

УДК 541.64:539.199

МАКРОМОЛЕКУЛЫ В СМЕСИ ПЛОХОГО И АМФИФИЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЕЙ¹

© 2008 г. А. С. Ушакова, Е. Н. Говорун, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 25.06.2007 г.

Принята в печать 16.01.2008 г.

Теоретически исследовано глобулярное состояние молекулы гомополимера в смеси плохого растворителя и амфи菲尔ного растворителя (субстрата), молекулы которого стремятся ориентироваться в области неоднородности по направлению градиента концентрации растворителя. В объемном приближении рассчитаны размер однородной глобулы и концентрация субстрата в ее объеме. После перехода макромолекулы из клубкового в глобулярное состояние ее объем при понижении температуры сначала уменьшается, а затем начинает расти благодаря проникновению молекул субстрата внутрь глобулы. Концентрация субстрата в глобуле незначительно превышает его концентрацию вне ее при одинаковых вторых вириальных коэффициентах взаимодействия между мономерными звеньями и между молекулами субстрата. В приближении основного состояния исследовано выражение для функционала свободной энергии, зависящей от объемных долей компонентов и ориентации молекул субстрата. Эффект ориентации приводит к сужению поверхностного слоя и уменьшению поверхностного натяжения однородной глобулы, что увеличивает ее стабильность по отношению к переходу в развернутое клубковое состояние.

ВВЕДЕНИЕ

Смешанные растворители используют при получении и изучении макромолекул так же часто, как и однокомпонентные. Например, растворы ПАВ применяют во многих случаях, вследствие того, что они образуют различные комплексы с макромолекулами. Синтез макромолекул в процессе радикальной полимеризации и сополимеризации протекает в растворах, которые содержат мономерные компоненты. Биологические макромолекулы выполняют свои функции, как правило, также в сложных средах.

Термодинамика полимерных растворов в простейшем случае смеси двух растворителей и гомополимера исследована сначала Shulz и Flory [1]. Затем эти результаты были обобщены с учетом тройных взаимодействий мономерных звеньев и молекул низкомолекулярных компонентов [2].

Рассчитаны второй вириальный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев макромолекулы, а также параметр избирательной сорбции, характеризующий отличие состава растворителя вблизи макромолекулы от среднего значения в растворе. Удовлетворительное согласие теоретических предсказаний с экспериментальными данными было достигнуто позднее при учете зависимостей параметров парных и тройных взаимодействий от концентрации в обобщенных уравнениях Флори–Хаггинса [3–8].

Тем не менее термодинамический анализ системы в цитируемых работах проведен без учета возможных конформационных изменений в макромолекуле в предположении бесконечно малой концентрации мономерных звеньев. Вместе с тем отмечалось, что при непротиворечивом описании избирательной сорбции подразумевается, что происходит изменение числа контактов мономерных звеньев с растворителем [8] и распространение избирательной сорбции не только на слои, непосредственно прилегающие к полимерной молекуле, но и на соседние [9].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-33146)

E-mail: govorun@polly.phys.msu.ru (Говорун Елена Николаевна).

Метод расчета плотности макромолекулярных глобул и параметров избирательной сорбции для произвольного числа компонентов растворителя и типов мономерных звеньев, однородно распределенных в глобуле, был предложен Кучановым и Руссо применительно к описанию процесса радикальной сополимеризации [10]. Избирательная сорбция мономеров приводит к таким особенностям строения сополимеров, как зависимость состава от ММ, заметная дисперсия по составу и неоднородность распределения звеньев вдоль по цепи макромолекулы (эффект Харвуда) [11–17].

Химическое строение молекул низкомолекулярных веществ, определяющее их реакционную способность, оказывает большое влияние также на тип структуры полимерной системы. В частности, ПАВ могут, например, стабилизировать в растворе полимерные частицы [18–21], пузыри [22, 23] или структуру полимерных пленок на поверхности раствора [24–26]. Наблюдали также слоистые структуры, образованные молекулами ПАВ со встроенными макромолекулами [27–29].

В растворах жидкких кристаллов с ПАВ молекулы ПАВ могут адсорбироваться на поверхности ЖК-фазы в растворе, что влияет на ориентацию молекул жидкких кристаллов на поверхности. При изменении концентрации ПАВ происходит переход между ЖК-фазами с различной молекулярной организацией [30]. Химическое строение ПАВ влияет также на тип и оптические свойства ЖК-фазы [31].

Структурообразование наблюдали также в растворах только ПАВ. Ламеллярные, сферические и цилиндрические мицеллы образуются молекулами амфи菲尔ного ПАВ в воде или в более сложных системах, что в большой степени влияет на вязкость раствора [32–36].

Таким образом, взаимодействие между молекулами в системах с ПАВ приводит к определенной их пространственной ориентации и соответственно к структурообразованию.

Как известно, простейшую модель молекулы, учитывающую ее строение, можно представить в виде “гантельки”, части которой по-разному взаимодействуют с полимером или растворителем.

Считая, что одна часть является гидрофобной, а другая – полярной, будем называть такие молекулы амфи菲尔ными. В области, в которой концентрация растворителя (воды) не постоянна, такие молекулы должны ориентироваться полярными группами в сторону увеличения концентрации растворителя.

Ранее эффект ориентации связей между гидрофобной и полярной частями был изучен теоретически [37] и методами компьютерного моделирования [38] для макромолекул с составными амфи菲尔ными мономерными звеньями, находящихся в обычном однокомпонентном растворе. Показано, что эффект ориентации уменьшает поверхностное натяжение глобул таких макромолекул, что в свою очередь приводит к большей стабильности глобул по отношению к переходу в развернутое клубковое состояние. В случае очень сильного различия между составными частями мономерного звена предсказывается образование глобул разной формы: сферической, цилиндрической, дискообразной и тороидальной, ожерелья из небольших глобул.

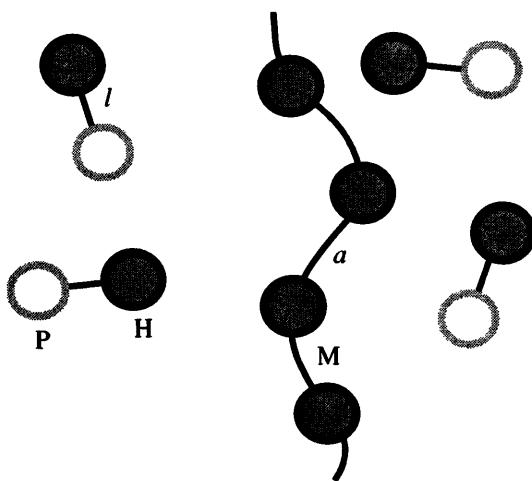
В настоящей работе исследуются глобулы молекул гомополимера в растворах, содержащих низкомолекулярное амфи菲尔ное вещество. Такая система может служить, например, моделью ферментативного комплекса, в котором глобулярный белок-фермент является катализатором реакций низкомолекулярных веществ (субстрата) в живых клетках [39, 40]. Поэтому в дальнейшем для краткости будем называть низкомолекулярное амфи菲尔ное вещество субстратом.

Методы теории среднего поля, развитые в работе [37] для учета эффекта ориентации связей, соединяющих гидрофобные и полярные части амфи菲尔ного звена, обобщаются на растворы макромолекул, содержащие амфи菲尔ный субстрат. Исследуется случай, когда молекулы субстрата и мономерные звенья характеризуются одинаковым вторым вириальным коэффициентом взаимодействия в плохом растворителе. В зависимости от концентрации амфи菲尔ного субстрата и способности его молекул к ориентации исследуются объемные и поверхностные свойства глобул, а именно: размер, избирательная сорбция субстрата, поверхностное натяже-

ние и изменение температуры перехода клубок–глобула.

МОДЕЛЬ И РАСЧЕТ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ГЛОБУЛЫ

Рассматривается макромолекула из N мономерных звеньев в растворе, содержащем амфифильный субстрат. Объем молекулы субстрата и мономерного звена равен v , средняя объемная доля субстрата в растворе – ϕ_s , объем молекулы растворителя – v_s . Молекулы субстрата состоят из гидрофобной Н и гидрофильной Р частей одинакового объема, соединенных связью длиной l , макромолекула описывается гауссовой моделью со среднеквадратичным расстоянием a между звеньями:



Качество растворителя предполагается плохим для макромолекулы, т. е. в растворе без субстрата макромолекула принимает глобулярную конформацию вследствие эффективного притяжения мономерных звеньев друг к другу: энергия взаимодействия $\epsilon_{MM} < 0$. Полярные группы молекул субстрата притягиваются к молекулам растворителя, что должно приводить к ориентации Н–Р-связей в областях изменения концентрации растворителя, в частности в поверхностном слое глобулы. Соответственно введем энергию притяжения полярных групп к молекулам растворителя $\epsilon_{Ps} < 0$, энергию притяжения гидрофобных групп молекул субстрата $\epsilon_{HH} < 0$ и энергию взаимодействия мономерных звеньев с Н-группами молекул субстрата ϵ_{MH} . Все энергии взаимодействия будем выражать в единицах kT , где k – константа Больцмана, T – температура.

Рассматривается однородный изотропный раствор субстрата. Тогда плотность свободной энергии f_s раствора в решеточной модели равна

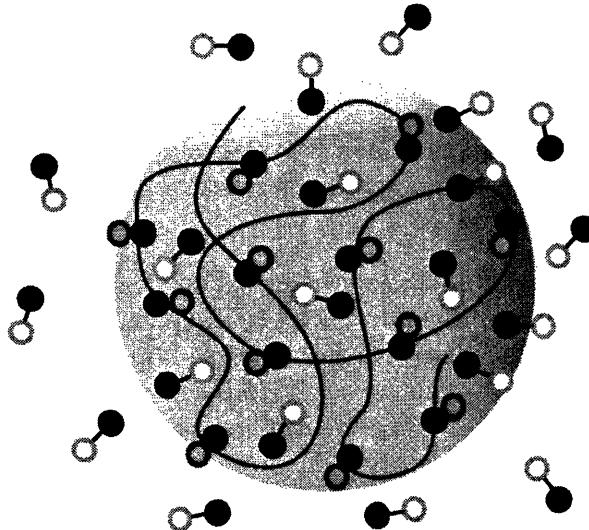
$$\frac{f_s V}{kT} = \phi_s \ln \phi_s + \frac{V}{v_s} (1 - \phi_s) \ln (1 - \phi_s) + \frac{\epsilon}{2} \phi_s^2 \quad (1)$$

Здесь $\epsilon = \epsilon_{HH}/2 - 2\epsilon_{Ps}$ – обобщенная энергия взаимодействия молекул субстрата в растворителе. Условие устойчивости однородного состояния раствора – положительное значение второй производной свободной энергии $\partial^2 F / \partial \phi_s^2$:

$$-\epsilon < -\epsilon_{cr} = \frac{1}{\phi_s} + \frac{v}{v_s} \frac{1}{1 - \phi_s} \quad (2)$$

Рассмотрим глобулу макромолекулы при значении ϵ , далеком от критического ϵ_{cr} , когда молекулы субстрата хорошо смешиваются с растворителем и однородно распределены по всему объему.

Пусть макромолекула образует однородную глобулу объемом V , ϕ_p – объемная доля мономерных звеньев в глобуле. В состоянии термодинамического равновесия объемные доли молекул субстрата в растворе ϕ_s и в толще глобулы ϕ_{in} могут различаться.



Запишем свободную энергию глобулы в объемном приближении (при $N \rightarrow \infty$), пренебрегая свободной энергией поверхностного слоя глобулы.

Представим глобулу, содержащую молекулы субстрата, как систему разорванных звеньев в рамках решеточной модели. В дальнейшем для простоты будем считать, что энергии взаимодействия

ствия мономерных звеньев друг с другом, мономерных звеньев с молекулами субстрата и молекул субстрата друг с другом одинаковы: $\epsilon_{MM} = \epsilon_{MH} = \epsilon$. Свободную энергию системы F удобно отсчитывать от энергии клубковой конформации макромолекулы в растворе. Полная свободная энергия состоит из свободной энергии F_{in} мономерных звеньев и молекул субстрата внутри глобулы и свободной энергии F_{out} окружающего раствора: $F = F_{in} + F_{out}$. Выражения для объемных плотностей свободных энергий $f_{in} = F_{in}v/V$, $f_{out} = F_{out}v/V_{out}$ имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{f_{in}v}{kT} &= \frac{\epsilon}{2}(\Phi_p + \Phi_{in})^2 + \\ &+ \frac{v}{V_s}(1 - \Phi_p - \Phi_{in})\ln(1 - \Phi_p - \Phi_{in}) - \frac{v}{V_s} + \Phi_{in}\ln\Phi_{in} \quad (3) \\ \frac{f_{out}v}{kT} &= \frac{\epsilon}{2}\Phi_s^2 + \frac{v}{V_s}(1 - \Phi_s)\ln(1 - \Phi_s) - \frac{v}{V_s} + \Phi_s\ln\Phi_s \end{aligned}$$

Условиями равновесия системы являются равенство химических потенциалов молекул субстрата ($\mu_{out} = \mu_{in}$) и равенство осмотических давлений внутри и снаружи глобулы ($p_{out} = p_{in}$). Приравнивая химические потенциалы: $\left. \frac{\partial f_{in}}{\partial \Phi_{in}} \right|_{\Phi_p = \text{const}} = \left. \frac{\partial f_{out}}{\partial \Phi_s} \right.$, получаем

$$\epsilon(\Phi_p + \Phi_{in} - \Phi_s) - \frac{v}{V_s}\ln\left(\frac{1 - \Phi_p - \Phi_{in}}{1 - \Phi_s}\right) + \ln\frac{\Phi_{in}}{\Phi_s} = 0 \quad (4)$$

Принимая равными осмотические давления внутри и снаружи глобулы $f_{in} - \Phi_{in}\frac{\partial f_{in}}{\partial \Phi_{in}} - \Phi_p\frac{\partial f_{in}}{\partial \Phi_p} = f_{out} - \Phi_s\frac{\partial f_{out}}{\partial \Phi_s}$, получаем

$$\begin{aligned} -\frac{\epsilon}{2}[(\Phi_p + \Phi_{in})^2 - \Phi_s^2] + \frac{v}{V_s}\ln\left(\frac{1 - \Phi_p - \Phi_{in}}{1 - \Phi_s}\right) + \\ + \frac{v}{V_s}(\Phi_p + \Phi_{in} - \Phi_s) - (\Phi_{in} - \Phi_s) = 0 \quad (5) \end{aligned}$$

Кроме того, должны выполняться условия устойчивости системы – вторые производные свободной энергии по числу молекул субстрата и растворителя в глобуле должны быть положительными:

$$\begin{aligned} \epsilon + \frac{1}{\Phi_{in}} + \frac{v}{V_s}(1 - \Phi_p - \Phi_{in}) &> 0 \\ (\Phi_p + \Phi_{in})^2 \left(\epsilon + \frac{v}{V_s}(1 - \Phi_p - \Phi_{in}) \right) + \Phi_{in} &> 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Численное решение системы уравнений (4), (5) и неравенств (6) позволяет проанализировать зависимости равновесных объемных долей Φ_{in} и Φ_p от параметров Φ_s , ϵ и v/V_s . Вблизи точки перехода макромолекулы в клубковое состояние можно получить эти зависимости также аналитически, используя вириальное разложение свободной энергии.

Будем считать, что объемная доля мономерных звеньев Φ_p и разность долей молекул субстрата внутри и снаружи глобулы $\Delta\Phi = \Phi_{in} - \Phi_s$ малы: $\Phi_p, |\Delta\Phi| \ll 1$. Запишем свободную энергию глобулы F_0 в виде ряда по Φ_p и $\Delta\Phi$:

$$\begin{aligned} \frac{F_0v}{kTV} &= \frac{1}{2}B(\Phi_p + \Delta\Phi)^2 + \frac{1}{6}C(\Phi_p + \Delta\Phi)^3 + \\ &+ \frac{1}{2}\frac{\Delta\Phi^2}{\Phi_s} - \frac{1}{6}\frac{\Delta\Phi^3}{\Phi_s^2} \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $B(\epsilon, \Phi_s) = \epsilon + \frac{v}{V_s}\frac{1}{1 - \Phi_s} = B_0(\epsilon) + \frac{v}{V_s}\frac{\Phi_s}{1 - \Phi_s}$, $C(\Phi_s) = \frac{v}{V_s}\frac{1}{(1 - \Phi_s)^2}$, B_0 – второй вириальный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев в плохом растворителе, не содержащем субстрат. Минимизируя свободную энергию F_0 по $\Delta\Phi$ и Φ_p и учитывая, что объем глобулы $V = Nv/\Phi_p$, определим равновесные значения свободной энергии глобулы и объемных долей $\Delta\Phi_0$ и Φ_{p0} :

$$\frac{F_0}{NkT} = -\frac{3\tilde{B}^2}{8\tilde{C}}, \quad \Phi_{p0} = -\frac{3\tilde{B}}{2\tilde{C}}, \quad \Delta\Phi_0 = \frac{3\tilde{B}^2}{2\tilde{C}}\Phi_s, \quad (8)$$

где $\tilde{B}(\epsilon, \Phi_s) = \frac{B}{1 + B\Phi_s}$, $\tilde{C}(\Phi_s) = C\frac{1 + B^3\Phi_s/C}{(1 + B\Phi_s)^3}$ – эффективные второй и третий вириальные коэффициенты. При минимизации достаточно рассматривать только линейный член разложения $\Delta\Phi$ по степеням Φ_p :

$$\Delta\Phi = -\Phi_p\Phi_s B/(1 + B\Phi_s).$$

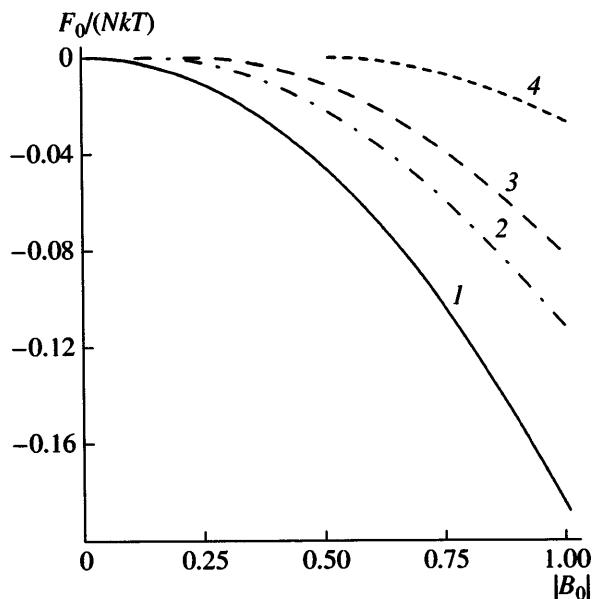


Рис. 1. Зависимость свободной энергии F_0 глобулы от второго вириального коэффициента B_0 взаимодействия мономерных звеньев и молекул субстрата. Отношение объема v мономерного звена и молекулы субстрата к объему v_s молекулы растворителя равно двум. $\Phi_s = 0$ (1), 0.06 (2), 0.1 (3) и 0.2 (4).

Макромолекула переходит из клубкового в глобулярное состояние при понижении температуры, что соответствует уменьшению второго вириального коэффициента. На рис. 1 показана зависимость свободной энергии глобулы от второго вириального коэффициента взаимодействия B_0 мономерных звеньев и молекул субстрата при различных значениях объемной доли субстрата в растворе Φ_s ; нулевое значение свободной энергии соответствует клубковому состоянию макромолекулы. Зависимость объемной свободной энергии от B и B_0 квадратичная, т.е. переход макромолекулы в глобулярное состояние при наличии в растворе субстрата является фазовым переходом второго рода, как и для макромолекулы в чистом растворителе. Условие перехода клубок–глобула $\tilde{B} = B = 0$ выполняется при значении второго вириального коэффициента $B_{0ir} = -\frac{v}{v_s} \frac{\Phi_s}{1 - \Phi_s}$. С повышением Φ_s значение B_{0ir} увеличивается по модулю, т.е. температура перехода клубок–глобула понижается. Таким образом, добавление амфифильного субстрата в раствор способствует переходу макромолекулы из глобулярного в клубковое состояние.

На рис. 2а представлен график зависимости объемной доли мономерных звеньев и суммы объемных долей мономерных звеньев и молекул субстрата от второго вириального коэффициента B_0 ($B, B_0 < 0$). Рост $|B_0|$ соответствует эффективному усилению притяжения между мономерными

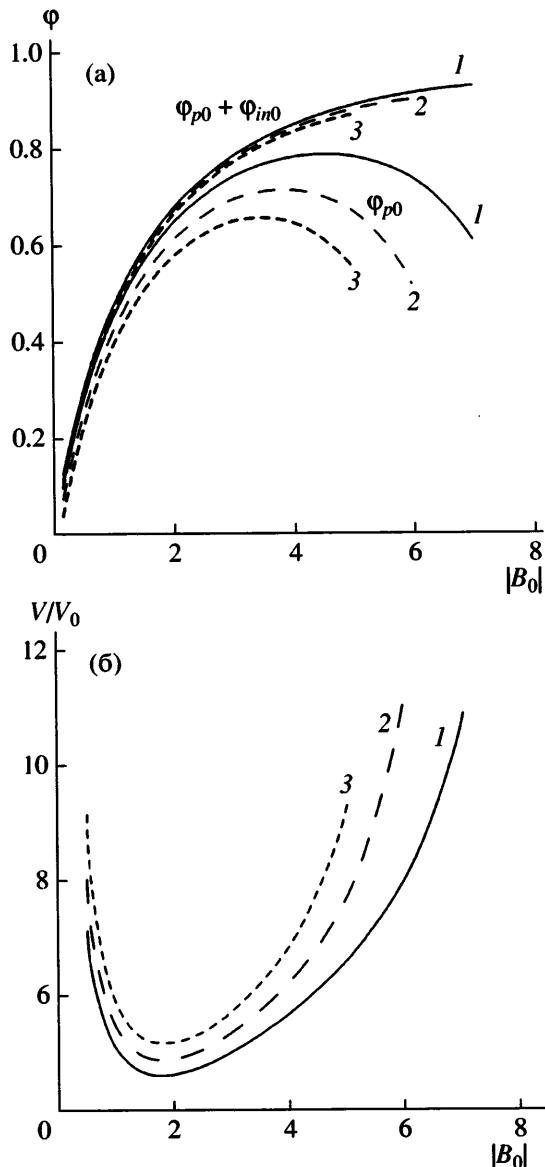


Рис. 2. Зависимость объемной доли мономерных звеньев и суммы объемных долей звеньев полимера и молекул субстрата в глобуле (а), а также зависимость отношения объема V глобулы в смешанном растворителе к объему V_0 глобулы в чистом растворителе (б) от второго вириального коэффициента B_0 ; $v : v_s = 2$. $\Phi_s = 0.02$ (1), 0.04 (2) и 0.06 (3).

На рис. 2а представлен график зависимости объемной доли мономерных звеньев и суммы объемных долей мономерных звеньев и молекул субстрата от второго вириального коэффициента B_0 ($B, B_0 < 0$). Рост $|B_0|$ соответствует эффективному усилению притяжения между мономерными

звеньями и молекулами субстрата. Суммарная объемная доля $\Phi_{p0} + \Phi_{in}$ звеньев полимера и молекул субстрата монотонно увеличивается с ростом $|B_0|$, т.е. происходит все большее выталкивание молекул плохого растворителя из глобулы, при этом число молекул субстрата в глобуле монотонно возрастает.

Объемная доля Φ_{p0} звеньев макромолекулы после перехода клубок–глобула сначала повышается с увеличением $|B_0|$, т.е. глобула становится более плотной, как было бы и в однокомпонентном плохом растворителе. Однако в дальнейшем при некотором значении второго вириального коэффициента B_{0m} объемная доля Φ_{p0} проходит через максимум, а затем уменьшается. Соответственно отношение объема V глобулы в смешанном растворителе к объему V_0 глобулы в чистом растворителе проходит через минимум (рис. 2б). Набухание глобулы с ростом $|B_0|$ при $|B_0| > |B_{0m}|$ происходит из-за усиления притяжения молекул субстрата к мономерным звеньям, которое приводит к большему проникновению субстрата внутрь глобулы.

Эффект избирательной сорбции субстрата – повышения объемной доли субстрата в толще глобулы по сравнению с объемной долей Φ_s в растворе – проиллюстрирован на рис. 3. С увеличением Φ_s разность $\Delta\Phi_0$ сначала возрастает при малых Φ_s благодаря притяжению молекул субстрата к мономерным звеньям в глобуле. Однако затем $\Delta\Phi_0$ проходит через максимум и уменьшается, поскольку с ростом Φ_s снижается концентрация мономерных звеньев в глобуле; при значении объемной доли субстрата, соответствующем переходу в клубковое состояние, разность $\Delta\Phi_0$, как и $\Delta\Phi_{p0}$, обращается в нуль.

Зависимости $\Delta\Phi_0$ от Φ_s представлены для нескольких значений второго вириального коэффициента B_0 . При этом большее по модулю из рассматриваемых значений соответствует большей концентрации мономерных звеньев в глобуле, а следовательно, и более сильной избирательной сорбции. Численные значения $\Delta\Phi_0$ невелики в исследованном случае при одинаковых параметрах взаимодействия мономерных звеньев друг с другом, молекул субстрата друг с другом и мономерных звеньев с молекулами субстрата. Однако можно ожидать гораздо более сильной избира-

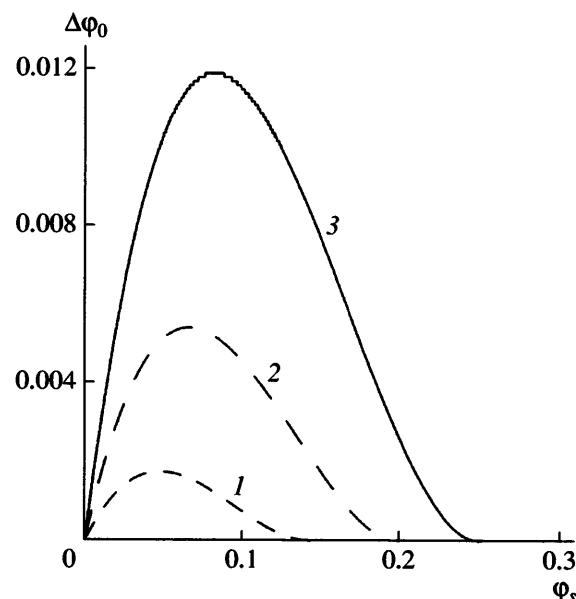


Рис. 3. Зависимость разности $\Delta\Phi_0$ объемных долей субстрата в глобуле и окружающем растворе от объемной доли в растворе Φ_s ; $v : v_s = 2$. $B_0 = -1/3$ (1), $-1/2$ (2) и $-2/3$ (3).

тельной сорбции субстрата в глобуле при различных параметрах взаимодействия.

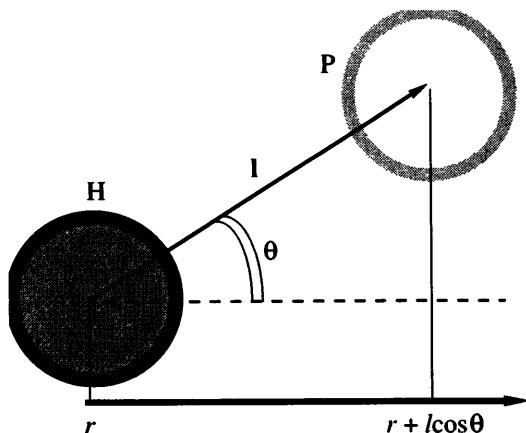
Отметим также, что объем глобулы в смешанном растворителе при всех рассмотренных параметрах в несколько раз превышает объем глобулы в чистом растворителе даже при малой объемной доле субстрата в растворе.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГЛОБУЛЫ

Предположим, что макромолекула образует большую сферическую глобулу, \mathbf{r} – радиальный вектор, проведенный из центра глобулы. Будем считать, что объемная доля молекул субстрата $\Phi_{in}(\mathbf{r})$ и мономерных звеньев $\Phi_p(\mathbf{r})$ в толще глобулы меняется плавно в зависимости от \mathbf{r} ($a|\nabla\Phi_p|, a|\nabla(\Delta\Phi)| \ll 1$). Условие нормировки имеет вид $Nv = \int d^3 r \Phi_p(\mathbf{r})$.

Амфи菲尔ные молекулы субстрата стремятся ориентироваться своими Р-группами таким образом, чтобы увеличить число контактов с молекулами растворителя. Будем считать, что ориентация Н–Р-связи определяется градиентом объемной доли растворителя и не зависит от ориентации связей соседних молекул. Пускай Н–

P-связь молекулы субстрата (вектор I) составляет некоторый угол θ с радиальным направлением:



Введем функцию распределения молекул субстрата по углу θ в точке с координатой \mathbf{r} : $f_{in}(\theta, \mathbf{r})$. Если радиус-вектор H-группы равен \mathbf{r} , то радиус-вектор группы P этого же звена — $\mathbf{r} + \mathbf{l}$. Условие нормировки для функции $f_{in}(\theta, \mathbf{r})$ имеет вид

$$\int d\Omega_I f_{in}(\theta, \mathbf{r}) = 1 \quad (9)$$

Полная энергия глобулы зависит от объемных долей звеньев полимера и молекул субстрата и функции распределения по ориентациям:

$$F = E - TE_{conf} - TS_{orient}, \quad (10)$$

где E — энергия взаимодействия, S_{conf} — конформационная энтропия Лифшица, S_{orient} — ориентационная энтропия молекул субстрата.

Энергию взаимодействия, отсчитанную от энергии клубковой конформации, можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{Ev}{kT} &= \int d^3 r \left\{ \epsilon \Phi_p \left(\frac{\Phi_p}{2} + \Phi_{in} \right) - \frac{\epsilon}{2} \Phi_s^2 + \right. \\ &+ \int d\Omega_I \Phi_{in} f_{in}(\theta, \mathbf{r}) \left(\frac{\epsilon_{HH}}{4} \Phi_{in} + \epsilon_{Ps} \Phi_{sol}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) - \epsilon_{Ps} \right) + \\ &+ \Phi_{in} \ln \frac{\Phi_{in}}{\Phi_s} + \frac{v}{v_s} (1 - \Phi_p - \Phi_{in}) \ln \frac{(1 - \Phi_p - \Phi_{in})}{(1 - \Phi_s)} + \\ &\left. + (\Phi_{in} - \Phi_s) \left(\frac{v}{v_s} - 1 \right) + \frac{v}{v_s} \Phi_p \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь Φ_{sol} — объемная доля растворителя. Из условия несжимаемости $\Phi_{sol}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = 1 - \Phi_p(\mathbf{r} + \mathbf{l}) - \Phi_{in}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) \approx \Phi_{sol}(\mathbf{r}) - (\mathbf{l} \nabla (\Phi_p + \Phi_{in}))$, тогда выражение (11) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \frac{Ev}{kT} &= \int d^3 r \left\{ \frac{\epsilon}{2} (\Phi_p + \Phi_{in})^2 - \frac{\epsilon}{2} \Phi_s^2 - \right. \\ &- \int d\Omega_I \Phi_{in} f_{in}(\theta, \mathbf{r}) \epsilon_{Ps} (\mathbf{l} \nabla (\Phi_p + \Phi_{in})) + \\ &+ \Phi_{in} \ln \frac{\Phi_{in}}{\Phi_s} + \frac{v}{v_s} (1 - \Phi_p - \Phi_{in}) \ln \frac{(1 - \Phi_p - \Phi_{in})}{(1 - \Phi_s)} + \\ &\left. + (\Phi_{in} - \Phi_s) \left(\frac{v}{v_s} - 1 \right) + \frac{v}{v_s} \Phi_p \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

Конформационная энтропия Лифшица S_{conf} и ориентационная энтропия S_{orient} отличны от нуля только в областях с ненулевым градиентом объемной доли мономерных звеньев. В таких областях обедняется набор конформаций полимерной цепи, а также возникает направление преимущественной ориентации Н-Р-связей молекул субстрата. Конформационная энтропия Лифшица [41] при условии, что градиент объемной доли мал, описывается выражением

$$\frac{S_{conf}\{\Phi_p\}}{k} = \frac{a^2}{6v} \int d^3 r \sqrt{\Phi_p} \Delta_r(\sqrt{\Phi_p}) \quad (13)$$

Согласно теории нематического упорядочения жидких кристаллов, предложенной Onsager [42], ориентационную энтропию можно представить в виде

$$\frac{S_{orient}}{k} = - \int d^3 r \int d\Omega_I \Phi_{in} f_{in}(\theta, \mathbf{r}) \ln 4\pi f_{in}(\theta, \mathbf{r}) \quad (14)$$

Минимизация выражения для свободной энергии (9) по $f_{in}(\theta, \mathbf{r})$ позволяет определить равновесное распределение молекул субстрата по ориентациям:

$$f_{in}(\theta, \mathbf{r}) = A \exp[\epsilon_{Ps} \mathbf{l} \nabla (\Phi_p + \Phi_{in})], \quad (15)$$

где константу A легко найти из условий нормировки (9)

$$A = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_{Ps} (\mathbf{l} \nabla (\Phi_p + \Phi_{in}))}{[\epsilon_{Ps} (\mathbf{l} \nabla (\Phi_p + \Phi_{in}))]} \quad (16)$$

Распределение молекул субстрата по ориентации представлено на рис. 4 для различных значений градиента суммарной объемной доли ϕ мономерных звеньев и молекул субстрата. Чем больше градиент ϕ , тем уже распределение звеньев по углу θ и тем значительнее ориентационный вклад в свободную энергию глобулы.

Подставляя функцию распределения по ориентациям (15), (16) в выражения (12), (14), запишем свободную энергию (10) следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{F_V}{kT} = & \int d^3 r \left\{ \frac{\varepsilon}{2} (\Phi_p + \Phi_{in} - \Phi_s)^2 + \right. \\ & + v/v_s (1 - \Phi_p - \Phi_{in}) \ln \frac{(1 - \Phi_p - \Phi_{in})}{(1 - \Phi_s)} + \\ & + \Phi_{in} \ln \frac{\Phi_{in}}{\Phi_s} + (\Phi_{in} - \Phi_s) (v/v_s - 1) + \frac{v}{v_s} \Phi_p + \\ & \left. + \frac{a^2 (\nabla \Phi_p)^2}{6} - \Phi_{in} \ln \frac{\text{sh} |\varepsilon_{ps}| \nabla (\Phi_p + \Phi_{in})}{|\varepsilon_{ps}| \nabla (\Phi_p + \Phi_{in})|} \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

При малой объемной доле звеньев полимера Φ_p и малой разности объемных долей $\Delta\phi = \Phi_{in} - \Phi_s$ молекул субстрата свободная энергия глобулы представима в вириальном разложении. Если, кроме того, градиенты объемных долей можно считать малыми, то последнее слагаемое также можно разложить в ряд. Введем параметр ориентации $b = 2l\varepsilon_{ps}/a$, тогда условие малости градиентов примет вид $a|b\nabla(\Phi_p + \Delta\phi)| \ll 1$. Теперь выражение для свободной энергии (17) можно преобразовать:

$$\begin{aligned} \frac{F(\Phi_p, \Delta\phi)v}{kT} = & \int d^3 r \left\{ \frac{B}{2} (\Phi_p + \Delta\phi)^2 + \frac{C}{6} (\Phi_p + \Delta\phi)^3 + \right. \\ & + \frac{1}{2} \frac{\Delta\phi^2}{\Phi_s} - \frac{1}{6} \frac{\Delta\phi^3}{\Phi_s^2} + \frac{a^2 (\nabla \Phi_p)^2}{24} - \\ & \left. - \frac{a^2 b^2}{24} (\Delta\phi + \Phi_s) (\nabla (\Phi_p + \Delta\phi))^2 \right\}, \end{aligned} \quad (18)$$

где коэффициенты B и C определяются теми же соотношениями, что и для вириального разложения (8) объемной свободной энергии.

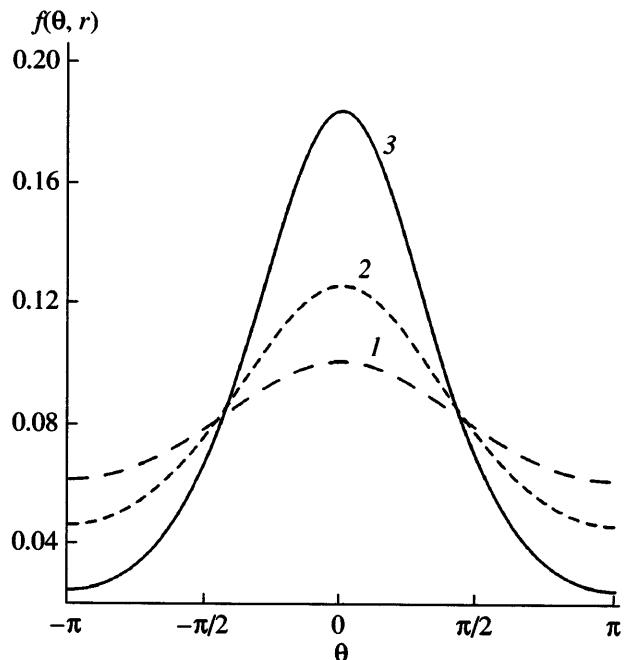


Рис. 4. Функция распределения молекул субстрата по углу θ между Н–Р–связью и радиальным направлением для различных значений градиента ϕ , суммарной объемной доли звеньев полимера и молекул субстрата: $\phi = \Phi_p + \Phi_{in}$. Энергия притяжения Р–групп к молекулам растворителя $\varepsilon_{ps} = -4$, $|\nabla\phi| = -1/16$ (1), $-1/8$ (2) и $-1/4$ (3).

Эффект ориентации амфи菲尔ных молекул субстрата приводит к появлению последнего слагаемого в выражении (18) – отрицательного вклада в свободную энергию, зависящего от градиентов объемных долей молекул субстрата и мономерных звеньев и от значения параметра ориентации b . При небольших по модулю значениях b ($b^2 \Phi_p \Phi_s < 1$) величина этого ориентационного вклада не превышает положительного значения предпоследнего слагаемого, обусловленного конформационной энтропией цепи, также зависящего от градиента объемной доли мономерных звеньев. Тогда минимум свободной энергии (18) обеспечивается однородным распределением мономерных звеньев и молекул субстрата в объеме глобулы, как и в случае неамфи菲尔ного субстрата, однако поверхностное натяжение σ такой глобулы зависит от ориентации Н–Р–связей молекул субстрата.

С увеличением модуля параметра ориентации отрицательный ориентационный вклад на-

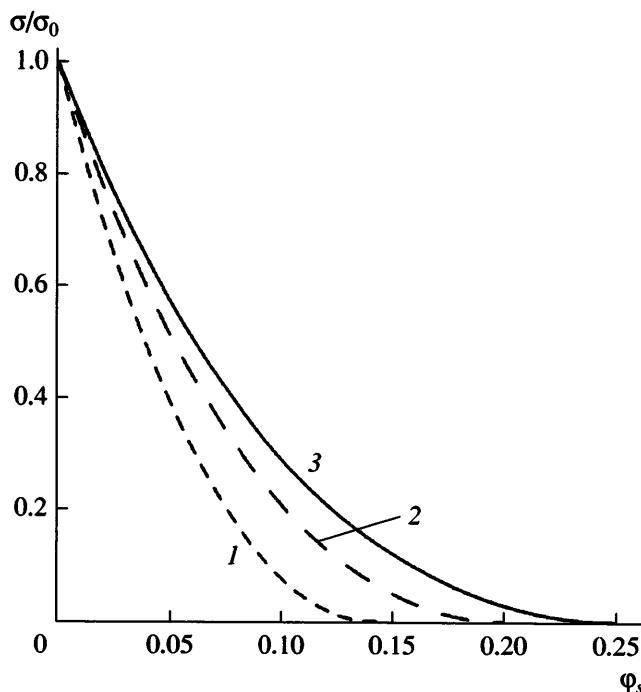


Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения глобулы σ от объемной доли субстрата ϕ_s в отсутствие эффекта ориентации ($b = 0$). B_0 — второй вириальный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев в отсутствие субстрата в растворе, равный $-1/3$ (1), $-1/2$ (2) и $-2/3$ (3). σ_0 — поверхностное натяжение глобулы в растворе без субстрата, $v : v_s = 2$.

чиает превалировать, и энергетически выгодным может оказаться неоднородное распределение мономерных звеньев в объеме глобулы. Изучение возможности микроструктурирования на основе анализа выражения для свободной энергии, содержащего ориентационный вклад (18), будет служить предметом дальнейших исследований.

Для однородной глобулы рассчитаем поверхностное натяжение с учетом эффекта ориентации амфи菲尔ных молекул субстрата: $\sigma = (F - F_0)/S$, где S — площадь поверхности. Пренебрегая искривлением поверхности, будем считать объемные доли φ_p и $\Delta\varphi$ функциями только одной координаты x по оси, направленной перпендикулярно поверхности глобулы. Пользуясь выражениями (8) и (18) и условием нормировки $Nv = \int d^3r \varphi_p(\mathbf{r})$, представим поверхностное натяжение в виде функционала объемных долей:

$$\frac{\sigma v}{kT} = \int dx \left\{ \frac{B}{2} (\varphi_p + \Delta\varphi)^2 + \frac{C}{6} (\varphi_p + \Delta\varphi)^3 + \right. \\ \left. + \frac{3\tilde{B}^2}{8\tilde{C}} \varphi_p + \frac{1}{2} \frac{\Delta\varphi^2}{\varphi_s} - \frac{1}{6} \frac{\Delta\varphi^3}{\varphi_s^2} + \frac{a^2}{24} \frac{\varphi_p'^2}{\varphi_p} - \right. \\ \left. - \frac{a^2 b^2}{24} (\varphi_p' + \Delta\varphi')^2 (\Delta\varphi + \varphi_s) \right\} \quad (19)$$

Минимизируя выражение (19) по $\Delta\varphi(x)$ и $\varphi_p(x)$ с учетом граничных условий $\varphi_p(-\infty) = \varphi_{p0}$, $\Delta\varphi(-\infty) = \Delta\varphi_0$ и $\varphi_p(\infty) = \Delta\varphi(\infty) = 0$, получаем систему уравнений на равновесные профили объемных долей мономерных звеньев и субстрата в поверхностном слое:

$$\begin{cases} B(\varphi_p + \Delta\varphi) + \frac{\Delta\varphi}{\varphi_s} + \frac{a^2 b^2}{12} \varphi_s (\varphi_p'' + \Delta\varphi'') = 0 \\ B(\varphi_p + \Delta\varphi) + \frac{C}{2} (\varphi_p + \Delta\varphi)^2 + \frac{3\tilde{B}^2}{8\tilde{C}} + \\ + \frac{a^2}{24} \frac{\varphi_p'^2}{\varphi_p^2} - 2\varphi_p''\varphi_p + \frac{a^2 b^2}{12} \varphi_s (\varphi_p'' + \Delta\varphi'') = 0 \end{cases} \quad (20)$$

В отсутствие эффекта ориентации ($b = 0$) решение системы уравнений (20) и соответствующее значение поверхностного натяжения можно записать в виде

$$\varphi_p(x) = \frac{\varphi_{p0}}{2} \left(1 - \operatorname{th} \frac{x\varphi_{p0}\sqrt{\tilde{C}}}{a} \right), \quad (21)$$

$$\Delta\varphi(x) = -\tilde{B}\varphi_s\varphi_p(x)$$

$$\frac{\sigma_0 v}{kT} = a \frac{\varphi_{p0}^2 \sqrt{\tilde{C}}}{12}, \quad (22)$$

где эффективные вириальные коэффициенты задаются соотношениями (8).

Зависимость поверхностного натяжения от объемной доли молекул субстрата в растворе при $b = 0$ изображена на рис. 5. Как уже было показано выше, при увеличении концентрации субстрата в растворе происходит набухание и разворачивание полимерной глобулы. При этом поверхностное натяжение уменьшается и обращается в

нуль в точке перехода макромолекулы в клубковое состояние.

При $b \neq 0$ система уравнений (20) для профилей объемных долей мономерных звеньев $\Phi_p(x)$ и избытка молекул субстрата $\Delta\phi(x)$ решена численно. На рис. 6 представлен профиль $\Phi_p(x)$, когда существует эффект ориентации и при наличии субстрата и без них. Эффект ориентации составных звеньев приводит к сужению поверхностного слоя, поскольку отрицательный ориентационный вклад пропорционален квадрату градиента объемной доли мономерных звеньев, и увеличение этого градиента является энергетически выгодным. Кроме того, профиль становится несимметричным, т.е. более крутым при $\Phi_p > \Phi_{p0}/2$. Последнее связано с тем, что в этом случае большее количество молекул субстрата ориентируются в области ненулевого градиента объемной доли. Можно заключить также, что при добавлении субстрата профили объемных долей становятся более пологими, и объемная доля полимера в глобуле уменьшается.

Значение коэффициента поверхностного натяжения уменьшается из-за эффекта ориентации амфи菲尔ных молекул субстрата в поверхностном слое – последний вклад в выражении (19) отрицателен. При малых значениях $|b|$ можно рассчитать поправку к поверхностному натяжению σ_0 (22), обусловленную эффектом ориентации ($b^2\Phi_{p0}\Phi_s \ll 1$):

$$\sigma = \sigma_0(1 - b^2\Phi_{p0}\Phi_s/6) \quad (23)$$

Таким образом, относительное уменьшение поверхностного натяжения $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ пропорционально квадрату параметра ориентации и произведению $\Phi_{p0}\Phi_s$. Уменьшение поверхностного натяжения приводит к большей стабильности глобулы по отношению к переходу в клубковую конформацию, т.е. к изменению температуры перехода клубок–глобула. Пусть T_{tr0} и T_{tr} – температуры перехода клубок–глобула соответственно без учета эффекта ориентации ($b = 0$) и с учетом этого эффекта. Свободная энергия глобулы F отсчитывается от клубкового состояния макромолекулы, т.е. температура перехода соответствует нулевой свободной энергии:

$$(F_0 + \sigma_0 S)|_{T=T_{tr0}} = (F_0 + \sigma S)|_{T=T_{tr}} = 0, \quad (24)$$

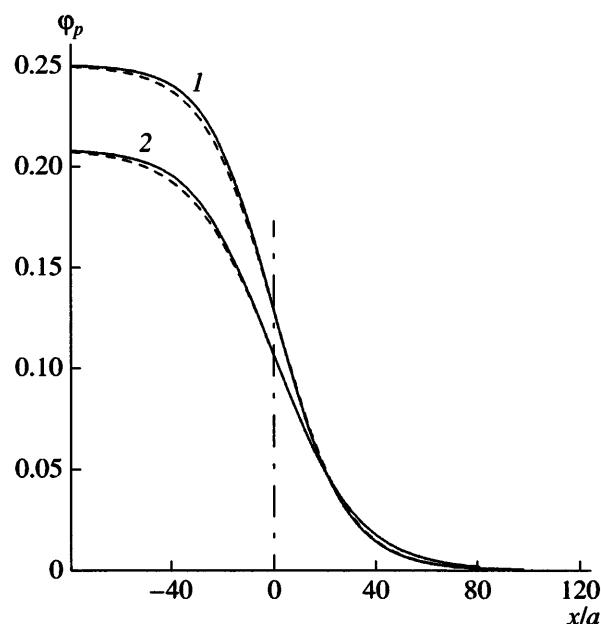


Рис. 6. Профиль объемной доли мономерных звеньев в поверхностном слое глобулы без учета ориентации молекул субстрата (пунктирные линии) и с учетом ориентации (сплошные). $\Phi_{p0} = 0.25$ и $\Phi_s = 0$ (1), $\Phi_{p0} = 0.21$ и $\Phi_s = 0.02$ (2). $B_0 = -2$, $v : v_s = 2$.

где $S = 4\pi R^2 = 4\pi(Nv/\Phi_{p0})^{2/3}$ – площадь поверхности глобулы, а выражения для F_0 и Φ_{p0} задаются соотношениями (8).

Используя уравнения (23) и (24), найдем разность значений $\Delta\tilde{B}$ эффективного второго виримального коэффициента, соответствующих переходу клубок–глобула с учетом и без учета эффекта ориентации ($\Delta\tilde{B}/\tilde{B} \ll 1$ при рассматриваемых температурах перехода):

$$\Delta\tilde{B} \approx -\frac{a^3 b^2 \Phi_s (1 - \Phi_s)}{v N(v/v_s)^{1/2}}$$

Считая, что изменение второго виримального коэффициента пропорционально разности температур перехода $\Delta T = T_{tr} - T_{tr0}$, $\Delta T \approx \Delta\tilde{B}/\tilde{B}'$, и что $\tilde{B}' \equiv \frac{\partial \tilde{B}}{\partial T}|_{T_{tr0}} \approx \frac{\partial B_0}{\partial T}|_{T_{tr0}} \equiv B'_0$ ($\tilde{B} \approx B \ll 1$), найдем сдвиг температуры перехода

$$\Delta T \approx -\frac{a^3 b^2 \Phi_s (1 - \Phi_s)}{v B'_0 N(v/v_s)^{1/2}} \quad (25)$$

Поскольку температура перехода из-за отсутствия субстрата в растворе не близка к θ -температуре, значение B_0 при некоторой температуре T , скорее всего, нельзя аппроксимировать линейной зависимостью от $\tau = (T - \theta)/\theta$. Предполагая только, что $B'_0 > 0$, можно заключить, что $\Delta T < 0$, т.е. эффект ориентации молекул субстрата приводит к уменьшению температуры перехода клубок–глобула.

Ранее был исследован стабилизирующий эффект ориентации Н–Р-связей для глобул амфи菲尔ных макромолекул, звенья которых состоят из гидрофобной и полярных групп, в однокомпонентном плохом растворителе [37]. Также рассматривается случай малой объемной доли мономерных звеньев вблизи температуры перехода клубок–глобула, который в растворе без субстрата происходит вблизи θ -температуры, соответствующей $B_0 = 0$. Относительное изменение коэффициента поверхностного натяжения в этом случае $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0 = -b^2 \varphi_{p0}^2 / 12$ пропорционально квадрату параметра ориентации и квадрату объемной доли мономерных звеньев.

По изменению поверхностного натяжения из-за эффекта ориентации можно рассчитать разность значений ΔB_0 второго вириального коэффициента, соответствующих переходу с учетом и без учета ориентации, и, полагая, что $B_0 \approx (v/a^3)(T - \theta)/\theta$, найти соответствующий сдвиг температуры перехода:

$$\Delta B_0 \approx -\frac{a^{9/2}}{v^{3/2}} \frac{b^2}{N^{3/2} (v/v_s)^{5/4}},$$

$$\frac{\Delta T_0}{\theta} \approx -\left(\frac{a^3}{v}\right)^{1/2} \frac{b^2}{N^{3/2} (v/v_s)^{5/4}}$$
(26)

Сдвиг температуры перехода ΔT клубок–глобула из-за ориентации амфи菲尔ных молекул субстрата (формула (25)) больше по порядку величины по сравнению с ΔT_0 (выражения (26)): $\Delta T \sim 1/N$, а $\Delta T_0 \sim 1/N^{3/2}$. Это объясняется тем, что число молекул субстрата в поверхностном слое во много раз больше числа мономерных звеньев в нем, так как объемная доля мономерных звеньев мала. Следовательно, относительное изменение $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ коэффициента поверхностного натяжения, обусловленное эффектом ориентации мо-

лекул субстрата, превышает соответствующее значение за счет эффекта ориентации амфи菲尔ных мономерных звеньев (при $\varphi_s \ll \varphi_{p0}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе теоретически исследовано глобулярное состояние молекулы гомополимера в смеси плохого и амфи菲尔ного растворителя (субстрата). Благодаря эффективному притяжению полярных групп субстрата к молекулам плохого растворителя, составные молекулы субстрата ориентируются в области неоднородности по градиенту концентрации растворителя.

С учетом эффекта избирательной сорбции субстрата были рассчитаны объемные и поверхностные характеристики глобул, в частности размеры, поверхностное натяжение и сдвиг температуры перехода клубок–глобула, возникающий из-за эффекта ориентации связей между гидрофобными и полярными группами.

Размер глобулы и концентрация субстрата в ее объеме вычислены посредством минимизации свободной энергии в объемном приближении. В частности, показано, что после перехода макромолекулы из клубкового в глобулярное состояние объем глобулы при понижении температуры сначала уменьшается, а затем начинает расти благодаря проникновению молекул субстрата внутрь глобулы. Поскольку концентрация субстрата в глобуле превышает его концентрацию вне ее, должна наблюдаться избирательная сорбция, однако в исследованном случае одинаковых вторых вириальных коэффициентов, характеризующих взаимодействие между мономерными звеньями и между молекулами субстрата, численные значения параметра избирательной сорбции невелики.

Для изучения эффекта ориентации связей, соединяющих гидрофобные и полярные группы молекул субстрата, исследовано приближение основного состояния, в котором свободная энергия F системы рассматривается как функционал объемных долей мономерных звеньев и молекул субстрата и функции ориентационного распределения связей. Минимизация F по этой функции позволяет в явном виде рассчитать зависимость свободной энергии глобулы от объемных долей. Амфи菲尔ные молекулы ориентируются поляр-

ными группами преимущественно по направлению градиента концентрации растворителя, при этом величина градиента определяет ширину ориентационного распределения.

Показано, что эффект ориентации амфифильных молекул субстрата уменьшает свободную энергию глобулы. При небольшом значении параметра ориентации глобула остается однородной по объему, а поверхностная энергия уменьшается. Поверхностный слой сужается и меняется форма профиля объемной доли мономерных звеньев. Сдвиг температуры перехода клубок-глобула за счет эффекта ориентации пропорционален величине $\phi_s(1 - \phi_s)/N$.

При достаточно большой ориентационной способности амфифильных молекул субстрата однородное распределение мономерных звеньев в объеме глобулы не будет термодинамически стабильным. При этом возможно формирование микроструктуры за счет энергетического выигрыша при ориентации амфифильных молекул субстрата в области неоднородности. В дальнейшем развитый в работе подход планируется применить к исследованию структурообразования в объеме глобулы и в концентрированных полимерных растворах, содержащих ПАВ. В таких системах неоднократно экспериментально наблюдались, например, слоистые структуры, построенные из ПАВ со встроенными макромолекулами [27–29].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shulz A.R., Flory P.J. // J. Polym. Sci. 1955. V. 15. № 79. P. 231.
2. Read B.E. // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. P. 382.
3. Pouchly J., Zivny A., Solc K. // J. Polym. Sci. C. 1968. V. 23. P. 245.
4. Chu S.G., Munk P. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 879.
5. Pouchly J., Zivny A. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. № 10. S. 2081.
6. Figueruelo J.E., Celda B., Campos A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2504.
7. Masegosa R.M., Prolongo M.G., Horta A. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1478.
8. Pouchly J., Zivny A. // Makromol. Chem. 1985. B. 186. № 1. S. 37.
9. Pouchly J. // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. № 6. P. 1085.
10. Kuchanov S.I., Russo S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4511.
11. Harwood H.J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10. № 11. P. 331.
12. Park K.Y., Santee E.R., Harwood H.J. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 7. P. 651.
13. Toppet S., Slinckx M., Smets G. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1975. V. 13. № 8. P. 1879.
14. Klumperman B., Brown P.G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6100.
15. Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е., Смирнова Л.А., Баженова Н.Н., Славницкая Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 483.
16. Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Копилова Н.А., Свешникова Т.Г., Изволенский В.В., Гребнева М.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 410.
17. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Копилова Н.А., Свешникова Т.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 542.
18. Hecht E., Hoffmann H. // Langmuir. 1994. V. 10. № 1. P. 86.
19. Nandan B., Lee C., Chen H., Chen W. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 24. P. 10117.
20. Sharma S., Kunieda H., Esquena J., Abreu C. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 299. № 1. P. 297.
21. Xing S., Zhao G. // E-polymers. 2007. № 018.
22. Hoffmann H., Thunig C., Schmiedel P., Munkert U. // Langmuir. 1994. V. 10. № 11. P. 3972.
23. Oberdisse J., Couve C., Appell J., Berret J., Ligoure C., Porte G. // Langmuir. 1996. V. 12. № 5. P. 1212.
24. Hamley I.W. Introduction to Soft Matter: Polymers, Colloids, Amphiphiles, Liquid Crystals. Chichester: Wiley, 2000.
25. Nylander T., Samoshina Y., Lindman B. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 123. № 16. P. 105.
26. Diez-Pascual A., Compostizo A., Crespo-Colin A., Rubio R., Miller R. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 307. № 2. P. 398.
27. Radlinska E., Gulik-Krzywicki T., Lafuma F., Langevin D., Urbach W., Williams C., Ober R. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 21. P. 4237.
28. Ficheux M.-F., Bellocq A.-M., Nallet F. // Colloids Surf. A. 1997. V. 123. P. 253.

29. Akiba I., Masunaga H., Murata S., Sasaki K. // *E-polymers*. 2006. № 036.
30. Brake J., Mezera A., Abbott N. // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 16. P. 6436.
31. Brake J., Mezera A., Abbott N. // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 21. P. 8629.
32. De Gennes P.G., Taupin C. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 13. P. 2294.
33. Israelachvili J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. London: Acad. Press, 1991.
34. Lipowsky R. // *Nature*. 1991. V. 349. № 7. P. 475.
35. Ficheux M.-F., Bonakdar L., Lead-Caideron F., Bibe J. // *Langmuir*. 1997. V. 14. № 10. P. 2702.
36. Acharya D., Sharma S., Rodrigues-Abreu C., Aramaki K. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 41. P. 20224.
37. Ushakova A.S., Govorun E.N., Khokhlov A.R. // *J. Phys. Condens Matter*. 2006. V. 18. № 3. P. 915.
38. Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 26. P. 10103.
39. Волькенштейн М.Б. *Молекулярная биофизика*. М.: Наука, 1975.
40. Nio L., Chang K.-C., Wilson S., Tran P., Zuo F., Swinney D. // *Biochemistry*. 2007. V. 46. № 16. P. 4775.
41. Лифшиц И.М. // *Журн. эксперим. и теорет. физики*. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
42. Onsager L. // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1949. V. 51. № 4. P. 627.

Macromolecules in a Blend of Poor and Amphiphilic Solvents

A. S. Ushakova, E. N. Govorun, and A. R. Khokhlov

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia
e-mail: govorun@polly.phys.msu.ru*

Abstract—The globular state of the homopolymer macromolecule in a blend composed of a poor solvent and an amphiphilic solvent (substrate), whose molecules tend to be aligned with the solvent concentration gradient in the inhomogeneity region, was theoretically studied. The size of a homogeneous globule and the substrate concentration in its volume were calculated in terms of a bulk approximation. After the transition of the macromolecule from the coil to the globule state, its volume first decreases with a decrease in temperature and then begins to grow due to substrate molecules penetrating the globule. The substrate concentration in the globule insignificantly exceeds that outside the globule at identical second virial coefficients of interaction between monomer units and between substrate molecules. The expression for the free energy functional depending on the volume fractions of the components and on the orientation of substrate molecules was examined in the ground-state approximation. The orientation effect leads to narrowing of the surface layer and to a decrease in the surface tension of the homogeneous globule, thereby increasing its stability with respect to the transition to the unfolded-coil state.