гораздо меньшая степень свободы (они все связаны цепью) по сравнению с телехеликами, где только по два стикера связаны цепью. Требо-

вание оптимальности внутренних связей, в которых участвует большое число стикеров, может привести к большим внутренним напряжениям. Чтобы обойти эту трудность, мы воспользуемся традиционной моделью ассоциации цепей со многими стикерами [6, 24–28], суть которой заключается в следующем. Каждая связь образуется только двумя стикерами; доля связанных стикеров зависит от энергии притяжения стикеров и определяется комбинаторным способом. В интересующем нас пределе очень больших энергий притяжения, когда все стикеры образуют пары (связи), вклад в свободную энергию (в единице объема) от ассоциации имеет вид (см., например, работы [6, 28])

$$F_A = -\frac{\Phi}{2l} \ln\left(\frac{\Phi}{l}\right) - \frac{\epsilon\Phi}{2l} \quad (9)$$

Здесь первое слагаемое – энтропийный (комбинаторный), а второе – энергетический вклады в энергию ассоциации. Линейность по концентрации энергетического вклада означает, что он аддитивно изменяется при увеличении объема кластера и не влияет на его поверхностную энергию. Только энтропийный вклад (расстояние между стикерами l) определяет поверхностную энергию. Коэффициент поверхностного натяжения кластера γ находится стандартным образом [29] путем минимизации функционала

$$\begin{aligned} \gamma = kT \int_{-\infty}^0 dx & \left[\frac{a^2 \phi'(x)^2}{24 \phi(x)} - \frac{\Phi(x)}{2l} \ln\left(\frac{\Phi(x)}{l}\right) + \frac{C}{a^6} \phi(x)^3 + \right. \\ & \left. + \mu \phi(x) \right] + kT \int_0^{+\infty} dx \left[\frac{a^2 \phi'(x)^2}{24 \phi(x)} - \frac{\Phi(x)}{2l} \ln\left(\frac{\Phi(x)}{l}\right) + \right. \\ & \left. + \frac{\Phi^*}{2l} \ln\left(\frac{\Phi^*}{l}\right) + \frac{C}{a^6} (\phi(x)^3 - \phi^{*3}) + \mu(\phi(x) - \Phi^*) \right] \end{aligned} \quad (10)$$

с граничными условиями: $\phi(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow -\infty$ и $\phi(x) \rightarrow \Phi^*$ при $x \rightarrow +\infty$. Первое слагаемое в квадратных скобках выражения (10) описывает энтропийные потери, связанные с неоднородным распределением плотности полимера на границе (энтропия Лифшица [30–33]). Третье слагаемое в квадратных скобках соответствует энергии тройных взаимодействий мономерных звеньев в θ -условиях в вироильном приближении, $C \sim a^6$ – третий вироильный коэффициент. Коэффициент μ в этом выражении учитывает нормировку $\phi(x)$; $\Phi^* = (a^6/C)^{1/2}/2$ – объемная доля полимера в кластере вдали от границы. Результат вычисления функционала (10) следующий:

$$\gamma = \text{const } kT \frac{a}{l}, \quad (11)$$

т.е., как интуитивно это и понятно, чем меньше расстояние между стикерами, тем больше коэффициент поверхностного натяжения. Зависимость (11) γ от l легко также получить из скейлинговых рассуждений. Исходя из выражения для энтропии Лифшица, γ можно оценить как $\gamma \sim a^2 \Phi^*/\Delta$, где Δ – характерная толщина поверхностного слоя. Поскольку в θ -условиях существует только один характерный масштаб – гауссовый размер субцепи, толщина Δ должна быть того же порядка, т.е. $\Delta \sim a l^{1/2}$. Таким образом, поверхностная энергия кластера, состоящего из m цепей, принимает вид

$$F_{\text{sur}} \approx kT \frac{R^2}{la^2}, \quad R = a \left(\frac{mN}{\Phi^*} \right)^{1/3}, \quad (12)$$

где R – радиус кластера. Выражения для кулоновской энергии кластера и трансляционной энтропии контрионов имеют аналогичный вид, как и в случае телехеликов

$$\begin{aligned} F_C &= kT \frac{u}{\sigma^2} (mN)^{5/3} (\Phi^*)^{1/3} (1 - \beta)^2 \\ F_{tr} &= kT \frac{mN}{\sigma} \left[\beta \ln\left(\frac{\beta\Phi^*}{\sigma}\right) + (1 - \beta) \ln\left(\frac{(1 - \beta)\Phi^*}{\sigma}\right) \right] \end{aligned} \quad (13)$$

Свободная энергия кластера (выражение (8)) находится путем минимизации этого выражения по доли контрионов внутри кластера β .

Как было установлено в предыдущем разделе, ассоциация телехеликов ведет к образованию кластеров оптимального размера, а вероятность образования кластеров существенно отличного размера крайне мала. Можно показать [12], что этот эффект является наиболее общим для полиэлектролитов в разбавленном растворе, которые могут притягиваться друг к другу, и не зависит от конкретной структуры полимера. В этой связи в дальнейшем мы будем считать, что в системе могут образовываться только оптимальные кластеры, а наличием кластеров других размеров будем пренебречь.

Размер оптимального кластера находится минимизацией свободной энергии (выражение (8)) на одну цепь F_m/m по числу цепей m . Результат представим в виде

$$m \approx \frac{1}{N} \frac{\sigma^2}{ul^{1/2}} \frac{1}{(1 - \beta)^2}, \quad R^3 \approx \frac{\sigma^2}{u(1 - \beta)^2} \quad (14)$$

Несложно показать, что доля контрионов внутри кластера β не зависит от длины цепи N , а определяется только расстоянием между стикерами l и долей заряженных групп $1/\sigma$. Поэтому основной вывод, который можно сделать исходя из

формы выражений (14), это независимость размера кластера от длины составляющих ее цепей. Только степень заряженности цепей и количество стикеров определяют размеры кластера, что еще раз подчеркивает универсальность механизма стабилизации. С другой стороны, агрегационное число кластера m существенно зависит от длины цепи, и чем длиннее цепи, тем меньшее их число войдет в кластер. Более того, при очень длинных цепях может оказаться так, что m становится меньше единицы. Это означает, что возможна внутримолекулярная агрегация, когда образуются несколько оптимальных кластеров, связанных друг с другом сегментами цепи. Впервые существование подобных конформаций типа "ожерелье" было предсказано в работах [34, 35] для полимерных цепей с близкодействующим притяжением и дальнодействующим отталкиванием, а позже – в работе [36] для случая полиэлектролита в плохом растворителе. Из выражений (14) видно, что чем сильней заряжены цепи (меньше σ), тем в более коротких цепях возможна внутримолекулярная агрегация (зависимость $1 - \beta$ от σ слабая – логарифмическая). При этом размер внутримолекулярных кластеров будет меньше.

Достаточно короткие цепи начинают агрегировать в кластер, если их концентрация в растворе превышает критическую концентрацию ассоциации. Последняя находится стандартным способом [37, 38] из условий

$$\Omega_m = 0, \quad \frac{\partial \Omega_m}{\partial m} = 0, \quad (15)$$

$$\Omega_m = F_m - mF_1 - m\ln(\phi),$$

где Ω_m – разность энергий кластера и неагрегированных цепей. Последнее слагаемое в Ω_m соответствует трансляционной энтропии цепей. Решение уравнений (15) представлено нижней кривой на фазовой диаграмме в переменных объемная доля полимера в системе ϕ – расстояние между стикерами l (рис. 8). Ниже этой кривой остается стабильным пространственно однородный раствор одиночных цепей, в котором, возможна только внутримолекулярная агрегация стикеров; выше – раствор оптимальных кластеров с агрегационным числом $m^* > 1$. Случай длинных цепей, когда возможно формирование структуры типа "ожерелье", здесь рассматриваться не будет.

Другая граница области стабильности оптимальных кластеров, на которой они могут макроскопически расслаиваться и формировать физи-

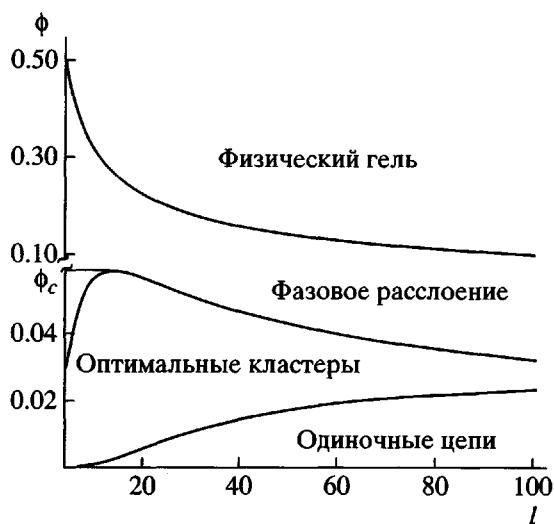


Рис. 8. Фазовая диаграмма ассоциирующего полиэлектролита с большим числом стикеров в переменных средней объемной доле полимера в системе ϕ – расстояние между стикерами l . Критическая концентрация ϕ_c соответствует максимуму кривой – границе стабильности оптимальных кластеров. $N = 1000$, $\sigma = 200$, $u = 1$.

ческий гель, находится из условия равенства химических потенциалов кластеров и геля

$$\frac{\partial F_m}{\partial m} = \frac{N}{\sigma} \ln\left(\frac{\phi^*}{\sigma}\right) \quad (16)$$

Результат решения уравнений (16) представлен средней линией на диаграмме (рис. 8). И, наконец, верхняя линия соответствует объемной доле полимера в геле $\phi^* = 1/l^{1/2}$.

Таким образом, при фиксированном значении l повышение концентрации полимера ведет сначала к образованию оптимальных кластеров, а при дальнейшем увеличении ϕ – к расслоению с образованием физического геля. Этот сценарий похож на фазовое поведение молекул телехеликов при большой энергии ассоциации ($\varepsilon > \varepsilon_c$) и интуитивно предсказуем. Гораздо более интересное и, на первый взгляд, неочевидное фазовое поведение наблюдается, если зафиксировать концентрацию полимера и изменять число стикеров. Например, при концентрациях, меньших критического значения ϕ_c , начиная из области фазового расслоения увеличение числа стикеров (уменьшение l) ведет сначала к сжатию геля: возрастает его плотность за счет уменьшения длины субцепей, так как все стикеры агрегируют. Но при дальнейшем уменьшении l гель может распасться на кластеры (при пересечении кривой – границы

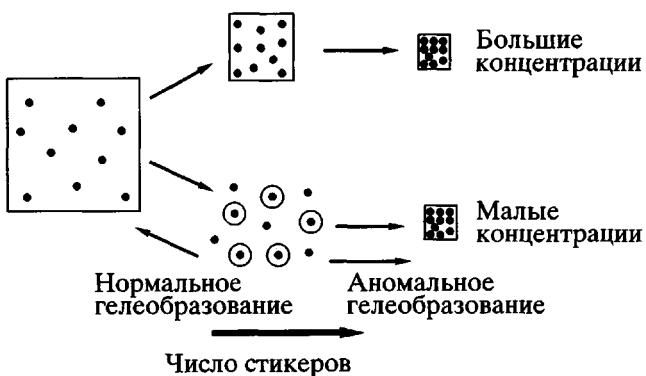


Рис. 9. Схематичное представление фазового поведения ассоциирующего полиэлектролита со многими стикерами при различных концентрациях. Физический гель – серые прямоугольники, оптимальные кластеры – серые круги, контрионы – черные кружки. Нижняя стрелка указывает направление увеличения числа стикеров.

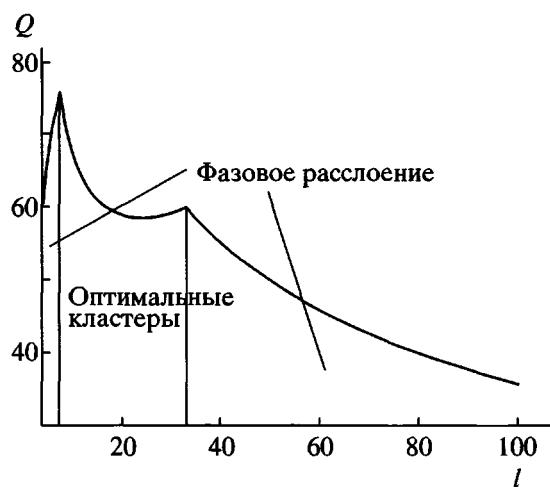


Рис. 10. Зависимость агрегационного числа оптимальных кластеров от расстояния между стикерами при фиксированной средней концентрации полимера в системе. Вертикальные линии обозначают границы области стабильности однородной фазы оптимальных кластеров. $N = 1000$, $\sigma = 200$, $u = 1$, $\phi = 0.05$.

стабильности кластеров). Казалось бы, увеличение числа стикеров должно вести к повышению поверхностной энергии кластеров и стимулировать их “перетекание” в гель. Однако здесь свою существенную роль начинают играть контрионы, которые и определяют всю “необычность” фазового поведения.

Объяснение этого явления проиллюстрировано на схематическом рис. 9. При достаточно малых концентрациях полимера в системе физический гель занимает малый объем системы и контрионы,

локализованные внутри него, испытывают большие потери трансляционной энтропии. Поскольку при увеличении числа стикеров объем геля должен еще больше уменьшиться, а контрионы испытать при этом еще большие потери энтропии, это становится невыгодным, и гель может разрушиться на кластеры с частичным высвобождением контрионов во внешний объем, т.е. с увеличением энтропии. Только при очень большом числе стикеров на цепи, когда поверхностная энергия кластеров слишком велика, возможен обратный процесс объединения кластеров в плотный гель. Поэтому можно сказать, что в ассоциирующих полиэлектролитах возможны два типа термообратимого гелеобразования: кластеры могут образовывать плотную гель-фазу с увеличением числа ассоциирующих групп (назовем это нормальным гелеобразованием) и “рыхлую” гель-фазу с уменьшением числа ассоциирующих групп (аномальное гелеобразование). Отметим еще раз, что, в отличие от нормального, аномальное гелеобразование присуще только полиэлектролитным системам со свободными контрионами.

При концентрациях, больших критического значения ϕ_c (рис. 8), уплотнение геля с уменьшением l происходит по обычному сценарию (верхняя часть рис. 9), поскольку энтропийные потери контрионов невелики из-за достаточно большой концентрации полимера. Вследствие наличия двух механизмов ассоциации цепей, агрегационное число кластера как функция расстояния между стикерами при фиксированной средней концентрации полимера ведет себя немонотонным образом (рис. 10). При уменьшении l в однородной фазе кластеров их агрегационное число возрастает из-за сильного увеличения поверхностной энергии, которая растет сильнее, чем энтропийные потери контрионов. При повышении l агрегационное число также может увеличиваться. Хотя при этом поверхностная энергия кластера уменьшается, но растет его объем и контрионы “позволяют” агрегировать цепям, так как потери в энтропии контрионов уменьшаются. В областях фазового расслоения как с увеличением, так и с уменьшением l агрегационное число сокращается. Это связано с уменьшением доли полимера в фазе кластеров, так как часть из них переходит в гель-фазу.

Влияние степени зарженности цепей на фазовое поведение представлено на диаграмме (рис. 11). Чем больше степень зарженности цепей (меньше σ), тем уже область фазового расслоения и при больших концентрациях происходит гелеобразование. Данный факт объясняется присутствием большего числа контрионов, которые пре-

пятствуют ассоциации и поэтому необходимо больше полимера, чтобы позволить цепям агрегировать в кластеры или в гель. При этом плотность геля будет существенно меньше из-за распирающего осмотического давления контрионов. При определенном выборе концентрации с увеличением степени ионизации цепей можно также "расторвать" гель: из области фазового расслоения перейти, например, в область стабильности кластеров (рис. 11).

Предсказанная теоретически особенность поведения ассоциирующих полиэлектролитов, связанная с эффектом аномального гелеобразования, нашла неоднократное подтверждение в недавних экспериментальных работах [39, 40]. Например, в работе [39] изучалась вязкость растворов молекул гидрофобно-модифицированного поли-N, N-диметилакриламида (ПДМАА) с различной плотностью пришивки боковых гидрофобных групп и различной их длиной. На рис. 12 показана зависимость вязкости водных растворов немодифицированного ПДМАА полимера и трех различных гидрофобно-модифицированных сополимеров ПДМАА от их концентраций. Поскольку все полимеры имеют примерно одинаковую ММ и ПДМАА хорошо растворим в воде во всем интервале температур 0–100°C, различие в вязкости можно объяснить только наличием различной степени гидрофобности полимеров. При достаточно больших концентрациях ($c_{pol} > 0.05 \text{ г}/\text{см}^3$) наблюдается ожидаемое повышение вязкости с увеличением степени пришивки гидрофобных групп (числа стикеров), поскольку возрастает число межмолекулярных связей. Отметим, что увеличение длины боковых цепей (ПДМАА 3C18 сополимер) на "языке" стикеров означает эффективный рост числа стикеров. Аргументы в пользу этого следующие. В теории мицеллообразования дублок-сополимеров [41–43] агрегационное число мицеллы зависит от длины блока, составляющего ее ядро: если M – длина блока, то агрегационное число $Q \sim M$, т.е. чем длиннее блок, тем больше таких блоков собирается в одну мицеллу. Для гидрофобно-модифицированных полимеров это означает, что чем длиннее гидрофобные группы, тем большее их число образует обратимую связь (мицеллу) и тем меньший объем будет занимать кластер или гель, что эквивалентно увеличению числа стикеров.

С уменьшением концентрации, при $0.02 < c_{pol} < 0.05 \text{ г}/\text{см}^3$, вязкость полимера, имеющего большее число стикеров (ПДМАА7C12), становится меньше вязкости ПДМАА3C12 полимера (рис. 12). Это означает, что с уменьшением концентрации контрионы, которые локализованы в геле или



Рис. 11. Фазовая диаграмма ассоциирующего полимера с большим числом стикеров в переменных средней объемной доле полимера в системе ϕ – расстояние между заряженными группами σ при фиксированном числе стикеров. $N = 1000$, $l = 20$, $u = 1$.

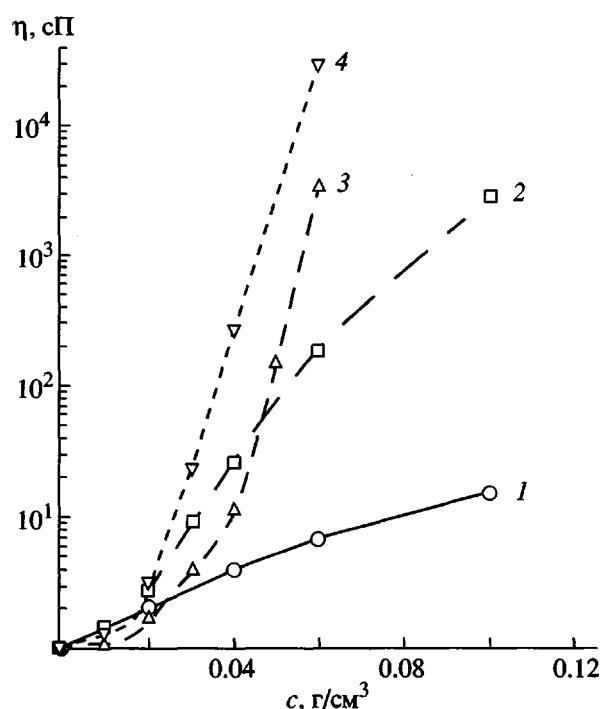


Рис. 12. Зависимость от концентрации c вязкости η водных растворов ПДМАА (1), гидрофобно-модифицированных ПДМАА3C12 (2) (сополимера, содержащего 2.8 мол. % N-додицилметакриламида), ПДМАА7C12 (3) (6.5 мол. % N-додецилметакриламида), ПДМАА3C18 (4) (2.8 мол. % N-октадецилакриламида) при нулевом сдвиге. $T = 25^\circ\text{C}$.

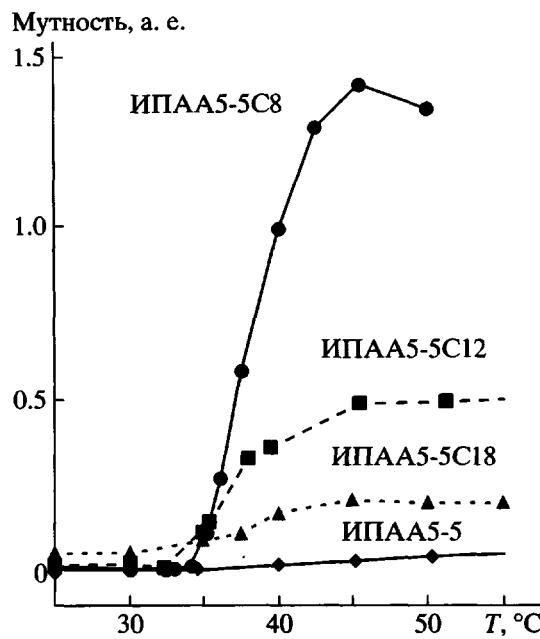


Рис. 13. Влияние длины алкильных групп на мутность растворов гидрофобно-модифицированных сополимеров ИПАА, содержащих 5 мол. % амфильтильных единиц ДМАП-МА). В формуле ИПАА5-5C n n означает длину алкильных групп. Например, $n = 18$ соответствует сополимеру ИПАА-ДМАПМА, полностью кватернизированному октадецил бромидом. Концентрация полимера 0.02 г/см³.

клusterах, претерпевают наибольшие энтропийные потери в более плотных образованиях (с большим числом стикеров). Поэтому именно последние разрушаются на более мелкие клustersы, высвобождая часть контрионов и уменьшая вязкость раствора. Подобный эффект наблюдается и для ПДМАА3С18 сополимера, однако при более низких концентрациях, $c_{pol} < 0.02$ г/см³. По-видимому, это связано с тем, что энергия связи более длинных гидрофобных групп больше энергии связи коротких групп. Следует также отметить, что при $c_{pol} < 0.02$ г/см³ вязкость всех гидрофобно-модифицированных полимеров становится меньше вязкости немодифицированного полимера. Это означает, что при таких концентрациях в растворе гидрофобно-модифицированного ПДМАА доминируют в основном клustersы или отдельные молекулы, чей размер меньше размера набухшего ПДМАА клубка из-за внутри- и межмолекулярных связей.

В других недавних экспериментах [40] изучались свойства водных растворов гидрофобно-модифицированных сополимеров, основанных на N-изопропилакрилате (ИПАА). В частности, в

работе [40] методом турбидиметрии изучалась агрегация модифицированных ИПАА сополимеров, имеющих различную длину гидрофобных хвостов. Измеряемая этим методом величина (мутность) пропорциональна размеру неоднородностей (плотности) в диапазоне длин волн видимого света: чем больше характерный размер неоднородности, тем больше мутность. Очень необычная зависимость мутности от длины гидрофобных хвостов наблюдалась при температурах, когда становилась возможной агрегация цепей (рис. 13). Оказалось, что чем короче длина хвоста, тем большее мутность раствора или характерный размер неоднородности. Неоднородность плотности соответствует присутствию в растворе кластеров, которые могут существовать с гель-фазой.

Объяснение этих результатов может быть также дано на основе эффекта аномального гелеобразования. Как уже указывалось выше, чем короче длина гидрофобных цепей, тем эффективно меньшему числу стикеров это соответствует при одинаковой плотности пришивки гидрофобных цепей. Следовательно, кривая максимальной мутности соответствует большим и рыхлым агрегатам. С увеличением длины гидрофобных групп большие кластеры или гель должны уменьшить свои размеры. Однако такое уменьшение невыгодно из-за невыгодности контрионам терять свою энтропию, поэтому гель или большие кластеры распадаются на более мелкие.

АССОЦИИРУЮЩИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ С БОЛЬШИМ ЧИСЛОМ СТИКЕРОВ В ПОЛУРАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ. МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ

В предыдущих двух разделах мы рассматривали ассоциацию молекул полиэлектролитов в разбавленных растворах, в которых как неагрегированные молекулы, так и оптимальные кластеры не взаимодействуют друг с другом, поскольку дальнодействующие кулоновские взаимодействия в таких разбавленных системах в основном экранированы контрионами, большинство из которых двигаются в свободном от полимера пространстве. Также мы не интересовались возможной внутренней структурой плотной гель-фазы, считая ее пространственно однородной. Однако в физике полимеров хорошо известно, что в достаточно концентрированных полимерных системах, в которых существует конкуренция между близкодействующей тенденцией к сегрегации и дальнодействующими стабилизирующими факторами, пространственно однородное состояние системы может оказаться нестабильным (относительно флуктуаций плотности на конечном вол-

новом векторе q [44–46]) и происходит микрофазное расслоение, характеризующееся структурой определенной симметрии обратной кристаллической решетки (ламеллярной, гексагональной, объемно-центрированной кубической и т.д.). Например, стабилизирующим фактором может служить связанность сегрегирующих мономерных единиц в блоки, как для расплава дилект-сополимера [44–48], или дальнодействующие кулоновские взаимодействия [49, 50, 38], как для слабо заряженных полиэлектролитов в плохом растворителе. В частности, описанный в работах [49, 50] эффект образования микроструктур в полуразбавленных растворах слабо заряженного полиэлектролита в плохом растворителе носит универсальный характер и справедлив для многих заряженных полимерных систем [51–57]. Суть этого эффекта состоит в следующем. При ухудшении качества растворителя агрегирующие молекулы полиэлектролита стремятся занять минимальный объем. Однако сильное уменьшение объема полимера (и, следовательно, объема, в котором могут находиться контрионы), т.е. образование макроскопической, очень плотной фазы ведет к значительным потерям в трансляционной энтропии контрионов. Вместо этого альтернативной возможностью является образование микроструктур с чередующимися агрегатами гидрофобных не заряженных звеньев и сильно набухшими областями, в которых находится большинство заряженных звеньев и контрионов. При этом достигается компромисс: образование агрегатов способствует достаточно большому выигрышу в энергии, а движение контрионов в набухших областях ведет к минимальным энтропийным потерям. Поскольку расслоение происходит в достаточно плотных системах (полуразбавленные и более концентрированные растворы), в них, как правило, дальнодействующие кулоновские взаимодействия неэкранированы (экранировка типа Дебая–Хюкеля возможна только вблизи критической точки), что ведет к упорядочению агрегатов на достаточно больших пространственных масштабах. Существование таких периодических структур, первоначально предсказанных теоретически [49, 50], было позже подтверждено и экспериментально [58–60].

Все упомянутое выше наталкивает на мысль, что подобное микрофазное расслоение может наблюдаться и в достаточно концентрированных растворах ассоциирующих полиэлектролитов. И действительно, в недавней теоретической работе [61] было показано, что как макро-, так и микрофазное расслоения могут происходить в таких системах даже в условиях хорошего или θ -растворителя.

В работе [61] рассчитывалась парная корреляционная функция плотности ассоциирующего полиэлектролита с большим числом стикеров на цепи и с помощью этой функции находилась граница устойчивости пространственно однородного состояния (спинодаль) по отношению к микро- и макрофазному расслоению. В рамках этого приближения детально изучалось влияние качества растворителя и энергии притяжения между стикерами на возможность образования микроструктуры. В настоящем обзоре мы сконцентрируемся на одном из наиболее интересных режимов и рассмотрим устойчивость полностью ассоциированного геля (большие энергии притяжения $\epsilon > kT$, при которых все стикеры образуют связи) в θ -растворителе. Обратная корреляционная функция (вторая производная свободной энергии по плотности) в q -представлении имеет вид [61] (для удобства мы используем обозначения предыдущих разделов)

$$S_q^{-1} = \frac{q^2 a^2}{12\phi} + \frac{4\pi u/\sigma^2}{q^2 a^2 + 4\pi u\phi/\sigma} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi - \frac{1}{2l\phi}, \quad (17)$$

где первое слагаемое соответствует вкладу от энтропии Лифшица, второе слагаемое связано с де баевской экранировкой контрионами заряда цепей, третье и четвертое слагаемые учитывают объемные взаимодействия в приближении Флори–Хаггинса (в θ -растворителе параметр $\chi = 1/2$) и последнее слагаемое – энтропийный (комбинаторный) вклад от ассоциации стикеров (ср. с выражением (9)). По своему определению S_q^{-1} есть коэффициент при квадратичном слагаемом в разложении свободной энергии по степеням отклонения плотности от ее среднего значения. Поэтому от его знака зависит, увеличится или уменьшится свободная энергия системы при флуктуациях концентрации. Масштаб же флуктуаций концентрации определяется из условия, при каком волновом векторе q_0 функция S_q^{-1} впервые меняет свой знак, т.е. из условия минимума S_q^{-1} под q . Таким образом, уравнения на спинодаль имеют следующий вид.

$$S_q^{-1} \Big|_{q=q_0} = 0, \quad \frac{\partial S_q^{-1}}{\partial q} \Big|_{q=q_0} = 0, \quad (18)$$

где волновой вектор q_0 связан с периодом возникающей структуры D соотношением $D = 2\pi/q_0$.

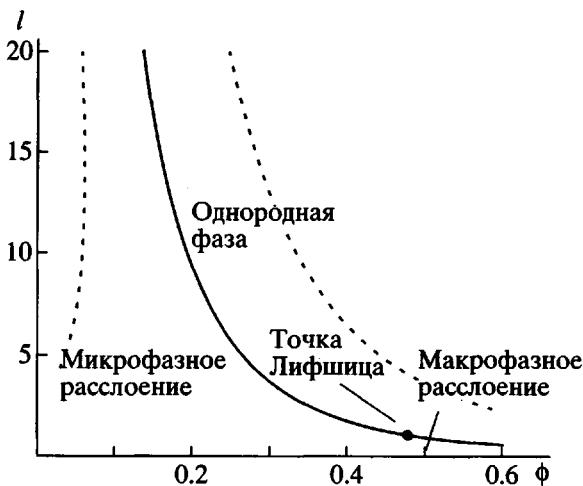


Рис. 14. Спинодаль ассоциирующего полиэлектролита в θ -растворителе в координатах доля полимера ϕ – расстояние между стикерами l . Штриховыми линиями показаны границы стабильности оптимальных кластеров (левая линия) и физического геля (правая линия) фазовой диаграммы рис. 11. $\sigma = 200$, $u = 2$, $\chi = 1/2$.

Для ассоциирующего полиэлектролита в θ -растворителе уравнения (18) принимают вид [61]

$$\frac{2}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi u}{3\phi}} - \frac{\pi u}{3\sigma} + \frac{\phi}{1-\phi} - \frac{1}{2l\phi} = 0$$

при $q_0^2 a^2 = \frac{\sqrt{48\pi u\phi}}{\sigma} - \frac{4\pi u\phi}{\sigma}$

$$\frac{1}{\sigma} + \frac{\phi}{1-\phi} - \frac{1}{2l\phi} = 0 \quad \text{при } q_0 = 0$$
(19)

Если спинодаль достигается на конечном волновом векторе (первая пара уравнений (19)), то однородное состояние становится неустойчивым по отношению к образованию микрофазы с конечным периодом D . Спинодаль же, достигаемая на нулевом волновом векторе, означает неустойчивость по отношению к образованию макрофазы с бесконечным периодом D (вторая пара уравнений (19)). Точка на спинодали, разделяющая эти два типа неустойчивости, называется точкой Лифшица и определяется первой парой уравнений (19) при $q_0 = 0$.

Спинодаль ассоциирующего полиэлектролита в координатах $\phi-l$ представлена на рис. 14 сплошной линией. Правее этой линии – устойчиво однородное состояние, т.е. физический гель с постоянной плотностью. Левее нее, но выше точки Лифшица – микрофазно-расслоенное состояние, т.е. гель, имеющий периодическую структуру типа чередующихся более плотных агрегатов и менее

плотных областей между ними. Макрофазное расслоение за точкой Лифшица означает формирование более и менее плотных гель-фаз. Однако не следует понимать эту линию как границу фаз на фазовой диаграмме. Определение реального расположения каждой из перечисленных фаз на фазовой диаграмме требует нахождения их бинодалей из условий равенства химических потенциалов и давлений. Спинодаль же лишь указывает, что только в какой-то из областей устойчивости данная фаза может быть термодинамически стабильной. Штриховыми линиями на рис. 14 показана фазовая диаграмма ассоциирующего полиэлектролита, рассчитанная в предыдущем разделе без учета возможности микрофазного расслоения. Как видно, спинодаль попадает в область фазового расслоения, где левая штриховая линия соответствует границе стабильности оптимальных кластеров, а правая – физическому гелю. Исходя из такого взаимного расположения бинодалей и спинодали, можно сделать вывод, что в области фазового расслоения рассчитанной ранее диаграммы существует область стабильности микрофазного расслоения, т.е. возможен сценарий, когда с увеличением плотности часть оптимальных кластеров отслаивается, соединяясь мостиками и формируя гель с микроструктурой, и только при больших концентрациях возможно расслоение на однородный гель и гель с микроструктурой. Появление фазовое расслоение наблюдается в полуразбавленных растворах полиэлектролитов в плохом растворителе [52, 54, 55]. Другой очень важный вывод, который вытекает из возможности существования оптимальных кластеров и геля с микроструктурой, – вывод о единой природе стабилизации мезоскопических агрегатов (отдельных кластеров – в разбавленных растворах и более плотных образований – в геле с микроструктурой). В обоих случаях контрионы препятствуют формированию макроскопической, плотной фазы, максимизируя тем самым свою энтропию; и в том и в другом случае характерный масштаб (размер кластера или период микроструктуры) определяются короткодействующим притяжением цепей и нескомпенсированным контрионами дальнодействующим кулоновским отталкиванием зарядов.

Тенденция к изменению периода микроструктуры D в ассоциирующем полиэлектролите с изменением расстояния между стикерами l представлена на рис. 15. Эта зависимость получена путем решения первой пары уравнений (19). Отметим, что рис. 15 показывает именно тенденцию к изменению периода, поскольку это все справедливо только на спинодали, а при фазовом расслоении область стабильности микрофазы может лежать и вдали от нее. С увеличением l период микро-

структуры естественно увеличивается и становится все более и более близким к гауссовому размеру (нижняя кривая рис. 15), т.е. расстоянию между физическими сшивками (напомним, что мы рассматриваем случай достаточно слабо заряженного физического геля в θ -растворителе, в котором аптистика субцепей близка к гауссовой). Можно сказать, что при этом гель становится все более и более однородным, поскольку размер неоднородности не может быть меньше размера субцепи. При уменьшении l наблюдается увеличение периода структуры, так как происходит приближение к точке Лифшица, и за этой точкой возможно существование только однородных макрофаз.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АССОЦИИРУЮЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ. УВЕЛИЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА ВО ВНЕШНEM СДВИГОВОМ ПОТОКЕ (shear-thickening effect)

Другие очень интересные и важные с точки зрения практического применения эффекты, являющиеся следствием внутри- и межмолекулярного взаимодействия стикеров, наблюдаются при изучении реологических свойств растворов ассоциирующих полимеров [40, 62–64, 39, 65–69]. При малых концентрациях ассоциирующего полимера в растворе притяжение между стикерами ведет в основном к образованию внутримолекулярных связей, что вызывает уменьшение размера каждой молекулы и, как следствие, уменьшение вязкости раствора по сравнению с вязкостью неассоциирующего полимера [62–64, 39]. При достаточно больших концентрациях полимера, когда становится возможной межмолекулярная ассоциация цепей и формирование физического геля, наблюдается сильное увеличение вязкости. Реологические свойства растворов ассоциирующих полимеров очень чувствительны к внешним воздействиям и, в частности, к скорости сдвигового потока, поскольку гидрофобные взаимодействия между стикерами достаточно слабы и связи могут легко разрываться и восстанавливаться под действием потока. Наиболее характерное поведение для большинства растворов ассоциирующих полимеров в сдвиговом потоке – так называемое shear-thinning поведение, когда с увеличением скорости сдвига вязкость раствора монотонно уменьшается за счет разрыва межмолекулярных связей. Однако с повышением скорости сдвига, как промежуточная стадия shear-thinning поведения, может происходить резкий (на несколько порядков) рост вязкости [40, 65–69], так называемое shear-thickening поведение. За исключением не-

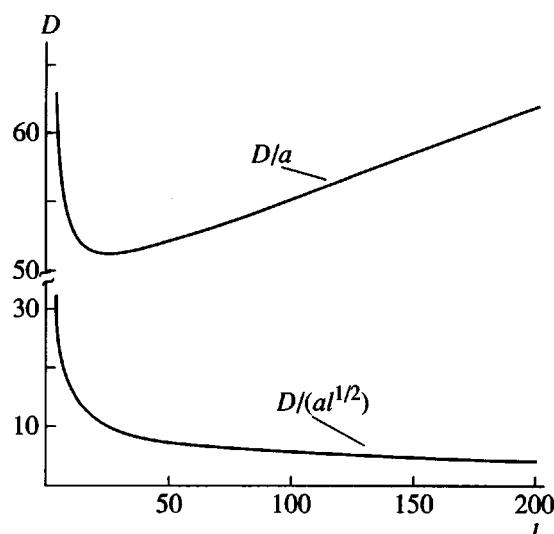


Рис. 15. Зависимость периода микроструктуры D на спинодали от расстояния между стикерами l . $\sigma = 200$, $\mu = 2$, $\chi = 1/2$.

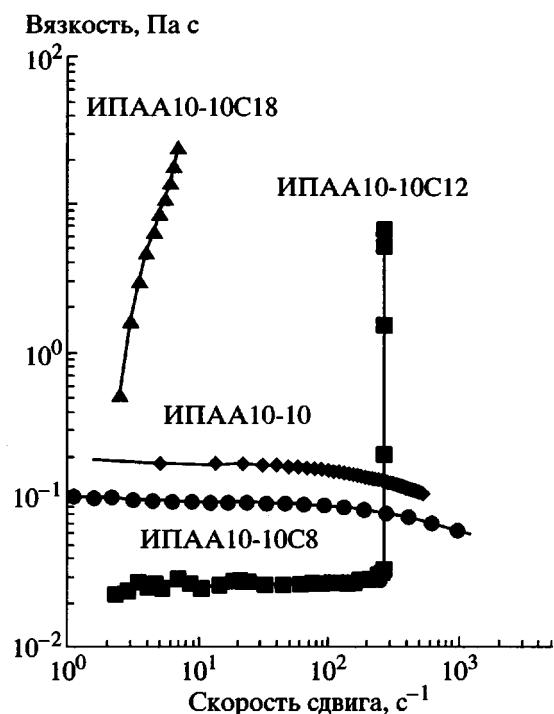


Рис. 16. Вязкость как функция скорости сдвига для сополимеров, основанных на ИПАА и модифицированных при 10 мол. % алкильных групп различной длины. $c_p = 0.05 \text{ г}/\text{см}^3$.

которых особых случаев [65, 66] эффект shear-thickening наблюдается в основном в гидрофобно-модифицированных полиэлектролитах [40, 67–69]. В частности, в работе [40] shear-thickening эффект был обнаружен в растворах гидрофобно-модифицированных сополимеров, основанных на

ИПАА. На рис. 16 представлена зависимость вязкости от скорости сдвига этого сополимера, содержащего 10 мол. % N,N-(диметиламино)пропилметакриламида (ДМАПМА) при температуре $T = 25^\circ\text{C}$ и концентрации $c_p = 0.05 \text{ г/см}^3$. Немодифицированный ИПАА10-10 проявляет типичное для полуразбавленных растворов поведение: после ньютоновского плато вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига. Поведение модифицированного ИПАА10-10С8 сополимера, имеющего достаточно короткие гидрофобные боковые группы, похоже на поведение ИПАА10-10 с тем лишь различием, что вязкость уменьшается из-за внутримолекулярной агрегации гидрофобных групп (*shear-thinning*) (рис. 16). Однако с увеличением длины алкильных блоков наблюдается необычная реология. При малых скоростях вязкость ИПАА10-10С12 значительно меньше вязкости предыдущих сополимеров. Этот эффект вполне ожидаем, поскольку, как это было показано ранее, увеличение длины гидрофобных групп эквивалентно росту числа стикеров в цепи, что ведет к образованию более компактной конформации отдельных цепей, т.е. уменьшению вязкости. При достижении некоторой пороговой скорости сдвига происходит реологический переход, при котором вязкость возрастает на несколько порядков и становится близкой к вязкости физического геля (*shear-thickening* эффект). Чем длиннее гидрофобные блоки (ИПАА10-10С18), тем при меньших скоростях осуществляется переход (рис. 16).

К настоящему времени нет ясного понимания механизма, ответственного за *shear-thickening*. Из экспериментов [40] следует, что сдвиг может стимулировать возникновение межмолекулярных связей, однако за счет изменения каких микроскопических характеристик это может происходить и какова при этом роль зарядов – открытый вопрос. Существует ряд теоретических работ, в которых были сделаны попытки объяснения *shear-thickening* эффекта [70–73]. Так, в работах [70, 71] было сделано предположение, что сдвиг должен увеличивать вероятность формирования межмолекулярных связей стикеров по сравнению с внутримолекулярными, таким образом увеличивая эффективный молекулярный вес и вязкость. В похожем стиле, но в контексте теории “временных” сеток в работе [72] объяснение *shear-thickening* дано в терминах коагуляции свободных цепей под действием сдвига, приводящей к увеличению числа цепей, формирующих гель. Другая идея была выдвинута в работе [73], где авторами предполагалось, что под действием сдвига происходит сильное, негауссовое растяжение цепей, а доля эластически активных цепей, т.е. соотношение между внутри- и межмолекулярными

связями, остается постоянным. По утверждению авторов [73], негауссовое растяжение цепей не является полностью альтернативным механизмом по отношению к возможности увеличения числа межмолекулярных связей [70–72]: оба типа эффектов могут существовать и определять увеличение вязкости.

Ассоциирующие полимеры не являются единственным классом систем, где наблюдается *shear-thickening* эффект [74]. Наряду с ними возрастает вязкость при сдвиге в плотных суспензиях [75, 76], где при сдвиге увеличивается гидродинамический вклад в напряжение, вызванный динамической кластеризацией частиц [77–79]. В растворах поверхностью-активных веществ, где могут формироваться длинные, червеобразные мицеллы, также наблюдается *shear-thickening* эффект [80–84]. В этом случае увеличение вязкости происходит за счет образования крупномасштабных структур, индуцированных сдвигом.

АДСОРБЦИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ. ОБРАЗОВАНИЕ МУЛЬТИСЛОЕВ

После экспериментального обнаружения устойчивых мультислоев молекул поликатионов и поланионов [17, 18] появился ряд теоретических работ, пытающихся объяснить причину их высокой устойчивости [88–90]. К сожалению, до настоящего времени не существует удовлетворительной теории, предсказывающей свойства мультислоев и объясняющей их стабильность. Часто предполагается, что при адсорбции полиэлектролита на противоположно заряженной плоскости происходит точная перезарядка поверхности, т.е. величина поверхностного заряда меняется с $+σ$ на $-σ$, что соответствует заряду адсорбированного слоя $-2σ$ независимо от свойств адсорбирующегося полимера. В недавней работе Netz и Joanny [86] при определенных допущениях такое поведение было объяснено теоретически при учете наличия боковых корреляций между адсорбированными цепями. Явление перезарядки также наблюдается, например, при адсорбции полимера на заряженных коллоидных частицах; среди недавних теоретических исследований можно упомянуть работы [85, 87].

Чтобы устранить недостатки упомянутых выше теорий, недавно была предложена новая теория [91], где предполагалось, что адсорбция полиэлектролита на противоположно заряженной поверхности происходит по следующему механизму. При адсорбции сразу образуется слой ионных пар между полионом и подложкой, заряд подложки

практически полностью экранируется, количество (и заряд) адсорбированного полимера перестает зависеть от свойств подложки (в том числе ее плотности поверхностного заряда) и определяется только свойствами полимера. Образование ионных пар внутри адсорбционного слоя также способствует уменьшению влияния подложки на свойства слоя. Следовательно, при чередующейся адсорбции полианиона и поликатиона величина поверхностного заряда на каждом шаге будет изменяться не как $+\sigma, -\sigma, +\sigma, -\sigma, \dots$, а как $+\sigma_1, -\sigma_2, +\sigma_1, -\sigma_2, \dots$, где σ_1 и σ_2 определяются свойствами полимеров.

Нами впервые была построена теория адсорбции полиэлектролита на противоположно заряженной плоскости, явно учитывая возможность образования ионных пар в слое и явление уменьшения эффективной диэлектрической проницаемости среды по мере увеличения концентрации полимера.

Изучаемая система (рис. 17) характеризуется следующими величинами: концентрацией полимера $c(x)$ (или параметром порядка $\phi(x)$, $\phi^2(x) = c(x)$), концентрациями положительных и отрицательных малых ионов (противоионы полимера и ионы низкомолекулярной соли) $c^+(x)$, $c^-(x)$, и электростатическим потенциалом $\psi(x)$. Помимо этих традиционных параметров введем долю ионных пар $\beta(x)$, $0 < \beta(x) < 1$ как долю заряженных групп на полимерной цепи, образующих ионные пары с низкомолекулярным противоионом. Предполагается, что свойства системы зависят только от расстояния до плоскости x и однородны в тангенциальном направлении.

Свободная энергия была записана в следующем виде:

$$F = \int [f_{polymer} + f_{ions} + f_{el-stat} + f_{reserv}] d^3r,$$

В этом выражении $f_{polymer}$ учитывает энтропию Лифшица (потери энтропии за счет неоднородного пространственного распределения полимера) и энергию взаимодействия полимер–растворитель в рамках решеточной модели Флори–Хаггинса. Вклад энтропии низкомолекулярных ионов f_{ions} в свободную энергию записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{f_{ions}}{kT} = & c^+ \ln c^+ + c^- \ln c^- + \\ & + p\phi^2 (\beta \ln \beta + (1 - \beta) \ln (1 - \beta)) \end{aligned}$$

Последний член в этом выражении появляется при учете тождественности противоионов, образующих ионные пары (p – доля заряженных звеньев полимерной цепи).

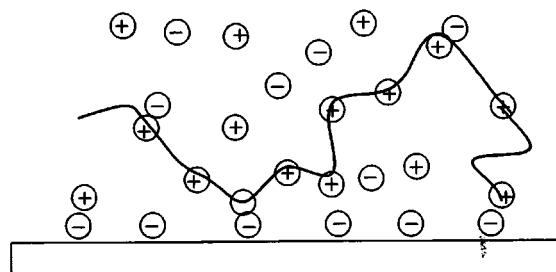


Рис. 17. Схематическое изображение адсорбции полиэлектролита на противоположно заряженной поверхности.

Энергия электростатического взаимодействия $f_{el-stat}$

$$f_{el-stat} = \frac{\epsilon(\phi)(\nabla\psi)^2}{8\pi} - p\phi^2\beta\Delta U$$

Здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, линейно спадающая с ростом концентрации полимера ϕ^2 , а второй член характеризует энергетический выигрыш за счет образования ионных пар.

Последний вклад в свободную энергию f_{reserv} описывает взаимодействие системы с термодинамическим резервуаром и обеспечивает равенство концентраций полимера и ионов на бесконечности их заданным равновесным значениям

$$f_{reserv} = -\mu_p\phi^2 - \mu^+c^+ - \mu^-c^- - \mu^-p\phi^2\beta,$$

где μ_p , μ^+ , μ^- – химические потенциалы полимера положительных и отрицательных ионов соответственно.

Взаимодействие полимера с подложкой с поверхностной плотностью заряда σ задается с помощью граничных условий

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = 4\pi\sigma, \quad \phi(0) = 0$$

Равновесное состояние системы, соответствующее минимуму свободной энергии, находится путем минимизации F по профилям $\phi(x)$, $\psi(x)$, $c^+(x)$, $c^-(x)$, β с последующим численным решением полученной системы дифференциальных уравнений.

Было обнаружено, что профили концентрации полимера и доли ионных пар в системе могут иметь различный характер в зависимости от величины электростатического взаимодействия в системе.

Для случая сравнительно слабого электростатического взаимодействия (доля заряженных звеньев $p = 0.05$, заряд подложки $\sigma = 0.01 \text{ е/}\text{\AA}^2$, кон-

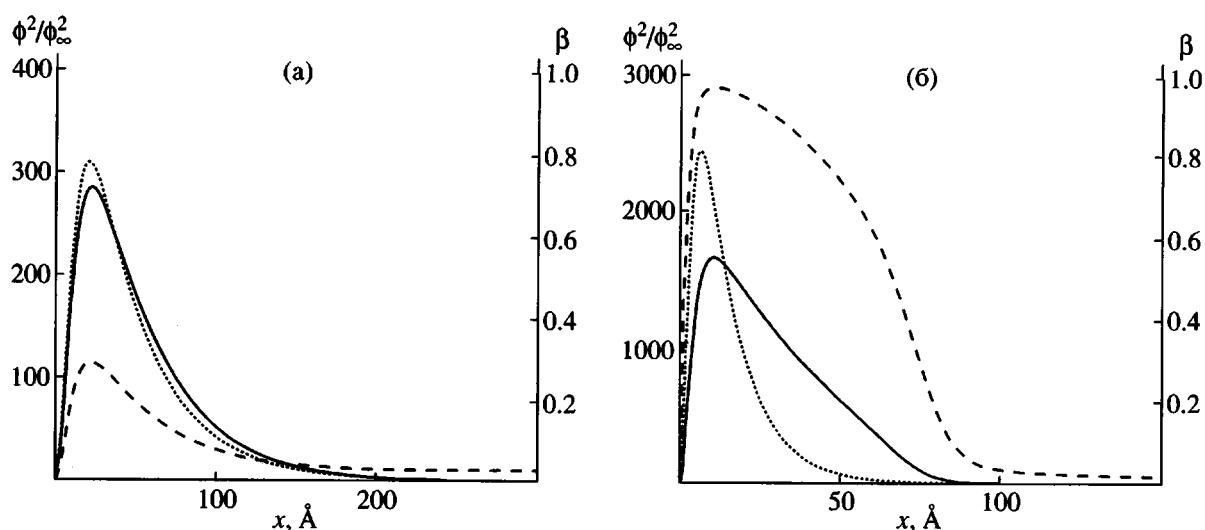


Рис. 18. Профиль концентрации полимера (отношение локальной концентрации $\phi_2(x)$ к концентрации в объеме раствора ϕ_∞^2) в зависимости от расстояния до плоскости x для случая слабого (а) и сильного (б) электростатического взаимодействия (сплошная кривая). Штриховая линия – профиль доли ионных пар (правая ось ординат), точечная – профиль концентрации полимера, рассчитанный в приближении $\beta = 0$ (нет ионных пар).

центрация низкомолекулярной соли 2 ммол/л) профиль концентрации полимера является гладким, а профиль распределения ионных пар качественно совпадает с профилем концентрации полимера (рис. 18а). Этот режим (без учета ионных пар) был ранее подробно рассмотрен в работе [90]. Для сравнения на рис. 18 точечной линией дан профиль концентрации полимера без учета ионных пар ($\beta = 0$). Сравнение показывает, что в этом случае пренебрежение возможностью обра-

зования ионных пар не приводит к качественно неверным результатам.

При сильном электростатическом взаимодействии ($p = 0.2$, $\sigma = 0.1 \text{ е}/\text{\AA}^2$) и очень слабой его экранировке низкомолекулярной солью (концентрация 0.01 ммол/л) профили плотности существенно видоизменяются (рис. 18б). Во-первых, значительно повышается максимальная концентрация полимера и его заряд в слое за счет более сильного притяжения к подложке. Во-вторых, доля ионных пар в слое близка к единице, а профиль их пространственного распределения испытывает резкий скачок, который можно условно принять в качестве границы адсорбированного слоя. Фактически эта граница разделяет области иономерного (вблизи поверхности) и полиэлектролитного (в объеме раствора) поведения системы. Наличие такой резкой границы, которая должна быть заряженной, облегчает адсорбцию противоположно заряженного полимера при сборке мультислоев.

Если и в этом случае не учитывать ионные пары (профиль полимера в таком приближении показан точечной линией на рис. 18б), то результат оказывается неверным: сильно занижается толщина адсорбционного слоя и завышается скорость спадания концентрации с расстоянием.

Для подтверждения предлагаемой картины образования мультислоев была построена зависимость заряда адсорбированного полимера σ_p от плотности заряда подложки σ (рис. 19). Заряд ад-

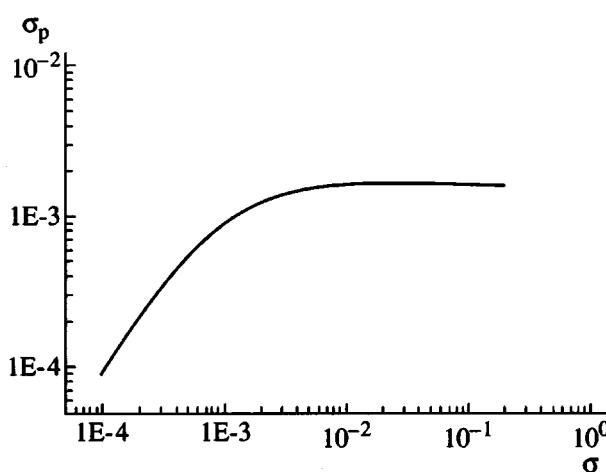


Рис. 19. Зависимость величины заряда полимерного слоя σ_p от величины заряда подложки σ при значениях параметров $p = 0.25$, $c_s = 0.003 \text{ ммол/л}$.

сорбированного полимера σ_p определялся по формуле

$$\sigma_p = \int_0^{\infty} \{ p\phi^2(x)(1 - \beta(x)) - p\phi_{\infty}^2(1 - \beta_{\infty}) \}$$

Видно, что после того, как плотность заряда подложки σ достигает определенной величины, заряд полимерного слоя σ_p действительно перестает зависеть от σ и определяется свойствами полимера ("режим насыщения").

Таким образом, механизм образования мультислоя при чередующейся адсорбции поликатионов и полианионов может быть описан следующим образом. Пусть полианион А адсорбируется на поверхность, покрытую слоем поликатиона В и имеющую заряд $+\sigma_1$. Если σ_1 достаточно велико, то полианион В при адсорбции попадет в режим насыщения, произойдет перезарядка поверхности и поверхностный заряд станет равным $-\sigma_1$. На эту поверхность адсорбируется полианион А. Если по абсолютной величине σ_2 достаточно велико, то при адсорбции полианион А также попадет в режим насыщения и поверхностный заряд вновь станет равным $+\sigma_1$. Такой цикл адсорбции может быть повторен сколь угодно много раз с формированием стабильного полиэлектролитного мультислоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы видим, что конкуренция различных типов взаимодействий (короткодействующего притяжения и дальнодействующего отталкивания) в ассоциирующих полиэлектролитах приводит к возможности осуществления ряда совершенно необычных эффектов. Приведенные выше примеры показывают, таким образом, что эта область имеет не только большое прикладное значение, но интересна и с фундаментальной точки зрения. Экспериментальное изучение новых явлений, которые были описаны в данном обзоре, представляется чрезвычайно интересным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coniglio A., Stanley H.E., Klein W. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. № 8. P. 518.
2. Coniglio A., Stanley H.E., Klein W. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 11. P. 6805.
3. Tanaka F. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1988.
4. Tanaka F., Ishida M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 23. P. 7571.
5. Tanaka F., Ishida M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 13. P. 3900.
6. Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 108. № 3. С. 1004.
7. Ermoshkin A.V., Erukhimovich I.Ya. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 3. P. 1781.
8. Ерухимович И.Я., Ермошкин А.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1999. Т. 115. № 3. С. 979.
9. Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 1996. V. 5. P. 877.
10. Khalatur P.G., Men'shikova L.V., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. № 2. P. 317.
11. Semenov A.N., Joanny J.F., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.
12. Potemkin I.I., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 6. P. 2809.
13. Vasilevskaya V.V., Potemkin I.I., Khokhlov A.R. // Langmuir. 1999. V. 15. № 23. P. 7918.
14. Shusharina N.P., Saphonov M.V., Nyrkova I.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 6. P. 857.
15. Shusharina N.P., Nyrkova I.A., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3167.
16. Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Yoshikawa K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 11. P. 3383.
17. Decher G. // Science. 1997. V. 277. № 5330. P. 1232.
18. Львов Ю.М., Дехер Г. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 4. С. 696.
19. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell University Press, 1953.
20. Khokhlov A.R., Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
21. Rayleigh Lord // Philos. Mag. 1882. V. 14. P. 184.
22. Shibayama M., Tanaka T. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 1.
23. Tsitsilianis C., Iliopoulos I., Ducoiret G. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 2936.
24. Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976. Т. 71. № 4. С. 1634.
25. Ерухимович И.Я. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1979.
26. Veytsman B.A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8499.
27. Panayiotou C., Sanchez I. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 24. P. 10090.
28. Semenov A.N., Rubinstein M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1373.
29. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

30. *Лифшиц И.М.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
31. *Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1973. Т. 65. № 6. С. 2399.
32. *Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. № 3. P. 683.
33. *Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
34. *Kantor Y., Kardar M.* // Europhys. Lett. 1994. V. 27. № 9. P. 643.
35. *Kantor Y., Kardar M.* // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. № 2. P. 1299.
36. *Dobrynin A.V., Rubinstein M., Obukhov S.P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2974.
37. *Marques C., Joanny J.F., Leibler L.* // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1051.
38. *Joanny J.F., Leibler L.* // J. Phys. France. 1990. V. 51. № 6. P. 545.
39. *Guillaumont L., Bokias G., Iliopoulos I.* // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 2. P. 251.
40. *Bokias G., Hourdet D., Iliopoulos I.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 2929.
41. *Helfand E., Wasserman Z.R.* // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 879.
42. *Семенов А.Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
43. *Bates F.S., Fredrickson G.H.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1990. V. 41. P. 525.
44. *de Gennes P.G.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. V. 68. P. 96.
45. *Leibler L.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
46. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
47. *Olvera de la Cruz M., Sanchez I.* // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2501.
48. *Benoit H., Hadzioannou G.* // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1449.
49. *Борю В.Ю., Ерухимович И.Я.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 2867. № 6. С. 1373.
50. *Borue V.Ya., Erushimovich I.Ya.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3240.
51. *Khokhlov A.R., Nyrkova I.A.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1493.
52. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 4. С. 1344.
53. *Ныркова И.А., Хохлов А.Р., Крамаренко Е.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 918.
54. *Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 4220.
55. *Dormidontova E.E., Erushimovich I.Ya., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 4. P. 661.
56. *Zeldovich K.B., Dormidontova E.E., Khokhlov A.R., Vilgis T.A.* // J. de Phys. II. 1997. V. 7. № 4. P. 627.
57. *Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
58. *Shibayama M., Tanaka T., Han C.C.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 9. P. 6842.
59. *Schosseler F., Ilmain F., Candau S.J.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 225.
60. *Moussaid A., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J.* // J. de Phys. II. 1993. V. 3. № 4. P. 573.
61. *Kudlay A.N., Erushimovich I.Ya., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5644.
62. *Schulz D.N., Kaladas J.J., Maurer J.J., Bock J., Pace S.J., Schulz W.W.* // Polymer. 1987. V. 28. P. 2110.
63. *Uemura Y., McNulty J., McDonald P.M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 12. P. 4150.
64. *Volpert E., Selb J., Candau F.* // Polymer. 1998. V. 39. № 5. P. 1025.
65. *Eliassaf J., Silberberg A., Katchalsky A.* // Nature. 1955. V. 176. P. 1119.
66. *Maeker J.M., Sinton S.W.* // J. Rheology. 1986. V. 30. № 1. P. 77.
67. *Bock J., Siano D.B., Valint P.L.Jr., Pace S.J.* // Polymers in Aqueous Media: Performance Through Association / Ed. by Glass J.E. Washington: Am. Chem. Soc. 1989. V. 223.
68. *Biggs S., Selb J., Candau F.* // Polymer. 1993. V. 34. № 3. P. 580.
69. *Chang Y., McCormick C.L.* // Polymer. 1994. V. 35. P. 3503.
70. *Witten T.A., Cohen M.H.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 10. P. 1915.
71. *Witten T.A.* // J. Phys. France. 1988. V. 49. P. 1055.
72. *Wang Shi-Qing* // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 7003.
73. *Marrucci G., Bhargava S., Cooper S.L.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 24. P. 6483.
74. *Von Egmond J.W.* // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 1998. V. 3. P. 385.
75. *Metzner A.B., Whitlock M.* // Trans. Soc. Rheol. 1958. V. 11. P. 239.
76. *Hoffman R.L.* // Trans. Soc. Rheol. 1972. V. 16. P. 155.
77. *D'Haene P., Mewis J., Fuller G.G.* // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 156. № 2. P. 350.
78. *Frith W.J., D'Haene P., Buscall R., Mewis J.* // J. Rheol. 1996. V. 40. № 4. P. 531.

79. Bender J., Wagner N.J. // *J. Rheol.* 1996. V. 40. № 5. P. 899.
80. Rehage H., Hoffmann H. // *Rheol. Acta.* 1982. V. 21. P. 561.
81. Brewersdoeff H.W., Frings B., Londner P., Oberthür R. // *Rheol. Acta.* 1986. V. 25. P. 642.
82. Wunderlich I., Hoffmann H., Rehage H. // *Rheol. Acta.* 1987. V. 26. P. 532.
83. Schmitt V., Schossele F., Lequeux F. // *Europhys. Lett.* 1995. V. 30. № 1. P. 31.
84. Liu C.H., Pine D.J. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 10. P. 2121.
85. Gurovitch E., Sens P. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. № 2. P. 339.
86. Netz R.R., Joanny J.-F. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 25. P. 9013.
87. Netz R.R., Joanny J.-F. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 25. P. 9026.
88. Mashl R.H., Gronbech-Jensen N., Fitzsimmons M.R., Luett M., DeQuan Li // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 4. P. 2219.
89. Shklovskii B.I. // *Phys. Rev. E.* 1999. V. 60. № 5. P. 5802.
90. Borukhov I., Andelman D., Orland H. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 5. P. 1665.
91. Zeldovich K.B., Khokhlov A.R. // *Eur. Phys. J. E.* (in press).

Statistical Physics of Associated Polyelectrolyte Solutions

I. I. Potemkin, K. B. Zel'dovich, and A. R. Khokhlov

*Department of Physics, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—The results of recent theoretical investigations devoted to the properties of associated electrolyte solutions are reviewed. Related to the Coulomb interactions and the translational entropy of counterions, a competition between the attraction and repulsion of associated groups in these systems leads to a number of usual phenomena. The particular effects considered include stabilization of the aggregates of finite dimensions, anomalous gel formation in systems with decreased amounts of associated groups, microphase separation in semidilute solutions, shear-induced thickening, and a polyelectrolyte adsorption on oppositely charged surfaces.