

УДК 541(49+64)

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННЫХ ПАР НА УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕХИОМЕТРИЧНЫХ БЛОК-ИОНОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ¹

© 2007 г. Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 23.11.2006 г.

Принята в печать 20.02.2007 г.

Теоретически исследованы зависимости агрегационного числа и размера мицелл, образующихся в результате самоорганизации в разбавленных растворах блок-иономеров и противоположно заряженных полиэлектролитов, от степени ионизации полионов, качества и полярности растворителя. Ядро мицелл представляет собой полиэлектролитный комплекс, корона образована гидрофильными неионными блоками блок-иономеров. Для описания полиэлектролитного комплекса предложена модель, учитывающая возможность образования ионных пар между противоположно заряженными группами на полимерных цепях. В рамках подхода Лифшица для описания полимерных глобул найдены равновесная концентрация полимера в комплексе и его поверхностное натяжение как функции степени ионизации полиэлектролитных цепей и полярности растворителя. Показано, что в сильно полярном растворителе доля ионных пар мала, и полиэлектролитный комплекс образуется в основном за счет притяжения, вызванного корреляциями зарядовой плотности в комплексе. При уменьшении полярности растворителя доля ионных пар возрастает. В мало полярном растворителе образование ионных пар, играющих роль физических сшивок между противоположно заряженными полионами, является движущей силой комплексообразования. С ростом числа ионных пар поверхностное натяжение полиэлектролитных комплексов, образующих ядро мицелл блок-иономерных комплексов, повышается, что приводит к значительному увеличению размера мицелл.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы полимеры с ионсодержащими группами, диссоциирующими в полярных средах и способными к агрегации в неполярных средах, привлекают большое внимание специалистов благодаря их уникальным свойствам и широким возможностям практического применения. Кроме того, они являются модельными системами для изучения процессов, происходящих в живых организмах на клеточном уровне.

Одно из наиболее привлекательных свойств ионсодержащих полимеров – то, что они представляют собой сложные самоорганизующиеся системы, в которых конкуренция дальнодействующих кулоновских взаимодействий и коротко-

действующих некулоновских взаимодействий может приводить к образованию агрегатов различных морфологий. Новые системы этого типа, обнаруженные недавно экспериментально, включают в себя полиэлектролитные комплексы между блок-сополимерами, содержащими по крайней мере один полиэлектролитный и один гидрофильный неионный блоки, и противоположно заряженными молекулами. Такие комплексы носят название блок-иономерных комплексов. На сегодняшний день они были получены с линейными полиэлектролитами как синтетическими [1], так и природного происхождения, такими как ДНК [2] и белки [3], другими ионными блок-сополимерами [4, 5], ПАВ [6, 7]. В качестве неионного водорастворимого блока использовался ПЭГ.

Полиэлектролитные комплексы формируются в результате кооперативных электростатических взаимодействий между противоположно заряженными компонентами [8]. Нейтрализованные мономерные звенья комплекса гидрофобны,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-90153).

E-mail: kram@polly.phys.msu.ru (Крамаренко Елена Юрьевна).

но благодаря гидрофильным блокам макромолекулы блок-сополимера растворимы в воде и в результате самоорганизации могут образовывать мицеллярные агрегаты аналогично обычным амфи菲尔ным блок-сополимерам – ядро мицелл состоит из нейтрализованных гидрофобных звеньев комплекса, а корона – из гидрофильных блоков блок-сополимера.

Согласно экспериментальным данным [1], комплексы линейных полиэлектролитов с блок-сополимерами сохраняют свойства обычных интерполиэлектролитных комплексов, в частности, их стабильность зависит от pH среды и концентрации соли кооперативным образом. Кроме того, они могут принимать участие в реакциях кооперативного ионного обмена. Уникальная способность к самоорганизации делает данные системы исключительно перспективными для практического применения. В частности, растворимость образующихся полиэлектролитных комплексов является одним из основных их преимуществ по сравнению с другими катионными системами, используемыми для направленного транспорта ДНК, которые обычно имеют тенденцию выпадать в осадок.

Термодинамический подход для теоретического описания комплексо- и мицеллообразования в разбавленных растворах дублок-сополимеров и противоположно заряженных полиэлектролитов был предложен в работе [9]. Рассчитаны распределения по концентрациям мицеллярных агрегатов данного состава в зависимости от значений концентрации блок-сополимера и заряженного гомополимера в растворе. Найдены критическая концентрация ассоциации, при которой начинается эффективное комплексообразование, и критическая концентрация мицеллообразования, при которой мицеллярная фаза является доминирующей в растворе. Получены зависимости основных параметров мицелл (агрегационного числа и заряда) от химической природы и концентрации блок-сополимера и гомополимера. Показано, что мицеллы сформированы практически полностью нейтрализованными молекулами блок-сополимеров; заряд мицелл, будучи близким к нулю во всем интервале соотношений между концентрациями противоположно заряженных групп полимеров в растворе, меняет знак при стехиометрической зарядовой композиции.

В работе [9] была использована модель, хорошо описывающая полностью ионизованные полиэлектролиты, комплексообразование между которыми происходит за счет возникновения солевых связей. Важным классом полиэлектролитов являются слабые поликислоты и полиоснования, степень ионизации которых существенно зависит от pH среды. Теоретическое описание полиэлектролитных комплексов (ПЭК) слабо заряженных полиэлектролитов было предложено в работе Борю и Ерухимовича [10]. В этой работе образование ионных пар не учитывалось, предполагалось, что формирование комплекса осуществляется за счет притяжения, вызванного корреляциями флуктуации плотности заряда в системе. На основе подхода, предложенного Борю и Ерухимовичем [10], в котором ПЭК описывается как полимерная глобула в рамках теории Лифшица [11, 12], в работе [13] были впервые найдены зависимости поверхностного натяжения полиэлектролитного комплекса от таких параметров системы, как степень заряженности полиэлектролитов в комплексе и качество растворителя, а также равновесные параметры блок-иономерных комплексов слабо заряженных гибкоцепных полимеров.

В настоящей работе мы предлагаем общую модель, объединяющую подходы, развитые нами ранее [9, 13], и позволяющую учесть влияние как корреляционного электростатического вклада, так и эффекта образования ионных пар на стабильность и свойства полиэлектролитных комплексов, а также проанализировать поведение ПЭК в средах различной полярности. Для этого мы описываем стехиометрический комплекс как полиэлектролитную глобулу с частичной ионной ассоциацией. Влияние ионных пар на свойства полиэлектролитных растворов было исследовано нами в работах [14, 15]. На основе разработанного подхода мы найдем плотность ПЭК в объемном приближении и его поверхностное натяжение, а также равновесное агрегационное число мицелл как функцию степени заряженности полиэлектролитов, качества и полярности растворителя.

МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Термодинамика мицеллообразования в разбавленных растворах блок-иономеров и противоположно заряженных линейных полиэлектролитов

Рассмотрим разбавленный раствор цепей ди-блок-сополимера с полиэлектролитным и неионным гидрофильным блоками и противоположно заряженных линейных полионов. Блоки ди-блок-сополимера и линейного гомополимера образованы гибкоцепными макромолекулами с одинаковым характерным размером мономерного звена a . Эту величину примем за единицу длины; иными словами во всех приведенных ниже выражениях длину будем измерять в единицах a . Рассмотрим случай, когда длина отрицательно заряженного блока блок-сополимера совпадает с длиной положительно заряженных линейных цепей, и обозначим ее через N . Для простоты будем считать, что доля зарядов f на противоположно заряженных полиионах одинакова, полионы слабо заряжены, т.е. $f \ll 1$.

Ограничимся исследованием стехиометрического раствора, в котором общее количество положительного заряда на полимерных цепях равно количеству отрицательного. В нашем случае это означает, что число M молекул блок-сополимера в растворе совпадает с числом M цепей линейного полиэлектролита.

Электростатические взаимодействия в системе приводят к тому, что противоположно заряженные полионы образуют полиэлектролитный комплекс. При одинаковой длине полиэлектролитов и их одинаковой концентрации в растворе комплекс является стехиометрическим. Благодаря наличию гидрофильного блока в растворе происходит мицеллообразование, а не коагерация. ПЭК образует ядро мицелл, окруженное короной из гидрофильных блоков.

Будем считать, что комплексообразование произошло, и в общем случае в растворе присутствуют как одиночные полностью нейтрализованные цепи блок-сополимера, так и мицеллярные агрегаты разного размера. При этом, как было отмечено в работе [9], одиночные нейтрализованные цепи блок-иономера представляют собой глобулу с хвостом: глобула образована ПЭК, а хвост состоит из гидрофильного неионного блока блок-иономера.

Плотность свободной энергии полидисперсного мицеллярного раствора, содержащего агрегаты с различным числом блок-сополимерных цепей, можно записать так:

$$F_{\text{solution}} = c_1 \ln c_1 + F_1 + \sum_{m=2}^{\infty} [c_m \ln c_m + F_m c_m] \quad (1)$$

Здесь c_1 и F_1 – концентрация одиночных цепей блок-сополимера и их внутренняя энергия соответственно, c_m – концентрация мицеллярных агрегатов из m молекул блок-сополимера и m полиэлектролитных цепей, F_m – их свободная энергия.

Из условия сохранения общего количества полимера в растворе следует, что

$$\sum_{m=1}^{\infty} 2mc_m = \Phi, \quad (2)$$

где Φ – суммарная числовая объемная доля молекул блок-сополимера и линейного полимера в растворе, т.е. отношение $2M$ к объему системы, нормированному на a^3 .

Равновесное распределение агрегатов по размерам может быть получено из условия, что химические потенциалы всех идентичных молекул в различных агрегатах должны быть одинаковы:

$$\frac{\partial F_{\text{solution}}}{\partial (mc_m)} = \frac{\partial F_{\text{solution}}}{\partial c_1} \quad (3)$$

для любых m . Отсюда следует, что соотношение между концентрациями одиночных цепей и агрегатов имеет вид

$$c_m = c_1^m \exp[mF_1 - F_m] \quad (4)$$

Для расчета распределения агрегатов по размерам c_m необходимо знать выражение для свободной энергии агрегатов F_m с различным агрегационным числом. Уравнения (4) и (2) вместе с выражением для свободной энергии мицеллы F_m полностью определяют поведение системы.

Свободная энергия мицеллы

Остановимся на расчете зависимости свободной энергии мицеллы от числа m цепей блок-сополимера, входящих в ее состав. Рассмотрим случай, когда длина гидрофильного блока N_h блок-

сополимера гораздо больше длины его полиэлектролитного блока N . Тогда в растворе образуются так называемые звездообразные мицеллы, радиус R_{core} ядра которых намного меньше характерной толщины короны H . Равновесное значение агрегационного числа таких мицелл определяется балансом между поверхностной энергией ядра, способствующей образованию больших агрегатов, и энергией короны, ограничивающей их рост.

Свободная энергия мицеллы, состоящей из m цепей блок-иономера и m полионов, записывается в виде суммы двух членов:

$$F_m = F_{\text{corona}} + F_{\text{surf}} \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое – свободная энергия короны, образованной гидрофильными неионными блоками, а второе слагаемое – поверхностная энергия ядра мицеллы.

Для звездообразных мицелл свободная энергия короны F_{corona} может быть оценена следующим образом (см., например, работы [16, 17]):

$$F_{\text{corona}} = m^{3/2} \ln \frac{R_{\text{core}} + H}{R_{\text{core}}} \quad (6)$$

Если растворитель является θ -растворителем для гидрофильных блоков, то толщина короны $H \sim m^{1/4} N_h^{1/2}$, для случая хорошего растворителя $H \sim m^{1/5} N_h^{3/5}$.

Свободная энергия F_{surf} поверхности ядра мицеллы равна площади S_{core} поверхности ядра, образованного ПЭК, умноженной на его поверхностное натяжение σ :

$$F_{\text{surf}} = S\sigma \quad (7)$$

Площадь поверхности ядра выражается через его радиус R_{core} согласно $S = 4\pi R_{\text{core}}^2$, а $R_{\text{core}} = (3V_{\text{core}}/4\pi)^{1/3}$, где V_{core} – объем ядра. Объем ядра мицеллы, состоящей из m блок-иономерных цепей, $V_{\text{core}} = 2Nm/\phi_0$ (множитель 2 отражает тот факт, что в состав комплекса входят как положительно, так и отрицательно заряженные полионы длины N). В результате мы получаем следую-

щее выражение для поверхностной свободной энергии:

$$F_{\text{surf}} = (144\pi)^{1/3} \sigma \left(\frac{Nm}{\phi_0} \right)^{2/3} \quad (8)$$

Значения коэффициента поверхностного натяжения ядра и объемной доли ϕ_0 в нем определяются свойствами ПЭК. Зависимости этих величин от параметров системы (таких как степень заряженности полионов, качество растворителя и его полярность) будут определены ниже.

Теоретическое описание ПЭК с частичным образованием ионных пар

Следуя подходу Борю и Ерухимовича, мы изучим структуру ПЭК, образующего ядро мицелл, в рамках теории глобул, развитой в работах Лифшица [11, 12].

В случае большой глобулы, радиус R_{core} которой много больше характерного размера мономерного звена a , основной вклад в свободную энергию вносит объемный член. В так называемом объемном приближении, когда поверхностной энергией глобулы пренебрегают, профиль концентрации мономерных звеньев в глобуле имеет вид ступеньки, т.е. концентрация является постоянной величиной $n = n_0 = \text{const}$. В дальнейшем вместо концентрации мы будем вести рассмотрение в терминах безразмерной величины, а именно, объемной доли полимера, которая определяется как $\phi = na^3$.

Глобула формируется за счет электростатических взаимодействий между полиэлектролитными цепями, несущими заряды противоположного знака. Плотность объемной свободной энергии глобулы (в единицах kT) определяется как сумма трех вкладов:

$$F = F_0 + F_{\text{agg}} + F_{\text{DH}} \quad (9)$$

Первое слагаемое в этом выражении соответствует свободной энергии нейтрального полимерного раствора. В рамках теории Флори–Хаггинса оно имеет вид [12, 18]

$$F_0 = (1 - \phi) \ln(1 - \phi) - \phi - \chi \phi^2, \quad (10)$$

где χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса. Здесь учтены стерические эффекты и энергия

ван-дер-ваальсовых взаимодействий полимерных цепей. Мы считаем, что незаряженные звенья полимерных цепей положительно и отрицательно заряженного полиэлектролита одинаково взаимодействуют друг с другом и с молекулами растворителя. При записи F_0 мы пренебрегли свободной энергией трансляционного движения полимерных цепей, обратно пропорциональной длине цепей N , так как этот вклад мал при $N \gg 1$.

В случае малой концентрации полимера $\phi \ll 1$ выражение (10) представимо в виде вироального разложения [12]

$$F_0 = B\phi^2 + C\phi^3 \quad (11)$$

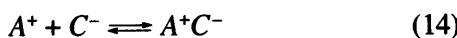
(B и C – второй и третий вироальные коэффициенты). Для них справедливы оценки

$$B \sim \tau = \frac{1}{2} - \chi \quad (12)$$

$$C \sim 1, \quad (13)$$

где $\tau = (T - \theta)/T$ – температурное отклонение от θ -точки. В теории Флори–Хаггинса значение параметра $\chi = 1/2$ соответствует θ -температуре.

Слагаемое F_{agg} в выражении (9) – свободная энергия, связанная с агрегацией противоположно заряженных ионов. При ее расчете будем считать, что положительно заряженные группы полимерных цепей одного типа могут образовывать ионные пары с отрицательно заряженными ионами макромолекул другого типа путем термообратимой реакции ассоциации–диссоциации



При этом мы пренебрегаем возможностью образования ионных пар между ионами полимерных цепей и противоионами.

Свободная энергия F_{agg} , вычисленная в общем случае ассоциации частиц разного типа в работе [14], имеет для нашей системы вид

$$F_{\text{agg}} = f\Phi[\ln(1 - p) + p/2] \quad (15)$$

В этом выражении p – доля образовавшихся ионных пар между противоположно заряженными группами полимерных цепей, которая связана

с объемной долей полимера посредством соотношения

$$\frac{kf\phi}{2} = \frac{p}{(1 - p)^2} \quad (16)$$

Параметр k – константа ассоциации, характеризующая реакцию (14) образования ионных пар, ее можно записать так:

$$k = k_0/a^3 \exp(-E/T) \quad (17)$$

Здесь E – энергия связи ионов в ионной паре, а префактор k_0 можно грубо оценить как объем, доступный для движения одной из частиц в ионной паре, если положение второй частицы фиксировано. В дальнейших расчетах мы полагаем, что $k_0/a^3 = 1$. Энергия связи ионов в ионных парах соответствует энергии кулоновского взаимодействия двух зарядов $\pm e$, находящихся на расстоянии a друг от друга, т.е. $E = -e^2/\epsilon a$ (мы предполагаем, что расстояние a между ионами в ионной паре порядка характерного размера мономерного звена), ϵ – диэлектрическая проницаемость среды. Соответственно

$$k = \exp(u), \quad (18)$$

где мы ввели обозначение

$$u = \frac{e^2}{\epsilon a k T} \quad (19)$$

Безразмерный параметр u характеризует силу электростатических взаимодействий в среде. Для водных растворов при комнатной температуре и характерном расстоянии между ионами порядка 0.5 нм величина u близка к единице. Однако можно ожидать, что значение диэлектрической проницаемости в ПЭК меньше, чем в воде, поскольку в нем велика объемная доля неполярного полимера. При увеличении параметра u тенденция к агрегированию ионов становится более выраженной.

Следующий вклад в свободную энергию полиэлектролитного комплекса (9) F_{DH} связан с электростатическими взаимодействиями ионов, не об-

разующих ионные пары. Мы учитываем это слагаемое в рамках теории Дебая–Хюкеля [19]:

$$F_{DH} = -\frac{2}{3}\sqrt{\pi u^{3/2}}[f\phi(1-p)]^{3/2} \quad (20)$$

Таким образом, свободная энергия ПЭК полностью определена (уравнения (9), (10), (15), (20)). Зная свободную энергию, можно вычислить химический потенциал мономерных звеньев полимерных цепей μ и осмотическое давление P^* согласно термодинамическим соотношениям $\mu = -\partial F/\partial\phi$ и $P^* = \phi\partial F/\partial\phi - F$.

Равновесное значение объемной доли полимера в комплексе ϕ_0 находится из условия равенства нулю осмотического давления внутри глобулы [11, 12]:

$$P^*(\phi_0) = 0 \quad (21)$$

Поверхностные свойства глобулы определяются химическим потенциалом мономерных звеньев μ . В рамках теории глобул поверхностное натяжение большой глобулы определяется как [12]

$$\sigma = - \int_{-\infty}^{+\infty} P^*(\phi(x))dx, \quad (22)$$

где интегрирование проводится по радиусу глобулы. Внутри и снаружи глобулы давление равно нулю, оно отлично от нуля только в узком поверхностном слое глобулы толщины Δ . Для большой глобулы, когда $R_g \gg \Delta \gg a$, поверхностное натяжение может быть рассчитано по формуле [10, 12]

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{6}} \int_0^{\phi_0} \frac{A(\phi) \left(1 - \phi \frac{d\mu}{d\phi}\right) e^{-\mu(\phi)/2} d\phi}{2\phi \sqrt{(1 + A(\phi)/\phi)e^{-\mu(\phi_0)} - e^{-\mu(\phi)}}}, \quad (23)$$

где функция $A(\phi)$ определена как

$$A(\phi) = \int_0^\phi \mu(\phi') d\phi' - \phi\mu \quad (24)$$

Верхний предел интегрирования в выражении (23) ϕ_0 – равновесная объемная доля полимера в

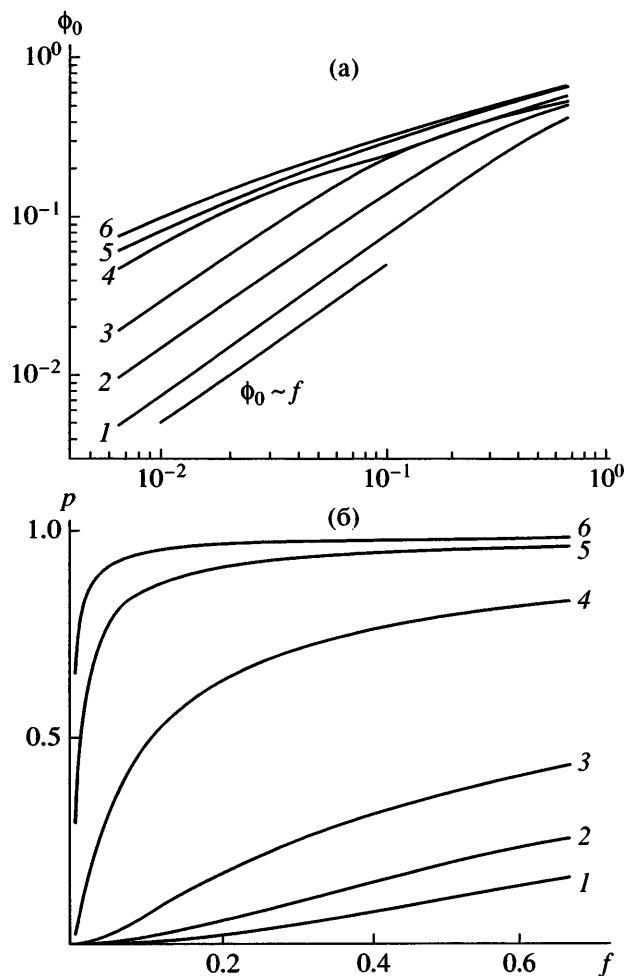


Рис. 1. Зависимости объемной доли полимера в ПЭК (а) и доли ионных пар (б) от степени заряженности полимерных цепей f для $\chi = 1/2$ и $u = 0.5$ (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4), 8 (5), 10 (6).

глобуле, которую находят из условия равенства нулю осмотического давления (уравнение (21)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства ПЭК

Остановимся сначала на основных характеристиках ПЭК, образующего ядро мицелл блок-иономерного комплекса.

На рис. 1 показаны зависимости объемной доли ϕ_0 полимера в ПЭК и доли p ионных пар от степени заряженности f полимерных цепей для различных значений параметра u в случае θ -растворителя. Функции $\phi_0(f)$ приведены в двойном логарифмическом масштабе.

Видно, что при малых значениях u ($u \sim 1$), что соответствует высоким температурам и(или) полярному растворителю, доля образующихся ионных пар близка к нулю (полиэлектролитный режим). При малых степенях заряженности макромолекул концентрация полимера в глобуле также мала. В данном случае для свободной энергии взаимодействия незаряженных звеньев можно использовать вириальное разложение и получить аналитические оценки для всех интересующих нас параметров ПЭК.

Уравнение для определения равновесного значения ϕ в глобуле в объемном приближении имеет вид

$$P^* = \phi\mu - F = B\phi^2 + 2C\phi^3 - \sqrt{\pi}u^{3/2}(f\phi)^{3/2}/3 = 0 \quad (25)$$

Это уравнение может быть проанализировано в нескольких предельных ситуациях. В хорошем растворителе, когда $B > 0$, равновесная доля полимера в комплексе определяется балансом отталкивательных парных взаимодействий (первый вклад в осмотическое давление (25)) и вызванным флуктуациями зарядовой плотности притяжением (последний член выражения (25)):

$$\phi_0^{T=\theta} \approx \frac{\pi u^3 f^3}{9 B^2} \quad (26)$$

Вблизи θ -температуры, когда значение B близко к нулю, электростатическому притяжению противостоит отталкивание в тройных столкновениях. В этом случае равновесное значение ϕ определяется вторым и третьим вкладами в осмотическое давление, и

$$\phi_0^{T=\theta} \approx \left(\frac{\pi}{36}\right)^{1/3} \frac{uf}{C^{2/3}} \quad (27)$$

На рис. 1 видно, что линейная зависимость $\phi_0(f)$ выполняется до тех пор, пока невелика доля ионных пар, и их наличием можно пренебречь. С увеличением p линейность нарушается. Интервал значений f , в котором $\phi_0 \sim f$, уменьшается с ростом параметра u .

Как можно ожидать, благодаря наличию отталкивательных взаимодействий в парных столкновениях объемная доля полимера в ПЭК меньше в условиях хорошего растворителя, чем

вблизи θ -температуры, отношение $\phi_0^{T=\theta}/\phi_0^{T>\theta} \sim u^{-2}f^{-2} \ll 1$ при $u \leq 1$ и $f \ll 1$.

Если качество растворителя ухудшается дальше так, что второй вириальный коэффициент становится отрицательным, и если его абсолютное значение $|B| \ll (uf)^{2/3}/\phi^{1/2}/3$, тогда электростатические взаимодействия становятся пренебрежимо малы, и плотность глобулы полностью определяется взаимодействиями Ван-дер-Ваальса, которые описаны вторым и третьим вириальными коэффициентами [12]:

$$\phi_0 \approx \frac{|B|}{2C} \quad (28)$$

Тогда ϕ_0 не зависит от u и f .

При увеличении параметра u , т.е., в частности, при уменьшении полярности среды, растет значение константы ассоциации реакции (14), и ее равновесие смещается в сторону образования ионных пар. В этом случае возрастает роль ионных пар в формировании ПЭК.

Из рис. 1 следует, что доля ионных пар в ПЭК, действительно, повышается с увеличением u . В сильно неполярном растворителе значение p близко к единице; иными словами практически все ионы включены в ионные пары. Система находится в иономерном режиме.

Отметим, что ионные пары играют роль физических связок между полимерными цепями, а противоположно заряженные ионы на полимерных цепях – роль ассоциирующих групп. В работах [20–22] было показано, что присутствие ассоциирующих групп на полимерных цепях приводит к эффективному притяжению между всеми мономерными звеньями и к эффективному увеличению параметра χ . В результате данного притяжения плотность полимера в ПЭК растет. Чем больше групп, способных к ассоциации, тем больше эффективное притяжение. Поэтому объемная доля полимера в ПЭК возрастает с увеличением как u , так и f (рис. 1).

Интересно, что в отличие от монотонного характера функций $\phi_0(f)$ в зависимости объемной доли ϕ_0 полимера в ПЭК от u проявляется немонотонность. На рис. 2 показаны кривые $\phi_0(u)$ и $p(u)$ для полимерных цепей с долей ионизуемых групп $f = 0.1$ и 0.2 . Результаты приведены для слу-

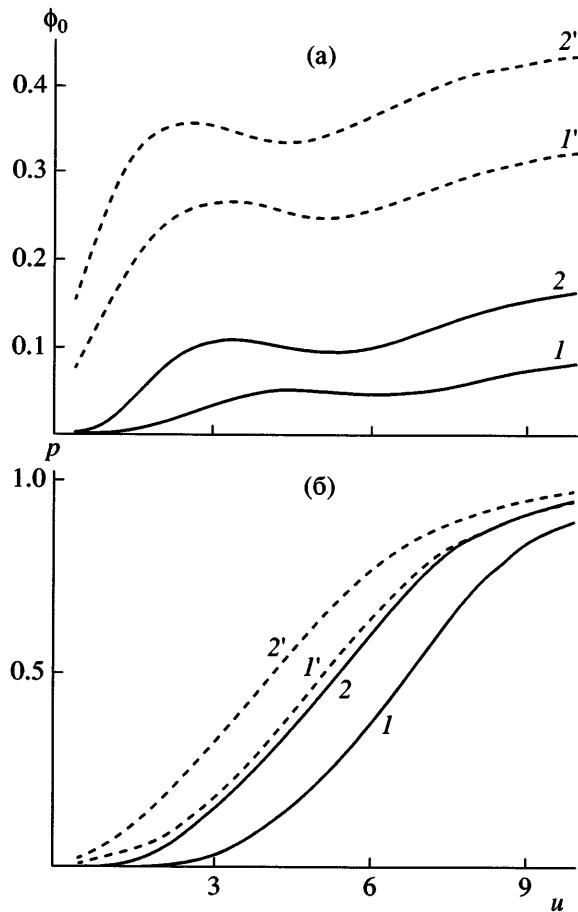


Рис. 2. Зависимости объемной доли полимера в ПЭК (а) и доли ионных пар (б) от параметра u для $\chi = 0$ (1, 2) и $1/2$ (1', 2'), $f = 0.1$ (1, 1') и 0.2 (2, 2').

чаев атермического ($\chi = 0$) и θ ($\chi = 1/2$) растворителей для незаряженных звеньев полимерных цепей. Следует отметить, что характер зависимостей не изменяется при улучшении качества растворителя. Однако плотность ПЭК всегда выше в условиях θ -растворителя, поскольку в хорошем растворителе набуханию ПЭК способствуют отталкивательные взаимодействия.

Первоначальный рост ϕ_0 при малых значениях u связан с усилением электростатического притяжения за счет корреляций зарядовой плотности. В этой области значений u ($u \sim 1$) доля p ионных пар мала (рис. 2б). Однако уже при небольшом превышении значения u , равного единице, величина p становится отличной от нуля. В средах средней полярности ($u \sim 3-5$) при увеличении параметра u плотность глобулы несколько уменьшается. По-видимому, это связано с тем, что понижается доля несвязанных ионов, а значит, и

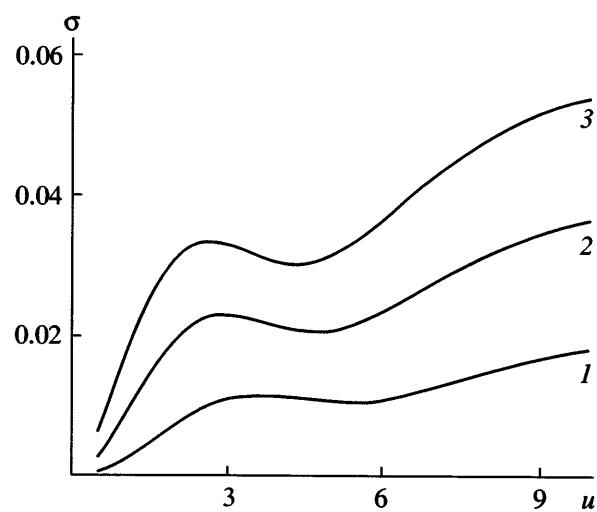


Рис. 3. Зависимости поверхностного натяжения ПЭК от параметра u для $\chi = 1/2$ и $f = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3).

вклад от их электростатического притяжения. С другой стороны, значение p еще мало и, следовательно, мал вклад от ионной агрегации. Доля ионных пар, тем не менее, увеличивается с ростом u , и при достижении некоторого критического значения притяжение за счет ассоциации становится доминирующим. При больших значениях u , когда $p \sim 1$, основной вклад в притяжение вносит формирование ионных пар.

Таким образом, можно сказать, что при увеличении параметра u наблюдается переход из полиэлектролитного режима, когда ионы не образуют ионных пар, в иономерный режим, при котором большая часть ионов оказывается в связанном состоянии. Значение u определяется химической природой полиэлектролитов, формирующих ПЭК, в частности полярностью среды внутри ПЭК и расстоянием между ионами в ионных парах (см. выражение (19)). Поэтому можно ожидать, что для одних пар полиионов определяющую роль в формировании ПЭК играют корреляции зарядовой плотности, в то время как для других – образование ионных пар. Соответственно и параметры ПЭК могут существенно различаться. Кроме того, в выражение для u входит температура, варьируя которую, можно также изменять плотность ПЭК в достаточно широких пределах (см. ниже).

От того, в каком режиме находится система, существенно зависит не только объемная доля

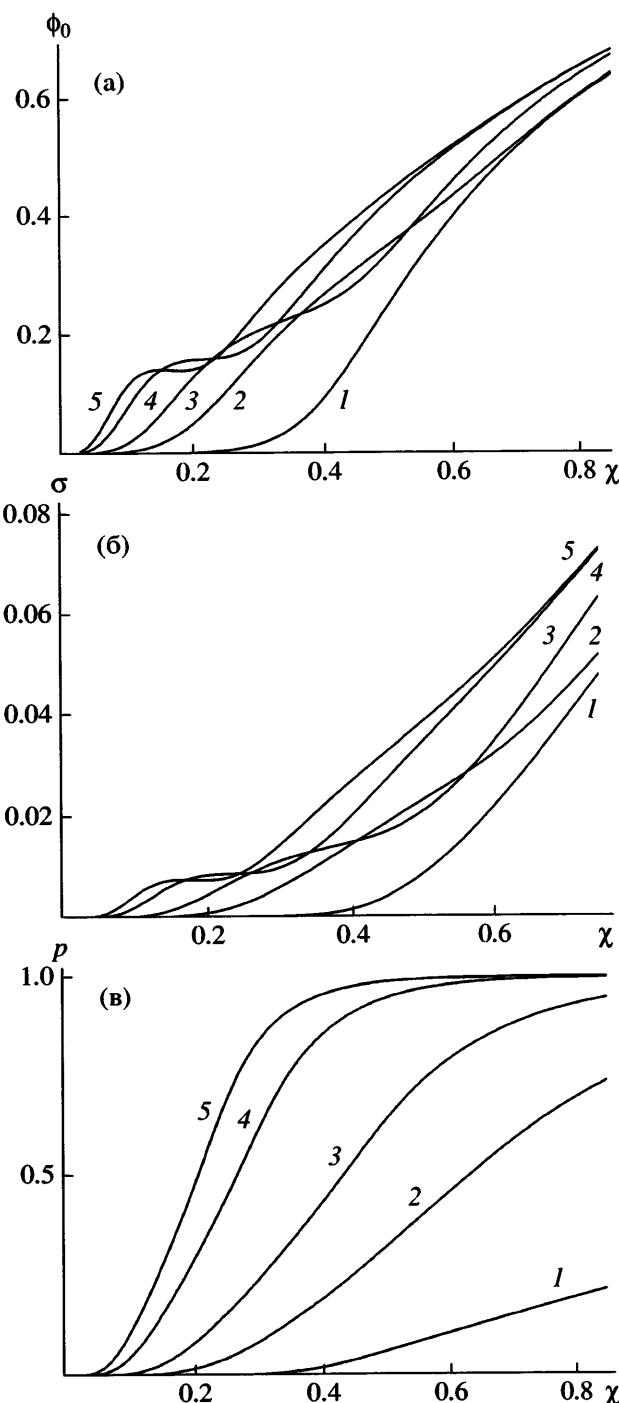


Рис. 4. Зависимости объемной доли полимера в ПЭК (а), его поверхностного натяжения (б) и доли ионных пар (в) от параметра Флори–Хаггинса χ для $f = 0.2$ и $u_0 = 1$ (1), 3 (2), 5 (3), 9 (4), 12 (5).

полимера в ПЭК, но и его поверхностное натяжение.

На рис. 3 представлены результаты расчетов поверхностного натяжения ПЭК σ по формуле

(23). Показаны зависимости σ от параметра u для полиэлектролитов различной степени заряженности f . Аналогично зависимостям $\phi_0(u)$ функции $\sigma(u)$ немонотонны. Начальный рост при малых u , когда доля ионных пар мала, описывается ростом электростатического притяжения Дебая–Хюккеля. В пределе $p = 0$ оценки для поверхностного натяжения ПЭК имеют следующий вид [13]:

$$\sigma \sim \begin{cases} \frac{(uf)^{9/2}}{B^{5/2}}, & B > 0 \\ \frac{(uf)^2}{C^{5/6}}, & |B| \ll \frac{\sqrt{\pi} u^{3/2} f^{3/2}}{3\phi_0^{1/2}} \\ \frac{B^2}{C^{3/2}}, & B < 0 \quad \text{и} \quad |B| \gg \frac{\sqrt{\pi} u^{3/2} f^{3/2}}{3\phi_0^{1/2}} \end{cases} \quad (29)$$

Однако в средах с $u > 1$ доля ионных пар становится отличной от нуля, и оценки (29) оказываются завышенными. Характер зависимостей $\sigma(u)$ совпадает с видом кривых $\phi_0(u)$. После прогиба в области $u \sim 3–5$ коэффициент поверхностного натяжения снова монотонно увеличивается с ростом u за счет ионной ассоциации.

Равновесные параметры ПЭК (объемная доля полимера, доля ионных пар, коэффициент поверхностного натяжения) должны зависеть от температуры. Температура может оказывать существенное влияние как на параметр объемных взаимодействий Флори–Хаггинса χ , так и на силу электростатических взаимодействий в среде, характеризующуюся параметром u . Простейшая зависимость χ , описывающую в нашей модели качество растворителя для мономерных звеньев полимеров (напомним, что для простоты мы считали, что оба типа полиэлектролитов одинаково взаимодействуют с растворителем и друг с другом), такова:

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{\Theta}{T} \quad (30)$$

Предельное значение $\chi = 0$ соответствует высоким температурам (атермическому растворителю).

Зависимость параметра u от температуры дается уравнением (19), которое можно переписать в виде

$$u = 2u_0\chi, \quad (31)$$

где u_0 – значение параметра u при $T = \theta$.

Функции $\phi_0(\chi)$, σ и $p(\chi)$, рассчитанные с учетом этого уравнения для различных значений u_0 , представлены на рис. 4. Видно, что для малых u_0 плотность комплекса монотонно возрастает с ухудшением качества растворителя, как и следовало ожидать. С повышением u_0 комплексообразование начинается раньше, при меньших значениях χ , что тоже является достаточно очевидным результатом. Однако что интересно, при больших u_0 как на зависимости $\phi_0(\chi)$, так и на кривой $\sigma(\chi)$ появляется плато, отвечающее области перехода из полиэлектролитного в иономерный режим (область перегиба зависимостей $p(\chi)$). При $u_0 > 9$ появляется немонотонность в зависимостях $\phi_0(\chi)$ и $\sigma(\phi)$, т.е. при ухудшении качества растворителя комплекс в некотором интервале значений χ набухает, а его поверхностное натяжение уменьшается.

В плохом растворителе в несильно полярных средах доля ионных пар велика, $p \rightarrow 1$ при увеличении u , так что ПЭК представляет собой сетку, физические сшивки которой образованы ионными парами.

Следует еще раз отметить, в связи с тем, что объемная доля неполярного полимера в комплексе может быть значительной, диэлектрическая проницаемость внутри ПЭК может оказаться гораздо меньше, чем у растворителя, в частности воды. Поэтому образование ионных пар играет существенную роль в формировании ПЭК, особенно в случае сильно заряженных полиэлектролитов.

Агрегационное число звездообразных мицелл блок-иономерных комплексов

Зная объемную долю полимера в ПЭК и его поверхностное натяжение, мы можем теперь проанализировать поведение разбавленного раствора блок-иономерных мицелл.

Вдали от ККМ равновесное агрегационное число мицелл определяется из условия $d(F_m/m)/dm = 0$. Пренебрегая числовыми коэффициентами и логарифмическим фактором, получаем следующую оценку m в зависимости от параметров системы:

$$m \sim \sigma^{6/5} N^{4/5} \phi_0^{-4/5} \quad (32)$$

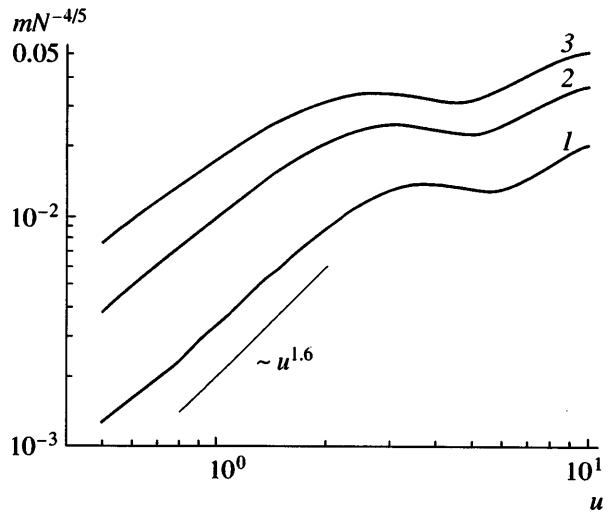


Рис. 5. Зависимости нормированного среднего агрегационного числа звездообразных мицелл $mN^{-4/5}$ от параметра u для $\chi = 0$ и $f = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3).

Для полиэлектролитного режима, который реализуется в полярном растворителе при $u \leq 1$, справедливы оценки (29) для поверхностного натяжения и (26), (27), (28) для объемной доли полимера в ПЭК. Подставляя эти выражения в формулу (32), можно получить зависимости агрегационного числа мицелл от степени ионизации полионов f и параметра u в растворителях различного качества:

$$m \sim \begin{cases} N^{4/5} u^3 f^3 B^{-7/5}, & B > 0 \\ N^{4/5} u^{8/5} f^{8/5}, & |B| \ll \frac{\sqrt{\pi} u^{3/2} f^{3/2}}{3\phi_0^{1/2}} \\ N^{4/5} B^{8/5}/C, & B < 0 \text{ и } |B| \gg \frac{\sqrt{\pi} u^{3/2} f^{3/2}}{3\phi_0^{1/2}} \end{cases} \quad (33)$$

В хорошем растворителе $m \sim f^3$, а вблизи θ -точки зависимость агрегационного числа от f значительно слабее: $m \sim f^{1.6}$.

Зависимости среднего агрегационного числа, отнесенного к длине полиэлектролитного блока в степени $4/5$, от параметра u представлены на рис. 5. Видно, что они повторяют ход кривых $\sigma(u)$ и $\phi_0(u)$. Сохраняется немонотонность: рост при малых u за счет усиления роли электростатических взаимодействий, затем небольшой спад в области $u \sim 4-5$ и дальнейшее увеличение при больших u за счет иономерного эффекта. В полярных

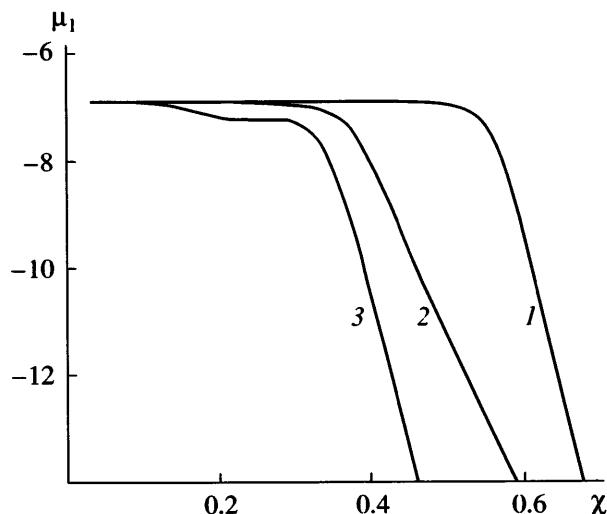


Рис. 6. Зависимости химического потенциала молекул блок-сополимера от параметра χ для $N = 500$, $\Phi = 0.001$, $f = 0.2$ и $u = 1$ (1), 3 (2), 9 (3).

средах при небольших значениях параметра u зависимость агрегационного числа от u совпадает с оценкой (33), полученной для случая θ -растворителя в отсутствие ионной ассоциации.

Оценка (32) среднего агрегационного числа мицелл справедлива при концентрациях полимера, значительно превышающих ККМ. Для анализа поведения раствора вблизи ККМ необходимо характеризовать систему более подробно с помощью распределения c_m агрегатов по размерам.

На рис. 6 приведены зависимости химического потенциала одиночных молекул блок-сополимера $\mu_1 = \ln(c_1)$ от параметра χ , характеризующего качество растворителя, для различных значений параметра u_0 при фиксированной общей числовой концентрации блок-сополимера в растворе $\Phi = 0.001$. Значения химического потенциала были найдены путем решения системы уравнений (2) и (4). Расчеты проводили с учетом зависимости (31). Предельное значение μ_1 при $\chi = 0$ соответствует логарифму общей концентрации блок-сополимера в растворе Φ . Это означает, что в области предельно хорошего растворителя молекулы блок-сополимера не агрегируют и находятся в состоянии мономеров. На самом деле в этой области ПЭК вообще не образуется, при $\chi = 0$ как объемная доля полимера в комплексе ϕ_0 , так и его поверхностное натяжение σ равны нулю (рис. 4). Из рис. 4 видно, что комплексообразование при $u_0 = 9$ начинается уже при малых $\chi \sim 0.05$, одна-

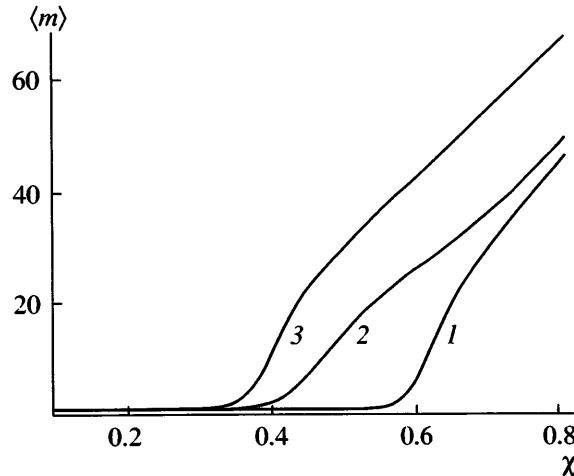


Рис. 7. Зависимости среднего агрегационного числа мицелл $\langle m \rangle$ от параметра χ для $N = 500$, $f = 0.2$ и $u = 1$ (1), 3 (2), 9 (3).

ко мицеллообразования еще не происходит. В данной области полиэлектролитные блоки полностью нейтрализованы, и молекулы блок-сополимера представляют собой глобул с хвостом: глобула образована полиэлектролитным комплексом, а хвост – гидрофильным блоком. При этом поверхностное натяжение глобулы еще мало и недостаточно для того, чтобы энергетический выигрыш от мицеллообразования превысил энтропийные потери при объединении молекул блок-сополимера в мицеллы.

О начале мицеллообразования свидетельствует резкое уменьшение химического потенциала μ_1 при ухудшении качества растворителя. Нейтрализованные молекулы блок-сополимера объединяются в мицеллы, и концентрация одиночных молекул падает. Мицеллообразование начинается тем раньше, чем выше значение параметра u . Это связано с тем, что поверхностная энергия мицелл больше для больших u .

Среднее агрегационное число мицелл в растворе может быть рассчитано по формуле

$$\langle m \rangle = \sum_{m=1}^{\infty} m c_m, \quad (34)$$

где c_m определяется выражением (4), свободная энергия мицеллы задается уравнениями (5), (6), (8), в которые подставляются найденные выше

равновесные значения объемной доли полимера в комплексе и его поверхностного натяжения.

На рис. 7 показаны зависимости среднего значения агрегационного числа мицелл $\langle m \rangle$ от качества растворителя, а на рис. 8 приведен пример изменения концентрационного распределения мицелл для $n = 9$ и двух значений параметра χ . Видно, что при $\chi = 0.4$ среднее значение агрегационного числа равно 10, однако из распределения, представленного на рис. 8, видно, что в растворе существуют мицеллы и одиночные молекулы блок-сополимера. Максимум распределения, соответствующий мицеллам, приходится на $m = 16$, однако одиночные молекулы дают существенный вклад в сумму (34), сдвигая тем самым значение среднего агрегационного числа в сторону меньших значений.

При ухудшении качества растворителя доля одиночных цепей блок-сополимера уменьшается, и мицеллярная фаза становится доминирующей. При этом из-за увеличения поверхностного натяжения ядро растет и агрегационное число мицелл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита теория образования мицелл в разбавленных растворах дублок-сополимеров, макромолекулы которых состоят из заряженного и нейтрального гидрофильного блоков, при добавлении в раствор противоположно заряженных линейных цепей. Ядро мицелл сформировано полиэлектролитным комплексом линейных полионов и заряженных блоков молекул блок-иономера и окружено короной неионных гидрофильных блоков.

В качестве первого шага мы исследуем свойства ПЭК, формирующего ядро мицелл. Для описания стехиометрического ПЭК предложена модель, учитывающая возможность образования ионных пар между противоположно заряженными ионами полимерных цепей. Показано, что в случае слабо заряженных полиэлектролитов в полярных средах комплекс между противоположно заряженными полионами стабилизируется за счет притяжения, вызванного флуктуациями плотности заряда в системе. В противоположном случае сильных электростатических взаимодействий в системе комплексообразование сопровождается формированием ионных пар. Посколь-

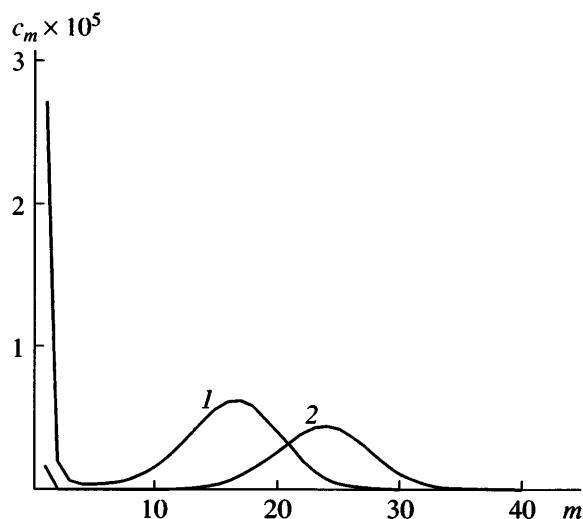


Рис. 8. Концентрационные распределения мицелл для $N = 500, f = 0.2$ и $\chi = 0.4$ (1), 0.45 (2).

ку объемная доля полимера в ПЭК велика, следует ожидать, что диэлектрическая проницаемость ПЭК ниже, чем у такого полярного растворителя, как вода, так что процессы ионной ассоциации могут играть существенную роль в его стабилизации.

В рамках теории полимерных глобул Лифшица найдено поверхностное натяжение ПЭК и на его основе рассчитано агрегационное число звездообразных мицелл блок-иономерного комплекса в зависимости от степени заряженности полионов, качества и полярности растворителя. Показано, что уменьшение полярности среды и(или) уменьшение температуры приводят к увеличению агрегационного числа мицелл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabanov A.V., Bronich T.K., Kabanov V.A., Kui Yu, Eisenberg A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 21. P. 6797.
2. Kabanov A.V., Vinogradov S.V., Suzdaltseva Yu.G., Alakhov V.Yu. // Bioconjugate Chem. 1995. V. 6. № 6. P. 639.
3. Harada A., Kataoka K. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 288.
4. Harada A., Kataoka K. // Macromolecules. 1995. V. 25. № 12. P. 4249.
5. Gohy J.-F., Varshney S.K., Jerome R. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 10. P. 3361.

6. Bronich T.K., Cherry T., Vinogradov S.V., Eisenberg A., Kabanov V.A., Kabanov A.V. // Langmuir. 1998. V. 14. № 21. P. 6101.
7. Kabanov A.V., Bronich T.K., Kabanov V.A., Yu K., Eisenberg A. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 38. P. 9941.
8. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
9. Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Reineker P. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 9. P. 4945.
10. Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 15. P. 3625.
11. Lifshitz I.M. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 2408.
12. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
13. Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Reineker P. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 194902.
14. Kramarenko E.Yu., Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 5. P. 462.
15. Крамаренко Е.Ю., Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1570.
16. Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.
17. Birshtein T.M., Zhulina E.B. // Polymer. 1989. V. 30. № 1. P. 170.
18. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. V. Ч. I.
20. Кудлай А.Н., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 282.
21. Ермошкин А.В., Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 102.
22. Semenov A.N., Rubinstein M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1373.

Effect of Formation of Ion Pairs on the Stability of Stoichiometric Block Ionomer Complexes

E. Yu. Kramarenko and A. R. Khokhlov

Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: kram@polly.phys.msu.ru

Abstract—The dependences of the aggregation number and the size of micelles formed as a result of self-assembly in dilute solutions of block ionomers and oppositely charged polyelectrolytes on the degree of ionization of polyions, as well as on solvent quality and polarity, were theoretically analyzed. The micelle core is a polyelectrolyte complex and the corona is formed by hydrophilic nonionic blocks of the block ionomers. To describe the polyelectrolyte complex, a model that allows for the formation of ion pairs between oppositely charged groups on polymer chains was proposed. In terms of the Lifshitz approach to the description of polymer globules, the equilibrium concentration of the polymer in the complex and its surface tension as a function of the degree of ionization of polyelectrolyte chains and solvent polarity were found. It was shown that the proportion of ion pairs is small in a strongly polar complex and the polyelectrolyte complex is formed mainly as a result of attraction due to charge density correlation in the complex. As the solvent polarity increases, the proportion of ion pairs increases. In a solvent with low polarity, the formation of ion pairs that act as physical crosslinks between oppositely charged polyions is a driving force of complexation. With an increase in the number of ion pairs, the surface tension of polyelectrolyte complexes that form the micelle core of block ionomer complexes increases, thus leading to a considerable increase in the size of micelles.