

УДК 541.64:532.73

## ИОННЫЕ МИЦЕЛЛЫ В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМ БЛОКОМ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ<sup>1</sup>

© 2006 г. О. А. Гуськова\*, А. С. Павлов\*\*, П. Г. Халатур\*\*

\*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Тверской государственный университет  
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 18.04.2006 г.

Принята в печать 26.06.2006 г.

Методом молекулярной динамики изучено комплексообразование в растворах сильно заряженных полиэлектролитов и дубличных сополимеров, состоящих из противоположно заряженного и нейтрального блоков. Стхиометрические мицеллярные комплексы, формирующиеся в разбавленном растворе, представляют собой цилиндрические “щетки”, конформация которых определяется линейной плотностью зарядов на полиэлектролите и температурой. При увеличении концентрации макромолекул наблюдается ориентационное упорядочение анизотропных ионных мицелл. Комплексообразование способно индуцировать ожесточение цепи полиэлектролита.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительный интерес вызывают так называемые двойные гидрофильные блок-сополимеры (ДГБС) [1]. Это сравнительно новый класс макромолекул, которые представляют собой блок-сополимеры, состоящие из двух водорастворимых частей различной химической природы. В большинстве случаев один из блоков является заряженным, а другой – электронейтральным. Заряженный блок часто называют “стикер-блоком”. Примерами незаряженных водорастворимых блоков в таких макромолекулах служат полиэтиленоксидный, поливинилэфирный, и поли-N-изопропилакриламидный блоки. Катионными “стикер-блоками” могут выступать поли-2-винилпиридиновый, поли-4-винилпиридиновый и полиаминоэтилметакрилатный блоки; анионными – полиакриловый, полистиролсульфоновый и другие блоки [1].

В растворе макромолекулы ДГБС с диссоциирующими на ионы группами ведут себя подобно

обычным полиэлектролитам и сами по себе не проявляют свойств типичных амфилипов. В частности, они не способны образовывать мицеллы. Однако наличие в их растворах полиэлектролитов с противоположно заряженной цепью приводит к различным формам самоорганизации молекул за счет сильных электростатических взаимодействий. В зависимости от концентрации формируются либо стхиометрические, либо нестхиометрические комплексы. Нестхиометрические комплексы обычно хорошо растворимы в воде [2, 3]; стхиометрические комплексы, как правило, плохо растворимы [2]. В большинстве экспериментальных работ, посвященных изучению свойств таких систем, наблюдались различные морфологии комплексов [4–12]. Однако многие детали их структуры поняты недостаточно.

Имеется ряд работ, в которых было проведено компьютерное моделирование комплексов из отдельной заряженной цепи и молекул ПАВ [13–17]. В зависимости от гидрофильно-гидрофобного баланса ПАВ в этих работах происходило формирование сферических мицелл [15] или гребнеобразных мицеллярных комплексов, имеющих вытянутую конформацию [13, 14]. Гребнеобразная структура комплексов, которая наиболее вероятна при связывании заряженных ионных ПАВ

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32185а и 05-03-32952а).

E-mail: guskova\_olga@mail.ru (Гуськова Ольга Александровна).

с полиэлектролитной цепью, во многом подобна электронейтральной цилиндрической полимерной "щетке". Нейтральные гребнеобразные ассоциаты формируются также при присоединении боковых цепей к оству с помощью сильного водородного связывания [11, 18, 19]. Конформация этих комплексов становится более вытянутой при увеличении числа присоединенных боковых цепей. Данное явление хорошо изучено для цилиндрических "щеток" [20]. В работе [21] методом Монте-Карло исследовано конформационное поведение гребнеобразных комплексов в режиме сверхсильной сегрегации нейтральных боковых цепей. Такая система может рассматриваться как грубая модель стехиометрического полиэлектролитного комплекса. При этом роль электростатических эффектов не изучалась.

Цель настоящей работы – компьютерное моделирование процессов самоорганизации за счет сильных электростатических взаимодействий в растворах полиэлектролитов и цепей ДГБС с противоположно заряженным блоком. Формирование стехиометрических комплексов полиэлектролит–ДГБС рассматривается как в разбавленном, так и полуразбавленном растворе.

## МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

В моделируемой системе присутствовали макромолекулы двух типов: сильно заряженные полианионы и двублочные сополимеры ДГБС с противоположно заряженным и нейтральным блоками.

Заряд на каждом мономерном звене полиамиона составлял  $q = -1, -2, -4$  и  $-8$ . Величина  $q$  (в единицах заряда электрона) являлась одним из основных параметров расчета. Следует иметь ввиду, что отдельное звено рассматриваемой модели отвечает достаточно большой группе атомов или сегменту реального полимера, поэтому заряд модельного звена может существенно превышать единичное значение.

Молекулы ДГБС состояли из двух блоков равной длины. Один блок был нейтральным, второй – положительно заряженным, причем каждое мономерное звено этого блока имело единичный положительный заряд.

Потенциальную энергию системы записывали в виде

$$U = \sum \sum [U_{\text{LJ}}(r_{ij}) + U_C(r_{ij})] + U_\theta, \quad (1)$$

где  $U_{\text{LJ}}$  определяет исключенный объем,  $U_C$  – энергия электростатического взаимодействия,  $U_\theta$  – вклад напряжения валентных углов. Объемные эффекты учитывались с помощью отталкивателей части потенциала Леннарда-Джонса

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} \leq 2^{1/6}\sigma, \\ 0, & r_{ij} \geq 2^{1/6}\sigma, \end{cases} \quad (2)$$

имеющего параметры  $\sigma$  и  $\epsilon$ , которые служили в качестве стандартных единиц измерения длины и энергии;  $r_{ij}$  – расстояние между валентно несвязанными атомами. Электростатический потенциал имел вид

$$U_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{diel}}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3)$$

Здесь  $q_i$  – заряд звена  $i$  ( $q = +1$  для звеньев положительно заряженного блока сополимера),  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\epsilon_{\text{diel}}$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды. В рассматриваемой модели взаимодействие всех зарядов учитывается в явном виде, величина  $\epsilon_{\text{diel}}$  принята равной единице. Для учета электростатических взаимодействий служила модифицированная схема Эвальда (метод SPME) [22]. Потенциал угловых напряжений, определяющий равновесную жесткость  $N$ -звенной цепи полиамиона, таков:

$$U_\theta = \frac{k_1}{2} \sum_{i=2}^{N-1} (\Theta_i - \Theta_0)^2 + \frac{k_2}{2} \sum_{i=1}^{N-3} \sum_{j=i+3}^N \frac{(r_{ij} - r_{ij}^0)^2}{(j-i)-2}, \quad (4)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – силовые константы ( $k_1 = 4\epsilon$  и  $k_2 = \epsilon$ ),  $\Theta_i$  – угол между соседними векторами связей  $\mathbf{r}_{i-1} - \mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$ ,  $\Theta_0$  – равновесный угол ( $\Theta_0 = 180^\circ$ ),  $r_{ij}^0$  – равновесное расстояние между звеньями  $i$  и  $j$  ( $r_{ij}^0 = \sigma(i-j)$ ). Использование данного потенциала предотвращает возникновение резких изгибов цепи полиамиона. Подобное поведение характерно, например, для цепи ДНК. В зависимости от

температуры  $T$  и заряда звена  $q$  длина статистического сегмента Куна  $A$  (расчитываемая как в работе [23]) менялась в пределах 10–60  $\sigma$ . Такое значение  $A$  отвечает полужестким и жестким молекулам.

Расчеты проводили методом ланжевеновской молекулярной динамики [24]. Растворитель рассматривали как континуальную среду с заданной вязкостью  $\eta$ . Используемые потенциалы взаимодействия полимерных звеньев моделировали условия термодинамически хорошего растворителя для обоих типов молекул. Число звеньев в цепях полианиона и блочных сополимеров принимали равным  $N = 64$  и  $N_{\text{ДГБС}} = 16$  соответственно.

Из условий электронейтральности системы и стехиометрическости формируемых полиэлектролитных комплексов (ПЭК) следует, что концентрации двух типов макромолекул в растворе должны соотноситься как  $2qN/N_{\text{ДГБС}}$ . Макромолекулы помещали в ячейку кубической формы с периодическими граничными условиями. Были изучены две системы, отвечающие бессолевому разбавленному и полуразбавленному раствору. В первом случае среднечисленная плотность звеньев  $\rho$  составляла  $\approx 10^{-3} \sigma^{-3}$  (одна цепь полианиона и количество цепей сополимера, необходимое для выполнения условия электронейтральности системы), во втором случае  $\rho = 2.2 \times 10^{-3} \sigma^{-3}$  (четыре цепи полианиона с  $q = -8$  и 128 молекул сополимера-диблочника).

Численное решение уравнений движения Ланжевена проводили с использованием алгоритма Верле [25]. Связи между соседними звеньями в цепях имели фиксированную длину  $l = \sigma$  (алгоритм RATTLE [25]). Шаг интегрирования  $\Delta t$  принят равным 0.01. Выбранная величина вязкости растворителя ( $\eta = 1$ ) обеспечивала постоянство заданной температуры в пределах требуемой точности ( $\pm 5\%$ ).

Основными параметрами расчета были температура  $T$  (в единицах  $\epsilon/k_B$ , где  $k_B$  – константа Больцмана) и величина заряда  $q$  на мономерном звене полианиона. Следует заметить, что в рассмотренной модели изменение  $T$  влияло на жесткость цепей.

Для каждого набора параметров система приходила в равновесие в течение  $1 \times 10^6$  ( $\tau = \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ , где  $m$  – масса модельного звена) временных ша-

гов. Критерий установления равновесия систем в разбавленном и полуразбавленном режимах – достижение энергией системы и геометрическими характеристиками цепей некоторых постоянных значений. Усреднение наблюдаемых характеристик проводили на отрезке времени  $2 \times 10^6$  шагов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения структуры образующихся ПЭК в зависимости от температуры и линейной плотности зарядов на полианионной цепи рассчитывали среднеквадратичный радиус инерции цепи  $R_g^2$ , квадрат расстояния между концами цепей  $R^2$ , параметр порядка для связей  $S_l$  и персистентную длину  $l_p$ , а также различные парные корреляционные функции.

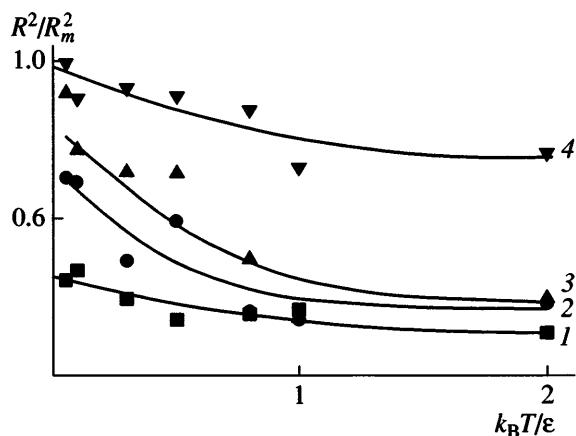
Прежде всего рассмотрим свойства отдельных комплексов в разбавленном растворе. На рис. 1 показаны типичные “моментальные фотографии” ПЭК, формирующихся при достаточно низкой температуре ( $T = 0.5\epsilon/k_B$ ). Из анализа подобных данных можно заключить, что в этих условиях происходит практически полное связывание молекул блок-сополимеров с противоположно заряженной цепью полимера. Видно также, что структура комплекса сильно зависит от величины заряда на цепи полианиона. При малых  $q$  комплекс имеет конформацию изогнутой “щетки”, в которой заряженные поликатионные блоки обвивают цепь полианиона, а нейтральные блоки выдаются в растворитель (рис. 1а). При увеличении  $q$  макромолекула полианиона связывает большее число ДГБС. При этом наблюдается ее вытягивание, и образующийся комплекс приобретает форму вытянутой цилиндрической “щетки” (рис. 1в).

На рис. 2 представлена температурная зависимость отношения  $R^2/R_m^2$  ( $R^2$  – средний квадрат расстояния между концами цепей полианиона,  $R_m = l(N-l)$  – максимальное значение этого расстояния) для разных  $q$ . Видно, что при увеличении  $q$  расстояние между концами цепи полианиона возрастает. С одной стороны, это может являться результатом роста отрицательного заряда на цепи. Однако, как следует из “мгновенных фотографий” (рис. 1) и функций распределения положительно заряженных звеньев, в рассмотренных



**Рис. 1.** “Мгновенные фотографии” цилиндрических мицелл при  $T = 0.5\epsilon/k_B$ ;  $q = -2$  (а),  $-4$  (б),  $-8$  (в). Цепь полианиона изображена цилиндрами серого оттенка, заряженные и нейтральные звенья блочных сополимеров представлены светлым и темным тонами.

условиях происходит практически полная компенсация противоположных зарядов в комплексе. Это обусловлено низкой трансляционной энтропией макромолекул ДГБС, что позволяет им легко связываться с цепью полианиона даже при вы-



**Рис. 2.** Температурная зависимость соотношения  $R^2/R_m^2$  для цепи полианиона в разбавленном растворе при значениях заряда на звене  $q = -1$  (1),  $-2$  (2),  $-4$  (3), и  $-8$  (4).

сокой температуре. Следовательно, влияние электростатического отталкивания нескомпенсированных зарядов при формировании вытянутых конформаций весьма незначительно, и поведение цилиндрических ионных мицелл, оставом которых является полианион, в основном определяется стерическим отталкиванием между звеньями блочных сополимеров, связанных с цепью полианиона.

Естественно ожидать, что благодаря стерическим взаимодействиям в мицеллярном комплексе должно происходить увеличение персистентной длины (сегмента Куна) цепи полианиона. Действительно, выполненный расчет показывает рост персистентной длины  $l_p$  при понижении температуры и(или) при увеличении заряда звена  $q$  (рис. 3). Как было отмечено выше, равновесная жесткость изолированной цепи полианиона увеличивается при понижении  $T$ . Рисунок 3 показывает, что рост  $l_p$  происходит также при постоянной температуре за счет увеличения заряда  $q$ , что влечет за собой увеличение числа связанных ДГБС. При  $q = -1$  понижение  $T$  ведет лишь к незначительному росту  $l_p$ . При  $q = -8$  эффект ожесточения становится весьма сильным.

Необходимо отметить, что жесткоцепные полиэлектролиты без противоионов сами по себе приобретают дополнительную жесткость вследствие отталкивания одноименно заряженных звеньев, составляющих их цепь. При определенных внешних условиях такая полиэлектролитная цепь

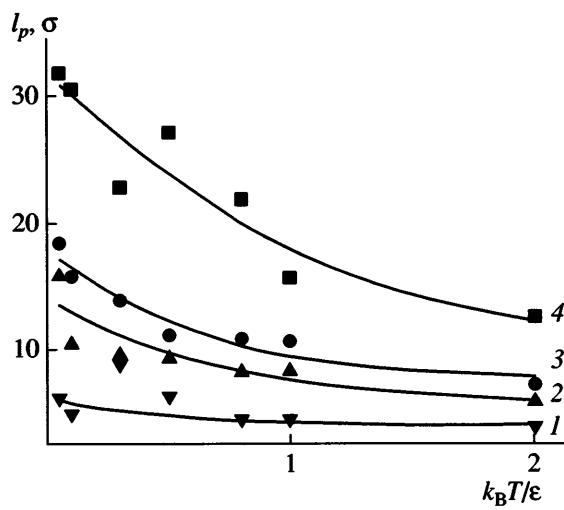


Рис. 3. Персистентная длина цепи полианиона (в единицах  $\sigma$ ) в зависимости от температуры при  $\rho = 10^{-3} \sigma^{-3}$  и  $q = -1$  (1),  $-2$  (2),  $-4$  (3), и  $-8$  (4).

в присутствии малых противоионов коллапсирует с образованием тороидальных структур. Эффект ожестчения, наблюдаемый для рассматриваемых систем, связан в первую очередь со спецификой второй компоненты (ДГБС): во-первых, звенья, имеющие противоположный заряд, связаны в цепь, во-вторых, имеется дополнительный нейтральный блок. Такая комбинация структурных свойств ДГБС индуцирует образование комплексов и дополнительное ожестчение цепи полианиона в их составе.

Дополнительные данные, подтверждающие наблюдаемый эффект ожестчения цепи полианиона, индуцированного комплексообразованием, можно получить из анализа параметра порядка  $S_l$ , характеризующего взаимную ориентацию связей индивидуальной цепи. Величина  $S_l$  определяется наибольшим собственным значением симметрической матрицы с элементами

$$S_{\tau v} = \frac{1}{2n(N-1)} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^N \left[ 3 \frac{l_{i,\tau}^{(j)} l_{i+1,v}^{(j)}}{l_i^{(j)} l_{i+1}^{(j)}} - \delta_{\tau v} \right], \quad (5)$$

где  $\tau, v = x, y, z$ ;  $n$  – число цепей полианиона в системе;  $l_{i,\tau}^{(j)}$  и  $l_{i+1,v}^{(j)}$  – проекции соседних в цепи векторов связей  $j$ -го полианиона на оси  $\tau$  и  $v$  соответственно;  $\delta_{\tau v}$  – символ Кронекера. При  $S_l = 1$  все связи в цепи коллинеарны. Как следует из температурной зависимости  $S_l$  (рис. 4), понижение  $T$

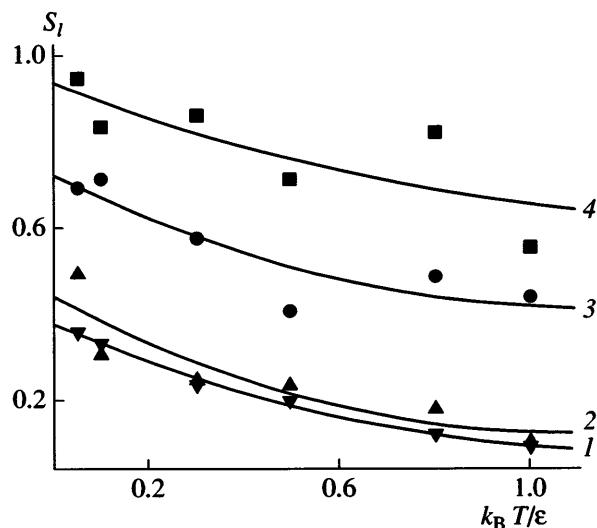


Рис. 4. Параметр порядка связей в цепи полианиона в зависимости от температуры при  $\rho = 10^{-3} \sigma^{-3}$  и  $q = -1$  (1),  $-2$  (2),  $-4$  (3) и  $-8$  (4).

усиливает взаимную ориентацию связей в цепи полианиона. Наблюдаемый эффект выражен тем сильнее, чем больше величина  $q$ .

Анализ “моментальных фотографий” (рис. 1) показывает, что при образовании ПЭК наблюдаются также значительные конформационные изменения блочных сополимеров. Количественной мерой такого поведения может служить отношение  $R^2/R_m^2$ , где  $R^2$  – средний квадрат расстояния между концами заряженного блока,  $R_m$  – максимальное значение этого расстояния. Зависимость  $R^2/R_m^2$  от температуры приведена на рис. 5 для двух значений  $q$ . Видно, что при  $T \leq 0.3 \epsilon/k_B$  происходит резкий рост  $R^2$ , свидетельствующий о вытягивании заряженного блока. Это указывает на то, что при комплексообразовании гибкие положительно заряженные блоки стремятся расположиться вдоль цепи полианиона в вытянутой конформации. Важно заметить, что при малых  $q$  величина  $R^2$  превышает соответствующее значение, характерное для больших  $q$ . Такое поведение объясняется конкуренцией электростатического притяжения противоположно заряженных звеньев и стерического отталкивания блоков на поверхности цепи полианиона. Действительно, чем больший заряд имеют звенья полианиона, тем большее число положительно заряженных блоков может войти в комплекс. Сле-

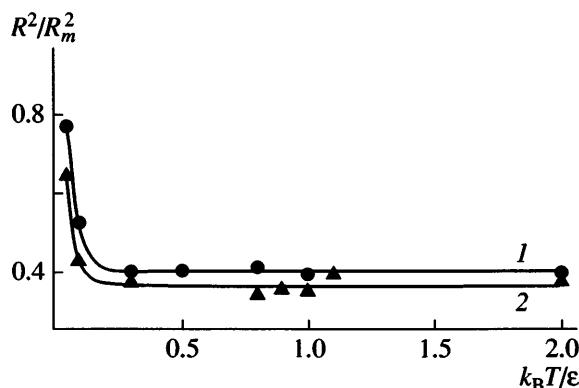


Рис. 5. Температурная зависимость соотношения  $R^2/R_m^2$  для заряженного блока сополимера при  $q = -4$  (1) и  $-8$  (2).

довательно, рост  $q$  повышает локальную плотность положительно заряженных звеньев вблизи цепи аниона, создавая тем самым стericеские затруднения для их упаковки. В результате положительно заряженные блоки начинают “сморщиваться” и обивать цепь полианиона (такое поведение хорошо видно на рис. 1). Именно этим объясняется уменьшение их размеров  $R^2$  (рис. 5) и эффективное ожестчение цепи полианиона (рис. 2–4) при низких температурах и больших величинах заряда звена  $q$ .

Мерой локального упорядочения заряженных звеньев противоположного знака в ПЭК может служить парная корреляционная функция  $g_{+-}(r)$ , которая характеризует пространственное распределение положительных и отрицательных зарядов. В качестве примера на рис. 6 представлена функция  $g_{+-}(r)$ , рассчитанная при  $q = -8$  и трех различных температурах. Как видно, даже при сравнительно высокой температуре  $g_{+-}(r)$  демонстрирует почти регулярные затухающие осцилляции. Понижение температуры повышает локальную упорядоченность комплекса.

Отметим, что обсуждавшееся выше ожестчение полимерной цепи обязано также и стericескому отталкиванию сольвофильных незаряженных блоков сополимера. Факт ожестчения полимерной цепи, как следствие невалентных взаимодействий нейтральных блоков, достаточно известен. Существует ряд экспериментальных и теоретических подтверждений этого эффекта для электронейтральных цилиндрических поли-

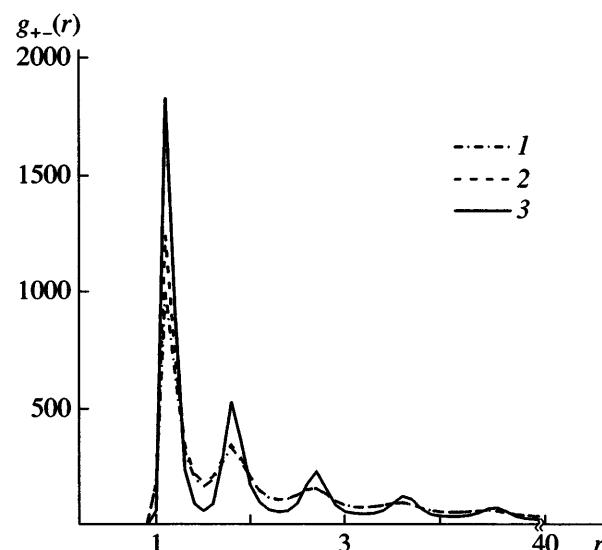
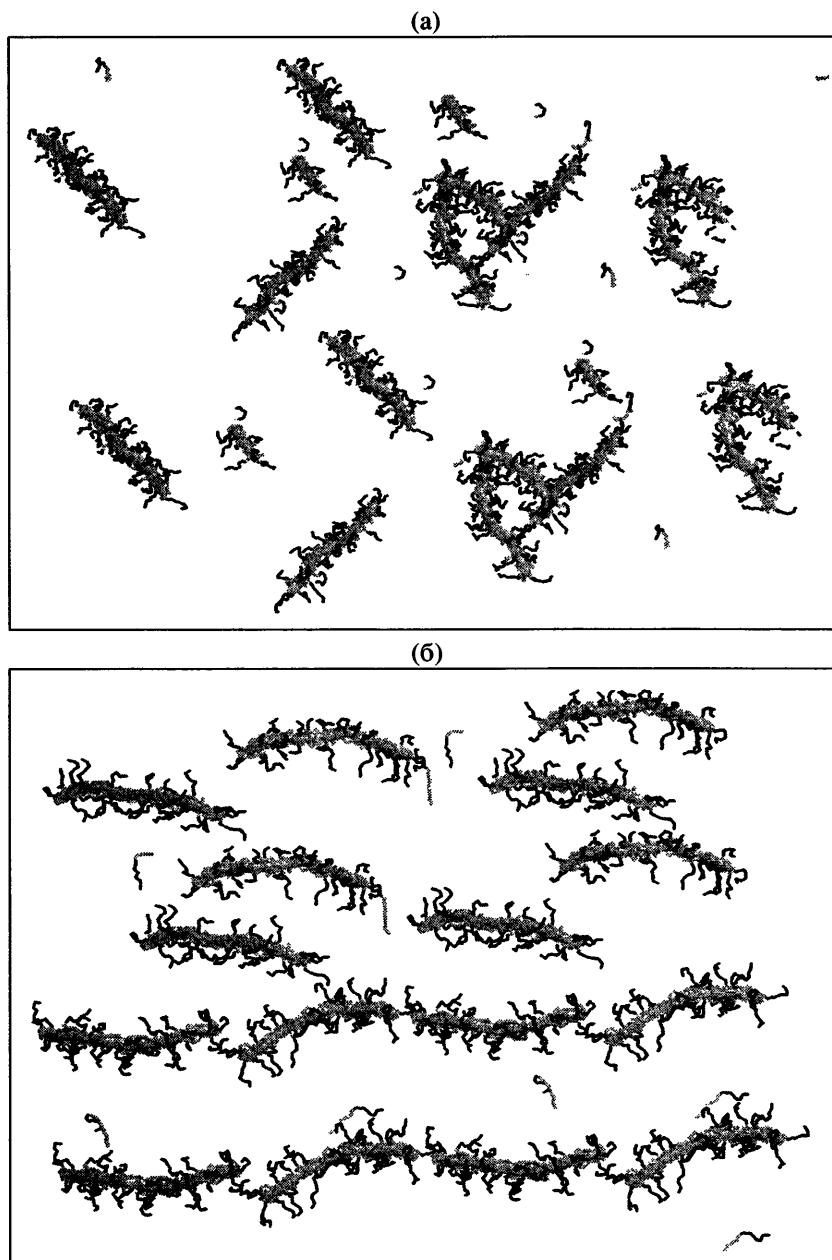


Рис. 6. Парная корреляционная функция  $g_{+-}(r)$ , характеризующая пространственное распределение положительных и отрицательных зарядов в полиэлектролитном комплексе, при  $k_B T/\epsilon = 5$  (1), 0.3 (2) и  $q = -8$ .

мерных “щеток” [20] и гребнеобразных комплексов [12, 13, 26, 27].

Установленное в данной работе эффективное ожестчение цепи полианиона при комплексообразовании с противоположно заряженными блочными сополимерами позволяет предположить, что наблюдаемое поведение может быть причиной различных процессов самоорганизации в подобных системах. В частности, есть основания полагать, что рост жесткости полианиона, а значит, и увеличение анизотропии формы комплекса, должно способствовать ориентационному упорядочению ионных мицелл в растворе. Тем самым можно говорить о двух уровнях иерархии в процессе самоорганизации: нижнем, связанном с формированием индивидуальных ионных мицелл, и верхнем, соответствующем их пространственному упорядочению.

Для исследования самоорганизации мицеллярных комплексов была рассмотрена система при среднечисленной плотности звеньев  $\rho = 2.2 \times 10^{-3} \sigma^{-3}$  и  $q = -8$ . В качестве примера возникающих частично упорядоченных структур на рис. 7 представлены “моментальные фотографии” системы при двух температурах. Видно, что при  $T = 3\epsilon/k_B$  ионные мицеллы разупорядочены (рис. 7a). При  $T = 0.5\epsilon/k_B$  отдельные ионные мицеллы ориентиру-



**Рис. 7.** Системы ионных мицелл при  $T = 3.0$  (а) и  $0.5\epsilon/k_B$  (б),  $\rho = 2.2 \times 10^{-3} \sigma^{-3}$ ;  $q = -8$ .

ются преимущественно параллельно друг другу (рис. 7б). Количественной характеристикой процесса упорядочения может служить параметр порядка  $S_l$ , показанный на рис. 8а. Видно, что при  $T \geq 1.5\epsilon/k_B$  величина  $S_l$  не превышает 0.4. При  $T < 1.5\epsilon/k_B$  наблюдается быстрый рост  $S_l$  при понижении температуры (рис. 8а). Такое поведение свидетельствует об ориентационном упорядочении ионных мицелл, которое сопровождается вытягиванием цепей полианиона (рис. 8б).

Необходимо отметить, что ионные мицеллы не агрегируют друг с другом, сохраняя в растворе свою обособленность. Агрегации препятствуют два фактора. Во-первых, имеется сильное стерическое отталкивание между нейтральными неадсорбированными блоками ДГБС. Во-вторых, существует электростатическое отталкивание отдельных мицелл друг от друга при любой отличной от нуля температуре из-за спонтанного нарушения стехиометричности комплексов: часть молекул ДГБС не связана с цепями полианиона,

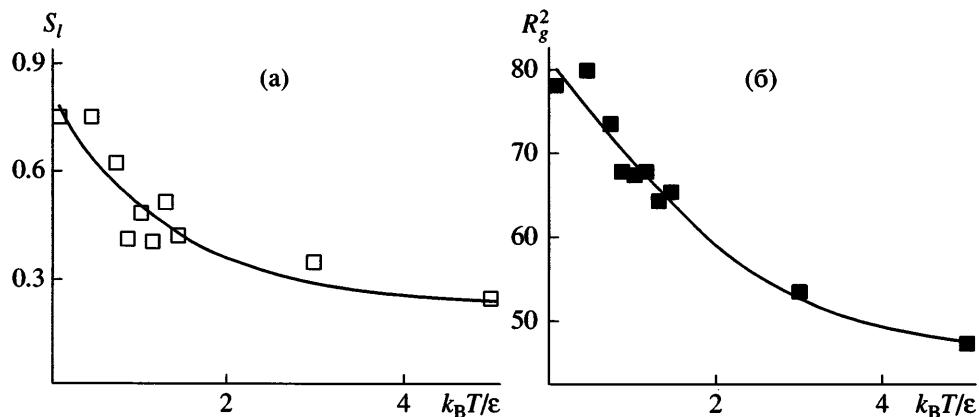


Рис. 8. Температурная зависимость параметра порядка  $S_l$  для цепей полианиона (а) и среднеквадратичного радиуса инерции цепей полианиона (б) при  $\rho = 2.2 \times 10^{-3} \text{ см}^{-3}$  и  $q = -8$ .

что делает мицеллы в среднем отрицательно заряженными.

Система неагрегирующих ориентационно упорядоченных ионных мицелл представляет интерес для потенциальных нанотехнологических приложений. Известно, что одним из способов получения нанопроводов является металлизация амфиполярной гребнеобразной полимерной “щетки” [28]. Хотя синтез полимерных “щеток” хорошо изучен, он по-прежнему остается весьма трудоемким. Альтернативой химическим “щеткам” вполне могут служить ПЭК, сформированные жесткоцепным сильно заряженным полимером (например, ДНК) и противоположно заряженными макромолекулами ДГБС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численное моделирование системы сильно заряженных полианионов и дублочных сополимеров, состоящих из положительно заряженного и нейтрального блоков, показало, что благодаря электростатическому взаимодействию формируются стабильные ионные мицеллы, имеющие форму вытянутых цилиндрических “щеток”. Понижение температуры или увеличение плотности зарядов на цепи полианиона приводит к ее эффективному ожесточению. Это главным образом обусловлено стерическими взаимодействиями между макромолекулами дублочных сополимеров, связывающими с цепями полианионов в комплексы, состав которых близок к стехиометрическому. При достаточно высокой концентрации наблюдается ориентационное упорядочение ани-

зотропных ионных мицелл, которые практически не агрегируют в растворе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Colfen H. // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 4. P. 219.
- Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.
- Кабанов В.А., Зезин А.Б. // Итоги науки и техники. Сер. Органическая химия. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 5. С. 131.
- McKnight W.J., Ponomarenko E.A., Tirrell D.A. // Account. Chem. Res. 1998. V. 31. № 12. P. 781.
- Zezin A.B., Rogacheva V.B., Novoskoltseva O.A., Kabanov V.A. // Macromol. Symp. 2004. V. 211. № 1. P. 157.
- Ponomarenko E.A., Waddon A.J., Bakeev K.N., Tirrell D.A., MacKnight W.J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4340.
- Guillot S., McLoughlin D., Jain N., Delsanti M., Langevin D. // J. Phys., Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 219.
- Sokolov E., Yeh F., Khokhlov A., Grinberg V.Ya., Chu B. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 37. P. 7091.
- Zhou S., Yeh F., Burger C., Hu H., Liu T., Chu B. // Polym. Adv. Technol. 2000. V. 11. P. 235.
- Ikkala O., Ruokolainen J., ten Brinke G., Torkkeli M., Serimaa R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 21. P. 7088.
- Akiba I., Masunaga H., Sasaki K., Jeong Ye., Sakurai K. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 26. P. 10047.

12. Bakeev K.N., Shu Ya.M., Zezin A.B., Kabanov V.A., Lezov A.V., Mel'nikov A.B., Kolomietz I.P., Rjumtsev E.I., MacKnight W.J. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 4. P. 1320.
13. von Ferber C., Lowen H. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. № 23. P. 10774.
14. von Ferber C., Lowen H. // *Faraday Disc.* 2005. V. 128. P. 389.
15. Jonsson M., Linse P. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 23. P. 10975.
16. Winkler R.G., Gold M., Reineker P. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. № 17–27. P. 3731.
17. Jonsson M., Linse P. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 7. P. 3406.
18. ten Brinke G., Ikkala O. // *Trends Polym. Sci.* 1997. V. 5. P. 213.
19. Ruokolainen J., ten Brinke G., Ikkala O., Torkkeli M., Serimaa R. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 10. P. 3409.
20. Stepanyan R., Subbotin A., ten Brinke G. // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 63. № 6. P. 061805.
21. Kramarenko E.Yu., Pevnaya O.S., Khokhlov A.R. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 8. P. 084902.
22. Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Mologin D.A., Reineker P. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 2. P. 1232.
23. Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York.: Ithaca Cornell Univ. Press, 1953.
24. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Claderon, 1987.
25. Andersen H.C. // *Comput. Phys.* 1983. V. 52. P. 24.
26. Fredrickson G.H. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 11. P. 2825.
27. Drummond R.K., Klier J., Alameda J.A., Peppas N.A. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 9. P. 3818.
28. Djalali R., Li S.-Y., Schmidt M. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 11. P. 4282.

## Ionic Micelles in Solutions of Polyelectrolytes and Block Copolymers with an Oppositely Charged Block: Computer Simulation

O. A. Gus'kova<sup>a</sup>, A. S. Pavlov<sup>b</sup>, and P. G. Khalatur<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Tver State University,  
Sadovy per. 35, Tver, 170002 Russia  
e-mail: guskova\_olga@mail.ru

**Abstract**—Complexation in solutions of strongly charged polyelectrolytes and diblock copolymers composed of oppositely charged and neutral blocks were studied using the molecular dynamics method. Stoichiometric micellar complexes formed in a dilute solution represent cylindrical brushes whose conformation is determined by the linear charge density on the polyelectrolyte and by temperature. As the concentration of macromolecules increases, the orientational ordering of anisotropic ionic micelles takes place. The complexation can induce the stiffening of the polyelectrolyte chain.