

УДК 541.64:532.77

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛИ НА ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ РАСТВОРЫ МЕТОДОМ СТОХАСТИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ¹

© 2007 г. О. А. Балашова, А. С. Павлов, П. Г. Халатур

Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 23.05.2006 г.
Принята в печать 03.08.2006 г.

Методом стохастической динамики исследованы свойства растворов регулярных гидрофобных полиамфолитов в присутствии низкомолекулярной соли. Рассмотрены температурные зависимости размера цепи при разных концентрациях фонового электролита. По мере увеличения температуры размеры цепи полиамфолита быстрее растут в системе с фоновым электролитом, однако при высоких температурах в присутствии соли происходит незначительное сжатие цепи по сравнению с бессолевым раствором.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно развиваются исследования полимерных систем с заряженными цепями, что связано с применением таких полимеров в различных областях техники. При этом теория, объясняющая наблюдаемые эффекты, отсутствует. Если для незаряженных полимеров существуют хорошо разработанные теории, а также выполнены многочисленные работы по численному моделированию [1–5], то построение теории конформационных свойств заряженных полимеров сталкивается с трудностями как при аналитическом подходе, так и при машинном моделировании, поскольку электростатические взаимодействия оказывают сильное, часто доминирующее влияние на структурные свойства таких молекул. К ним в основном относятся полиэлектролиты и полиамфолиты.

В последние десятилетия было достигнуто немало успехов в изучении полиэлектролитных систем [6–9]. Основные проблемы моделирования этих систем обусловлены наличием дальнодействующего электростатического взаимодействия, в значительной мере определяющего свойства таких систем, и связанности в цепь, что при-

водит к необходимости учета разномасштабных взаимодействий.

Основная масса теоретических и расчетных работ посвящена изучению полиэлектролитных систем, когда молекулы полиэлектролитов в растворе представляют собой полион, окруженный эквивалентным количеством малых противоположно заряженных ионов (противоионов) [10–12]. Для таких систем необходимо учитывать взаимодействие с противоионами. Исследование полиэлектролитных растворов в присутствии соли проводили различными методами, как экспериментальными [13, 14], так и методами компьютерного моделирования, такими как Монте-Карло [15, 16], метод RISM [17] и методом молекулярной динамики [18].

Поведение полиамфолитов отличается от поведения полиэлектролитов вследствие различия их строения. Полиамфолиты исследованы значительно меньшей степени, а данные в литературе подчас противоречивы, что связано с сильной зависимостью свойств от суммарного заряда полимерной цепи [19–21].

Главная особенность полиамфолитов состоит в существовании области изоэлектрической точки, где макромолекула представляет собой цвиттер-ион, характеризующийся образованием межмолекулярных солевых мостиков в результате взаимодействия между противоположно заряженными группами таких макромолекул [22–24].

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

E-mail: balashovaolga@mail.ru (Балашова Ольга Андреевна).

Нами исследовались полиамфолиты, суммарный заряд которых равен нулю, а заряды одинаковой величины, но разные по знаку, регулярно распределены блоками вдоль цепи. Изучение таких систем проводилось различными методами [25–27]. В серии экспериментальных работ [28–30] особое значение придавалось конформации и растворимости полиамфолитов в воде и водно-солевых растворах.

Экспериментально было обнаружено, что добавление солей, не вызывающих комплексообразования, ведет к набуханию нейтральных полиамфолитов, если они растворимы, и к выпадению в осадок, если они не растворимы (“антиполиэлектролитный” эффект), причем исследование проводили при низких концентрациях соли [25]. Из теоретических работ можно выделить публикацию [26], в которой авторы с единных позиций рассматривают поведение заряженных и нейтральных полиамфолитов. Было показано, что в полиэлектролитном режиме (полиамфолит с большим избытком звеньев одного сорта) полиамфолитная цепь вытягивается в результате отталкивания избытка зарядов. При добавлении соли длина Дебая уменьшается и происходит экранирование отталкивания; при этом уменьшается размер цепи. Дальнейшее увеличение концентрации соли вызывает набухание полимера. В полиамфолитном пределе размер симметричного полиамфолита растет с повышением концентрации соли, поскольку притяжение между заряженными группами экранируется ионами соли. В работе [26] короткодействующее ван-дер-ваальсово притяжение не учитывается.

Результаты теоретического рассмотрения подтверждаются компьютерным моделированием методом ланжевеновской динамики [18]: было показано, что радиус инерции молекулы полиамфолита возрастает с добавлением соли в низкотемпературном режиме.

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Изучали разбавленные растворы полиамфолитов в присутствии одновалентных ионов соли, при этом максимальное значение среднечисленной плотности мономерных звеньев $\rho = 0.038$. Плотность была взята настолько малой, чтобы не было перекрываний полимерных цепей. В дан-

ной модели мономеры представляли собой заряженные ван-дер-ваальсовые частицы, различающиеся знаком заряда, тогда как свойства растворителя учитывали через диэлектрическую постоянную и вязкость среды. Модель содержит четыре различных сорта заряженных частиц: отрицательно заряженные сферические частицы единичного диаметра, соединенные единичными связями в блоки (длина блока 32) и входящие в состав макромолекулы полиамфолита; положительно заряженные блоки, образованные так же, как отрицательно заряженные и отличающиеся от них только знаком заряда; анионы соли, моделируемые как отрицательно заряженные сферические частицы с единичным зарядом; положительно заряженные сферические частицы, представляющие собой одновалентные катионы (ионы соли).

Потенциальная энергия системы задается в виде

$$U = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N [U_{ev}(r_{ij}) + U_a(r_{ij}) + U_C(r_{ij})], \quad (1)$$

где N – общее число частиц в системе, U_{ev} учитывает исключенный объем, U_a характеризует гидрофобные взаимодействия между мономерами цепи, U_C – энергия электростатического взаимодействия между заряженными частицами. Если в системе преvalирует стерическое отталкивание, то моделируется система в условиях хорошего растворителя. Расстояние между частицами i и j определяется как $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, где \mathbf{r}_i обозначает положение частицы i в трехмерном пространстве.

Стерические взаимодействия между несвязанными частицами выражаются через потенциал Леннарда–Джонса

$$U_{ev}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6 + 0.25], & r_{ij} \leq r_0 \\ 0, & r_{ij} > r_0 \end{cases} \quad (2)$$

Здесь $\sigma = 1$ и $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ – радиус обрезки. Параметр ϵ , входящий в уравнение (2), задает глубину потенциальной ямы, тогда как σ отражает равновесное расстояние между частицами.

В добавлении к потенциалу (2) несвязанные частицы взаимодействуют через потенциал типа Юкавы, который записываем в виде

$$U_a(r_{ij}) = \begin{cases} -\frac{\epsilon_{\alpha\beta}\sigma}{r_{ij}} \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^2 \right]^2, & r_0 < r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (3)$$

В рассматриваемой модели этот потенциал описывает короткодействующие гидрофобные внутри- и межцепные взаимодействия. Параметр $\epsilon_{\alpha\beta}$ задает качество растворителя. В наших расчетах $\epsilon_{\alpha\beta} = 0$ (для хорошего растворителя) или 0.3 (для плохого) и $r_c = 2.8\sigma$ – радиус обрезки. При $\epsilon_{\alpha\beta} = 0$ притяжение между мономерами цепи отсутствует.

Известно [31], что электростатические силы между заряженными частицами являются основным элементом в любой подробной теоретической модели, описывающей полiamфолитный раствор. Дальнодействующая кулоновская энергия задается потенциалом обычного вида

$$U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (4)$$

где $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ расстояние между i и j заряженными частицами, q_i – заряд данной частицы, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды. Заряды на макромолекуле и ионах соли, выражаемые в единицах элементарного заряда e , равны -1 и $+1$. Кулоновские взаимодействия описываются электростатическим потенциалом (4) с диэлектрической постоянной $\epsilon_r = 1$ и учитываются по схеме Эвальда [32, 33].

Частицы растворителя не включаются явно в моделирование, а учитываются через диэлектрическую постоянную и вязкость среды. Используется стандартная схема метода ланжевеновской динамики [34, 35]. Приведенная температура (измеренная в единицах ϵ/k_B) рассматривается как основной изменяющийся параметр.

Большинство вычислений относились к полiamфолитной молекуле длиной $N = 1024$ мономерных звеньев с регулярно расположенными блоками длиной 32. Размер кубической расчетной ячейки выбирали достаточно большим, чтобы

исключить взаимодействие мономерных звеньев со своими образами, поэтому все расчеты проводили в ячейке с ребром не менее 30σ . Фоновый электролит рассматривали как 1-1 зарядную соль, причем вся разница между катионом и анионом соли определялась знаком заряда. При моделировании системы в присутствии фонового электролита количество частиц соли было не менее 2048, по 1024 иона каждого знака. В целом система была электронейтральной.

Температуру варьировали в интервале от 0.1 до 3.0. В исследуемом интервале температур длина Бъеррума

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$$

изменяется от 10 до 0.33σ .

Часть траектории, на которой достигалось равновесие, отбрасывалась. О достижении равновесия судили по постоянству значений потенциальной энергии системы и размеров цепи. Это число варьировалось от 2×10^6 до 4×10^6 шагов моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе мы в основном обращали внимание на равновесные свойства системы: среднеквадратичный радиус инерции цепи, компоненты тензора инерции, энергетические характеристики системы, парные корреляционные функции и структурные факторы.

На рис. 1 показана зависимость среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 от температуры в растворе без соли и в присутствии фонового электролита в плохом растворителе. Основное внимание было уделено величине R_g^2 , характеризующей размер цепей в состоянии, близком к глобуллярному, так как эта величина флюкутирует в меньшей степени, чем среднеквадратичное расстояние между концами цепи.

При увеличении температуры наблюдается практически линейный рост размеров полiamфолитной цепи в отличие от S-образного вида соответствующей зависимости для незаряженных макромолекул [1]. Однако при повышении темпе-

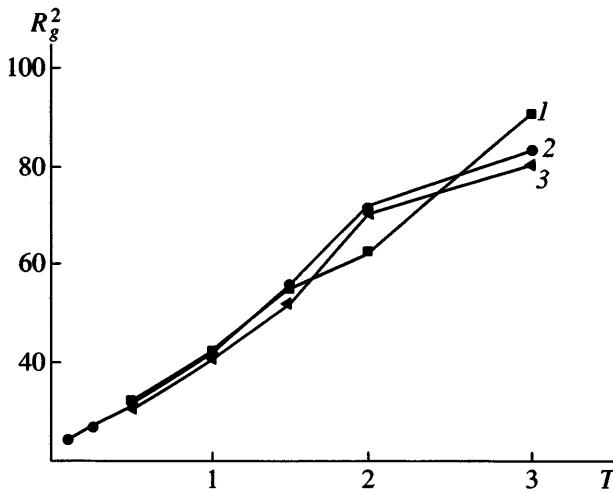


Рис. 1. Среднеквадратичный радиус инерции как функция температуры при различных значениях общего числа силовых центров в системе: 1 – без соли $N = 1024$, 2 – с солью $N = 1024$, $n = 2048$, 3 – с солью $N = 1024$, $n = 4976$.

ратуры зависимость R_g^2 в присутствии фонового электролита ведет себя немонотонно. В области низких температур, когда макромолекула принимает конформацию плотной глобулы, ее размеры практически не зависят от наличия соли. По мере увеличения температуры в присутствии соли наблюдается незначительное сжатие цепи по сравнению с бессолевым раствором. При исследованных концентрациях фонового электролита для всех температур величина R_g^2 несущественно уменьшается с увеличением среднечисленной плотности соли. Так, при приведенной температуре $T = 1.0$ в бессолевом растворе $R_g^2 = 42.6$, при среднечисленной плотности фонового электролита $\rho_1 = 0.0759$ получили $R_g^2 = 42.3$, при $\rho_2 = 0.184 - R_g^2 = 39.5$. В области низких температур полиамфолитная цепь находится в глобулярном состоянии, и добавление соли ведет к незначительному сжатию цепи. В области более высоких температур ($T = 1.5–2.5$) наблюдается переход к клубковому состоянию полиамфолитной цепи, причем добавление соли приводит к более сильному набуханию цепи по сравнению с бессолевым раствором.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что добавление соли слабо влияет на размер макромолекулы, причем с изменением температуры

меняется характер этого влияния. С увеличением температуры цепь постепенно разворачивается, принимая форму статистического клубка. Такое поведение полиамфолита согласуется с расчетами [36]. Слабое влияние фонового электролита на размеры цепи в исследованных диапазонах концентраций соли, скорее всего, объясняется незначительным проникновением низкомолекулярных однозарядных ионов в плотную глобулу полиамфолита, а при температурах, больших $T = 1.0$, длина Бьеरрума оказывается меньше 1.0, и вклад электростатических взаимодействий несуществен.

Для описания локальной структуры системы рассматривали различные функции радиального распределения плотностей $\rho_{\alpha\beta}$, которые определяли как

$$\rho_{\alpha\beta}(r) = \frac{N_{\alpha\beta}(r + \Delta r)N_{\beta}^{id}(r + \Delta r)}{N_{\beta}V(r + \Delta r)}, \quad (5)$$

где $N_{\alpha\beta}(r + \Delta r)$ обозначает среднее число частиц типа β , лежащее в интервале расстояний $(r, r + \Delta)$ от частицы α ; N_{β} – общее число частиц типа β ; $N_{\beta}^{id}(r + \Delta)$ – среднее число частиц типа β в идеальном газе в том же интервале; $V(r + \Delta r)$ – объем шарового слоя толщиной Δr минимального радиуса r .

На рис. 2 представлены внутримолекулярные функции радиального распределения плотности однотипных мономеров (AA) для макромолекулы $N = 1024$, среднечисленной плотности фонового электролита $\rho_1 = 0.0759$ и $T = 0.5, 1.0, 3.0$. Видно, что локальная плотность звеньев полиамфолита очень чувствительна к изменению температуры. При низких температурах наблюдаются несколько размытых максимумов, которые соответствуют первой, второй и третьей координационным сферам. С повышением температуры остается вторая координационная сфера, а первая и третья размываются. Исчезновение максимумов при $T = 3.0$ свидетельствует об увеличении хаотичности в расположении звеньев, наступающей с усилением теплового движения.

На рис. 3 показаны функции радиального распределения плотности перекрестных взаимодействий мономер–мономер (типа AB) при среднечисленной плотности фонового электролита $\rho_1 = 0.0759$ при $T = 0.5, 1.0$ и 3.0 . С понижением тем-

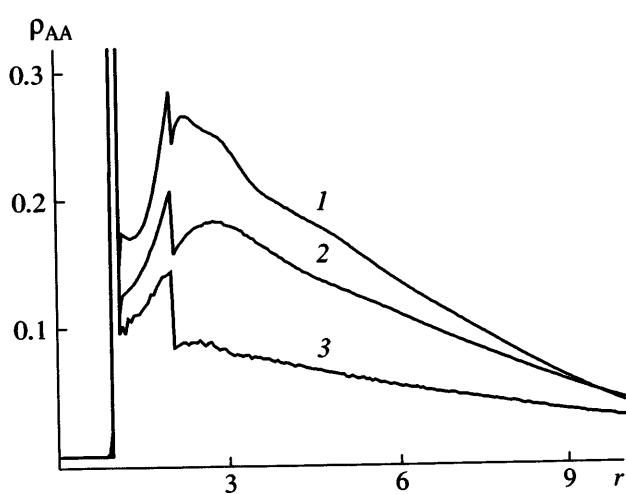


Рис. 2. Функция радиального распределения плотности мономер–мономер типа АА при среднечисленной плотности фонового электролита при $\rho_1 = 0.0759$ и $N = 1024$. $T = 0.5$ (1), 1.0 (2) и 3.0 (3).

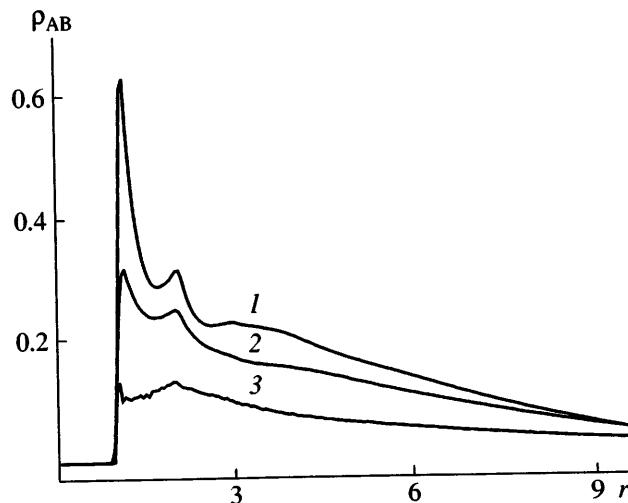


Рис. 3. Функция радиального распределения плотности мономер–мономер типа АВ при $\rho_1 = 0.0759$ и $N = 1024$. $T = 0.5$ (1), 1.0 (2) и 3.0 (3).

пературы формируется внутренняя структура глобулы. При $T = 0.5$ наблюдается наличие первой и второй координационных сфер, следующий максимум, отвечающий третьей координационной сфере, сильно размыт. Можно отметить, что второй максимум на функции радиального распределения плотности перекрестных взаимодействий мономер–мономер возникает благодаря связанности заряженных частиц в цепь. В низкомолекулярных системах его нет. Локальная плотность звеньев противоположного заряда оказывается выше, чем плотность однотипных звеньев.

Функция радиального распределения плотности ионов соли представлена на рис. 4. Поскольку тип А в нашем случае имеет положительный заряд, рассматриваем функцию радиального распределения плотности с анионами соли для возможности контроля за процессом конденсации контрионов. Видно, что при всех значениях температуры в первой координационной сфере полимера содержание частиц фонового электролита понижено. Однако с увеличением расстояния от начала координат количество частиц соли возрастает до определенной величины, соответствующей среднечисленной плотности фонового электролита по ячейке. В условиях низких температур есть максимум при $r \approx 1$, который свидетельствует о начале конденсации ионов соли. При $T = 3.0$ этот максимум практически отсутствует.

На графиках зависимости функции радиального распределения плотности перекрестных взаимодействий типа АВ и мономер–ионы соли при $\rho_1 = 0.0759$ и $T = 1.0$ имеются первые координационные сферы. Наблюдается явное преимущество внутрицепных взаимодействий по сравнению с взаимодействиями частиц полимера с частицами фонового электролита.

Более детальные сведения о структуре полiamфолитной молекулы дает расчет равновесного

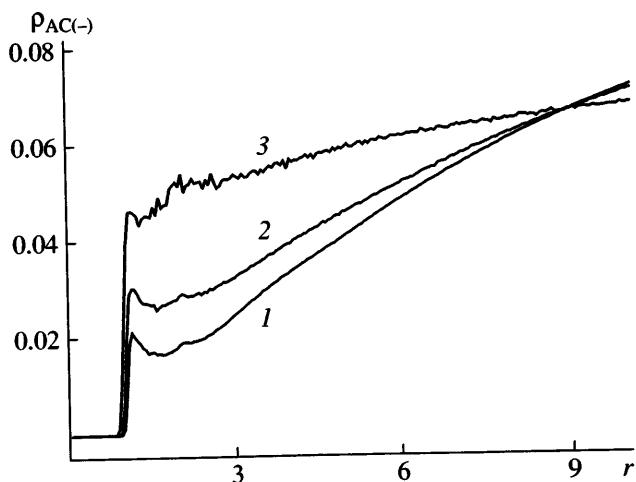


Рис. 4. Функция радиального распределения плотности мономер–анионы соли типа АС (—) при $\rho_1 = 0.0759$ и $N = 1024$. $T = 0.5$ (1), 1.0 (2) и 3.0 (3).

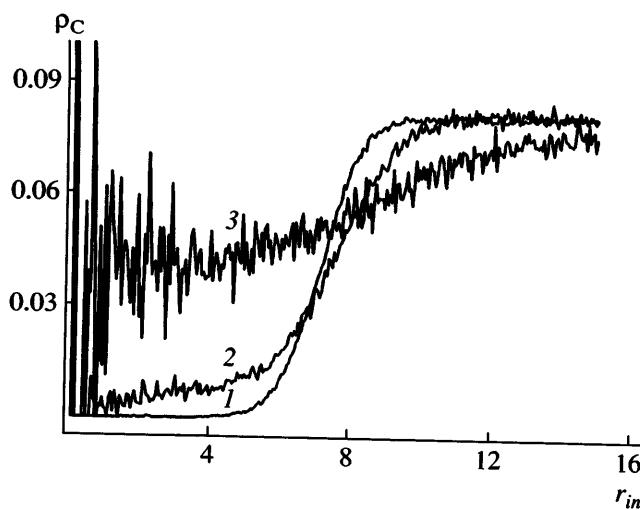


Рис. 5. Функция радиального распределения плотности ионов соли относительно центра инерции цепи при $\rho_1 = 0.0759$ и $N = 1024$. $T = 0.5$ (1), 1.0 (2) и 3.0 (3).

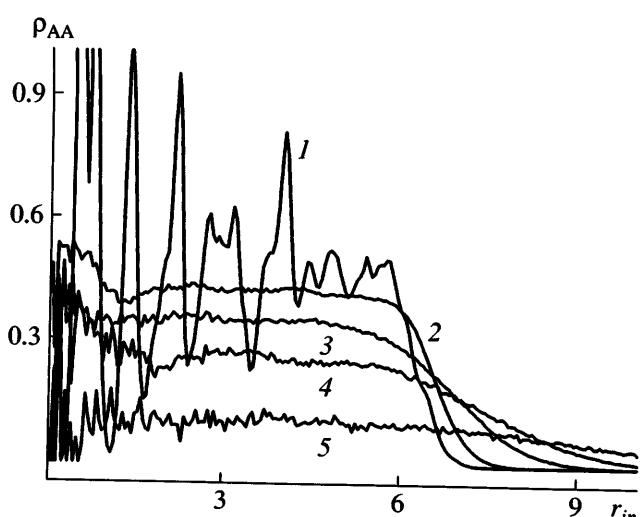


Рис. 6. Функция радиального распределения плотности мономеров типа AA относительно центра инерции цепи при $\rho_1 = 0.0759$ и $N = 1024$. $T = 0.1$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1.0 (4) и 3.0 (5).

распределения частиц относительно центра масс цепи [37]. Для рассматриваемых систем исследовали две функции распределения: одну для частиц полимера типа ρ_{AA} , а другую – для внешних частиц фонового электролита ρ_{CC} . Соответствующие функции ρ_{AA} и ρ_{CC} , усредненные по большому числу независимых конфигураций, представлены на рис. 5 и 6. Заметим, что функции $\rho_i(r)$ нормированы на полное количество частиц N_i того или иного типа: $N_i = \int_0^\infty 4\pi r^2 W_i(r) dr$, где $i = A$ или C .

На рис. 5 представлена зависимость функции радиального распределения плотности катионов соли от расстояния относительно центра инерции цепи (r_{in}) при $\rho_1 = 0.0759$ и трех значениях: $T = 0.5$, 1.0 и 3.0 . В условиях низких температур вблизи центра инерции цепи до $r \leq 5$ происходит слабое изменение функции, а с $r > 5$ плотность ионов резко увеличивается до значения среднечисленной плотности ионов при их равномерном распределении по ячейке. Подобное поведение функции распределения плотности ионов низкомолекулярного электролита указывает на то, что соль проникает только во внешние части полиамфолитной макромолекулы. При высоких температурах значение плотности изменяется незначительно на всем промежутке расстояний. При низких температурах катионы соли практически не попадают внутрь глобул (2–5 частиц), а при

равномерном распределении проникало бы 130 частиц.

Функция радиального распределения плотности мономеров типа AA относительно центра инерции макромолекулы при $T = 0.1$, 0.25 , 0.5 , 1.0 и 3.0 приведена на рис. 6. При $T = 0.1$ наблюдается кристаллизация, т.е. имеется твердая глобула. В области малых расстояний, в связи с плохой статистикой, достаточно сложно говорить о поведении функции распределения плотности звеньев относительно центра масс макромолекулы. При низких температурах до $T \leq 1$ равновесное распределение частиц выходит на плато до расстояния $r \approx 6$, положение которого практически не зависит от температуры. В случае $T = 1.0$ вид функции радиального распределения плотности соответствует рыхлой глобуле. При $T = 3.0$ функция радиального распределения плотности не имеет явно выраженного плато вблизи центра масс макромолекулы. Такое поведение функции радиального распределения плотности относительно центра инерции характерно для состояния клубка.

Как следует из изложенного выше, при низкой температуре полимерная цепь принимает глобулярную конформацию, при этом ионы соли мало проникают внутрь глобулы. С повышением температуры длинная молекула полиамфолита имеет форму статистического клубка, а ионы соли проникают внутрь цепи, и их концентрация близ-

ка к средней по раствору. Данные результаты подтверждаются работой [38], в которой показано, что среднеквадратичный радиус инерции увеличивается с температурой. В нашей работе установлено, что добавление фонового электролита слабо влияет на размер полиамфолитной цепи, причем это влияние разное в глобуллярном и клубковом состояниях макромолекулы. В работе [18] для ансамбля коротких цепей полиамфолита характерно незначительное увеличение радиуса инерции, что может быть связано как с некоторыми различиями модели, используемой авторами цитируемой работы, так и тем, что рассматривалась другая система. При понижении температуры в работе [18] наблюдали макрофазное расслоение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом броуновской динамики проведено моделирование растворов регулярных гидрофобных полиамфолитов в присутствии низкомолекулярной соли. Обнаружено, что среднеквадратичный радиус инерции цепи почти линейно увеличивается с возрастанием температуры. Добавление фонового электролита способствует незначительному сжатию полиамфолитной молекулы по сравнению с бессолевым раствором в области глобуллярного состояния, и увеличивается в области перехода к клубковому состоянию. При низких температурах проникновения соли внутрь полимерной глобулы практически не происходит. С повышением температуры полиамфолитная молекула набухает, и ионы соли проникают в занимаемую полимером область. При этом конденсация ионов на цепи практически не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
2. Birstein T.M., Elyashevich A.M., Morgenstern L.A. // Biophys. Chem. 1974. V. 1. P. 242.
3. Binder K., Deutsch H.P. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 3. P. 2294.
4. Kramarenko E.Yu., Winkler R.G., Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Reineker P. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 12. P. 4806.
5. Muthukumar M., Ober C.K., Thomas E.L. // Science. 1997. V. 277. № 5330. P. 1225.
6. Barrat J.-L., Joanny J.-F. // Adv. Chem. Phys. 1996. V. 54. P. 1.
7. Foster S., Schmidt M. // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 120. P. 50.
8. Hara M. Polyelectrolytes: Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 1993.
9. Finch C. A. Industrial Water Soluble Polymers. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996.
10. Limbach H.J., Holm C., Kremer K. // Europhys. Lett. 2002. V. 60. P. 566.
11. Shew C.Y., Yethiraj A. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 6. P. 2830.
12. Dobrynin A.V., Rubinstein M., Obukhov S.P. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 2974.
13. Bloomfield V.A. // Biopolymers. 1996. V. 31. P. 1471.
14. Tang J.X., Wong S., Tran P., Janmey P. // Bunsenges Ber. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 1.
15. Klos J., Pakula T. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 5. P. 2502.
16. Sarraguça J.M.G., Skerö M., Pais A.A.C.C., Linse P. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 23. P. 12621.
17. Hofmann T., Winkler R. G., Reineker P. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 4. P. 2406.
18. Tanaka M., Grosberg A.Yu., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 16. P. 8176.
19. Bratko D., Chakraborty A.K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. № 4. P. 1164.
20. Higgs P.G., Joanny J.-F. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 2. P. 1543.
21. Yamakov V., Milchev A., Limbach H.J., Dünweg B., Everaers R. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 20. P. 4305.
22. Alfrey T., Morawetz H., Fitzgerald E.B., Fuoss R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 1864.
23. Alfrey T., Morawetz H. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 436.
24. Alfrey T., Fuoss R.M., Morawetz H., Pinner H. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 438.
25. Kudaibergenov S.E. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 144. P. 115.
26. Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 2004. V. 42. P. 3513.
27. Johner A., Everaers R., Joanny J.-F. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 8478.

28. *Candau F., Joanny J.F.* // Encyclopedia of Polymeric Materials / Ed. by Salomone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 7. P. 5476.
29. *Corpart J.M., Candau F.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 1333.
30. *Ohlemacher A., Candau F., Munch J.P., Candau S.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. P. 2747.
31. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 2. P. 1232.
32. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.
33. *Pollock E.L., Glosli J.* // Comput. Phys. Commun. 1996. V. 85. P. 93.
34. *Rapaport D.C.* The Art of Molecular Dynamics Simulation. New York: Cambridge Univ. Press, 1995.
35. *Pastor R.W.* // Mol. Dyn. of Lipid Crystals / Ed. by Luckhurst G.R., Veracini C.A. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic, 1994. P. 85.
36. *Soddeumann T., Schiessel H., Blumen A.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. № 2. P. 2081.
37. Ширванянц Д.Г., Халатур П.Г. Компьютерное моделирование полимеров. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2000.
38. *Tanaka M., Grosberg A.Yu., Tanaka T.* // Langmuir. 1999. V. 15. № 12. P. 4052.

A Stochastic Dynamics Study of the Salt Effect on Polyampholyte Solutions

O. A. Balashova, A. S. Pavlov, and P. G. Khalatur

Tver State University,
Sadovy per. 35, Tver, 170002 Russia
e-mail: balashovaolgaa@mail.ru

Abstract—The properties of solutions of regular hydrophobic polyampholytes in the presence of a low-molecular-mass salt were studied by means of stochastic dynamics. The temperature dependence of the chain size at different concentrations of the supporting electrolyte was considered. As the temperature increases, the growth of the polyampholyte chain in size becomes faster in the system that contains the supporting electrolyte; however, an insignificant contraction of the chains takes place in the presence of the salt relative to the salt-free solution at high temperatures.