

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах

А.Р. Хохлов, Е.Е. Дормидонтова

Дан обзор теоретических и экспериментальных результатов по явлениям самоорганизации в ион-содержащих полимерах — полиэлектролитах и иономерах. Многочисленные возможности для образования различных регулярных наноструктур в таких системах связаны с эффективной конкуренцией разных типов взаимодействий: прежде всего дальнедействующих кулоновских сил и гидрофобных взаимодействий. Рассмотрены подробно следующие явления самоорганизации в системах заряженных макромолекул: микрофазное расслоение для слабозаряженных полиэлектролитных растворов и гелей в плохих растворителях, упорядочение в комплексах полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами, образование мультиплетной структуры в иономерных системах.

PACS numbers: 36.20.-r, 61.25.Hq, 82.35.+t, 82.70.Gg

Содержание

1. Введение (113).
 2. Набухание и коллапс полиэлектролитных гелей (115).
 3. Микрофазное расслоение для слабозаряженных полиэлектролитных систем в плохих растворителях (115).
 4. Упорядочение в комплексах полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами (119).
 5. Мультиплетная структура в иономерных системах (123).
 6. Заключение (127).
- Список литературы (127).

1. Введение

Результаты, представленные в настоящем обзоре, явились развитием одного из направлений, инициированного работами Ильи Михайловича Лифшица. После разработки им теории перехода клубок-глобула [1–4] встал вопрос о других аналогичных явлениях в физике полимеров [5]. Именно такая постановка привлекла внимание И.М. Лифшица к явлениям, происходящим в полиэлектролитных системах и полимерных гелях. Первые работы в этом направлении [6–10] подробно обсуждались с Ильей Михайловичем на всех стадиях их выполнения.

Ион-содержащими называются полимерные макромолекулы, включающие заряженные звенья. Мономерное звено может приобретать заряд в результате диссоциации; как следствие, образуется заряженное звено и низкомолекулярный контрион. Число контрионов равно числу заряженных звеньев. Как правило, диссоциация происходит при

растворении макромолекул в сильно полярных растворителях, важнейшим из которых является вода (диэлектрическая проницаемость $\epsilon \cong 81$). Поэтому обычно, говоря об ион-содержащих полимерах, имеют в виду прежде всего их водные растворы; в этом случае полимерный клубок можно представить так, как это схематически изображено на рис. 1а: заряженные звенья и контрионы относительно независимы друг от друга. Соответствующий режим поведения ион-содержащих макромолекул называется полиэлектролитным, а полимерные цепи — полиэлектролитами. Альтернативный режим получается при конденсации противоионов на противоположно заряженных звеньях полимерной цепи с образованием так называемых ионных пар (рис. 1б), этот режим называется иономерным. Он реализуется в малополярных средах и будет подробно рассмотрен в разделе 5. Пока же, если обратное не

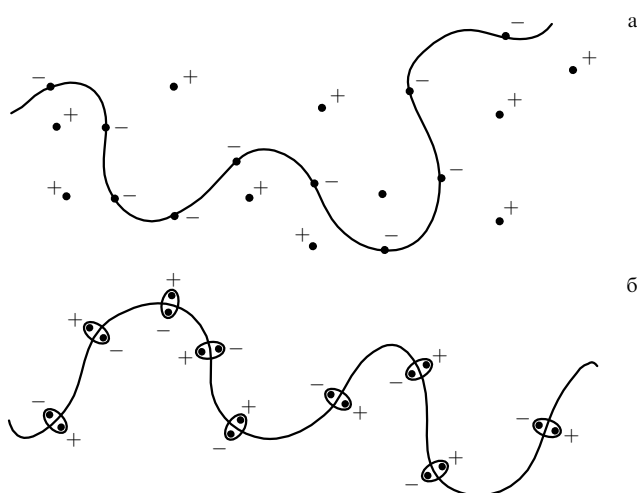


Рис. 1. Полимерный клубок с заряженными звеньями в полиэлектролитном (а) и иономерном (б) режимах. Отрицательно заряженные звенья цепи и положительно заряженные противоions изображены точками.

А.Р. Хохлов, Е.Е. Дормидонтова. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Воробьевы горы, Россия
Тел. (095) 939-10-13, 135-79-10
Факс (095) 939-29-88
E-mail: khokhlov@polly.phys.msu.ru

Статья поступила 3 сентября 1996 г.

оговорено особо, мы будем рассматривать водные растворы полиэлектролитов (разделы 1–4).

Полиэлектролиты могут как быть отрицательно заряженными (полианионы), так и нести положительный заряд (поликатионы). Типичные примеры анионных звеньев, которые будут часто встречаться ниже, — акрилат (рис. 2а) и метакрилат (рис. 2б) натрия. Такие звенья диссоциируют в водной среде с образованием отрицательно заряженной группы COO^- и противоположно заряженного иона Na^+ . Пример катионного звена: диаллилдиметиламмоний хлорид (рис. 2в), диссоциирующий с образованием контриона Cl^- . Для полимерных цепей, содержащих только звенья типа, показанных на рис. 2а–в, заряжено каждое звено; такие полиэлектролиты называются сильнозаряженными.

Доля заряженных звеньев может быть и меньше: например, для сополимеров заряженных и нейтральных звеньев (таких, как звено акриламида, изображенное на рис. 2г), либо для цепей, заряд которых зависит от pH (мономерные звенья важнейших pH-зависимых полимеров — акриловой и метакриловой кислот — изображены на рис. 2д и 2е). Для низких значений pH звенья на рис. 2д и 2е незаряжены, они могут приобретать заряд при увеличении pH (например, при добавлении щелочи NaOH звенья на рис. 2д и 2е превращаются в анионные звенья, изображенные на рис. 2а и 2б; число заряженных звеньев тогда контролируется числом добавленных молекул щелочи). Заряженные макромолекулы с малой долей заряженных звеньев называются слабозаряженными полиэлектролитами.

Для сильнозаряженных полимерных цепей дальнедействующие кулоновские взаимодействия звеньев часто являются доминирующими и определяют поведение системы. Однако для слабозаряженных полиэлектролитов возможна эффективная конкуренция кулоновских и неэлектростатических взаимодействий. Для водных систем важней-

шими из некулоновских типов взаимодействий являются гидрофобные [11]. Так называют силы эффективного притяжения между растворенными в воде неполярными органическими группами; природа этих сил связана с балансом энергетических взаимодействий таких групп с водой и энтропийных факторов, обусловленных нарушением характерной для воды сетки водородных связей [11–13]. Для нас в дальнейшем будет существенно, что силы гидрофобного притяжения возрастают с температурой [12, 13].

Эффективная конкуренция кулоновских и гидрофобных взаимодействий возможна не только для слабо-, но и для сильнозаряженных полиэлектролитов, если мономерные звенья содержат гидрофобные группы (например, CH_3 -группа для звена полиметакриловой кислоты (рис. 2е) или метакрилата натрия (рис. 2б)). Поэтому такая конкуренция является достаточно универсальным фактором для полиэлектролитных систем.

Недавний интерес к системам с одновременным наличием кулоновских и гидрофобных взаимодействий связан с тем, что конкуренция этих двух типов взаимодействий приводит к весьма богатой картине самоорганизации с образованием регулярных наноструктур, т.е. упорядоченных микро неоднородностей масштаба 1–100 нм. Наличие таких регулярных микро неоднородностей для водных растворов полиэлектролитов с гидрофобными взаимодействиями является скорее правилом, чем исключением. Получающиеся наноструктуры могут иметь самые различные морфологии (гидрофобные сферические мицеллы, цилиндры, ламеллы и т.д.), которые могут легко регулироваться лишь небольшим изменением внешних параметров (концентрации добавленной низкомолекулярной соли, pH раствора, температуры и т.д.). Уже одно это вызывает интерес к таким системам как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения практических приложений.

Говоря о практических приложениях полиэлектролитных систем с гидрофобными взаимодействиями, можно иметь в виду две большие области потенциальных применений. Первая связана с тем, что основные биологические макромолекулы — ДНК и белки-ферменты — являются полиэлектролитами и либо их структура и биологическая функция напрямую определяются балансом кулоновских и гидрофобных взаимодействий (белки), либо этот баланс играет важную роль в конформационных превращениях биополимеров в живой клетке (ДНК) [11].

Вторая область потенциальных применений этих систем связана с тем, что ион-содержащие полимеры всегда включают собственно заряженные полимерные цепи и контрионы. Из примеров, приведенных на рис. 2, следует, что полимерные цепи являются, как правило, органическими соединениями, тогда как контрионы (обычно Na^+ или K^+ для полианионов или Cl^- , Br^- для поликатионов) представляют собой неорганический компонент. Регулярные наноструктуры для полимерного компонента означают также регулярность в микро неоднородном распределении контрионов. Далее обычные полиэлектролитные контрионы (Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^-) могут быть посредством ионного обмена заменены на более сложные, например на ионы благородных или редкоземельных металлов, которые представляют, таким образом, неорганический компонент, распределенный с контролируемой регулярной микро неоднородностью в полимерной органической матрице. Последующее восстановление ионов металлов до атомов, позволяет тогда получить регулярные металлические наноструктуры или наночастицы в полимерной матрице. Такие системы, обладая развитой металлической поверхностью с контролируемыми масштабом микро неоднородностей и формой, представляют несомненный интерес как катализаторы с регулируемой активностью. Другое направление потенциальных применений — получение нанокомпозит-

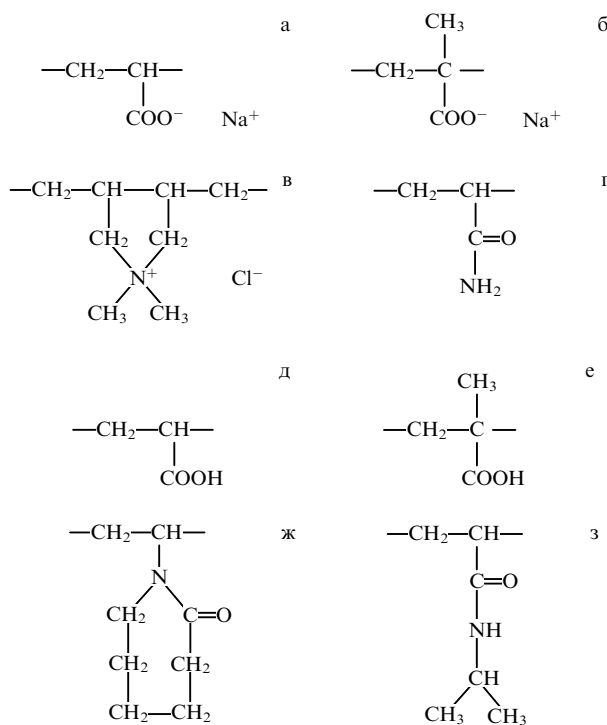


Рис. 2. Структурные формулы мономерных звеньев для типичных полимеров, рассматриваемых в обзоре: полиакрилат натрия (а), полиметакрилат натрия (б), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (в), полиакриламид (г), полиакриловая кислота (д), полиметакриловая кислота (е), поли(винилкапролакт) (ж), поли(*N*-изоропилакриламид) (з).

ных материалов металл – полимер и полупроводник – полимер.

В настоящем обзоре будут обобщены теоретические и экспериментальные результаты по самоорганизации с образованием регулярных наноструктур в ион-содержащих полимерных системах. Конкретно, речь идет о микрофазном расслоении для слабозаряженных полиэлектролитов и полиэлектролитных гелей в плохих растворителях (раздел 3), об упорядочении в комплексах полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами (ПАВ) (раздел 4) и о формировании мультиплетной структуры в иономерных системах (раздел 5). Поскольку большая часть раздела 3 и весь раздел 4 посвящены полиэлектролитным гелям, в разделе 2 предварительно дается очень краткий обзор основных физических эффектов, связанных с набуханием таких гелей в воде. Это позволит заодно ввести некоторые основные понятия физики полиэлектролитов, которые нам понадобятся в дальнейшем.

2. Набухание и коллапс полиэлектролитных гелей

Полиэлектролитный гель схематически изображен на рис. 3. Он представляет собой совокупность полиэлектролитных макромолекул, сшитых ковалентными химическими связями и образующих единый пространственный каркас, набухающий в растворителе (чаще всего в воде). Обычно в экспериментах имеют дело с образцами гелей линейного размера от 1 мм до 1 см, существуют, однако, и способы приготовления образцов микрогелей размером до 100 нм. Весь гель представляет собой, по сути дела, одну гигантскую трехмерную сшитую молекулу.

Преимущество изучения гелей по сравнению с растворами линейных макромолекул состоит в том, что конформационные изменения полимерных цепей приводят к изменению макроскопических размеров образца геля, что допускает их прямую визуальную регистрацию. Основным недостатком связан с очень большими временами установления равновесия для макроскопических образцов геля: несколько дней для образцов сантиметрового размера. Впрочем, соответствующее характерное время τ можно уменьшить, изменяя размер образца геля, поскольку установление равновесия связано с диффузионным процессом проникновения растворителя внутрь геля:

$$\tau \propto L^2, \quad (1)$$

где L — линейный размер образца геля.

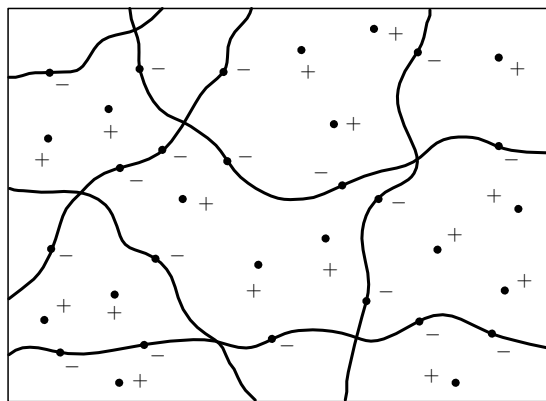


Рис. 3. Схематическое изображение полиэлектролитного геля, набухающего в растворителе. Отрицательно заряженные звенья цепи и положительно заряженные противоионы изображены точками.

Из рисунка 3 видно, что полиэлектролитный гель наряду с заряженными мономерными звеньями содержит контрионы, так что в целом макроскопический образец геля электронейтрален. Когда гель набухает в большом объеме воды, контрионам, казалось бы, должно быть выгодно покинуть гель и перейти во внешний раствор, что привело бы к существенному выигрышу в их трансляционной энтропии. Однако этого не происходит, поскольку это ведет к нарушению условия электронейтральности макроскопического образца геля. Контрионы вынуждены оставаться внутри геля и создают там распирающее осмотическое давление. Это осмотическое давление ответственно за два наиболее важных физических эффекта, связанных с полиэлектролитными гелями, набухающими в воде.

Во-первых, простая теория показывает [10, 14, 15], что эффект распирающего осмотического давления очень сильный, он приводит к значительному набуханию геля в воде: на один грамм сухого полимера при этом может приходиться до нескольких килограмм абсорбируемой гелем воды. Поэтому полиэлектролитные гели используются как так называемые суперабсорбенты воды (различные типы подгузников, удержание влаги в почве, иммобилизация пыли и т.д.).

Во-вторых, сверхсильное набухание полиэлектролитных гелей в воде приводит к тому, что их контракция при ухудшении качества растворителя происходит чрезвычайно резко. Объем геля при этом может скачкообразно уменьшаться в тысячи раз. Это явление, называемое коллапсом гелей, было впервые теоретически предсказано в работе [16] и экспериментально обнаружено в [17]. Оно связано с переходом клубок – глобула [3, 4] в цепях, составляющих полимерный гель; в результате образец геля коллапсирует как целое. При этом, чем больше степень заряженности геля, тем более резко происходит коллапс [14]. Теория коллапса гелей, разработанная в [10, 14, 18, 19], показывает, что это связано с тем, что сколлапсированная фаза стабилизируется силами притяжения незаряженных звеньев и объем геля в этом случае слабо зависит от степени заряженности, тогда как объем набухшего геля существенно возрастает с увеличением степени заряженности за счет распирающего осмотического давления контрионов.

3. Микрофазное расслоение для слабозаряженных полиэлектролитных систем в плохих растворителях

После экспериментального обнаружения и разработки теории явление коллапса полимерных гелей стало интенсивно исследоваться как пример чрезвычайно резкого кооперативного конформационного перехода, происходящего при очень малых изменениях внешних параметров [19, 20]. Благодаря этому полиэлектролитные гели даже получили название "восприимчивые гели" (responsive gels) [20]. Было показано, что коллапс геля можно вызвать не только добавлением плохого органического растворителя, но и добавлением во внешний раствор низкомолекулярной соли [21, 22], поверхностно-активных веществ [23, 24], полимеров [25, 26], изменением pH [27], температуры [28, 29] и т.д.

Для нас в этом разделе особый интерес будут представлять случаи, когда коллапс геля реализуется в чисто водной среде при изменении температуры. Например, коллапс происходит таким образом для гелей поли(*N*-изопропилакриламида) (ПНИПА) и поли(винилкапролактама) (ПВК), повторяющееся звено которых изображено на рис. 2ж, з, а также сополимеров этих звеньев с заряженными мономерными единицами, показанными на рис. 2а – в. Гели ПНИПА и ПВК являются термочувствительными: они хорошо набухают в воде при комнатной температуре, но

коллапсируют при повышении температуры (между 30° и 40°С) [28, 29]. Причина этого явления связана с тем, что мономерные звенья, показанные на рис. 2ж, з, содержат как полярные (водорастворимые), так и неполярные (гидрофобные) группы. Усиление гидрофобного притяжения неполярных групп при увеличении температуры и приводит к коллапсу геля. В соответствии с общей теорией [14, 19] для гелей, полученных сополимеризацией нейтральных термочувствительных единиц (рис. 2ж, з) с заряженными (рис. 2а–в), коллапс происходит более резко и его "амплитуда" увеличивается [29].

В работе [30] коллапс гелей на основе сополимеров ПНИПА и акрилата натрия был рассмотрен более подробно. Изучалось набухание этих гелей в тяжелой воде, и получающаяся структура была исследована методом малоуглового нейтронного рассеяния. Зависимость интенсивности рассеяния от волнового вектора при различных температурах для геля, содержащего 5% заряженных звеньев акрилата натрия, показана на рис. 4. Видно, что при увеличении температуры на этой зависимости возникает максимум, который становится все более и более выраженным. Максимум на кривой малоуглового рассеяния при конечном волновом векторе q_0 означает, что в системе возникает характерный пространственный период $\lambda = 4\pi/q_0$ для флуктуаций концентрации полимера, или, говоря другими словами, тенденция к образованию микрофазной структуры с таким пространственным периодом. Получающаяся картина весьма похожа на ту, которая была всесторонне исследована в физике полимеров для так называемого микрофазного расслоения в блок-сополиме-

рах [31–33], поэтому и описываемый эффект был назван микрофазным расслоением в слабозаряженных полиэлектролитных гелях [30].

Как видно из рис. 4, выраженный максимум на кривой малоуглового рассеяния появляется уже при 40°С; при этом гель еще находится в сильно набухшем состоянии. Это означает, что наблюдаемое микрофазное расслоение не связано напрямую с коллапсом геля.

Аналогичные результаты были получены другой группой исследователей [34, 35], изучавшей микроструктуру коллапсирующих гелей слабозаряженной полиакриловой кислоты в тяжелой воде (также методом малоуглового нейтронного рассеяния).

Как можно объяснить описанный эффект теоретически? Соответствующая теория была разработана Ерухимовичем и Борю несколькими годами раньше экспериментальных наблюдений [36, 37] и является, таким образом, прекрасным примером сбывшегося теоретического предсказания. На качественном уровне основной результат работ [36, 37] в применении к коллапсирующим полимерным гелям может быть пояснен следующим образом (рис. 5).

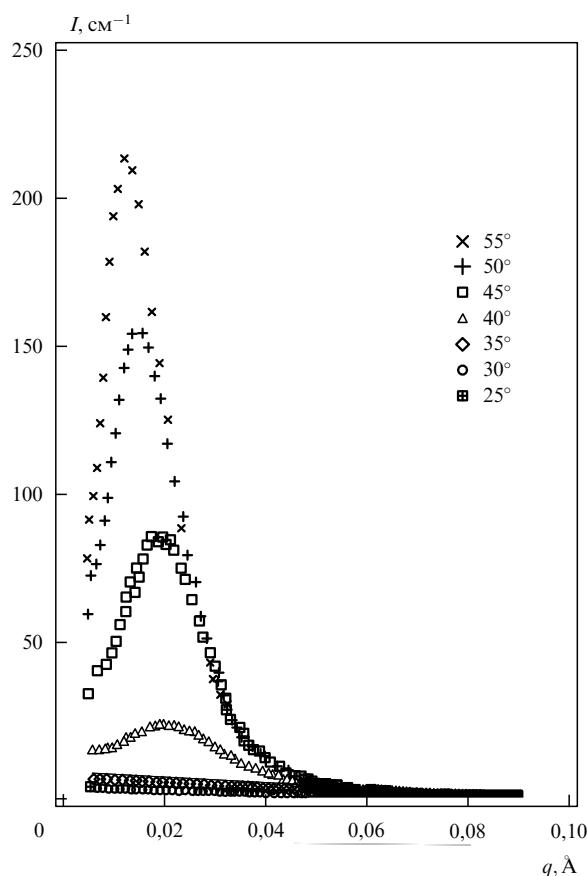


Рис. 4. Зависимость интенсивности малоуглового нейтронного рассеяния от волнового вектора для гелей на основе сополимеров ПНИПА и акрилата натрия, набухающих в тяжелой воде, при различных температурах [30].

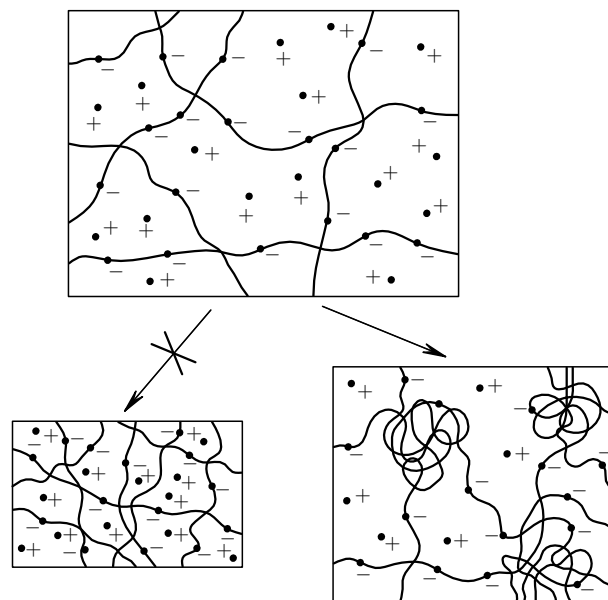


Рис. 5. К пояснению возможности микрофазного расслоения в слабозаряженном полиэлектролитном геле в плохом растворителе.

Пусть мы имеем слабозаряженный полиэлектролитный гель и пусть качество растворителя для незаряженных звеньев постепенно ухудшается (что соответствует повышению температуры для термочувствительных НИПА-звеньев). Тогда гель будет стремиться сколлапсировать. Однако резкое уменьшение объема геля (и, следовательно, объема, в котором могут находиться контрионы) ведет к значительным потерям в трансляционной энтропии контрионов. Вместо этого альтернативной возможностью является образование микроструктуры (см. рис. 5) с чередующимися агрегатами гидрофобных незаряженных звеньев и сильно набухшими областями, в которых находится большинство заряженных звеньев и контрионов. При этом число невыгодных контактов незаряженных звеньев с водой существенно уменьшается без значительного изменения объема геля и, следовательно, без изменения осмотического давления контрионов. Иными словами, образование микроструктуры возможно уже для геля в набухшем состоянии, что полностью соответствует экспериментальным данным [30].

Следует отметить, что первоначальное теоретическое предсказание [36] было сделано не для случая полимерного геля, а для полиэлектролитного раствора в плохом растворителе, где, как легко понять, применимы сходные аргументы. Впоследствии было показано, что явление микрофазного расслоения в полиэлектролитных системах имеет общий характер: оно имеет место для всех систем с конкуренцией тенденции к сегрегации компонентов на малых масштабах и стабилизирующего дальнедействующего фактора кулоновского происхождения, препятствующего образованию крупномасштабных неоднородностей. В частности, было исследовано микрофазное расслоение в смесях слабозаряженных поликатионов и полианионов с несовместимостью незаряженных звеньев [38, 39], в смесях заряженного и нейтрального полимеров [40, 41], в смесях двух одноименно заряженных полиэлектролитов с разной долей заряженных звеньев, для полиэлектролитных растворов в плохих растворителях [42].

Приведем, например, исходное теоретическое выражение для свободной энергии F смеси двух слабозаряженных полиэлектролитов А и В, растворенных в общем растворителе S, на основании которого можно сделать вывод о выгоде микрофазного расслоения в такой системе. Для этого свободная энергия должна быть записана для микронеоднородного состояния, в котором объемные доли компонентов Φ_A , Φ_B и Φ_S есть функции пространственной координаты $\mathbf{r}$. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} = & \frac{1}{b^3} \int d^3r \left\{ \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \Phi_S \ln \Phi_S + \right. \\ & + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B + \chi_{AS} \Phi_A \Phi_S + \chi_{BS} \Phi_B \Phi_S + \sum_i n_i \ln n_i + \\ & + \frac{l_A b}{24} \frac{(\nabla \Phi_A^{1/2}(\mathbf{r}))^2}{\Phi_A} + \frac{l_B b}{24} \frac{(\nabla \Phi_B^{1/2}(\mathbf{r}))^2}{\Phi_B} \left. \right\} + \\ & + \frac{1}{2\epsilon kT} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (2)$$

Выражение (2) записано в приближении решеточной модели Флори–Хаггинса, т.е. предполагается, что мономерные звенья А и В, а также молекулы растворителя S занимают одну ячейку решетки объемом $v = b^3$, а взаимодействие компонентов определяется константами Флори–Хаггинса χ_{AB} , χ_{BS} и χ_{AS} [43, 15]. Используются следующие обозначения: T — температура, k — константа Больцмана, N_A и N_B — число звеньев в цепях А и В; l_A и l_B — длины куловских сегментов этих цепей, $n_i(\mathbf{r})$ — концентрация низкомолекулярных ионов сорта i в точке $\mathbf{r}$, ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя,

$$\rho(r) = e \left[\sum_i z_i n_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{v} z_A f_A \Phi_A(\mathbf{r}) + \frac{1}{v} z_B f_B \Phi_B(\mathbf{r}) \right] \quad (3)$$

— объемная плотность зарядов в точке $\mathbf{r}$. В выражении (3) e — элементарный заряд, z_i , z_A и z_B — валентности низкомолекулярного звена сорта i , заряженных звеньев на цепях А и В соответственно; f_A и f_B — доли заряженных звеньев на цепях А и В.

В функционале (2) первые три члена в фигурных скобках описывают трансляционную энтропию цепей и эффекты исключенного объема, следующие три члена — некулоновские взаимодействия между компонентами, следующая сумма представляет собой вклад от трансляционной энтропии низкомолекулярных ионов, последние два члена — потери в энтропии, связанные с неоднородным распределением концентрации полимеров А и В (энтропия Лифшица [1–4]). Последнее слагаемое в выражении (2) описывает вклад от кулоновских взаимодействий. В (2) только две из

трех функций $\Phi_A(\mathbf{r})$, $\Phi_B(\mathbf{r})$ и $\Phi_S(\mathbf{r})$ независимы, так как справедливо условие несжимаемости

$$\Phi_A(\mathbf{r}) + \Phi_B(\mathbf{r}) + \Phi_S(\mathbf{r}) = 1. \quad (4)$$

Функции $n_i(\mathbf{r})$, $\Phi_A(\mathbf{r})$ и $\Phi_B(\mathbf{r})$ связаны друг с другом уравнением Пуассона–Больцмана [44], причем для описания микродомной структуры, возникающей в результате микрофазного расслоения, это уравнение не может быть линеаризовано, т.е. приведено к форме Дебая–Хюккеля [41].

С учетом всех этих дополнительных связей между функциями функционал (2) должен быть минимизирован по всем возможным распределениям $\Phi_A(\mathbf{r})$, $\Phi_B(\mathbf{r})$ и $n_i(\mathbf{r})$ для определения распределения, отвечающего минимуму свободной энергии. Решение этой задачи в общем виде приводит к большим математическим трудностям и его удалось выполнить до конца лишь для нескольких частных случаев.

Например, на рис. 6 представлены фазовые диаграммы, полученные в работе [41] прямой минимизацией свободной энергии (2) для смеси нейтрального (В) и заряженного (А) полимеров с $N_A = N_B = 10^3$ и долей заряженных звеньев $f_A = 0,01$ для трех значений параметра τ , характеризующего диэлектрическую проницаемость среды. При минимизации в работе [41] было принято во внимание только упорядочение с образованием микродомной структуры ламеллярного типа. На рисунке 6 заштрихованы области стабильности фазы с микрофазным расслоением, тогда как области расслоения на две макроскопические фазы отмечены точками. Видно, что область стабильности фазы с микродомной структурой отвечает острову внутри области макроскопического фазового расслоения, так что с увеличением параметра несовместимости компонентов χ микродомная структура обычно возникает в одной из фаз, получающихся в результате макроскопического фазового расслоения. Можно также заметить, что остров стабильности фазы с микродомной структурой увеличивается с ростом диэлектрической проницаемости среды.

Рассчитанный в работе [41] период ламеллярной микродомной структуры λ оказался в большинстве случаев порядка 50–200 характерных размеров звеньев, что отвечает нескольким десяткам нанометров. Поэтому возникающие микронеоднородности можно отнести к регулярным наноструктурам.

В работе [42] задача вычисления фазовой диаграммы и характеристик возникающей микродомной структуры для растворов слабо заряженных полиэлектролитов в плохих растворителях была решена полностью в так называемом приближении слабой сегрегации, предусматривающем разложение функционала типа (2) по степеням отклонения от средних значений концентрации полимера и контрионов. Это приближение справедливо вблизи спиноды микрофазного расслоения [31, 32]. На рисунке 7 приведена полученная в [42] фазовая диаграмма для бесолевого случая в переменных $(\chi, \langle \Phi \rangle)$, где χ — параметр взаимодействия полимер–растворитель, $\langle \Phi \rangle$ — средняя объемная доля полимера в растворе. Отмечены области стабильности изотропного раствора (1), объемноцентрированной кубической фазы сферических гидрофобных мицелл (2), гексагональной фазы цилиндрических гидрофобных мицелл (3), ламеллярной фазы с чередующимися гидрофобными и сильно набухшими в воде слоями (4), а также область макроскопического фазового расслоения на две фазы. Видно, что качественный вид этой фазовой диаграммы совпадает с таковым для диаграммы на рис. 6: микродомные фазы различной морфологии стабильны на "островах" внутри области макроскопического фазового расслоения, при увеличении χ микродомная структура

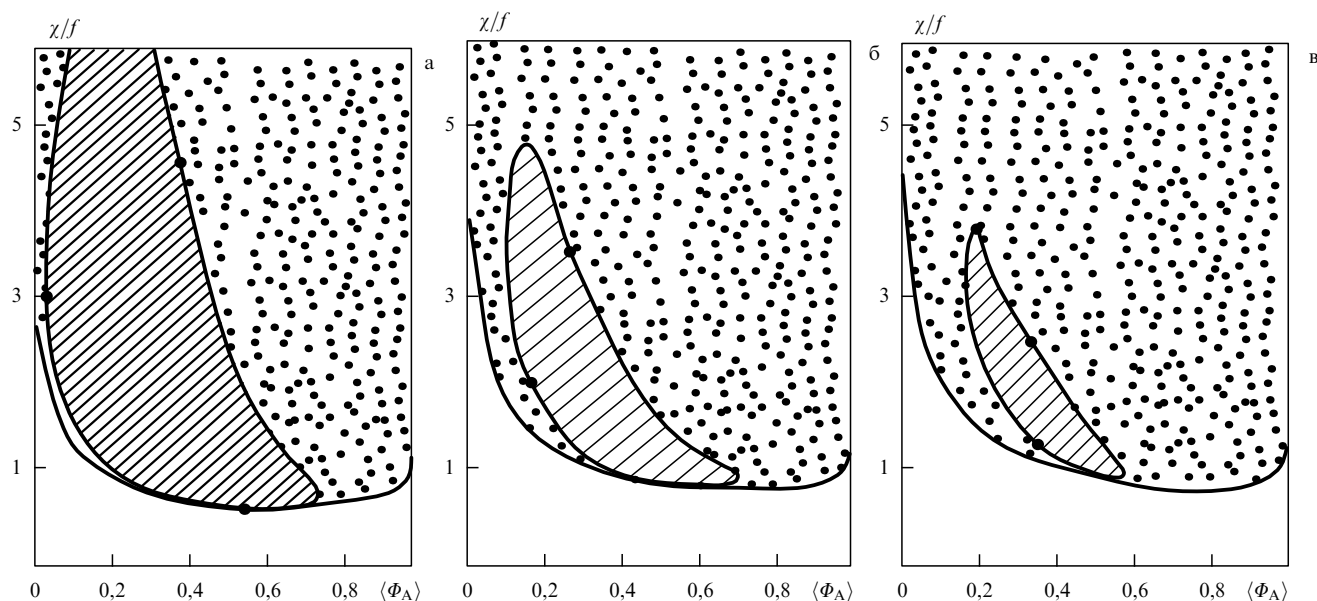


Рис. 6. Фазовые диаграммы для смеси нейтрального и заряженного полимеров с $N_A = N_B = 10^3$, долей заряженных звеньев $f_A = 0,01$ и параметром Флори–Хаггинса χ для значений безразмерного параметра $\tau = 4\pi e^2 / \epsilon k T a = 1$ (а), 3 (б), 4 (в) [41]. Области термодинамической стабильности фазы с ламеллярной микродоменной структурой заштрихованы. Точками отмечены области расслоения на две макроскопические фазы; $\langle \Phi_A \rangle$ — средняя объемная доля полимера А.

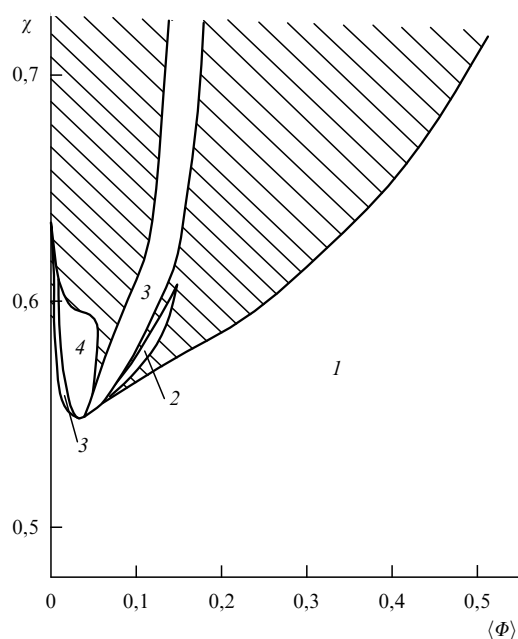


Рис. 7. Фазовая диаграмма для бессолевого раствора слабозаряженного полиэлектrolита в плохом растворителе для $\tau = 4\pi e^2 / \epsilon k T a = 4$ [42]. На диаграмме показаны области стабильности изотропного раствора (1), объемноцентрированной кубической решетки сферических мицелл (2), гексагональной решетки цилиндрических мицелл (3), ламеллярной фазы (4), а также области макроскопического фазового расслоения (заштрихованы); χ — параметр взаимодействия полимер–растворитель, $\langle \Phi \rangle$ — средняя объемная доля полимера в растворе.

возникает как результат макроскопического фазового расслоения в одной из сосуществующих фаз. Что касается периода возникающей структуры, то, как и для смеси полимеров, он оказывается порядка десятка нанометров.

Основные экспериментальные результаты работ [30, 34, 35] относительно периода микродоменной структуры, его

зависимости от концентрации полимера, добавленной соли, доли заряженных звеньев находятся в соответствии с теорией, развитой в [36–42]. Вместе с тем, эксперименты проводились в основном для полиэлектrolитных гелей, а изложенная теория развивалась для растворов и смесей линейных макромолекул. Это расхождение было устранено в недавней работе [45], где теория [36–42] была обобщена для полиэлектrolитных гелей в плохих растворителях. Чтобы учесть связанность макромолекул в сетку геля, к свободной энергии (2) был добавлен феноменологический член, предложенный де Женом [46] и учитывающий невозможность для мономерных звеньев данной субцепи (между двумя сшивками) оказаться вдали от ячейки сетки, к которой данная субцепь принадлежит. Обобщая результаты по микрофазному расслоению для случая полиэлектrolитного геля, необходимо также принять во внимание, что объем полимерной системы (геля) теперь не фиксирован, а должен определяться из условия равенства нулю осмотического давления геля [17].

Получающаяся в результате вычислений [45] кривая коллапса, описывающая зависимость средней объемной доли полимера в геле $\langle \Phi \rangle$ (величина, обратно пропорциональная объему геля V) от параметра несовместимости полимер–растворитель χ , приведена на рис. 8 для одного из характерных случаев (6 % звеньев в геле заряжены, число звеньев в субцепи между двумя сшивками равно 1000). Видно, что в отличие от классической картины коллапса в данном случае контракция геля осуществляется в несколько приемов: при ухудшении качества растворителя вначале гель из упорядоченной набухшей фазы переходит в промежуточную фазу с микродоменами ламеллярной симметрии, затем следует новый скачок объема и одновременно изменение морфологии микродоменной структуры на гексагональную с цилиндрическими гидрофобными мицеллами. Наконец, в ходе последнего скачка объема, возникает сколлапсированная неупорядоченная фаза. Период микродоменной структуры в промежуточных фазах нетривиальной морфологии во всех случаях составляет 15–20 размеров звена, т.е. приблизительно равен 10 нм. Как видно из рис. 8, в области коллапса помимо перечисленных

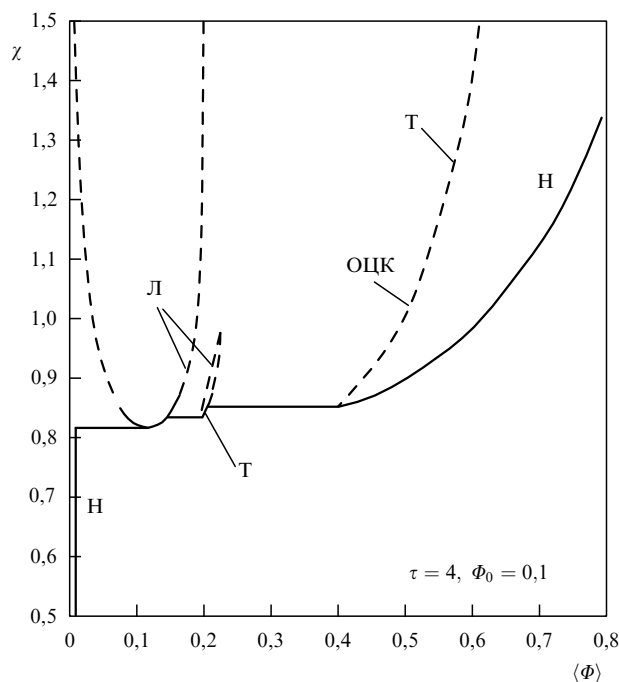


Рис. 8. Зависимость средней объемной доли полимера в геле $\langle \Phi \rangle$ от параметра несовместимости полимер–растворитель χ для полиэлектролитного геля с долей заряженных звеньев 0,06 (число мономерных звеньев в субцепи между двумя сшивками равно 1000, $\tau = 4$, объемная доля полимера при синтезе равна 0,1). Сплошная кривая соответствует равновесной кривой коллапса, различными штриховыми линиями обозначены метастабильные состояния с микродоменной структурой разной морфологии (Л — ламеллярная фаза, Т — триангулярная фаза, ОЦК — объемно-центрированная кубическая фаза, Н — неупорядоченная фаза).

существует и множество метастабильных фаз, поэтому при немономотонном изменении параметра χ возможны явления гистерезиса.

Таким образом, согласно работе [45], за счет возможности существования и стабильности в коллапсирующем полиэлектролитном геле микродоменных фаз различной морфологии коллапс может происходить в несколько стадий с образованием геля с микрофазным нанорасслоением в промежуточных состояниях. В этом случае для конформационных переходов в полиэлектролитном геле следует ожидать выраженных явлений гистерезиса. Эти теоретические результаты следует сопоставить с недавними экспериментальными данными работы [47], где были зарегистрированы и промежуточные фазы, и явления гистерезиса.

4. Упорядочение в комплексах полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами

Другим примером полиэлектролитной системы, в которой образуются регулярные наноструктуры, являются комплексы заряженных полимерных гелей с противоположно заряженными ПАВ. Исследование этих комплексов началось с теоретической работы [24] и соответствующих макроскопических экспериментов [23, 48, 49]. Изложим основные результаты работы [24] на качественном уровне.

Предположим, что полиэлектролитный гель набухает в большом объеме разбавленного раствора противоположно заряженного ПАВ (рис. 9а); концентрация этого раствора

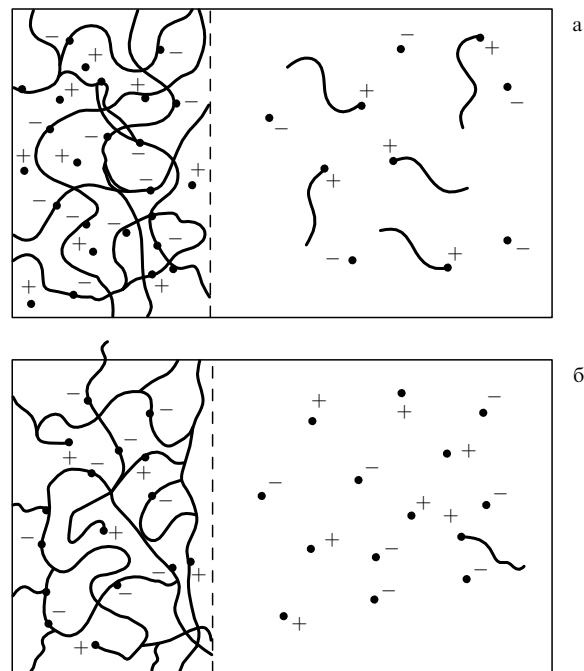


Рис. 9. Полиэлектролитный гель помещается в разбавленный раствор противоположно заряженного ПАВ (а), в результате контрионы геля замещаются на ПАВ (б). Молекулы ПАВ изображены в виде коротких гидрофобных цепочек с заряженным концевым звеном.

намного ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для ПАВ. Тогда у системы появляется дополнительная степень свободы по отношению к набуханию в чистой воде: становится возможным ионный обмен между контрионами геля и ионами ПАВ во внешнем растворе. Если объем внешнего раствора достаточно велик, то этот ионный обмен приведет к тому, что практически все контрионы будут замещены на ионы ПАВ (рис. 9б). Таким образом, можно сделать вывод, что в ситуации, изображенной на рис. 9, молекулы ПАВ будут эффективно абсорбироваться гелем и, следовательно, их концентрация внутри геля может легко превысить ККМ. Следовательно, можно ожидать, что внутри геля будут образовываться мицеллы.

Образованию мицелл внутри геля способствует также и следующее обстоятельство, впервые отмеченное в [24]: ККМ внутри геля на самом деле существенно ниже, чем во внешнем растворе. Теория этого эффекта разработана в [24], качественно его можно пояснить следующим образом. Когда мицелла формируется в водном растворе (рис. 10а), она обладает значительным зарядом, который частично компенсируется в результате концентрирования контрионов ПАВ вблизи мицеллы. Тем самым, происходит суще-

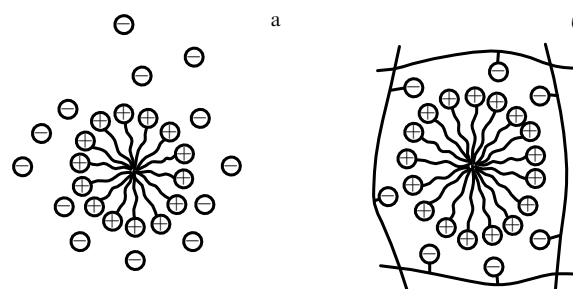


Рис. 10. Мицелла ПАВ в водном растворе (а) и в геле (б).

ственная иммобилизация контрионов ПАВ, что невыгодно по энтропийным соображениям. В то же время, когда мицелла ПАВ образуется внутри геля (рис. 10б), нейтрализация заряда этой мицеллы происходит зарядами геля, которые изначально иммобилизованы, поскольку встроены в гель и не обладают трансляционной энтропией. Следовательно, энтропийные потери от мицеллообразования в этом случае существенно меньше, что и приводит к значительному снижению ККМ для ситуации, изображенной на рис. 10б.

Теоретическое рассмотрение работы [24] показывает, что за счет организации ПАВ внутри геля в мицеллы распирающее осмотическое давление контрионов в геле существенно уменьшается и гель по ходу абсорбции ПАВ коллапсирует. Получающийся сколлапсированный комплекс гель–противоположно заряженный ПАВ соответствует соотношению 1:1 по зарядам и содержит гидрофобные микрообласти за счет агрегации хвостов ПАВ. Поэтому следует ожидать, что этот комплекс обладает способностью хорошо абсорбировать малые примеси органических молекул, растворенных в воде.

Таковы были основные теоретические предсказания работы [24]. Впоследствии эти предсказания были подтверждены экспериментальными результатами работ [23, 29, 49–53] на широком круге объектов полиэлектролитный гель–противоположно заряженный ПАВ. В качестве гелей выбирались гомо- и сополимеры практически всех мономерных единиц, изображенных на рис. 2, т.е. как поликатионы, так и полианионы, как сильно-, так и слабозаряженные гели, как температурно-независимые, так и термочувствительные мономерные звенья. Основные из использованных противоположно заряженных ПАВ — анионные (для катионных сеток) — алкилсульфаты натрия (химическая структура изображена на рис. 11а) — и катионные (для анионных сеток) — алкилпиридиний хлориды (рис. 11б).

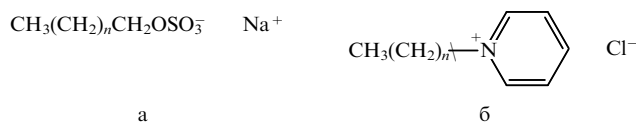


Рис. 11. Структурные формулы ПАВ: алкилсульфат натрия (а) и алкилпиридиний хлорид (б). Число n углеродных атомов в гидрофобном хвосте может варьироваться.

Для всех пар гель–противоположно заряженный ПАВ макроскопические эксперименты дали сходные результаты. На рисунке 12а приведены данные [23] по уменьшению массы гелей за счет добавления ПАВ в виде зависимости от молярного отношения по зарядам γ между добавленными ПАВ и зарядами на геле. Видно, что и для пары катионный гель–анионный ПАВ и для комплекса анионный гель–катионный ПАВ гель достаточно резко сжимается при добавлении ПАВ. Следует, впрочем, отметить, что в этих координатах коллапс описывается непрерывной кривой без скачка.

Рисунок 12б показывает, что молекулы ПАВ действительно интенсивно поглощаются гелем. На этом рисунке приведены зависимости от γ константы распределения молекул ПАВ между гелем и внешним раствором (отношение концентраций молекул ПАВ в геле и во внешнем растворе) для анионных гелей, взаимодействующих с цетилипидиний бромидом [23]. Эти молекулы ПАВ обладают полосой поглощения в ультрафиолетовой области, поэтому их концентрация может быть непосредственно определена спектрофотометрически. Видно, что при оптимальном количестве добавленных молекул ПАВ отношение концентраций ПАВ внутри и вне геля достигает четырех

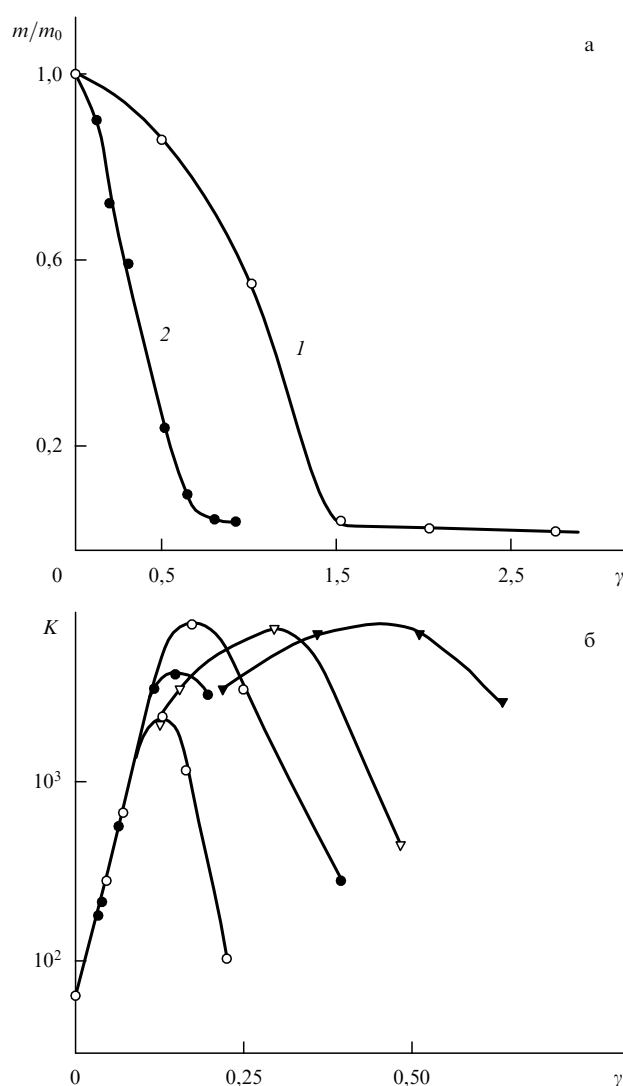


Рис. 12. (а) Уменьшение массы m полиэлектролитного геля при добавлении противоположно заряженного ПАВ; m_0 — масса геля при набухании в водном растворе; γ — молярное отношение числа добавленных молекул ПАВ к числу заряженных мономерных звеньев сетки. Кривая 1 соответствует катионным гелям на основе диаллилдиметиламмоний бромида, взаимодействующим с додецилсульфатом натрия, кривая 2 — анионным гелям на основе метакрилата натрия, взаимодействующим с цетилипидиний бромидом. (б) Константа распределения молекул цетилипидиний бромида, образующих комплекс с анионными гелями на основе метакрилата натрия (т.е. отношение концентраций внутри и вне геля) как функция от молярного отношения γ числа добавленных молекул ПАВ к числу заряженных мономерных звеньев сетки. Различные кривые соответствуют разным долям заряженных звеньев в геле.

порядков, поэтому ПАВ действительно интенсивно абсорбируются гелем. Не удивительно, что при столь высокой концентрации ПАВ внутри геля молекулы ПАВ организуются в мицеллы.

Существование мицелл (или гидрофобных агрегатов) внутри геля было косвенно подтверждено интенсивной абсорбцией комплексами геля ПАВ водонерастворимых красителей [48], а также фенолов, растворенных в незначительном количестве во внешнем растворе [54]. В таблице 1 приведены значения константы распределения для фенолов (т.е. отношение концентраций фенолов в геле и во внешнем растворе), а также процент абсорбированных молекул для случая, когда абсорбирующим агентом выступает комплекс катионного геля на основе диаллилдиметиламмоний бро-

Таблица 1. Доля абсорбированных молекул фенолов и константы распределения гель – внешний водный раствор (400 л на моль катионных групп геля) для комплексов гелей на основе диаллилдиметиламмоний бромида с калиевыми солями жирных кислот с различной длиной гидрофобного хвоста

Фенол	Пирогалол		Галловая кислота		Тетрахлор-гваякол		α -нафтол	
ПАВ	%	K	%	K	%	K	%	K
$C_{11}H_{23}$	93	1040	99	13000	86	220	—	—
$C_{13}H_{27}$	92	450	99	3200	69	50	72	210
$C_{17}H_{35}$	96	800	99	2800	80	130	75	80

мида и противоположно заряженных калиевых солей жирных кислот с различной длиной гидрофобного хвоста. Эксперимент проводился при комнатной температуре в условиях, когда на один моль заряженных катионных групп геля приходилось 400 л воды. Видно, что органические молекулы фенолов действительно интенсивно абсорбируются комплексами гель – ПАВ, что возможно лишь при существовании внутри этих комплексов гидрофобных агрегатов ПАВ.

В работе [49] концентрация ПАВ, соответствующая образованию мицелл в геле (т.е. ККМ внутри геля), была определена и непосредственно — для комплексов катионных гелей на основе диаллилдиметиламмоний бромида и противоположно заряженного ПАВ, додецилсульфата натрия. Для этого измерялись спектры флуоресценции гидрофобных органических флуоресцентных меток — молекул пирена. По этим спектрам можно судить о степени гидрофобности окружения молекул пирена. При концентрациях ПАВ ниже ККМ эти молекулы в основном окружены водой, и спектр флуоресценции соответствует кривой 1 на рис. 13а. При превышении ККМ молекулы пирена концентрируются в основном внутри гидрофобных ядер мицелл, т.е. их окружение становится гидрофобным, и спектр флуоресценции изменяется — в этом случае он отвечает кривой 2 на рис. 13а. О степени гидрофобности окружения молекул пирена можно судить по отношению интенсивностей I_3/I_1 характерных пиков на спектре флуоресценции, а также по появлению нового эксиммерного максимума в области длин волн ~ 470 нм. На рисунке 13б приведена зависимость отношения I_3/I_1 от концентрации добавленного ПАВ. Видно, что при $C^* = 5,5 \times 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ отношение I_3/I_1 резко изменяется от значения, отвечающего чисто водному окружению молекул пирена, до существенно большей величины (что соответствует увеличению гидрофобности окружения). Поэтому концентрацию C^* следует отождествить с ККМ для мицелл в геле. Если сравнить эту концентрацию с ККМ додецилсульфата натрия в чистой воде ($8,3 \times 10^{-3}$ моль $л^{-1}$), то можно сделать вывод, что ККМ в геле более чем на порядок ниже, что полностью соответствует теоретическим предсказаниям работы [24].

Впрочем, следует отметить, что увеличение отношения I_3/I_1 при ККМ оказывается больше для мицеллообразования в чисто водном растворе (там это отношение возрастает от 0,7 до 1,0 [55]), чем для случая формирования гидрофобных агрегатов в геле. Это говорит о том, что окружение молекул пирена, абсорбированного гидрофобными агрегатами, в геле более полярно, чем в случае, когда пирен попадает в мицеллы додецилсульфата натрия в чистой воде. Уже отсюда можно сделать вывод, что структура гидрофобных агрегатов в геле не совпадает с таковой для мицелл в растворе. В работе [49] было высказано предположение, что это есть следствие включения цепей геля в мицеллярную структуру ПАВ внутри геля.

С учетом этого естественным следующим шагом было непосредственное изучение структуры комплекса гель –

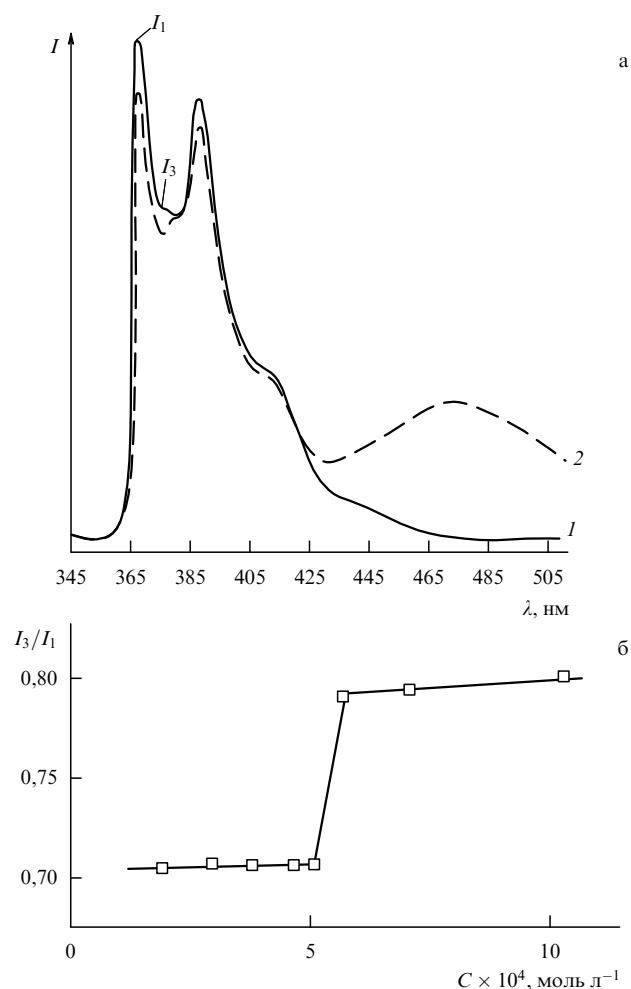


Рис. 13. (а) Характерные спектры флуоресценции молекул пирена в водном (1) и гидрофобном (2) окружении. Кривая 2 получена в водном растворе додецилсульфата натрия с концентрацией $5,8 \times 10^{-4}$ моль $л^{-1}$. (б) Отношение интенсивностей пиков на спектре флуоресценции пирена I_3/I_1 как функция концентрации додецилсульфата натрия в комплексе с гелем на основе диаллилдиметиламмоний бромида.

ПАВ методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Это было сделано для нескольких типов комплексов [56–61], и полученные результаты во всех случаях оказались схожими. Ниже мы остановимся на результатах наиболее подробного исследования структуры комплексов катионных гелей на основе диаллилдиметиламмоний хлорида с додецилсульфатом натрия [58–61].

Вообще говоря, изначально мы не ожидали обнаружить сколько-нибудь заметной регулярности в расположении мицеллярных агрегатов внутри геля. Это связано с тем, что гель получается случайной сополимеризацией мономеров и мультифункциональных сшивок и является в этом смысле статистически неупорядоченной системой. Тем большим сюрпризом явились результаты малоуглового рентгеновского рассеяния для данного комплекса, приведенные на рис. 14 [58]. Узкие и интенсивные пики на кривой рассеяния отвечают исключительно высокой степени упорядочения и регулярности расположения агрегатов ПАВ внутри геля. Хорошо разрешается не только основной пик, но и пики высших порядков. Их положение соответствует гексагональной цилиндрической структуре для расположения агрегатов в данном комплексе.

Из ширины основного пика на кривой малоуглового рассеяния можно извлечь информацию о степени регуляр-

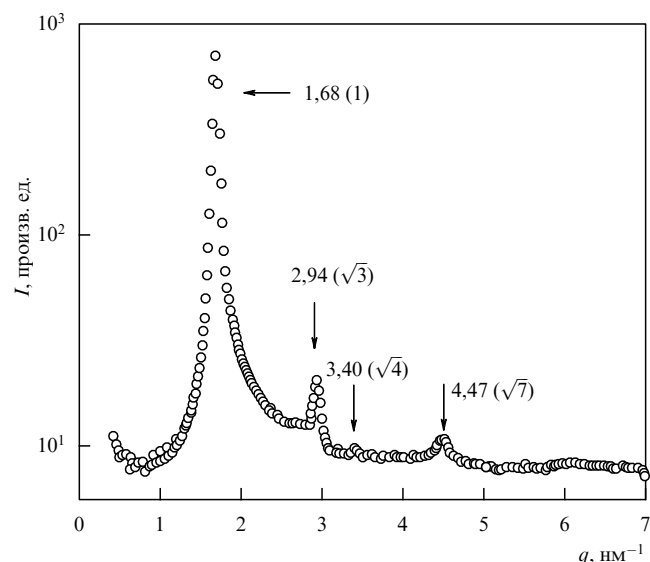


Рис. 14. Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния как функция волнового вектора рассеяния для комплекса катионных гелей на основе диаллилдиметиламмоний хлорида и анионного ПАВ додецилсульфата натрия.

ности расположения микронеоднородностей в системе. Оказывается, что для системы, кривая малоуглового рассеяния которой приведена на рис. 14, расстояние, на котором агрегаты выстраиваются в практически совершенный суперкристаллический порядок, есть 80 нм, тогда как средний размер ячейки геля минимум в четыре раза меньше. Следовательно, можно сделать вывод, что несмотря на то, что гель является статистически неупорядоченной системой, цепи геля должны быть структурно включены в возникающие упорядоченные агрегаты (регулярные микронеоднородности), они не нарушают порядка в системе, т.е. среда статистически неоднородного геля вполне пригодна для самоорганизации ПАВ.

Положение основного пика задает период возникающей структуры. Для рассматриваемого комплекса (см. рис. 14) он оказывается равным 3,7 нм, что немного больше, чем удвоенная длина молекул додецилсульфата натрия (3,4 нм). Этот результат также не противоречит тому, что цепи геля оказываются включенными в возникающую регулярную структуру.

В настоящее время объем имеющихся экспериментальных данных недостаточен для доказательных утверждений о конкретной молекулярной структуре возникающих комплексов, однако ряд выводов может быть сделан на основе следующих дополнительных экспериментальных результатов [59–61]. Во-первых, интенсивность и ширина наблюдаемых пиков зависят от концентрации добавленных молекул ПАВ. Из рисунка 15а следует, что с увеличением концентрации ПАВ основной пик становится интенсивнее и уже. Нужно, однако, отметить, что когда концентрация ПАВ превышает ККМ во внешнем растворе, пики опять расширяются [60].

Кроме того, оказалось, что картина малоуглового рентгеновского рассеяния, показанная на рис. 14, довольно мало чувствительна к степени сшивки сетки; по крайней мере для процентного содержания мультимодальных единиц в исходной смеси при гелеобразовании в 0,5 %, 1 % и 2 % зависимость интенсивности рассеяния от волнового вектора остается неизменной [59]. Этот результат, по-видимому, говорит о том, что хотя полимерные цепи геля входят в образующиеся регулярные наноструктуры, места сшивок цепей исключены из этих упорядоченных образований.

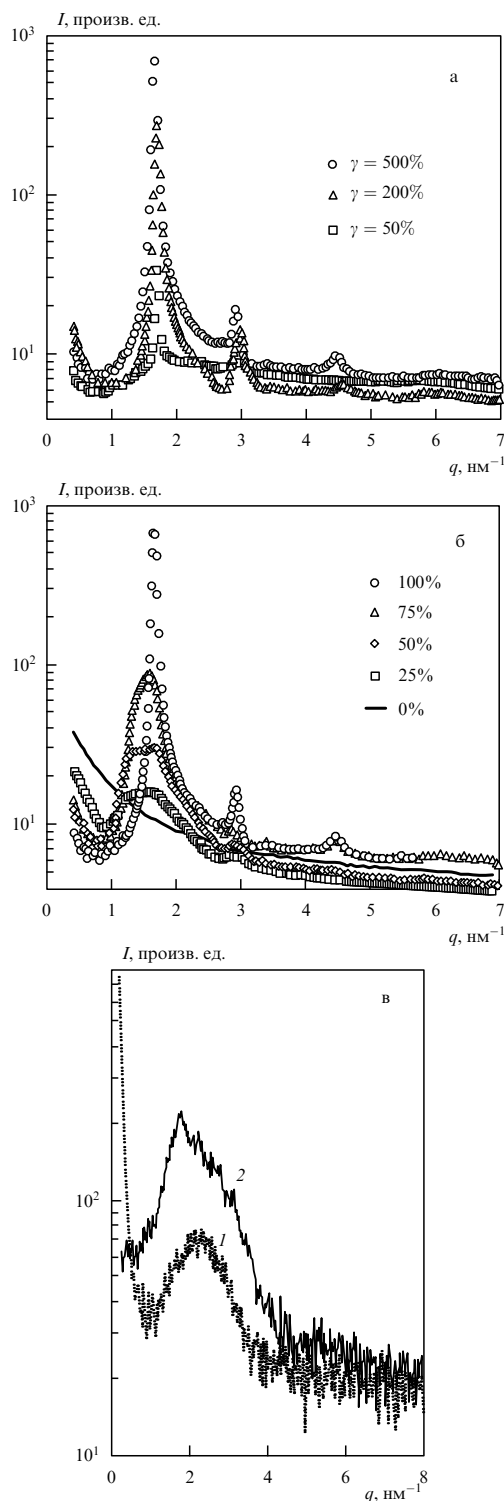


Рис. 15. (а) Кривые интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для комплекса гелей на основе диаллилдиметиламмоний хлорида с додецилсульфатом натрия для разных значений γ мольных отношений числа добавленных молекул ПАВ к числу заряженных мономерных звеньев сетки. (б) Кривые интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для комплекса гелей на основе сополимеров диаллилдиметиламмоний хлорида с акриламидом, взаимодействующих с додецилсульфатом натрия для различных значений содержания катионных звеньев в геле (указано на рисунке). (в) Кривые интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для водных растворов додецилсульфата натрия концентрации 15 (1) и 30 (2) весовых процентов при комнатной температуре.

Надмолекулярный порядок в комплексе гель–ПАВ оказался чрезвычайно чувствительным к степени заряженности геля. На рисунке 15б представлены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для полностью заряженных катионных гелей, а также для гелей, содержащих 25 %, 50 %, 75 % и 100 % нейтральных акриламидных звеньев (см. рис. 2). Видно, что с введением незаряженных звеньев упорядочение в комплексе монотонно снижается, а соответствующий характерный пространственный период немного увеличивается.

Наконец, в работе [60] были получены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для данных катионных гелей, взаимодействующих не только с додецилсульфатом натрия, но и с другими алкилсульфатами натрия с различной длиной гидрофобного хвоста. Оказалось, что характерный период возникающей наноструктуры (который определялся по положению основного пика) возрастает пропорционально увеличению длины гидрофобного хвоста ПАВ, что и следовало ожидать. Симметрия возникающей суперкристаллической решетки остается гексагональной для длин гидрофобного хвоста в 12, 14 и 16 углеродных атомов. Что касается децилсульфата натрия (10 углеродных атомов), то в комплексе с катионным гелем этот ПАВ дает сложную картину хорошо разрешимых узких пиков, анализ положений которых позволяет классифицировать возникающую суперрешетку как простую кубическую [60].

Возникает вопрос, является ли обнаруженная высокоупорядоченная самоорганизация ПАВ свойством комплекса гель–ПАВ, или же она может наблюдаться при тех же концентрациях ПАВ в чисто водных растворах? Для ответа на этот вопрос были проведены эксперименты по малоугловому рентгеновскому рассеянию от растворов ПАВ в воде при тех же концентрациях, что и в геле. Результаты для растворов додецилсульфата натрия при концентрациях 15 и 30 весовых процентов представлены на рис. 15в. Следует отметить, что концентрация ПАВ в геле для экспериментов, результаты которых приведены на рис. 14, 15, находилась в этом интервале. Видно, что никаких следов высокоупорядоченного состояния мицелл ПАВ в этом интервале концентраций не обнаруживается. Таким образом, можно заключить, что молекулы ПАВ в геле более упорядочены, чем ПАВ в водном растворе при тех же концентрациях, несмотря на статистически неупорядоченный характер геля. Следовательно, среда статистического полиэлектролитного геля не только не мешает, а способствует формированию совершенных наноструктур для противоположно заряженных ПАВ.

Этот факт может иметь далеко идущие последствия для разработки новых способов получения веществ с заданной микроархитектурой. До сих пор для получения совершенных молекулярных архитектур использовались в основном процессы самосборки на плоскости [62, 63]. Это направление, однако, не решает всех возможных в этой области задач, поскольку присутствие плоскости неизбежно вводит в получающиеся структуры мотив плоского слоя. Полимерные гели могут дать альтернативный шаблон для самосборки, когда молекулярная организация происходит не на плоскости, а в объеме, занятом гелем. Разумеется, для целенаправленного продвижения в этом направлении необходимо научиться получать гели с контролируемой топологической структурой, что является нетривиальной задачей.

5. Мультиплетная структура в иономерных системах

Как уже отмечалось во введении, ситуация, когда контрионы диссоциируют и движутся независимо от полиэлектролитной цепи, не является единственной. Если среда является малополярной (например, если растворителем

служит не вода, а органическая жидкость, или в случае расплава ион-содержащих цепей), контрионы "конденсируются" на коионах полимерной цепи, образуя так называемые ионные пары (рис. 16). Понятие ионных пар применяется для слабозаряженных систем, когда можно считать (как на рис. 16), что ассоциируют именно точечные заряды. Получающаяся макромолекула с редко расположенными вдоль цепи ионными парами называется иономером [64]. В альтернативном случае сильнозаряженной полимерной цепи конденсация контрионов происходит на заряженной линии, т.е. на объекте цилиндрической симметрии. Этот случай следует рассматривать особо, конденсации контрионов посвящается обширная литература [65, 66], однако такие системы остаются за пределами рассмотрения настоящего обзора.

Возвращаясь к иономерам, т.е. к слабозаряженным полиэлектролитам с конденсированными контрионами (рис. 16), рассмотрим условия, при которых образование ионных пар является термодинамически выгодным. При объединении двух противоположных зарядов в ионную пару выигрывается кулоновская энергия $e^2/\epsilon r_0$, где e — элементарный заряд, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, а r_0 — расстояние между зарядами в ионной паре. Проигрывается же трансляционная энтропия одного из ионов, с точностью до логарифмических факторов соответствующий проигрыш составляет kT в расчете на одну ионную пару. Следовательно, можно заключить, что если безразмерный параметр $u \equiv e^2/\epsilon r_0 kT$ больше единицы, то должны образовываться в основном ионные пары (рис. 16), если же $u < 1$, то мы имеем свободные контрионы (рис. 1а). Поэтому при $u < 1$ говорят, что система находится в полиэлектролитном режиме, тогда как случай $u > 1$ соответствует иономерному режиму. Из выражения для u следует, что иономерный режим реализуется при сравнительно небольших диэлектрических проницаемостях среды. Если подставить табличные значения для e и k , положить, что температура отвечает комнатной, а $r_0 \sim 0,7$ нм, то легко видеть, что граница режимов соответствует $\epsilon \sim 50$: при больших полярностях среды (например, для водных растворов) мы имеем полиэлектролитный режим, в противном случае — иономерный. В частности, для расплавов полимерных цепей в силу обычной малой полярности незаряженных мономерных единиц реализуется именно этот случай.

В настоящем разделе мы рассмотрим вопрос о самоорганизации в расплавах иономеров. Предположим, что мы имеем расплав цепей типа изображенных на рис. 16, и пусть незаряженные звенья не взаимодействуют специфическим образом ни друг с другом, ни с ионными парами. Тогда единственными взаимодействующими центрами остаются ионные пары, между которыми действуют диполь-дипольные силы. Поскольку в расплаве гибких полимерных цепей всегда можно обеспечить нужную взаимную ориентацию диполей, их взаимодействие отвечает притяжению. Поэтому с точки зрения статистической физики модель иономерной цепи можно представить как статистический сополимер А–В с сильно притягивающимися редко расположенными В-звеньями (рис. 16а).

Какую структуру можно ожидать для расплавов таких цепей? Очевидно, что сильно взаимодействующие В-звенья будут образовывать агрегаты, но по стерическим причинам агрегационное число ограничено. Следовательно, возникает структура типа изображенной на рис. 16б. Агрегаты ионных пар называются в физике полимеров мультиплетными, а возникающая структура — мультиплетной структурой [67].

Наш подход к теоретическому описанию мультиплетной структуры в иономерных расплавах [68–71] основан на аналогии процесса образования такой структуры с микро-

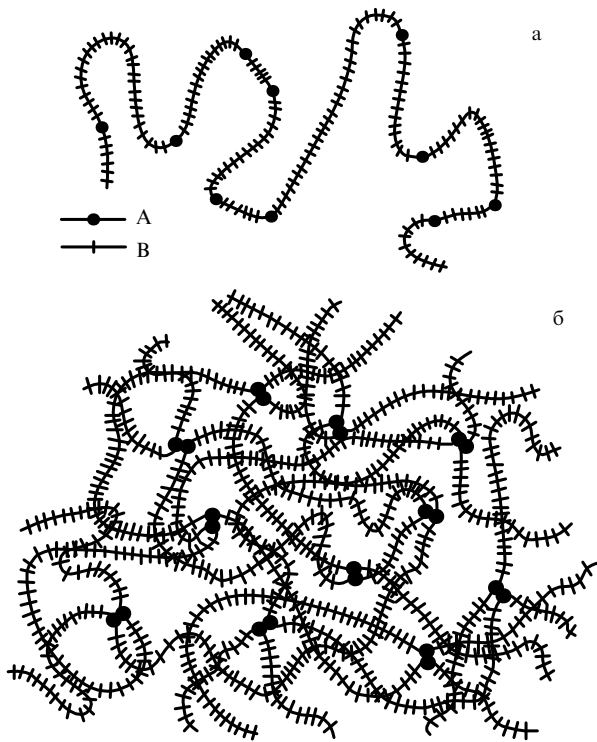


Рис. 16. (а) Статистический сополимер с редкими сильно притягивающимися В-звеньями — модель цепи иономера. (б) Мультиплетная структура в расплаве иономеров.

фазным расслоением в блок-сополимерах [31–33]. Действительно, предположим, что вместо отдельных В-звеньев на рис. 16а мы имеем короткие В-блоки, тогда в расплаве таких блок-сополимеров будут образовываться сферические В-мицеллы, окруженные "морем" А-цепей, т.е. в целом ситуация будет полностью аналогична изображенной на рис. 16б. Явлению микрофазного расслоения в блок-сополимерах посвящена обширная литература [31–33, 72, 73], и основные подходы к его теоретическому описанию ясны. Основная идея работы [68] состояла в том, чтобы применить эти подходы, описать структуру расплава блок-сополимеров, а затем перейти к пределу, когда длина В-блока стремится к единице. Однако путь реализации этой идеи оказался не столь прямолинейным.

Действительно, рассмотрим отдельную В-мицеллу (рис. 17). Пусть число звеньев в цепи В есть N_B (эту величину мы будем впоследствии устремлять к единице, для того чтобы перейти к иономерному случаю), число звеньев в цепи А есть N_A , а коэффициент поверхностного натяжения между А- и В-средами есть σ . Мы будем предполагать сильную агрегацию компонентов, как это и должно быть между ионными парами и неполярным А-окружением. Для определения характеристик В-мицеллы — ее радиуса R_B и агрегационного числа Q (т.е. числа В-блоков в одной мицелле) — свободная энергия мицеллы может быть записана, как сумма трех вкладов [68]:

$$F = F_1 + F_2 + F_3, \quad (5)$$

где $F_1 = 4\pi R_B^2 \sigma$ — поверхностная свободная энергия, F_2 — свободная энергия растяжения А-блоков в "короне" мицеллы, F_3 — свободная энергия растяжения В-цепей в ядре мицеллы (можно показать, что они там действительно растянуты). Вычисление вкладов F_2 и F_3 можно провести стандартными методами, разработанными в теории блок-

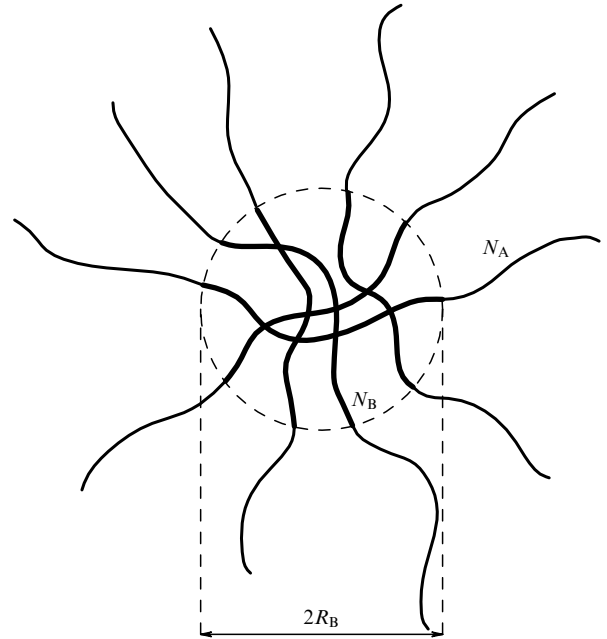


Рис. 17. Отдельная сферическая В-мицелла.

сополимеров. В работе [68] было получено

$$F_2 = \frac{3}{2\pi} \frac{kT}{R_B} Q^2, \quad F_3 = \frac{3\pi^2}{80} kT \frac{R^2}{N_B l_B^2}, \quad (6)$$

где l_B — длина куновского сегмента В-цепи. Для простоты мы здесь будем полагать цепи А и В идентичными с точки зрения их гибкости и исключенного объема, т.е. будем считать одинаковыми их геометрические характеристики и длины куновских сегментов. Свободная энергия (5) должна быть минимизирована по Q с учетом очевидного условия

$$R_B = \left(\frac{3}{4\pi} Q v N_B \right)^{1/3}, \quad (7)$$

где v — объем одного мономерного звена (А или В). Будем считать цепи А и В гибкими, тогда объем звена v и длина куновского сегмента цепи l_B связаны с характерным размером звена a соотношениями $v \sim a^3$, $l_B \sim a$ [4]. С учетом этого, минимизация свободной энергии (5) дает следующие выражения для агрегационного числа и радиуса В-мицеллы:

$$Q \simeq \frac{\sigma a^2}{kT} N_B, \quad R \simeq \left(\frac{\sigma a^2}{kT} N_B^2 \right)^{1/3} a. \quad (8)$$

Однако анализ выражений (8) показывает, что они не могут быть справедливы для очень больших степеней несовместимости компонентов (т.е. при очень больших значениях σ), а именно этот случай представляет для нас основной интерес для описания мультиплетной структуры в иономерных. Действительно, при

$$\frac{\sigma a^2}{kT} > N_B \quad (9)$$

второе из выражений (8) дает $R_B > N_B a$, т.е. размер мицеллы больше, чем длина полностью вытянутой В-цепи, чего, конечно, не может быть. Аналогичные сложности возникают (при выполнении неравенства (9)) с размещением точек стыка А- и В-цепей на поверхности мицеллы.

Анализ этой проблемы в работе [68] привел к заключению, что при выполнении условия (9) система переходит в

новый режим, который до этого в теории блок-сополимеров не рассматривался. Этот режим был назван режимом сверхсильной сегрегации. В этом режиме агрегационное число и радиус В-мицеллы определяются вместо (8) следующими соотношениями:

$$Q \cong N_B^2, \quad R_B \cong aN_B, \quad (10)$$

т.е. цепи в В-мицеллах близки к пределу полного растяжения, а поверхность мицеллы практически полностью покрыта точками стыка А- и В-цепей.

Если теперь обратиться к случаю иономерного расплава (рис. 16б), то следует рассмотреть предел $N_B \rightarrow 1$ при очень сильной несовместимости компонентов. Очевидно, что при этом неравенство (9) всегда выполнено. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что блок-сополимерный режим, аналогичный тому, который имеет место для иономерных мультиплетов, является режимом сверхсильной сегрегации; именно в соотношениях для этого режима необходимо переходить к пределу $N_B \rightarrow 1$ для описания мультиплетной структуры в расплаве иономеров.

Это заключение, впервые сделанное в работе [68], позволило провести теоретический анализ мультиплетной структуры, показанной на рис. 16б. Приведем лишь некоторые из полученных результатов. Оказалось, что агрегационное число для статистических иономеров (типа рис. 16а) примерно в 8 раз меньше, чем агрегационное число для иономеров-телехеликов (макромолекул с ионными парами только на концах цепей). Этот вывод находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [74]. Далее, в силу того, что А-цепи оказываются сильно вытянутыми в окрестности мультиплета (см. рис. 17), среднеквадратичный радиус инерции иономерных цепей в расплаве оказывается больше невозмущенных радиусов. Этой же причиной можно объяснить экспериментальный факт наличия двух температур стеклования для иономерных расплавов [75]: сначала застекловываются сильно растянутые А-цепи вблизи мультиплетов, а затем — остальные области. Наконец, оказалось [68], что среднее расстояние между соседними мультиплетами в иономерном расплаве оказывается больше невозмущенных радиусов. Этой же причиной можно объяснить экспериментальный факт наличия двух температур стеклования для иономерных расплавов [75]: сначала застекловываются сильно растянутые А-цепи вблизи мультиплетов, а затем — остальные области. Наконец, оказалось [68], что среднее расстояние между соседними мультиплетами в иономерном расплаве оказывается больше невозмущенных радиусов.

Возникает вопрос, реализуется режим сверхсильной сегрегации исключительно для иономеров типа изображенных на рис. 16 или примеры осуществления этого режима можно найти и для блок-сополимерных систем? Для реализации этого режима должно быть выполнено условие (9). Очевидно, что при достаточно больших длинах В-блока оно заведомо не может быть справедливым, однако если значение N_B отвечает олигомерным длинам ($N_B \lesssim 20$), а несовместимость компонентов очень велика, то можно ожидать, что режим сверхсильной сегрегации может быть реализован. Это действительно так, и примером могут служить блок-иомеры с относительно коротким иономерным и длинным неполярным блоками, исследованные в [76, 77]. В частности, в этих работах было показано, что для коротких иономерных блоков агрегационные числа аномально большие (по сравнению с теми, которые в аналогичных условиях наблюдаются для обычных блок-сополимеров), а цепи в иономерных мицеллах практически полностью вытянуты, т.е. радиус В-мицеллы пропорционален N_B , а не $N_B^{2/3}$, как это должно было быть для блок-сополимеров (см. (8)). Аномальные свойства пропадают при увеличении длины В-блока. Эти результаты находятся в полном соответствии с изложенной выше теорией, описывающей режим сверхсильной сегрегации.

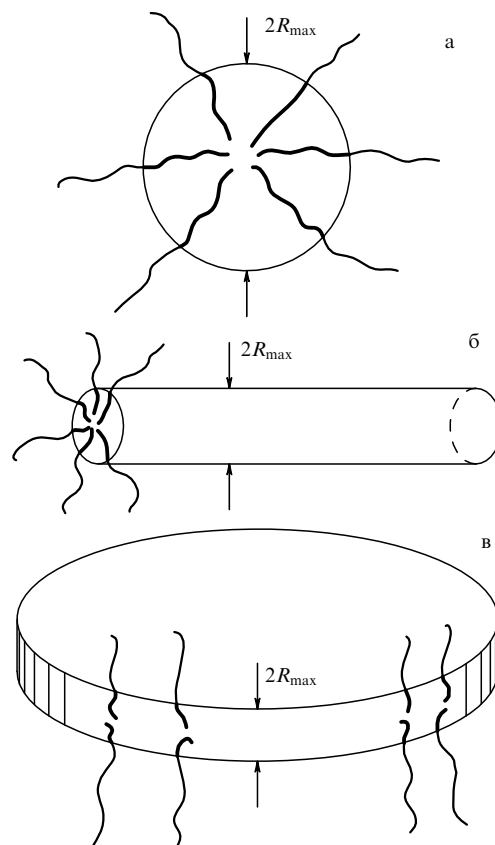


Рис. 18. Сферическая (а), цилиндрическая (б) и дискообразная (ламеллярная) (в) В-мицелла в пределе сверхсильной сегрегации.

Остановимся теперь на вопросе о том, какова должна быть термодинамически оптимальная форма мультиплетов в режиме сверхсильной сегрегации. В принципе, приведенные выше рассуждения показывают лишь, что В-цепи в мицеллах должны быть вытянуты, но не говорят ничего о форме мицелл. Она может быть сферической, цилиндрической или ламеллярной (рис. 18). Вопрос о том, какая форма мицелл оптимальна в пределе очень большой А – В-поверхностной энергии, решается на основании следующих простых рассуждений. Как можно понять из рис. 18, поверхностная свободная энергия в расчете на один В-блок для случая сферической мицеллы есть

$$\frac{F_{\text{int}}}{Q} \simeq \frac{\sigma}{kT} \frac{4\pi R_B^2}{4\pi R_B^3/3} N_B v \simeq 6 \frac{\sigma}{kT} \frac{v}{a}, \quad (11)$$

для цилиндрической мицеллы длины l

$$\frac{F_{\text{int}}}{Q} \simeq \frac{\sigma}{kT} \frac{2\pi R_B l}{\pi R_B^2} N_B v \simeq 4 \frac{\sigma}{kT} \frac{v}{a}, \quad (12)$$

тогда как для ламели (В-слоя в виде тонкого диска диаметром D)

$$\frac{F_{\text{int}}}{Q} \simeq \frac{\sigma}{kT} \frac{\pi D^2/4}{\pi D^2 R_B/4} N_B v \simeq 2 \frac{\sigma}{kT} \frac{v}{a}. \quad (13)$$

Видно, что выражение (13) дает наименьшее значение поверхностной свободной энергии. С другой стороны, в пределе очень больших σ (т.е. как раз для режима сверхсильной сегрегации) вклад, связанный с поверхностной энергией, должен доминировать. Поэтому ясно, что в пределе сверхсильной сегрегации термодинамически равновесными

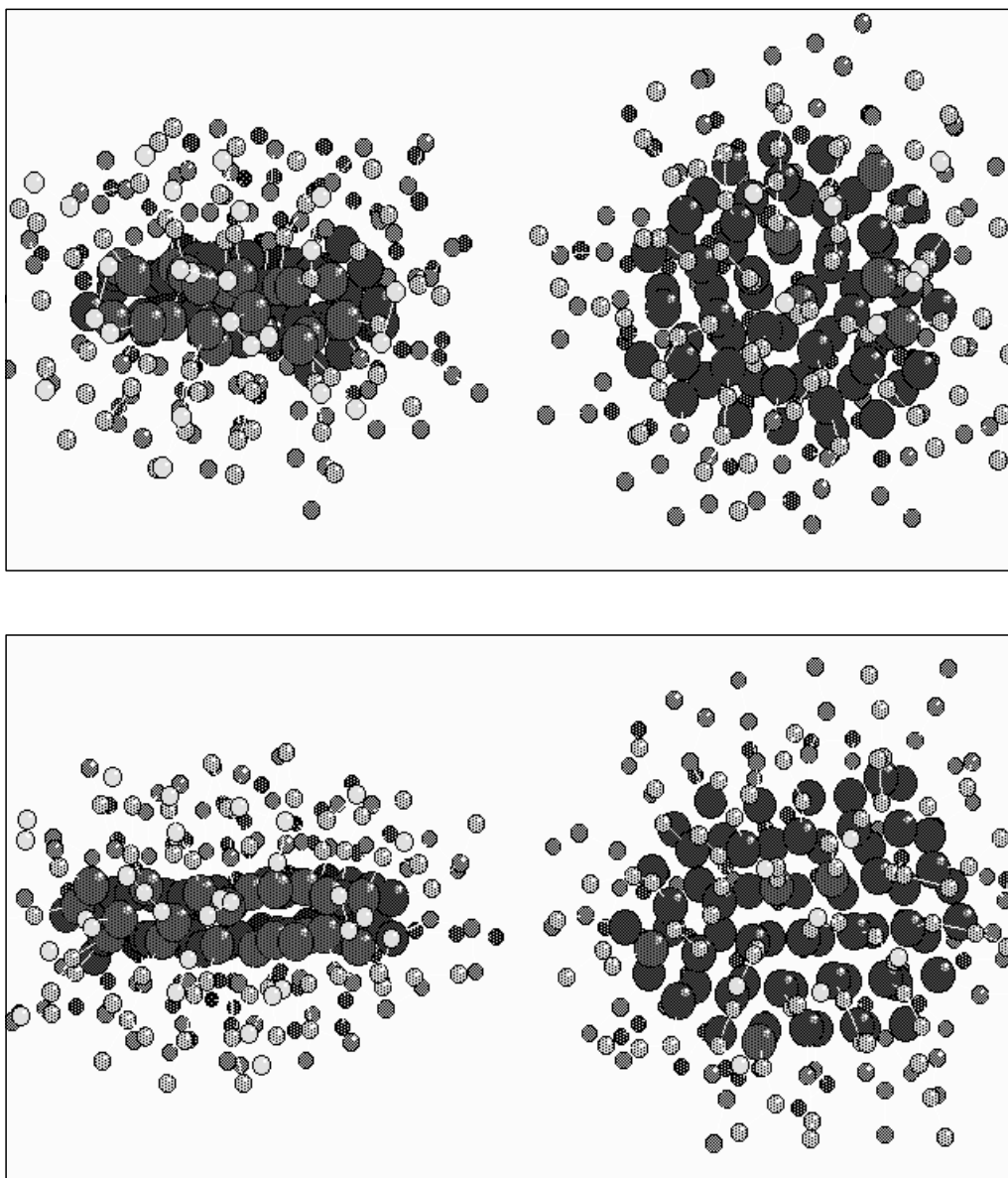


Рис. 19. Типичные мгновенные конформации с двух взаимно перпендикулярных направлений трехмерных мицелл из 128 четырехзвенных цепей с сильно взаимодействующими группами на концах.

будут ламеллярные (или дискообразные) мицеллы. Этот результат был впервые получен в работе [69].

Более подробный анализ, приведенный в [69], показал, что при разумных значениях параметров форма мицеллы (мультиплета) в виде диска конечного диаметра всегда более выгодна, чем мицелла — бесконечный слой. Это связано с поправками относительного порядка R_B/D к основному слагаемому (13) в свободной энергии за счет поверхностной энергии краев диска и энергии растяжения цепей в А-короне диска. Более точно результаты работы [69] можно представить следующим образом. Переход от сферической формы В-мицеллы к дискообразной происходит при критическом значении поверхностной энергии

$$\frac{\sigma^* a^2}{kT} = \frac{1}{6} N_B \quad (14)$$

и является непрерывным фазовым переходом второго рода. При значениях σ больших σ^* имеет место режим сверхсильной сегрегации, мицеллы (мультиплеты) приобретают

форму дисков и их диаметр D определяется соотношением

$$D = R_B \left[1 + \frac{2}{3} \left(\sqrt{\frac{\sigma}{\sigma^*}} - 1 \right) \right]. \quad (15)$$

При очень больших значениях параметра σ , начиная с

$$\frac{\sigma^{**} a^2}{kT} = \frac{3N_A^2}{2\pi N_B^2}$$

(такие значения, по-видимому, экспериментально реализованы быть не могут), происходит фазовый переход первого рода от диска к бесконечной ламелле.

Результат, из которого следует, что равновесной формой В-мицеллы в пределе сверхсильной сегрегации (и, следовательно, иономерного мультиплета) является дискообразная, был проверен в работах [78, 79] методом молекулярной динамики для простейших моделей цепей, для которых данный режим может наблюдаться, а именно, для коротких цепочек с функциональными группами, рас-

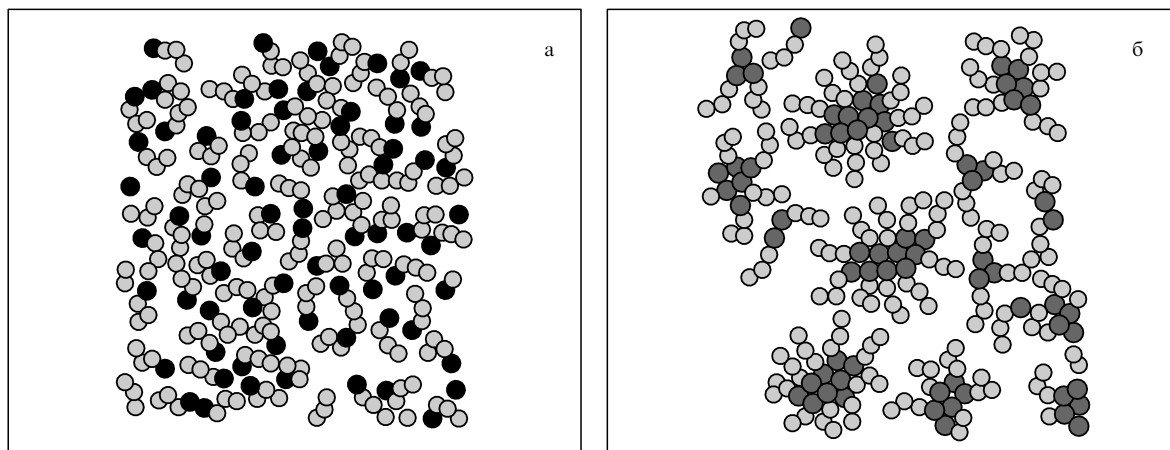


Рис. 20. Двумерная система четырехзвенных цепей с сильно притягивающимися концевыми группами. (а) Исходная конфигурация (до включения взаимодействий). (б) Кинетически замороженная мультиплетная структура после включения взаимодействий.

положенными на их концах и сильно притягивающимися друг к другу. В ходе этого исследования оказалось, что приготовить равновесную форму мицеллы довольно сложно из-за того, что система имеет тенденцию образовывать замороженные структуры. Поэтому был предложен специальный метод приготовления равновесной мицеллы: сначала радиус притяжения функциональных групп был выбран большим (при этом замороженные структуры не возникают), затем в ходе молекулярно-динамического эксперимента он постепенно уменьшался до реалистических значений. Результат показан на рис. 19: мгновенные "фотографии" мицелл с двух взаимно перпендикулярных направлений доказывают их дискообразную форму. Об этом же говорит и монотонное увеличение среднеквадратичного радиуса инерции ядра мицеллы с уменьшением радиуса взаимодействия функциональных групп r_c [78, 79]. Отметим, что при дальнейшем уменьшении r_c происходит дезынтеграция дискообразной мицеллы и образование двух дисков.

В то же время, когда особых предосторожностей для получения именно равновесной структуры не соблюдается, обычно система быстро "замораживается" за счет сильного притяжения функциональных групп в случайно сформированных агрегатах (мультиплетах). Типичный модельный пример для двумерного случая представлен на рис. 20. Агрегаты, которые формируются в результате сильных взаимодействий концевых групп уже мало похожи на диск или другие вытянутые объекты. Вместе с тем, если рассчитать статистический структурный фактор рассеяния от функциональных групп, изображенных на рис. 20, то получится кривая с хорошо выраженным максимумом, соответствующим среднему расстоянию между мультиплетами. Таким образом, определенная структурная организация сохраняется и в этом случае.

Изложенные в настоящем разделе результаты показывают, что расплавы иономеров обладают разнообразными возможностями для самоорганизации. Аналогичные структуры могут наблюдаться и для растворов иономеров в органических растворителях. Особый интерес с точки зрения приложений могут вызывать дискообразные мультиплеты, поскольку они могут задавать исходный структурный мотив при получении проводящих плоскостей в органической матрице. Однако для иономеров, так же как и для других полимеров с сильно ассоциирующими группами, следует всегда иметь в виду тенденцию к образованию кинетически замороженных структур за счет сильного взаимодействия ионных пар. Такие структуры могут нару-

шать самоорганизацию, диктуемую термодинамическими соображениями.

6. Заключение

В настоящем обзоре были рассмотрены лишь некоторые примеры явлений самоорганизации в ион-содержащих полимерных системах. Среди направлений, оставшихся за рамками нашего рассмотрения, — эффекты смешанного поведения полиэлектролит/иономер [80–83], самоорганизация блок-сополимеров с одним полиэлектролитным и другим гидрофобным блоком [84, 85], упорядочение в комплексах гель – линейный полимер [25, 26], самоорганизация отдельных полиэлектролитных макромолекул, в частности ДНК, при коллапсе [86–88] и другие.

Однако уже на основании рассмотренных примеров можно заключить, что за счет конкуренции различных типов взаимодействий картины явлений самоорганизации в ион-содержащих полимерных системах очень разнообразны. Исключительно высокая восприимчивость таких систем к внешним воздействиям, богатство различных структурных мотивов для молекулярной архитектуры и возможность контролируемой самосборки в объеме делают исследование образования наноструктур в ион-содержащих полимерах одним из наиболее интересных и практически важных направлений современной науки о полимерах.

Список литературы

1. Лифшиц И М *ЖЭТФ* **55** 2408 (1968)
2. Лифшиц И М, Гросберг А Ю *ЖЭТФ* **65** 2399 (1973)
3. Lifshitz I M, Grosberg A Yu, Khokhlov A R *Rev. Mod. Phys.* **50** 683 (1978)
4. Лифшиц И М, Гросберг А Ю, Хохлов А Р *УФН* **127** 353 (1979)
5. Лифшиц И М, Гросберг А Ю, Хохлов А Р *Переходы клубок – глобула в полимерных системах* (Пушкино: НЦБИ, 1981)
6. Khokhlov A R *J. Phys. A* **13** 979 (1980)
7. Khokhlov A R *Polymer* **21** 376 (1980)
8. Хохлов А Р *Высокомолекулярная физика* **22** 737 (1980)
9. Khokhlov A R, Khachaturian K A *Polymer* **23** 1742 (1982)
10. Хохлов А Р, Василевская В В, в сб. *Математические методы для исследования полимеров* (Под ред. И М Лифшица, А М Молчанова) (Пушкино: НЦБИ, 1982) с. 45
11. Волькенштейн М В *Молекулярная биофизика* (М.: Наука, 1981)
12. Ben-Naim A, in *Hydrophobic Interaction* (New York: Plenum Press, 1980)

13. Tanford C, in *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes* (New York: Wiley, 1973)
14. Tanaka T et al. *Phys. Rev. Lett.* **45** 1636 (1980)
15. Гроссберг А Ю, Хохлов А Р *Статистическая физика макромолекул* (М.: Наука, 1989)
16. Dusek K, Prins W *Adv. Polym. Sci.* **6** 1 (1969)
17. Tanaka T *Phys. Rev. Lett.* **40** 820 (1978)
18. Ilavsky M *Macromolecules* **15** 782 (1982)
19. Khokhlov A R, Starodubtzev S G, Vasilevskaya V V *Adv. Polym. Sci.* **109** 123 (1993)
20. Tanaka T, Shibayama M *Adv. Polym. Sci.* **109** 1 (1993)
21. Ohmine I, Tanaka T *J. Chem. Phys.* **77** 5725 (1982)
22. Василевская В В, Хохлов А Р *Высокомолек. соед. А* **28** 316 (1986)
23. Khokhlov A R et al. *Macromolecules* **25** 4779 (1992)
24. Khokhlov A R et al. *Makromol. Chem. Theory Simul.* **1** 105 (1992)
25. Khokhlov A R, Vasilevskaya V V *Macromolecules* **25** 2398 (1994)
26. Philippova O E, Karibyants N S, Starodubtzev S G *Macromolecules* **27** 2398 (1994)
27. Tanaka T, Sun S T, Nishio I, in *Scattering Techniques in the Application to Supramolecular and Nonequilibrium Systems* (Proc. NATO Adv. Study Inst.) **73** 321 (1981)
28. Hirokawa Y, Tanaka T *J. Chem. Phys.* **81** 6379 (1985)
29. Makhaeva E E et al. *Macromol. Chem. Phys.* **197** 1973 (1996)
30. Shibayama M, Tanaka T, Han C C *J. Chem. Phys.* **97** 6842 (1992)
31. Leibler L *Macromolecules* **13** 1602 (1980)
32. Ерухимович И Я *Высокомолек. соед. А* **24** 1942 (1982)
33. Семенов А Н *ЖЭТФ* **88** 1242 (1985)
34. Schosseler F, Ilmain F, Candau S J *Macromolecules* **24** 225 (1991)
35. Moussaid A et al. *J. de Phys. II* **3** 573 (1993)
36. Боря В Ю, Ерухимович И Я *ДАН СССР* **286** 1373 (1986)
37. Boru V Yu, Erukhimovich I Ya *Macromolecules* **21** 3240 (1988)
38. Khokhlov A R, Nyrkova I A *Macromolecules* **25** 1493 (1992)
39. Добрынин А В, Ерухимович И Я *ЖЭТФ* **99** 1344 (1991)
40. Ныrkova И А, Хохлов А Р, Крамаренко Е Ю *Высокомолек. соед. А* **32** 918 (1990)
41. Nyrkova I A, Khokhlov A R, Doi M *Macromolecules* **27** 4220 (1994)
42. Dormidontova E E, Erukhimovich I Ya, Khokhlov A R *Macromol. Theory Simul.* **3** 661 (1994)
43. Flory P *Principles in Polymer Chemistry* (Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953)
44. Ландау Л Д, Лифшиц И М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1976)
45. Zeldovich K B, Dormidontova E E, Khokhlov A R *J. de Phys. II* (April 1997)
46. de Gennes P G *J. de Phys. Lett.* **40** L-69 (1979)
47. Annaka M, Tanaka T *Nature* **355** 430 (1992)
48. Стародубцев С Г, Рябина В Р, Хохлов А Р *Высокомолек. соед. А* **32** 969 (1990)
49. Philippova O E, Starodubtzev S G *J. Polym. Sci. B* **31** 1471 (1993)
50. Makhaeva E E, Starodubtzev S G *Makromol. Chem. Rap. Commun.* **14** 105 (1993)
51. Makhaeva E E, Starodubtzev S G *Polym. Bull.* **30** 327 (1993)
52. Starodubtzev S G et al. *Macromol. Chem. Phys.* **196** 1855 (1995)
53. Philippova O E et al. *Macromolecules* **29** 2822 (1996)
54. Тхань Л М, Махаева Е Е, Стародубцев С Г *Высокомолек. соед. А* **35** 408 (1993)
55. Филиппова О Е, Махаева Е Е, Стародубцев С Г *Высокомолек. соед. А* **34** 82 (1992)
56. Хандурина Ю В и др. *Высокомолек. соед. А* **36** 235 (1994)
57. Okuzaki H, Osada Y *Macromolecules* **28** 380 (1995)
58. Chu B et al. *Macromolecules* **28** 8447 (1995)
59. Yeh F et al. *J. Am. Chem. Soc.* **118** 6615 (1996)
60. Sokolov E L, Khokhlov A R, Chu B *Langmuir* (1996) (in press)
61. Dembo A T et al. *J. Polym. Sci. B* (1996) (in press)
62. Lehn J M *Supramolecular Chemistry* (in press)
63. Lvov Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **117** 6117 (1995)
64. *Ionomers: Characterization, Theory and Applications* (Ed. S Schlick) (New York: CRC Press, 1996)
65. Manning G S *J. Chem. Phys.* **51** 924 (1969)
66. Manning G S *Q. Rev. Biophys.* **11** 179 (1978)
67. Eisenberg A *Macromolecules* **3** 147 (1970)
68. Nyrkova I A, Khokhlov A R, Doi M *Macromolecules* **26** 3601 (1993)
69. Semenov A N, Nyrkova I A, Khokhlov A R *Macromolecules* **28** 7491 (1995)
70. Semenov A N, Joanny J F, Khokhlov A R *Macromolecules* **28** 1066 (1995)
71. Semenov A N, Nyrkova I A, Khokhlov A R, in *Ionomers: Characterization, Theory and Applications* (Ed. S Schlick) (New York: CRC Press, 1996) p. 251
72. Bates F, Fredrickson G H *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41** 525 (1990)
73. Binder K *Adv. Polym. Sci.* **112** 181 (1994)
74. Williams C E, in *Multiphase Macromolecular Systems* (Ed. B M Culberston) (New York: Plenum Press, 1989)
75. Eisenberg A, Hird B, Moore R *Macromolecules* **23** 4098 (1990)
76. Earnest T R et al. *Macromolecules* **14** 192 (1981)
77. Forsman W C, MacKnight W J, Higgins J S *Macromolecules* **17** 490 (1984)
78. Khalatur P G et al. *Macromol. Theory Simul.* **5** 713 (1996)
79. Khalatur P G et al. *Macromol. Theory Simul.* **5** 749 (1996)
80. Khokhlov A R, Kramarenko E Yu *Macromol. Theory Simul.* **3** 45 (1994)
81. Starodubtzev S G et al. *Macromolecules* **28** 3930 (1995)
82. Khokhlov A R, Kramarenko E Yu *Macromolecules* **29** 681 (1996)
83. Philippova O E et al. *Macromolecules* (1996) (in press)
84. Zhulina E B *Macromolecules* **26** 6273 (1993)
85. Shusharina N P, Nyrkova I A, Khokhlov A R *Macromolecules* **29** 3167 (1996)
86. Minagawa K et al. *Biopolymers* **34** 555 (1994)
87. Vasilevskaya V V et al. *J. Chem. Phys.* **102** 6595 (1995)
88. Yoshikawa K et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 3029 (1996)

Self-organization in ion-containing polymer systems

A.R. Khokhlov, E.E. Dormidontova

M.V. Lomonosov Moscow State University,

Vorob'evy Gory, 119899 Moscow, Russia

Tel. (7-095) 939-10 13, 135-79 10

Fax (7-095) 939-29 88

E-mail: khokhlov@polly.phys.msu.su

A review is presented of theoretical and experimental studies on self-organization processes in ion-containing polymers (polyelectrolytes and ionomers). The high probability of various types of regular nanostructures in such systems is due to the effective competition between different interaction types, particularly the long-range Coulomb forces and hydrophobic interactions. The following self-organization phenomena in charged molecular systems are considered at some length: microphase separation in weakly charged polyelectrolyte solutions and gels in poor solvents; ordering in complexes of polyelectrolyte gels with oppositely charged surfactants; and formation of multiplet structures in ionomer systems.

PACS numbers: **36.20.-r**, **61.25.Hq**, **82.35.+t**, **82.70.Gg**

Bibliography — 88 references

Received 3 September 1996