

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. Ломоносова
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Осколков Николай Николаевич

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ И
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Специальность 02.00.06 — Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2007

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент ПОТЁМКИН И.И.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор ДАРИНСКИЙ А.А.

доктор физико-математических наук КРИКСИН Ю.А.

Ведущая организация:

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Защита состоится 25 апреля 2007 г. в ____ на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, ауд. ____ .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан ____ марта 2007 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.002.01

кандидат физико-математических наук

ЛАПТИНСКАЯ Т.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Диссертационная работа посвящена теоретическому исследованию процессов самоупорядочения и комплексообразования в растворах полиэлектролитов. Полиэлектролиты представляют собой заряженные макромолекулы, находящиеся в среде низкомолекулярных противоионов, которые образуются при диссоциации звеньев полимерных цепей. Интерес к этим системам обусловлен прежде всего тем, что ионодержущие макромолекулы растворимы в воде и благодаря этому находят широкое применение в экологически чистых технологиях. Помимо этого, заряженные полимерные макромолекулы чувствительны к внешним воздействиям (температуре, рН, электрическому полю), что эффективно используется для создания функциональных и "интеллектуальных" систем. Наконец, многие биологические объекты представляют собой полиэлектролиты, что обеспечивает дополнительное внимание к такого рода системам и их активное приложение, например, в медицине и фармацевтической промышленности. Но, вместе с тем, наличие зарядов на полимерной цепи значительно усложняет теоретическое описание таких систем, поскольку далекодействующие электростатические силы способны существенно влиять на конформацию макромолекул и их фазовое поведение.

В настоящей диссертационной работе изучаются три типа полиэлектролитных систем, которые, с одной стороны, представляют собой основу для создания функциональных систем нового типа, а с другой стороны, уже сейчас интенсивно используются в различного рода технологиях.

Теория самоупорядочения в растворах жесткоцепных полиэлектролитов, изложенная во второй главе диссертации, актуальна в связи

с тем, что такие природные объекты, как вирус табачной мозаики, сегменты ДНК, а также α - спиральные полипептиды представляют собой жесткоцепные (стержнеобразные) полиэлектролиты. С другой стороны, многие синтетические жесткоцепные полиэлектролиты находят широкое применение в различных технологиях. В частности, они используются при создании жидкокристаллических дисплеев. Более ранние теории жидкокристаллического упорядочения в растворах стержнеобразных полиэлектролитов были основаны на так называемом вириальном приближении, когда экранированные электростатические взаимодействия между цепями учитывались как парные. В настоящей диссертационной работе предлагается новый подход к вопросу об упорядочении в растворах стержнеобразных полиэлектролитов, основанный на учете многочастичных кулоновских взаимодействий. Особое внимание уделяется влиянию низкомолекулярной соли на нематическое упорядочение, поскольку низкомолекулярная соль существенно влияет на радиус действия электростатических сил и позволяет выявить их роль в упорядочении.

Интерес к процессам инверсии заряда при комплексообразовании между противоположно заряженными полиэлектролитами, исследованию которых посвящена третья глава диссертации, связан с популярной, начиная с конца 80-ых годов прошлого века, концепцией “доставки лекарств”. Дело в том, что для доставки извне в живую клетку гена ДНК, его заряд должен быть экранирован (а лучше - инвертирован), поскольку мембрана клетки обладает потенциалом одного знака с ДНК, что затрудняет движение гена сквозь мембрану, если не прибегать к его перезарядке. Поэтому встает вопрос о носителе, который может образовать с геном комплекс и перезарядить его. Изучение процессов инверсии заряда было начато около десяти лет назад, и, несмотря на ряд экспериментальных и теоретических исследований, многие

фундаментальные вопросы, касающиеся механизмов перезарядки, до сих пор остаются открытыми. Изучению причины инверсии заряда “мягких”, проницаемых макроионов при взаимодействии с противоположно заряженными макромолекулами и посвящена третья глава данной диссертационной работы.

Логическим продолжением исследований третьей главы является построение фазовой диграммы раствора противоположно заряженных, линейных макромолекул с разной (асимметричной) долей положительно и отрицательно заряженных цепей, но одинаковой их топологией. Данная теория изложена в четвертой главе диссертации. Такого рода исследования позволяют не только предсказывать создание комплексов контролируемой формы и заряда, но и являются первым шагом к теоретическому описанию таких интересных и популярных в последнее время объектов, как микрокапсулы. Существующие на сегодняшний день в этой области теории имеют дело только со случаем симметричного раствора. В настоящей работе акцент делается именно на асимметричном случае, для которого впервые показывается возможность существования кластеров различной формы.

Цель работы

Целью представленной диссертационной работы является изучение упорядочения и комплексообразования в растворах полиэлектролитов. В диссертационной работе поставлены следующие задачи:

1. Изучение нематического упорядочения в солевых растворах стержнеобразных полиэлектролитов с учетом многочастичных кулоновских взаимодействий.
2. Изучение эффекта инверсии заряда при образовании комплексов в растворах противоположно заряженных, взаимопроникающих

макромолекул.

3. Изучение фазового поведения раствора противоположно заряженных линейных, гибкоцепных полиэлектролитов, содержащих разную долю положительно и отрицательно заряженных цепей.

Научная новизна работы

На защиту выносятся следующие, впервые полученные автором основные результаты диссертационной работы, некоторые из которых уже нашли экспериментальное подтверждение:

- Теоретически изучалось нематическое упорядочение в растворах стержнеобразного полиэлектролита в присутствии низкомолекулярных ионов соли с учетом многочастичных кулоновских взаимодействий. Было получено выражение для корреляционной свободной энергии электростатических взаимодействий в приближении типа Дебая-Хюккеля. Была построена фазовая диаграмма такой системы. Она демонстрирует, что добавление соли разрушает слабо упорядоченную нематическую фазу, которая является стабильной при малых полимерных концентрациях. С другой стороны, соль расширяет область фазового расслоения между изотропной (или слабо упорядоченной нематической) и сильно упорядоченной нематической фазами при больших концентрациях.
- Теоретически изучался эффект инверсии заряда (перезарядки) при образовании комплексов взаимопроникающими, противоположно заряженными макромолекулами в разбавленном растворе на примере сферической проницаемой частицы микрогеля при ее комплексации с противоположно заряженными многолучевыми звездообразными макромолекулами. Для этой цели использовалась комбинация теории среднего поля и приближения случай-

ных фаз. Установлено, что перезарядка выгодна с точки зрения уменьшения как собственной электростатической энергии, так и энергии упругости звездообразных макромолекул, в то время как противоионы могут как содействовать, так и препятствовать этому эффекту. Показывается, что такие параметры, как плотность микрогеля и звезд, доля заряженных групп и др., контролируют перезарядку.

- Предложена теория среднего поля с использованием приближения случайных фаз для описания микрофазного расслоения в растворах противоположно заряженных линейных гибкоцепных полиэлектролитов с асимметричным содержанием положительно и отрицательно заряженных цепей. Была построена фазовая диаграмма такой системы. Было показано, что одиночные полиионы, сосуществующие при очень малых концентрациях полимера с нейтральными полиэлектролитными глобулами, могут по мере роста концентрации агрегировать с образованием сферических, цилиндрических и ламеллярных структур, имеющих ненулевой заряд вследствие асимметрии раствора. Наконец, при больших полимерных концентрациях, может быть достигнуто однородное макросостояние системы.

Практическая ценность работы

Стержнеобразные полиэлектролитные системы находят широкое практическое применение в различных технологиях, в частности, для создания жидкокристаллических дисплеев. Эффект инверсии заряда служит для нужд “доставки лекарств”, что активно используется, в первую очередь, в медицине и фармацевтической промышленности. Изучение фазового поведения раствора противоположно заряженных

полиэлектролитов является не только фундаментальной основой для создания носителей нового типа для “доставки лекарств”, но и первым шагом для теоретического описания таких практически ценных и перспективных объектов как микрокапсулы.

Личный вклад

Осколкова Н.Н. состоит в разработке оригинальных теоретических моделей и проведении аналитических и численных вычислений, интерпретации и анализе полученных результатов.

Структура работы и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитированной литературы из 66 наименований и приложения. Она содержит 92 страницы, включая 11 рисунков.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на двух всемирных полимерных конгрессах "Macro 2004" (Париж, Франция, 2004) и "Macro 2006" (Рио де Жанейро, Бразилия, 2006); на Европейском полимерном конгрессе (Москва, Россия, 2005); на Третьей все-российской каргинской конференции "Полимеры 2004" (Москва, Россия, 2004); на международных конференциях "Colloidal Dispersions in External Fields" (Бонн, Германия, 2004), "Times of polymers (TOP) & composites" (Искья, Италия, 2006), "Towards molecular electronics" (Ульм, Германия, 2004), "SFB Young Researcher Meeting" (Кляйнвальдзерталь,

Австрия, 2006); на 45-ом симпозиуме "Structure and dynamics of self-organized macromolecular systems" (Прага, Чехия, 2006); на двух международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003" (Москва, Россия, 2003) и "Ломоносов-2005" (Москва, Россия, 2005); на третьей Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, Россия, 2006); на конференции студентов и аспирантов, организованной учебно-научным центром по химии и физике полимеров и тонких органических пленок (Тверь, Россия, 2003).

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, представлены ее цели и структура.

Первая глава состоит из трех частей, которые содержат обзор литературы по теме диссертации. Первая часть посвящена изложению основных подходов и достигнутых результатов в области нематического упорядочения в растворах жесткоцепных полиэлектролитов. Во второй части рассматриваются различные подходы к изучению эффекта инверсии заряда при комплексации противоположно заряженных полиэлектролитов. В третьей части представлено описание существующих на сегодняшний день теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению фазового поведения раствора противоположно заряженных линейных гибкоцепных полиэлектролитов. Оригинальные результаты содержатся во второй, третьей и четвертой главах.

Во второй главе представлена теория жидкокристаллического упорядочения в растворе стержнеобразного полиэлектролита в присутствии низкомолекулярных ионов соли, в которой электростатиче-

ский вклад в свободную энергию учитывается в виде многочастичных кулоновских взаимодействий. Основные модельные предположения и последовательность вычислений могут быть сформулировать следующим образом.

Рассмотрим раствор N заряженных стержнеобразных макромолекул, окруженных противоионами и низкомолекулярными ионами соли, в объеме V . Каждая цепь состоит из $m \gg 1$ мономерных звеньев и имеет длину L , $L = am$, где a - линейный размер мономерного звена. Обозначим степень ионизации цепи (долю заряженных звеньев) через τ , $0 \leq \tau \leq 1$; каждое заряженное звено несет элементарный заряд e . Средние концентрации мономерных звеньев стержней, моновалентных противоионов и ионов соли будут $\rho = mN/V$, $\tau\rho$ и $2c$, соответственно (средняя концентрация положительных (отрицательных) ионов соли равна c). Следуя формализму теории Дебая-Хюккеля, рассмотрим "идеальный газ" макроионов, противоионов и ионов соли (четырёхкомпонентная система), где соответствующие концентрации слабо флуктуируют относительно их средних величин, $\rho(\mathbf{x}) = \rho + \psi(\mathbf{x})$, $\rho_c(\mathbf{x}) = \tau\rho + \xi(\mathbf{x})$, $c^\pm(\mathbf{x}) = c + \nu^\pm(\mathbf{x})$; $\psi(\mathbf{x})$, $\xi(\mathbf{x})$ и $\nu^\pm(\mathbf{x})$ - амплитуды флуктуаций плотности, причем $\rho \gg \psi(\mathbf{x})$, $\tau\rho \gg \xi(\mathbf{x})$, $c \gg \nu^\pm(\mathbf{x})$; \mathbf{x} - пространственная координата. В гауссовском приближении флуктуации плотности входят в функционал свободной энергии в следующем виде:

$$\frac{\delta F(\psi, \xi, \nu^+, \nu^-)}{k_B T} = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left[\frac{|\xi_{\mathbf{q}}|^2}{\tau\rho} + \frac{|\nu_{\mathbf{q}}^+|^2}{c} + \frac{|\nu_{\mathbf{q}}^-|^2}{c} + \frac{|\psi_{\mathbf{q}}|^2}{m\rho t_{\mathbf{q}}} + \frac{l}{q^2} |\tau\psi_{\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{q}} + \nu_{\mathbf{q}}^+ - \nu_{\mathbf{q}}^-|^2 \right], \quad (1)$$

где мы использовали Фурье-образы для амплитуд флуктуаций концентраций. Первые три члена в (1) отвечают трансляционной энтропии противоионов и ионов соли. Четвертый член соответствует структур-

ному вкладу стержней; $t_{\mathbf{q}}$ в его знаменателе-структурная функция

$$t_{\mathbf{q}} = \int d\mathbf{n} f(\mathbf{u}, \mathbf{n}) \frac{4 \sin^2(\mathbf{q}\mathbf{n}L/2)}{(\mathbf{q}\mathbf{n})^2 L^2}. \quad (2)$$

$f(\mathbf{u}, \mathbf{n})$ -функция распределения стержней по ориентациям, $\int d\mathbf{n} f(\mathbf{u}, \mathbf{n}) = 1$; \mathbf{u} - единичный вектор преимущественной ориентации стержней (директор) и \mathbf{n} -единичный вектор, направленный вдоль оси стержня. Последний член в (1) представляет собой вклад электростатических взаимодействий всех компонент системы. Здесь параметр l пропорционален длине Бьеррума, $l = 4\pi l_B$.

Вклад от флуктуирующих зарядов в полную свободную энергию пространственно однородного раствора, F_{DH} , может быть найден при помощи следующей стандартной процедуры:

$$F_{DH} = - k_B T \left(\ln \int \mathcal{D}\psi \mathcal{D}\xi \mathcal{D}\nu^\pm \exp \left\{ - \frac{\delta F(\psi, \xi, \nu^+, \nu^-)}{k_B T} \right\} - \ln \int \mathcal{D}\psi \mathcal{D}\xi \mathcal{D}\nu^\pm \exp \left\{ - \frac{\delta F(\psi, \xi, \nu^+, \nu^-)}{k_B T} \Big|_{l=0} \right\} \right) - F_0, \quad (3)$$

где $\mathcal{D}\psi \mathcal{D}\xi \mathcal{D}\nu^\pm \equiv \prod_{\mathbf{q}} d\psi_{\mathbf{q}} d\xi_{\mathbf{q}} d\nu_{\mathbf{q}}^+ d\nu_{\mathbf{q}}^-$ -произведение дифференциалов; F_0 -собственная энергия макроионов, противоионов и ионов соли. После вычисления гауссовых интегралов в (3), получаем:

$$\mathcal{F}_{DH} = \frac{F_{DH}}{V k_B T} = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left[\ln \left(1 + \tau \rho l \frac{1 + m\tau t_{\mathbf{q}} + 2c/(\tau\rho)}{q^2} \right) - \tau \rho l \frac{1 + m\tau t_{\mathbf{q}} + 2c/(\tau\rho)}{q^2} \right]. \quad (4)$$

Это выражение отрицательно в независимости от концентрации соли, полимера, а также ориентации цепей. \mathcal{F}_{DH} уменьшается с увеличением концентрации полимера. Полная свободная энергия изотропной и нематической фаз принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_{i,n} = & \frac{\rho}{m} \int d\mathbf{n} f(\mathbf{u}, \mathbf{n}) \ln(4\pi f(\mathbf{u}, \mathbf{n})) + \frac{\rho^2}{2m^2} \int d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2 f(\mathbf{u}, \mathbf{n}_1) f(\mathbf{u}, \mathbf{n}_2) B(\gamma) + \\
& + \frac{\rho}{m} \ln\left(\frac{\rho}{m}\right) + c \ln(c) + (\tau\rho + c) \ln(\tau\rho + c) \\
& + \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left[\ln \left(1 + \tau\rho l \frac{1 + m\tau t_{\mathbf{q}} + \frac{2c}{\tau\rho}}{q^2} \right) - \tau\rho l \frac{1 + m\tau t_{\mathbf{q}} + \frac{2c}{\tau\rho}}{q^2} \right] \quad (5)
\end{aligned}$$

Первые два члена в (5) берутся из теории Онсагера для нейтральных стержней. Здесь $B = 2aL^2 \sin \gamma$ - второй вириальный коэффициент стержней, оси которых расположены под углом γ . Следующие три члена представляют собой вклады от трансляционного движения стержней и низкомолекулярных ионов.

Теперь, зная выражение для полной свободной энергии раствора (5), можно вычислить спинодаль жидкокристаллического упорядочения. Это может быть сделано разложением функции распределения по ориентациям в ряд по полиномам Лежандра. В результате, получаем кривые спинопалы для различных концентраций соли, Рис. 1. Видно, что добавление соли постепенно сдвигает спинодаль по направлению к более высоким значениям доли заряженных групп и концентрации полимера.

Фазовая диаграмма раствора строится при помощи полной свободной энергии, которая дается выражением (5). Химические потенциалы и осмотические давления вычисляются следующим стандартным способом:

$$\mu_{i,n} = \frac{\partial \mathcal{F}_{i,n}}{\partial \rho}, \quad \mu_{i,n}^{\text{СОЛЬ}} = \frac{\partial \mathcal{F}_{i,n}}{\partial c}, \quad \pi_{i,n} = \mu_{i,n} \rho + \mu_{i,n}^{\text{СОЛЬ}} c - \mathcal{F}_{i,n}. \quad (6)$$

Анализ полной свободной энергии нематической фазы показывает, что свободная энергия может иметь два минимума при разных значениях

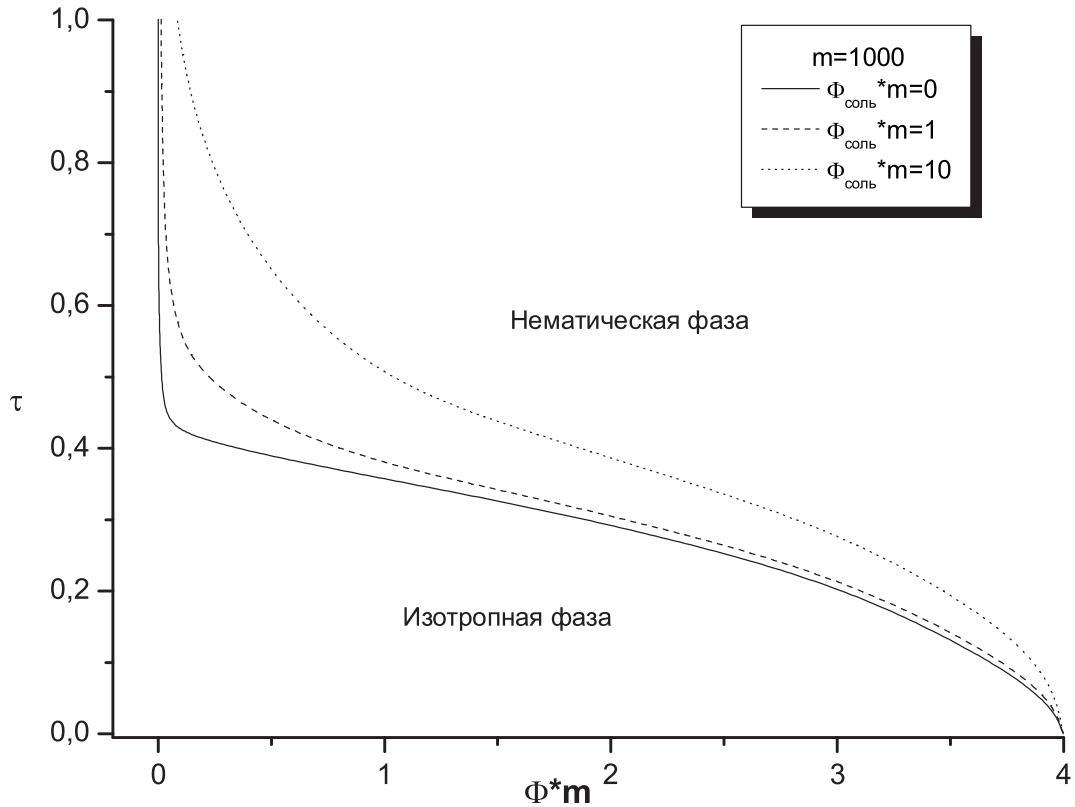


Рис. 1. Кривые спинодали в переменных: доля заряженных групп на цепи, τ , и объемная доля полимера, умноженная на число мономерных звеньев заряженного стержня, $\phi \cdot m \equiv \rho a^3 \cdot m$, для различных значений концентрации соли; $\phi_{\text{соль}} \cdot m \equiv c a^3 \cdot m = 0$ (сплошная линия), 1 (пунктир), 10 (точечная линия).

ориентационного параметра порядка. Это означает, что в системе могут быть стабильны две нематические фазы (*I* и *II*) отличающиеся значением параметра порядка.

Фазовая диаграмма раствора представлена на Рис. 2. Ориентационный эффект кулоновских взаимодействий становится различным уже при малых полимерных концентрациях (бессолевой режим), где стабильна слабо упорядоченная нематическая фаза *I* (сплошная кривая). Ширина области фазового расслоения между изотропной и нема-

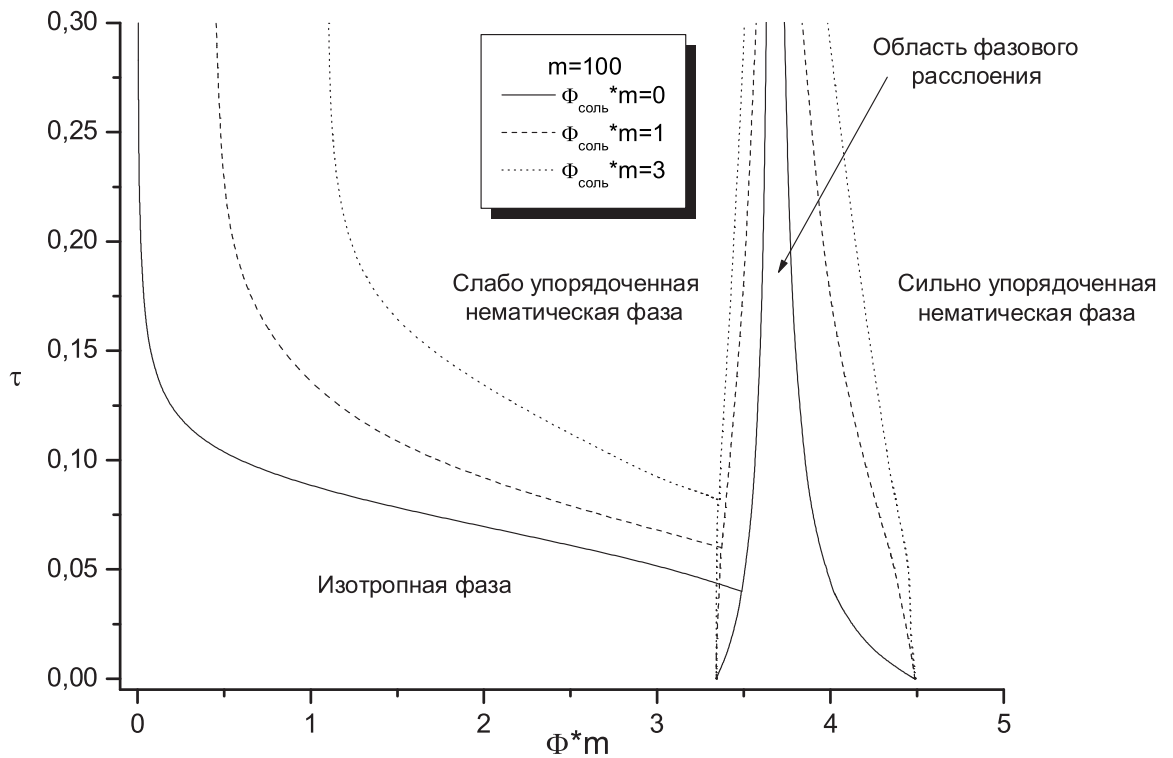


Рис. 2. Фазовая диаграмма раствора заряженных стержней для различных значений объемной доли соли: $\phi_{\text{соль}} \cdot m = 0$ (сплошная линия), 1 (пунктир), 3 (точечная линия).

тической фазами очень мала и не может быть представлена на масштабах диаграммы. Напротив, ширина области фазового расслоения между изотропной и сильно упорядоченной нематической фазами II является существенной. Сосуществование двух нематических фаз при определенных промежуточных значениях доли ионизированных групп является результатом двух стабилизирующих факторов: слабо и сильно упорядоченные нематические фазы стабилизируются кулоновскими взаимодействиями и взаимодействиями исключенного объема, соответственно.

Эффект низкомолекулярной соли продемонстрирован пунктирной

и точечной кривыми на Рис. 2. Мы можем различить два качественно разных эффекта соли на фазовое поведение. Добавление соли препятствует нематическому упорядочению при малых полимерных концентрациях из-за экранировки электростатических взаимодействий между макроионами, которые отвечают за стабилизацию слабо упорядоченной фазы. С другой стороны, сосуществование изотропной (слабо упорядоченной нематической) и сильно упорядоченной нематической фаз происходит при меньших значениях концентрации полимера в присутствии ионов соли по сравнению с бессолевом раствором, Рис. 2. Этот эффект имеет энтропийную природу. В бессолевом режиме противоионы препятствуют фазовому расслоению, поскольку вынуждены находиться в плотной фазе. В присутствии соли (при поступлении дополнительных ионов того же знака, что и противоионы), потеря в энтропии в результате фазового расслоения уменьшается: при этом для цепей уже не важно, чьи ионы (собственные или чужие) будут заходить в более плотную фазу.

В третьей главе рассматривался эффект инверсии заряда при образовании комплексов противоположно заряженными взаимопроникающими макромолекулами. Основные модельные предположения и последовательность вычислений можно сформулировать следующим образом.

Рассмотрим большую отрицательно заряженную сферическую частицу микрогеля (полианион), содержащую $m \gg 1$ гибких субцепей из $N \gg 1$ сегментов. Каждая субцепь несет малую долю заряженных звеньев, $f = 1/\sigma \ll 1$. Предполагается, что все заряженные звенья полностью диссоциированы, т.е. система содержит $Z = mN/\sigma$ мобильных, положительно заряженных противоионов. Рассмотрим перезарядку частицы микрогеля противоположно заряженными k -лучевыми звездообразными макромолекулами (поликатионами) в разбавленном

растворе. В целях простоты, мы будем анализировать специальный случай звезд, содержащих лучи той же длины и доли заряженных звеньев, что и субцепи микрогеля. Общая электронейтральность поликатионов обеспечивается мобильными отрицательно заряженными противоионами ($z = kN/\sigma \gg 1$ противоионов на звездообразную молекулу). Предполагается, что мы работаем в Θ -растворе.

Для того, чтобы продемонстрировать перезарядку полианиона (ПА) поликатионами (ПК-ми), мы сравниваем свободные энергии двух состояний системы: нейтральный ПА-ПК комплекс, сосуществующий с несвязанными избыточными ПК-ми (состояние I) и перезаряженный ПА-ПК комплекс, где все избыточные ПК-ны локализованы внутри комплекса (состояние II), Рис. 3.

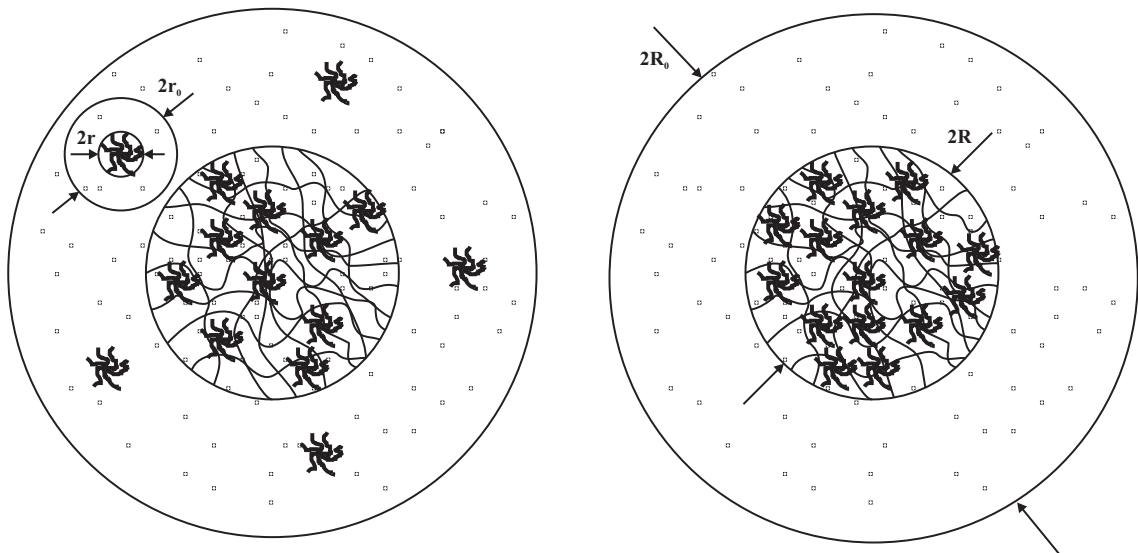


Рис. 3. Схематическое представление двух состояний ситемы: нейтральный ПА-ПК комплекс, сосуществующий с несвязанными избыточными поликатионами (слева), и набухший презаряженный комплекс (справа).

Предположим, что только ПК-ны отвечают за нейтрализацию частицы микрогеля (ПА): $p = Z/z$ ПК-ов входят внутрь ПА выпуская все "собственные" противоионы и часть противоионов, принадлежа-

щих ПА, во внешний раствор. Обозначим через n число избыточных ПК-ов. Полная свободная энергия системы может быть записана в виде суммы двух вкладов:

$$F_I = F_I^{(1)} + F_I^{(2)}. \quad (7)$$

Первый член, $F_I^{(1)}$, отвечает свободной энергии избыточных ПК-ов и противоионов. Предполагая сферическую форму многолучевых звездообразных макромолекул в разбавленном растворе, и используя двухзонную модель Оосавы, можно записать $F_I^{(1)}$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{F_I^{(1)}}{nk_B T} &= \frac{3}{10} \frac{l_B t(\theta)}{r} \left[z(1 - \beta) + \frac{Z}{n}(\gamma - \beta) \right]^2 + \left(z + \frac{Z}{n} \right) \left(\beta \ln \frac{\beta c^-}{\theta} \right. \\ &+ (1 - \beta) \ln \frac{(1 - \beta)c^-}{1 - \theta} \left. \right) + \frac{Z}{n} \left(\gamma \ln \frac{\gamma c^+}{\theta} + (1 - \gamma) \ln \frac{(1 - \gamma)c^+}{1 - \theta} \right) \\ &+ \frac{3}{2} k \frac{r^2}{a^2 N} + kNC\phi_s^2, \\ t(\theta) &= \frac{2 - 3\theta^{1/3} + \theta}{(1 - \theta)^2}, \quad \theta = \left(\frac{r}{r_0} \right)^3, \quad \phi_s = \frac{3kNv}{4\pi r^3}. \end{aligned} \quad (8)$$

В этой модели, полный объем системы (сфера радиуса R_0) может быть представлен как система плотно упакованных, нейтральных сфер радиуса r_0 , $R_0^3 \approx nr_0^3$, Рис. 3. Каждая ячейка делится на две зоны. Первая зона радиуса r занята ПК-ом. Вторая зона объема $4\pi(r_0^3 - r^3)/3$ свободна от ПК-ов. Противоионы распределяются неоднородно между этими зонами из-за неоднородного распределения заряда ПК-на внутри ячейки. Это распределение аппроксимируется ступенчатой функцией: доли β и γ отрицательно и положительно заряженных противоионов занимают первую зону, так что число соответствующих противоионов внутри ПК равно $\beta(z + Z/n)$ и $\gamma Z/n$, соответственно. Результирующая объемная плотность заряда ПК принимается константой равной $\rho_1 = e(z(1 - \beta) + Z(\gamma - \beta)/n)/(4\pi r^3/3)$. Вторая зона заряжена с плотностью $\rho_2 = -e(z(1 - \beta) + Z(\gamma - \beta)/n)/(4\pi(r_0^3 - r^3)/3)$ вследствие

электронейтральности ячейки. Первый член уравнения (8) представляет собой кулоновскую энергию концентрических сфер с постоянной плотностью заряда. Следующие два члена в уравнении (8) представляют собой вклады трансляционного движения отрицательных и положительных противоионов, соответственно. c^- и c^+ - соответствующие средние объемные доли противоионов, $c^- = (z + Z/n)v/(4\pi r_0^3/3)$, $c^+ = Zv/(4\pi r_0^3 n/3)$. Исключенный объем противоиона, v , совпадает с исключенным объемом мономерного звена, $v \approx a^3$. Четвертый член в (8) является свободной энергией упругости, представленной в хорошо известной форме Флори. Последний член в (8) есть вклад объемных взаимодействий в третьем вириальном приближении с безразмерным коэффициентом $C \approx 1$; ϕ_s -это объемная доля мономерных звеньев внутри звезды. Равновесное значение $F_I^{(1)}$ находится минимизацией по параметрам β , γ и r .

Второй вклад в свободную энергию (7) приходит из свободной энергии нейтрального ПА-ПК комплекса. Мы предполагаем, что нейтрализация комплекса в разбавленном растворе достигается только за счет ПК-ов. Поэтому, средняя объемная доля полимера в микрогеле, φ , совпадает с объемной долей звезд, локализованных внутри комплекса. Формирование нейтральных полиэлектролитных комплексов не может быть описано на уровне теории среднего поля: кулоновский член равен нулю. В этом случае нужно учитывать по крайней мере флуктуации вблизи электронейтрального состояния для того, чтобы описать комплексообразование. Простейшим путем сделать это является RPA-формализм. Свободная энергия комплекса записывается в следующем виде:

$$\frac{F_I^{(2)}}{nk_B T} = \frac{mN}{n\varphi} \left(C(2\varphi)^3 + \frac{\sqrt{2}v}{12\pi} \left(\frac{24\varphi l}{v\sigma^2 a^2} \right)^{3/4} \right). \quad (9)$$

Первый член в равенстве (9) описывает объемные взаимодействия мономерных звеньев в Θ -растворителе. Второй член представляет собой

RPA-поправку к свободной энергии, записанной в приближении среднего поля. Она отвечает за притяжение заряженных звеньев, индуцированное флуктуациями. Равновесное значение свободной энергии $F_I^{(2)}$ находится минимизацией по объемной доле φ .

Рассмотрим теперь перезаряженный комплекс, где все n избыточных ПК-ов заключены в ПА. Ключевое предположение нашей модели состоит в том, что избыточный заряд комплекса стремится "размазаться" по его объему. Это становится возможным из-за коллективного эффекта: избыточные и нейтрализующие ПК-ны стремятся реорганизоваться внутри комплекса таким образом, чтобы уменьшить (пространственные) неоднородности заряда в комплексе. Такая реорганизация является выгодной: однородное распределение ПК-ов внутри комплекса минимизирует энергию электростатических взаимодействий. Полная свободная энергия перезаряженного комплекса получается похожим с (8) и (9) образом:

$$\begin{aligned} \frac{F_{II}}{nk_B T} &= \frac{3 l_B t(\Theta)}{10 n R} [nz(1-B) + Z(\Gamma - B)]^2 + \left(z + \frac{Z}{n}\right) \left(B \ln \frac{Bc^-}{\Theta} \right. \\ &+ (1-B) \ln \frac{(1-B)c^-}{1-\Theta} \left. \right) + \frac{Z}{n} \left(\Gamma \ln \frac{\Gamma c^+}{\Theta} + (1-\Gamma) \ln \frac{(1-\Gamma)c^+}{1-\Theta} \right) \\ &+ \frac{4\pi R^3}{3nv} \left(C(\bar{\varphi}_s + \varphi_m)^3 + \frac{\sqrt{2}v}{12\pi} \left(\frac{12(\bar{\varphi}_s + \varphi_m)l}{v\sigma^2 a^2} \right)^{3/4} \right), \\ \Theta &= \left(\frac{R}{R_0} \right)^3, \quad \bar{\varphi}_s = \frac{3Nk(p+n)v}{4\pi R^3}, \quad \varphi_m = \frac{3Nmv}{4\pi R^3}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь первый член-среднеполевая электростатическая энергия избыточных зарядов в комплексе. Следующие два члена описывают трансляционную энтропию противоионов, неоднородно распределенных между комплексом и внешним раствором. Последний член в (10) включает в себя объемные взаимодействия в третьем вириальном приближении, которые необходимы для обеспечения стабильности комплекса, и свободную энергию RPA, обеспечивающую индуцированное флуктуаци-

ями притяжение. Равновесные значения долей противоионов в комплексе, B , Γ , а также радиуса комплекса, R , находятся минимизацией свободной энергии (10).

Разность свободных энергий состояний I и II , $\delta = (F_{II} - F_I)/(nk_B T)$, как функция числа лишних ПК, n , для различных значений параметров m , N и σ представлена на Рис. 4.

Эти кривые получаются численной минимизацией уравнений (7) и (10). Видно, что перезаряженные комплексы стабильны (при отрицательных значениях δ) в том случае, если число избыточных ПК-ов меньше некоторой определенной величины n^* , $\delta(n^*) = 0$. Эта величина возрастает с m для всех случаев изображенных на Рис. 4 (a1-a3). Одновременное уменьшение первоначальных зарядов полианиона и поликатионов в результате сокращения длины субцепей и лучей звезд, N , Рис. 4 (a1, a2), или в результате уменьшения доли заряженных звеньев, $f = 1/\sigma$, Рис. 4 (a1, a3), ведет к росту n^* .

Для того, чтобы продемонстрировать, что является движущей силой перезарядки, построим зависимость относительной среднеполевой электростатической энергии ($\delta_{кул}$), энергии трансляционного движения противоионов ($\delta_{прот}$), свободной энергии упругости лучей звезд ($\delta_{упр}$), энергии взаимодействий исключенного объема ($\delta_{искл}$) и электростатической энергии РРА ($\delta_{РРА}$) от n в диапазоне значений n , где перезаряженный комплекс является стабильным, $\delta = \delta_{кул} + \delta_{прот} + \delta_{упр} + \delta_{искл} + \delta_{РРА} < 0$, Рис. 4 (b1-b3). Видно, что $\delta_{кул}$ и $\delta_{упр}$ всегда отрицательны, т.е. среднеполевые электростатические взаимодействия и свободная энергия упругости лучей звезд стабилизируют перезаряженный комплекс. Физической причиной для такой стабилизации является выигрыш в собственной энергии зашедших внутрь комплекса ПК-ов: заряд комплекса распределяется однородно по объему, понижая тем самым плотность заряда избыточных ПК-ов по сравнению с

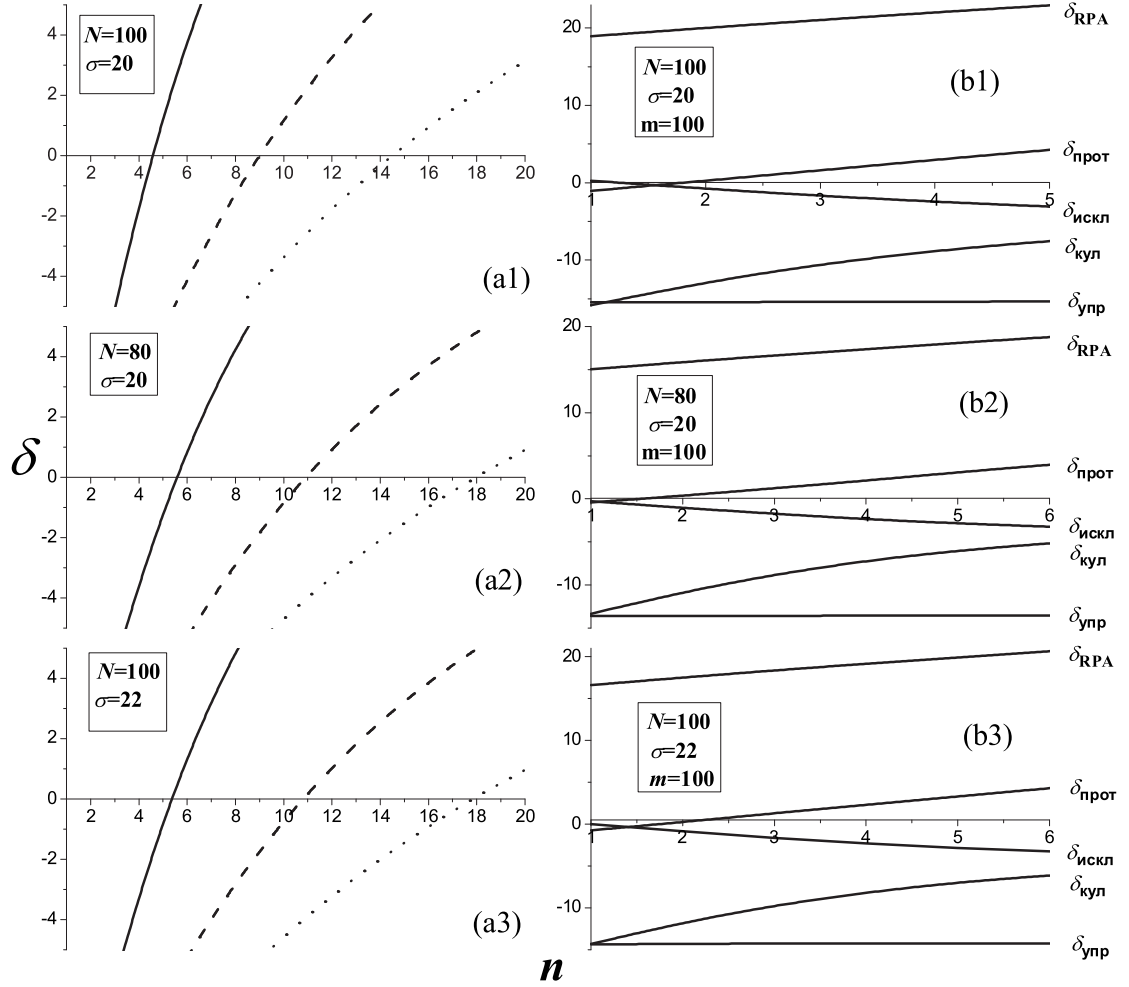


Рис. 4. Разность свободных энергий, $\delta = (F_{II} - F_I)/(nk_B T)$, как функция числа лишних поликатионов, n , для различных значений параметров системы (a1-a3). Относительная среднеполевая электростатическая энергия ($\delta_{кул}$), энергия трансляционного движения противоположноионов ($\delta_{прот}$), свободная энергия упругости ($\delta_{упр}$), энергия взаимодействий исключенного объема ($\delta_{искл}$) и электростатическая энергия RPA (δ_{RPA}) как функция n в диапазоне значений n , где перезаряженный комплекс стабилен, $\delta = \delta_{кул} + \delta_{прот} + \delta_{упр} + \delta_{искл} + \delta_{RPA} < 0$. Мы используем $R_0 = 150l_B$, $k = 5$, $m = 100$ (сплошная линия), $m = 200$ (пунктир), $m = 300$ (точечная линия).

ПК-ми в растворе. Как результат, набухание избыточных ПК-ов внутри комплекса также уменьшается. Если число избыточных ПК-ов в системе не слишком велико, противоионы стабилизируют перезаряженный комплекс ($\delta_{\text{прот}} < 0$ на Рис. 4 (b1-b3)). Этот эффект связан с выигрышем в трансляционной энтропии из-за частичного освобождения тех противоионов, которые заключены внутри избыточных ПК-ов в несвязанном состоянии. С другой стороны, если число избыточных ПК-ов достаточно велико, энтропийный механизм уже не работает, $\delta_{\text{прот}} > 0$, Рис. 4 (b1-b3): большое число избыточных ПК-ов внутри комплекса (высокий заряд комплекса) способно удерживать больше противоионов (на один ПК), чем это было бы в несвязанном состоянии.

В четвертой главе изучается образование комплексов в растворах противоположно заряженных гибкоцепных полиэлектролитов. Основные модельные предположения и последовательность вычислений можно сформулировать следующим образом.

Рассмотрим раствор N линейных гибких макромолекул двух видов: часть из них содержит положительные заряды, а другая часть — отрицательные заряды. Предполагается, что содержание этих зарядов в системе асимметрично, но вблизи нейтрального состояния, т.е. мы рассматриваем только случай, когда отношение A избыточных зарядов к полному числу всех зарядов на цепях достаточно мало, $A \ll 1$. Из соображений простоты мы предполагаем, что все макромолекулы состоят из m мономерных звеньев размера a и обладают одинаковой малой долей моновалентных заряженных групп $f = 1/\sigma \ll 1$. Таким образом, асимметричное содержание положительных и отрицательных зарядов в системе достигается только за счет различного числа положительно и отрицательно заряженных цепей, в то же время все противоионы, окружающие макромолекулы, предполагаются свободно плавающими

и обеспечивающими полную электронейтральность системы. Мы предполагаем раствор разбавленным/полуразбавленным и ограничиваем себя рассмотрением только Θ -растворителя.

Мы рассмотрим сперва диапазон очень малых полимерных концентраций. В этом регионе естественно ожидать, что NA избыточных полиионов (неспаренных полиионов) не агрегированы и предполагаются свободно плавающими. В то же время все оставшиеся заряженные макромолекулы формируют нейтральные глобулы, содержащие $2p$ полиионов противоположных знаков (p поликатионов и p полианионов). Мы предполагаем в нашей модели, что только один поликатион и один полианион формируют каждую глобулу и следовательно мы имеем $(N/2)(1 - A)$ глобул в растворе. Тогда, свободная энергия на единицу объема раствора одиночных полиионов с глобулами может быть записано в форме:

$$f_{\text{ОдЦГлоб}} = \frac{\Phi A}{m} F_{\text{ОдЦ}} + \frac{\Phi(1 - A)}{2m} F_{\text{Глоб}} \quad (11)$$

Здесь $F_{\text{ОдЦ}}$ и $F_{\text{Глоб}}$ являются свободными энергиями одного полииона и одной глобулы, соответственно. Для того, чтобы вывести выражение для $F_{\text{ОдЦ}}$ мы используем модель Оосавы в сферическом приближении: внутренняя зона радиуса r занимает полиионом и содержит долю β противоионов, а внешняя сфера радиуса r_0 свободна от полимера и содержит $1 - \beta$ противоионов. Свободная энергия одиночных полиионов может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned}
F_{\text{ОдЦ}} &= \frac{3}{10} \frac{l_B t(\theta)}{r} \left(\frac{m}{\sigma} (1 - \beta) \right)^2 + \frac{m}{\sigma} \beta \ln \left(\frac{\frac{m}{\sigma} \beta a^3}{\frac{4\pi}{3} r^3} \right) \\
&+ \frac{m}{\sigma} (1 - \beta) \ln \left(\frac{\frac{m}{\sigma} (1 - \beta) a^3}{\frac{4\pi}{3} (r_0^3 - r^3)} \right) \\
&+ C \frac{m^3}{\left(\frac{4\pi}{3} r^3 \right)^2} + \frac{3}{2} \frac{r^2}{m a^2} + \ln \left(\frac{\Phi A}{m} \right) \tag{12} \\
t(\theta) &= \frac{2 - 3\theta^{1/3} + \theta}{(1 - \theta)^2}, \quad \theta = \left(\frac{r}{r_0} \right)^3
\end{aligned}$$

В выражении (12) первый член представляет собой кулоновскую свободную энергию ($l_B \equiv e^2/k_B T$ - длина Бьеррума), в то время как второй и третий члены отвечают трансляционной энтропии противоионов, занимающих первую и вторую зону в рамках модели Оосавы. Четвертый и пятый члены в (12) соответствуют взаимодействиям исключенного объема в третьем вириальном приближении и свободной энергии упругости в стандартной форме Флори. Последний член представляет собой трансляционную энтропию полииона.

Описывая формирование нейтральных глобул, следует, во-первых, помнить, что мы работаем при очень малых концентрациях полимера, поэтому выпадение глобул в осадок, и, следовательно, макрофазное расслоение исключается из рассмотрения. Во-вторых, как и в третьей главе, мы должны принять во внимание RPA-поправку к кулоновской энергии. Свободную энергию сферической полиэлектролитной глобулы можно выписать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
F_{\Gamma_{\text{Глоб}}} = & 4\pi\gamma \left(\frac{2m}{\frac{4\pi}{3}\Psi_{\Gamma_{\text{Глоб}}}} \right)^{2/3} + \frac{2m}{\Psi_{\Gamma_{\text{Глоб}}}} \left[C\Psi_{\Gamma_{\text{Глоб}}}^3 + \frac{\sqrt{2}}{12\pi} \left(\frac{48\Psi_{\Gamma_{\text{Глоб}}}\pi l_B}{\sigma^2 a^2} \right)^{3/4} \right] \\
& + \ln \left(\frac{\Phi(1-A)}{2m} \right)
\end{aligned} \tag{13}$$

Первый член описывает энергию поверхностного натяжения, $\Psi_{\Gamma_{\text{Глоб}}} = 2m/((4\pi/3)R_{\Gamma_{\text{Глоб}}}^3)$ - объемная доля полимера в глобуле, $R_{\Gamma_{\text{Глоб}}}$ - радиус полиэлектролитной глобулы. Коэффициент поверхностного натяжения γ имеет электростатическую природу: он связан с притяжением индуцированным флуктуациями зарядов и зависит от σ :

$$\gamma = 0.1069052614 \frac{u^{2/3}}{\sigma^{4/3} a^2}, \quad u \equiv \frac{l_B}{a}, \tag{14}$$

Второй член является комбинацией энергии исключенного объема и РРА-поправки к кулоновской энергии. Последний член описывает трансляционную энтропию подвижных глобул. Минимизируя $F_{\text{ОдЦ}}$ по параметрам β и r , а $F_{\Gamma_{\text{Глоб}}}$ по $\Psi_{\Gamma_{\text{Глоб}}}$ мы можем найти равновесное значение свободной энергии $f_{\text{ОдЦГлоб}}$ как функции средней объемной доли полимера Φ .

С ростом полимерной концентрации одиночные полиионы сливаются с нейтральными глобулами и формируют слабозаряженные полиэлектролитные комплексы. Другими словами, при некоторых промежуточных полимерных концентрациях в системе возникают стабильные кластеры оптимального размера. Мы рассмотрим формирование в нашей системе сферических, цилиндрических и ламеллярных микроструктур. Вывод свободной энергии слабозаряженных кластеров может быть также дан в рамках двухзонной модели Оосавы. В этом случае, полиэлектролитный комплекс с объемной долей полимера Ψ содержится внутри первой зоны радиуса (полутолщины для ламеллей) R , в то время как вторая зона не содержит полимера. Свободная

энергия микроструктур на единицу объема может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned}
f_d = & \frac{\Phi}{\Psi} \left[d \frac{\gamma}{R} + \rho^2 R^2 t_d(\Theta) + \frac{\Psi A}{\sigma} B \ln \left(\frac{\Psi A}{\sigma} B \right) \right. \\
& + \frac{\Psi A}{\sigma} (1 - B) \ln \left(\frac{\Psi A}{\sigma} (1 - B) \frac{\Phi}{\Psi - \Phi} \right) \\
& \left. + \frac{3 \Psi^{1/3}}{2 m^{4/3}} + C \Psi^3 + \frac{\sqrt{2}}{12\pi} \left(\frac{48 \Psi \pi l_B}{\sigma^2 a^2} \right)^{3/4} + \frac{\Psi}{m} \ln \left(\frac{\Psi}{m} \right) + \frac{1}{V_d} \ln \left(\frac{\Phi}{\Psi V_d} \right) \right] \\
d = & 1 \quad (\text{ламелли}), \quad 2 \quad (\text{цилиндры}), \quad 3 \quad (\text{сферы}), \quad (15)
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
t_1(\Theta) = \frac{2\pi}{3\Theta}, \quad t_2(\Theta) = \frac{\pi \Theta - 1 - \ln \Theta}{2(1 - \Theta)^2}, \quad t_3(\Theta) = \frac{2\pi 2 - 3\Theta^{1/3} + \Theta}{5(1 - \Theta)^2}, \quad (16) \\
\Theta = \frac{\Phi}{\Psi} < 1, \quad V_1 = 2RS, \quad V_2 = \pi R^2 L, \quad V_3 = \frac{4\pi}{3} R^3, \quad S, L \rightarrow \infty
\end{aligned}$$

Первый член в квадратных скобках уравнения (15) представляет собой энергию поверхностного натяжения кластера на единицу его объема. Второй является вкладом кулоновской энергии со средней плотностью заряда $\rho = (\Psi A/\sigma)(1 - B)$, где B - доля противоионов внутри кластера. Третий и четвертый члены относятся к трансляционной энтропии противоионов. Пятый и шестой члены отвечают свободной энергии упругости и энергии исключенного объема на единицу объема, соответственно. Седьмой член представляет собой RPA-поправку к кулоновской свободной энергии. Последние два члена в (15) отвечают трансляционным энтропиям цепей внутри кластера и кластеров как целых объектов (только для сферических кластеров). Для нахождения равновесного значения свободной энергии f_d она должна быть минимизирована по термодинамическим параметрам: Ψ , B , и R .

Микрофазы становятся нестабильными при больших концентрациях полимера, в результате чего, формируется однородная макрофаза.

В этом случае все противоионы заходят в кластер для обеспечения электронейтральности. Поэтому, для получения свободной энергии однородного состояния, в (15) нужно положить: $B = 1$, $\Psi = \Phi$ и $V_d \rightarrow \infty$:

$$f_{\text{макр}} = \frac{\Phi A}{\sigma} \ln \left(\frac{\Phi A}{\sigma} \right) + C\Phi^3 + \frac{\sqrt{2}}{12\pi} \left(\frac{48\Phi\pi l_B}{\sigma^2 a^2} \right)^{3/4} + \frac{\Phi}{m} \ln \left(\frac{\Phi}{m} \right) \quad (17)$$

Вычисляя химические потенциалы и осмотические давления для всех фаз системы, можно построить фазовую диаграмму системы (Рис. 5).

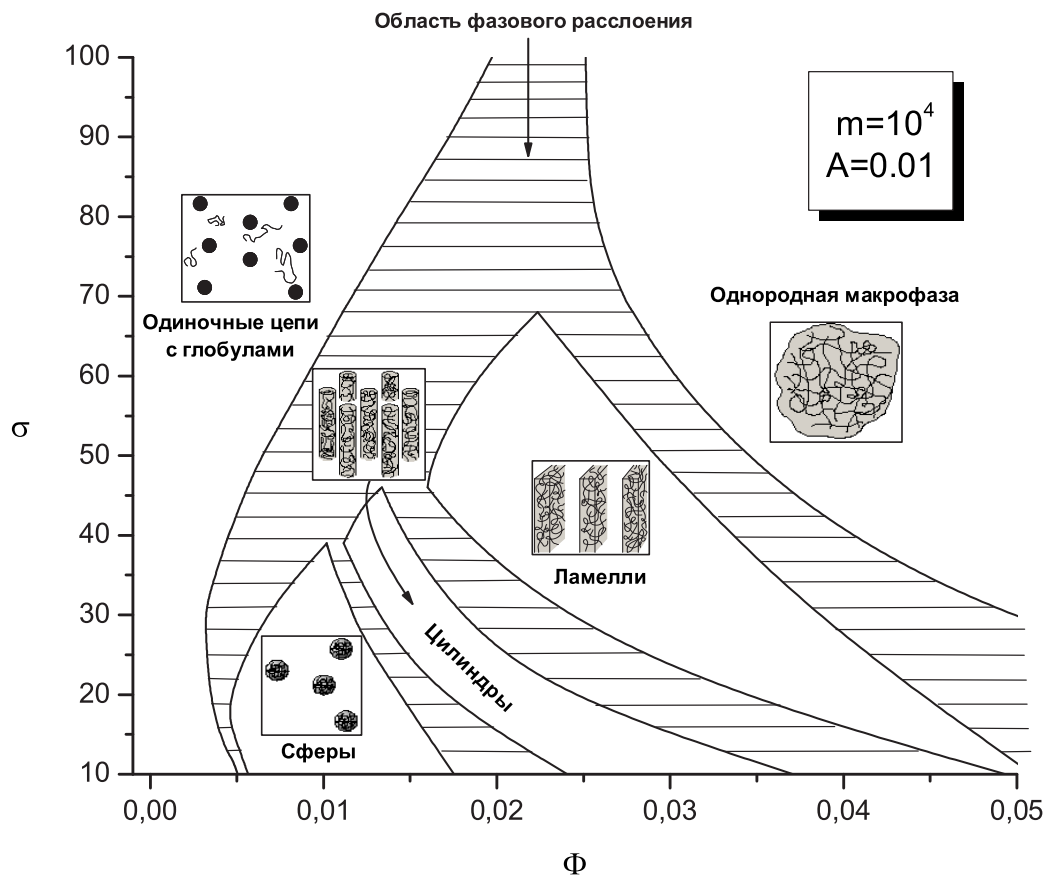


Рис. 5. Фазовая диаграмма двухкомпонентного раствора противоположно заряженных полиэлектролитов с асимметричным содержанием положительных и отрицательных зарядов в переменных: расстояние между заряженными группами на цепи σ от средней объемной доли полимера Φ

Фазовая диаграмма демонстрирует, что с увеличением полимерной концентрации одиночные полиионы агрегируют с нейтральными глобулами и могут образовывать кластеры оптимального размера: сферические, цилиндрические и ламеллярные. Рост концентрации полимера приводит к слиянию микроструктур с образованием однородной макрофазы.

В заключении перечислены все основные результаты диссертации и положения, выносимые на защиту.

Основные результаты и выводы диссертации

В представленной диссертационной работе теоретически исследовалось упорядочение в растворах стержнеобразных полиэлектролитов, инверсия заряда при комплексообразовании противоположно заряженных, взаимопроникающих макромолекул, а также комплексообразование в растворах противоположно заряженных линейных гибкоцепных полиэлектролитов с асимметричным содержанием положительно и отрицательно заряженных цепей. В диссертационной работе получены следующие оригинальные результаты:

1. Предложена теория нематического упорядочения в растворах жесткоцепных полиэлектролитов в присутствии низкомолекулярной соли. Мы показали, что многочастичные кулоновские взаимодействия способствуют нематическому упорядочению. Добавление соли препятствует формированию слабо упорядоченной нематической фазы при малых значениях концентрации полимера и расширяет область сосуществования изотропной (или слабо упорядоченной нематической) и сильно упорядоченной нематической фаз при больших значениях концентрации полимера.
2. Была изучена перезарядка частицы микрогеля (ПА) противо-

ложно заряженными многолучевыми звездообразными полиэлектролитами (ПК) в разбавленном растворе. Для этой цели построена теория с использованием приближения среднего поля и приближения случайных фаз (RPA) для того, чтобы учесть индуцированное флуктуациями притяжение заряженных звеньев в комплексе. Мы показали, что основная физическая причина перезарядки состоит в выигрыше в собственной энергии избыточных ПК-ов в результате их локализации в нейтральном комплексе. Собственная энергия ПК включает в себя два доминирующих вклада: (i) электростатическая собственная энергия и (ii) энергия растяжения лучей из-за неэкранированного отталкивания заряженных звеньев. "Высвобождение" электростатической собственной энергии в комплексе происходит из-за коллективного эффекта: нейтрализующие и избыточные ПК-ны располагаются внутри комплекса таким образом, чтобы однородно распределить суммарный заряд комплекса по всему его объему. Как следствие, избыточный заряд комплекса становится "размазанным" по большему объему, чем заряд несвязанных ПК-ов, т.е. электростатическая собственная энергия уменьшается. Экранировка электростатического отталкивания между заряженными звеньями избыточных ПК-ов внутри комплекса ведет к поджиманию лучей звезды. Это объясняет выигрыш в энергии упругости. Было найдено, что противоионы играют двойную роль. Если число избыточных ПК-ов мало, противоионы, которые заключены внутри ПК, способствуют перезарядке вследствие того, что часть из них высвобождается после локализации ПК-ов в комплексе. Если число избыточных ПК-ов становится больше, комплекс будет иметь более высокий заряд и способен удерживать больше противоионов по сравнению с несвязанными ПК-ми. Взаимодействия заряженных звеньев, вы-

званные флуктуациями, препятствуют перезарядке, потому что они ведут к уменьшению размера комплекса. Мы показали, что перезарядка чувствительна, к концентрации полианионов и к числу лучей поликатионов. Разбавление раствора уменьшает перезарядку. Для того, чтобы получить более высокую инверсию заряда комплекса нужно увеличивать число лучей звездообразных макромолекул.

3. Мы исследовали фазовое поведение раствора противоположно заряженных полиэлектролитов с асимметричным содержанием положительно и отрицательно заряженных цепей. Было предсказано, что при увеличении концентрации полимера, одиночные полиионы, сосуществующие при очень малых концентрациях с нейтральными полиэлектролитными глобулами, могут агрегировать с формированием слабозаряженных сферических кластеров, и затем, при дальнейшем увеличении концентрации полимера, становятся стабильными цилиндрические кластеры и ламеллярная структуры. Наконец, при очень больших концентрациях образуется однородная макрофаза.

Список публикаций по теме диссертации

1. Igor I. Potemkin, Nikolay N. Oskolkov, Alexei R. Khokhlov, and Peter Reineker, Effect of low-molecular-weight salt on the nematic ordering in solutions of rodlike polyelectrolytes, *Phys. Rev. E* **72**, 021804 (2005).
2. N. N. Oskolkov and I. I. Potemkin, Spontaneous charge inversion of a microgel particle by complexation with oppositely charged polyelectrolytes, *Macromolecules* **39**, 3648 (2006).
3. SFB Young Researcher Meeting, Austria, Kleinwalsertal, August 2006
4. World Polymer Congress "MACRO 2006", Brazil, Rio De Janeiro, July 2006.

5. 45-th Microsymposium "Structure and dynamics of self-organized macromolecular systems", Czechia, Prague, July 2006
6. "Современные проблемы науки о полимерах", Третья Санкт-Петербургская конференция молодых ученых (с международным участием), Россия, Санкт-Петербург, февраль 2006.
7. III international conference on "Times of polymers (TOP) & composites", Italy, Ischia, June 2006
8. European Polymer Congress 2005, Russia, Moscow, June 2005
9. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2005", Россия, Москва, апрель 2005.
10. Третья всероссийская каргинская конференция "Полимеры 2004", Россия, Москва, январь 2004.
11. International Conference "CODEF 2004", Germany, Bonn, March-April 2004.
12. World Polymer Congress "MACRO 2004", France, Paris, July 2004.
13. International Workshop "Towards molecular electronics", Germany, Ulm, November 2004.
14. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003", Россия, Москва, апрель 2003.
15. Конференция студентов и аспирантов, организованная учебно- научным центром по химии и физике полимеров и тонких органических пленок, Россия, Тверь, Май 2003.