



Российская Академия Наук

Отделение химии и наук о материалах

Е.Ю. Крамаренко, Ю.Д. Гордиевская

**Принципы самоорганизации в
растворах амфифильных молекул**

Москва 2017

УДК 577.2
ББК 28.07
К77

ISBN 978–5–906906–92–2

© Российская академия наук, 2017
© Е.Ю. Крамаренко, Ю.Д. Горди-
евская, 2017

Принципы самоорганизации в растворах амфифильных молекул

Е.Ю. Крамаренко, Ю.Д. Гордиевская

Содержание

1. Введение	4
1.1. Несколько слов об амфифильных молекулах	4
2. Термодинамические принципы самоорганизации	6
2.1. Фундаментальные термодинамические принципы самоорганизации	6
2.2. Условия, необходимые для образования агрегатов	8
2.3. Критическая концентрация мицеллообразования	10
2.4. Бесконечные агрегаты (фазовое расслоение) или агрегаты конечного размера (мицеллообразование)	12
2.5. Распределение по размеру самоорганизующихся структур	13
2.6. Более сложные амфифильные структуры	16
3. Агрегация амфифильных молекул в мицеллы, везикулы, биологические мембраны и двухслойные агрегаты	17
3.1. Оптимальная площадь гидрофильной головки	17
3.2. Геометрические соображения относительно упаковки молекул	19
4. Мицеллы, образованные цепями блок-сополимеров в селективных растворителях	22

1. Введение

Процессы самоорганизации широко встречаются в природе. Наиболее ярким примером являются биологические системы, чьи функции и структуры напрямую связаны с явлениями самоорганизации аминокислот и липидов. Во многих отраслях промышленности, медицине, бытовой жизни мы сталкиваемся с подобными процессами, активно используем и совершенствуем их. Ассоциация макромолекулярных объектов, например, линейных и разветвленных полимеров, поверхностно-активных веществ, приводит к образованию высокоорганизованных надмолекулярных систем сложного строения, что позволяет создавать новые материалы и проектировать специализированные нанодатчики, наноконтейнеры. Для понимания процессов самоорганизации ключевым является знание фундаментальных термодинамических принципов и определение основных движущих сил, приводящих к образованию надмолекулярных структур.

В методическом пособии будет подробно рассказано: об объектах исследования, амфифильных молекулах; основных результатах, полученных в рамках термодинамической физики; разнообразии образующихся структур; мицеллах, образованных цепями блок-сополимеров в селективных растворителях.

1.1. Несколько слов об амфифильных молекулах

Амфифильный иначе дифильный (англ. amphiphilic) – обладающий одновременно лиофильными (в частности, гидрофильными) и лиофобными (гидрофобными) свойствами [1].

Леофильность и леофобность (от греч. *lyo* – растворяю, *phileo* – люблю и *phobos* – страх) – качественные характеристики межмолекулярного взаимодействия вещества и среды, в которой оно находится. Если вещество и среда близки по строению молекул или молекулы вещества сильно взаимодействуют со средой, например, образуют водородные связи, то говорят о леофильности; при слабом взаимодействии вещества и среды – о леофобности. В случаях, когда средой служит вода, используют обычно термины «гидрофильность» и «гидрофобность» (от греч. *hydro* – вода).

Как правило, гидрофобная часть амфифильного соединения представляет собой длинную неразветвленную углеводородную

цепь $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, где $n > 4$, а гидрофильная – полярную функциональную группу типа COOH или ион небольшого размера, например, COO^- или $\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$. Известно, что полярные молекулы растворяются лучше, чем неполярные. Это объясняется большим дипольным моментом молекул воды, а также наличием водородных связей между ними. Действительно, при помещении полярной молекулы в воду возникает сильное притяжение к молекулам воды, обусловленное взаимодействием диполей (стремящихся ориентироваться параллельно друг другу). Для низкомолекулярных соединений энергии такого взаимодействия, как правило, бывает достаточно, чтобы обеспечить хорошую растворимость полярных молекул в воде. Если же в воду поместить неполярную молекулу, то притяжения не возникает – напротив, в структуру воды вносятся искажения за счет разрыва водородных связей, образующих своего рода пространственную сетку, а это энергетически невыгодно, поэтому молекулы воды стремятся вытолкнуть инородную молекулу. Растворимость таких молекул в воде практически отсутствует.

Существование полярной и неполярной частей молекулы способствует агрегации частиц с образованием мицелл, бислоев и других структур (см. рис. 1). Амфифильными свойствами обладают поверхностно-активные вещества, липиды, многие пептиды, белки, полимеры.

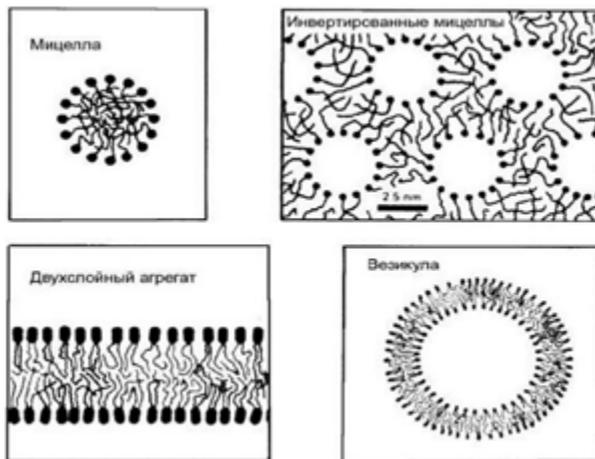


Рис. 1. Различные виды агрегатов.

Наиболее интересными примерами амфифильных молекул являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) и липиды. Известно, что составной частью клеточной мембраны является фосфолипидный слой. Везикула (рис. 1), образованная фосфолипидами, может служить неплохой моделью клетки. Например, с помощью везикул можно изучать проникновение через мембрану внутрь клетки различных лекарственных средств. Поверхностно-активные вещества хорошо нам известны из повседневной жизни, например, мыло, порошки. Основной принцип их функционирования заключается в следующем: гидрофобная часть хорошо взаимодействует с жиром и грязью, а гидрофильная – с водой, благодаря такой связи становится возможным легко убрать загрязнение с объекта в водной среде. По типу гидрофильных групп ПАВ делят на ионогенные и неионогенные. Ионогенные ПАВ диссоциируют в растворе на ионы, одни из которых обладают адсорбционной активностью, другие (противоионы) адсорбционно не активны. Если адсорбционно активны анионы, ПАВ называются анионными, в противном случае – катионными. Неионогенные ПАВ не диссоциируют при растворении на ионы; носителями гидрофильности в них обычно являются гидроксильные группы и полиэтиленгликолевые цепи различной длины. Также ПАВ делят на мицеллообразующие и не образующие мицелл, по типу образуемых ими при взаимодействии с растворителем систем (подробнее про ПАВ см. [2]).

Полимерные ПАВ – диблок-сополимеров, молекулы которых состоят из двух полимерных цепей, химически сшитых между собой концами; одна цепь является гидрофобной, другая – гидрофильной.

Благодаря тому, что амфифильные вещества в растворе способны к образованию различных надмолекулярных структур – монослоев, мицелл, липосом, везикул и аналогичных инвертированных структур, они широко используются для синтеза наночастиц различной природы, а также пленок и мембран. Они часто используются в качестве защитной оболочки для наночастиц. Амфифильные вещества находят применение в нанобиотехнологиях.

2. Термодинамические принципы самоорганизации

2.1. *Фундаментальные термодинамические принципы самоорганизации*

Рассмотрим разбавленный раствор молекул, способных к агрегированию. Обозначим через $a^3 a^3$ объем одной молекулы, N_{all} N_{all} – полное число молекул. Объемная доля молекул в растворе мала, $c_0 = a^3 N_{all}/V \ll 1$, $c_0 = a^3 N_{all}/V \ll 1$.

В результате взаимодействий молекул образуется полидисперсный раствор, в котором сосуществуют агрегаты, состоящие из различного числа молекул. Обозначим через $c_N c_N$ концентрацию агрегатов, содержащих N молекул.

В силу условия постоянства количества растворенного вещества в системе сумма концентраций всех молекул во всех агрегатах должна равняться полной концентрации молекул в растворе

$$\sum_{N=1}^{\infty} N c_N = c_0. \quad (1)$$

Свободная энергия раствора записывается следующим образом:

$$F_{tot} = \sum_{N=1}^{\infty} [c_N \ln c_N + c_N F_N^0], \quad (2)$$

где F_N^0 – свободная энергия взаимодействия одной молекулы в агрегате из N молекул. Первый вклад в свободную энергию раствора является энтропийным, второй – энергетическим.

Согласно равновесной термодинамике, в системе молекул, образующих агрегаты различного состава, химический потенциал всех идентичных молекул в различных агрегатах должен быть одинаковым, то есть

$$\mu = F_1^0 + kT \ln c_1 = F_2^0 + \frac{kT}{2} \ln c_2 = F_3^0 + \frac{kT}{3} \ln c_3 \dots \quad (3)$$

или

$$\mu = \mu_N = F_N^0 + \frac{kT}{N} \ln c_N = \text{const}, \quad (4)$$

где μ_N – средний химический потенциал молекулы в агрегате с агрегационным числом N , F_1^0 – средняя энергия одиночных молекул или мономеров, для которых $N = 1$.

Из равенства химических потенциалов следует, что концентрации агрегатов с различными агрегационными числами N и M связаны следующим соотношением:

$$c_N = (c_M \exp [M(F_M^0 - F_N^0)/kT])^{N/M}. \quad (5)$$

Для $M = 1$ получаем:

$$c_N = (c_1 \exp [(F_1^0 - F_N^0)/kT])^N. \quad (6)$$

Эти уравнения вместе с соотношением (1), отвечающим постоянству общей концентрации растворенного вещества, полностью определяют систему.

2.2. Условия, необходимые для образования агрегатов

Агрегаты формируются в растворе, только когда есть разница в энергиях мономеров и молекул в агрегированном состоянии. Если все молекулы во всех агрегатах и мономеры одинаково взаимодействуют со своим окружением, то $F_N^0 = const$ для всех значений N , и из уравнения (6) следует, что

$$c_N = c_1^N. \quad (7)$$

Так как концентрация $c_1 \ll 1$, получаем, что $c_N \ll c_1$ для $N > 1$, то есть молекулы в растворе находятся в состоянии мономеров. Если F_N^0 является возрастающей функцией N , то, как видно из уравнения 6, образование больших агрегатов оказывается еще менее вероятным. Необходимым условием образования больших стабильных агрегатов является выполнение неравенства $F_N^0 < F_1^0$ для какого-либо значения N , например, когда F_N^0 уменьшается с ростом N , или когда F_N^0 имеет минимум при каком-либо значении N . Функциональная зависимость F_N^0 от N определяет многие физические свойства агрегатов, такие как их размер и полидисперсность. Кроме того, возможен случай, когда в растворе могут сосуществовать структурно различные агрегаты в термодинамическом равновесии друг с другом. Рассмотрим функциональные формы F_N^0 для некоторых простейших структур и исследуем их физические свойства.

Одномерные агрегаты (стержни). Как отмечалось выше, агрегаты в растворе образуются в случае, когда F_N^0 уменьшается с ростом N . В первом приближении вид зависимости F_N^0 от N определяется геометрической формой агрегатов. Рассмотрим вначале стержнеобразные агрегаты, состоящие из идентичных молекул или мономерных единиц в равновесии с мономерами в растворе (рис. 2а). Обозначим через αkT энергию связи между двумя последовательными мономерами в агрегате по отношению к изолированным мономерам в растворе. Общая энергия взаимодействия агрегата, состоящего из N мономеров, определяется как

$$NF_N^0 = -(N - 1)\alpha kT. \quad (8)$$

При написании этого выражения было учтено, что концевые момеры не связаны.

$$F_N^0 = -(1 - 1/N)\alpha kT = F_\infty^0 + \alpha kT/N. \quad (9)$$

Таким образом, с ростом N величина F_N^0 уменьшается, асимптотически приближаясь к F_∞^0 – энергии молекулы в бесконечном агрегате. Такое выражение характерно для любого типа стержнеобразных структур, в том числе для цилиндрических.

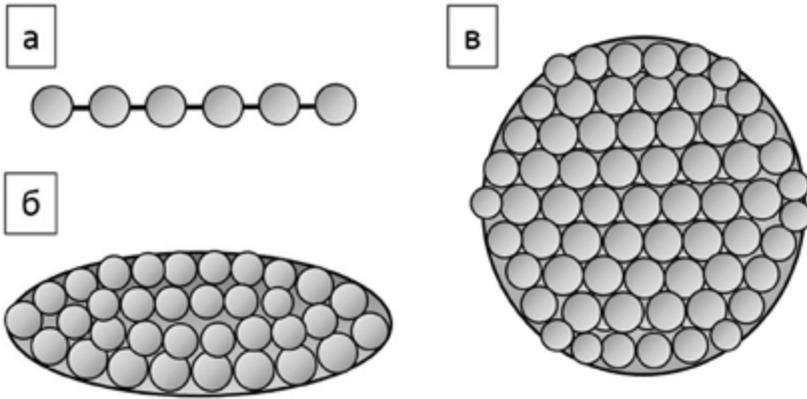


Рис. 2. Агрегаты: а) одномерные; б) двумерные; в) трехмерные.

Двумерные агрегаты (диски). Рассмотрим теперь дискообразные агрегаты (рис. 2б). Число молекул, образующих диск, пропорционально площади диска πR^2 , R – диаметр диска. В то же время число несвязанных молекул на краю пропорционально длине окружности диска $2\pi R$, то есть $N^{1/2}$. Поэтому средняя свободная энергия, приходящаяся на одну молекулу в таком агрегате, равна

$$F_N^0 = F_\infty^0 + \alpha kT/N^{1/2}, \quad (10)$$

где α – некоторая константа, характеризующая взаимодействия между мономерами и мономерами и растворителем.

Трехмерные агрегаты (сферы). Рассмотрим трехмерные сферические агрегаты или небольшие капли растворенного вещества радиуса R в растворе (рис. 2в). Объем сферы $4\pi R^3/3$ пропорционален числу частиц в агрегате N . Число же частиц на границе сферы пропорционально площади поверхности $4\pi R^2$ и, следовательно, $N^{2/3}$. Поэтому

$$F_N^0 = F_\infty^0 + \alpha kT/N^{1/3}. \quad (11)$$

Таким образом, мы видим, что для структур простейших типов (стержней, плоских слоев и сфер) энергия взаимодействия молекул может быть описана общей формулой

$$F_N^0 = F_\infty^0 + \alpha kT/N^p = \alpha kT(1 + 1/N^p), \quad (12)$$

где α – положительная постоянная величина, зависящая от силы межмолекулярных взаимодействий, а p – число, значение которого определяется формой, или размерностью, агрегатов. Следует отметить, что для всех этих структур F_N^0 уменьшается с ростом N , что является необходимым условием для образования агрегатов.

2.3. Критическая концентрация мицеллообразования

Получив общую формулу (12) для F_N^0 , зададимся вопросом: при каких концентрациях образуются агрегаты? Подставим выражение (12) в полученное нами ранее распределение агрегатов по размерам (6):

$$\begin{aligned} c_N &= \{c_1 \exp [(F_1^0 - F_N^0)/kT]\}^N = \\ &= \{c_1 \exp [\alpha(1 - 1/N^p)]\}^N \approx [c_1 e^\alpha]^N. \end{aligned} \quad (13)$$

Если концентрация мономеров в растворе мала, так что

$$c_1 e^\alpha \ll 1,$$

мы получаем, что $c_1 > c_2 > c_3 > \dots$ для любых значений α . Таким образом, при низких концентрациях подавляющее большинство ассоциирующих молекул в растворе находятся в состоянии изолированных мономеров, то есть $c_1 \approx c_0$. Однако, так как c_m не может превысить единицу, из уравнения ясно видно, что как только концентрация молекул c_1 приближается к значению $\exp [- (\mu_1^0 - \mu_N^0)/kT]$ или $e^{-\alpha}$, она не может возрасти далее. Дальнейшее увеличение общей концентрации растворенного вещества приводит к образованию агрегатов. Концентрация мономеров остается постоянной величиной, а все добавленное вещество идет на образование агрегатов. Типичное поведение концентраций c_1 и c_N при увеличении общей концентрации растворенного вещества c_0 показано на рис. 3. Концентрация, при которой начинается образование агрегатов,

$$(c_1)_{crit} = \exp [- (F_1^0 - F_N^0)/kT], \quad (14)$$

может быть названа критической концентрацией агрегирования, хотя для нее чаще используется название *критическая концентрация мицеллообразования*. Если зависимость F_N^0 от N подчиняется выражению (12), то критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) определяется как

$$(c_1)_{crit} = e^{-\alpha} \quad (15)$$

для всех значений p .

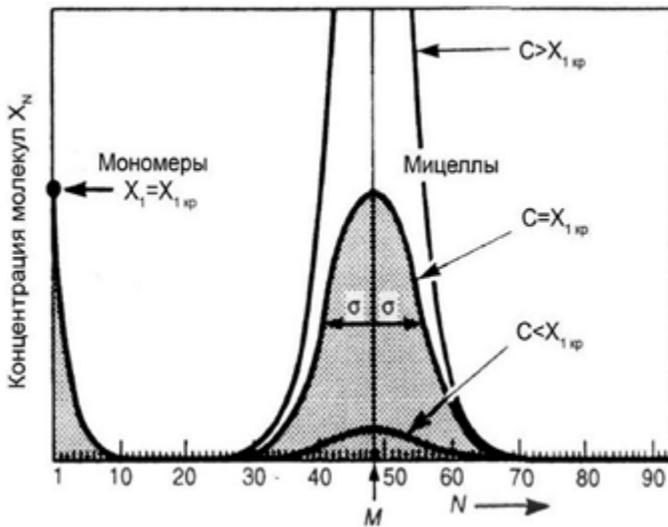


Рис. 3. Распределение молекул $X_N = c_N N$ как функция агрегационного числа N для случая образования сферических мицелл (закрытая ассоциация).

2.4. Бесконечные агрегаты (фазовое расслоение) или агрегаты конечного размера (мицеллообразование)

Природа агрегатов существенно зависит от их формы. Для простейших дискообразных и сферических агрегатов уравнение (12) сводится к следующим выражениям

$$c_N = [c_1 e^\alpha]^N e^{-\alpha N^{1/2}}, \text{ для } p = 1/2, \quad (16)$$

$$c_N = [c_1 e^\alpha]^N e^{-\alpha N^{2/3}}, \text{ для } p = 1/3. \quad (17)$$

Выше ККМ, когда $c_1 e^\alpha \approx 1$, эти уравнения могут быть аппроксимированы выражениями $c_N = e^{-\alpha N^{1/2}}$ и $c_N = e^{-\alpha N^{2/3}}$, соответственно. Эти выражения ясно показывают, что при любом разумном значении α , которое обычно больше единицы, в растворе практически не образуются агрегаты с конечным $N \gg 1$, а могут существовать только агрегаты с небольшим агрегационным числом, такие как димеры и тримеры. Куда же деваются молекулы выше ККМ? Оказывается, что для дисков и сфер происходит

фазовое расслоение с образованием отдельной фазы, более точно, агрегатов бесконечного размера ($N \rightarrow \infty$). Такой переход к большим макроскопическим агрегатам происходит всегда при $p < 1$. В частности, всегда выше ККМ липиды спонтанно образуют бесконечные двойные слои, хотя они могут замыкаться на самих себя с формированием так называемых везикул (пузырьков). То же самое происходит с простейшими сферическими структурами. Например, при растворении масла в воде. При добавлении масла в воду молекулы диспергируются как момеры только до критической концентрации, выше которой они образуют отдельную фазу, отслаивающуюся от воды (эта фаза может рассматриваться как бесконечный агрегат). Для такой системы двух несмешиваемых жидкостей понятно, что в действительности речь идет о растворимости растворимого вещества в растворителе. В этом случае введенный выше параметр α по смыслу является разностью свободных энергий молекулы в фазе растворяемого вещества и в чистом растворителе. Важное различие между обычными молекулами и амфифильными молекулами заключается в том, что последние способны самоорганизовываться в структуры, в которых F_N^0 достигает минимума при некотором конечном значении N . Поэтому в этом случае образуются агрегаты конечного размера.

2.5. Распределение по размеру самоорганизующихся структур

Мицеллы в равновесии друг с другом обычно имеют некоторое распределение размеров вблизи среднего. Распределение может быть узким или широким, может быть симметричным или асимметричным вокруг среднего. Рассмотрим, откуда берется полидисперсность, на примере агрегатов, для которых $p = 1$. Подставляя $p = 1$ в выражение (6), получаем

$$c_N = [c_1 e^\alpha]^N e^{-\alpha} \quad (18)$$

В отличие от соответствующих выражений для дисков и сфер второй экспоненциальный член является постоянной величиной, не зависящей от N . Так как выше ККМ $c_1 e^\alpha \leq 1$ это выражение показывает, что $c_N \sim 1$. Случай $p = 1$ существенно отличается от случая $p < 1$, когда при достижении ККМ происходит резкий фазовый переход к одному бесконечному агрегату и концепция распределения по размерам не применима. Можно также пока-

зять, что при $p > 1$ не образуется никаких агрегатов (ни конечных, ни бесконечных) ни при какой концентрации мономеров. Таким образом, агрегаты, для которых $p = 1$ обладают особыми свойствами. Интересно детально проанализировать поведение системы такого типа. Общая концентрация растворенного вещества определяется как

$$\begin{aligned} c_0 &= \sum_{N=1}^{\infty} N c_N = \sum_{N=1}^{\infty} N [c_1 e^{\alpha}]^N e^{-\alpha} = \\ &= e^{-\alpha} [c_1 e^{\alpha} + 2(c_1 e^{\alpha})^2 + 3(c_1 e^{\alpha})^3 + \dots] = \\ &= \frac{c_1}{(1 - c_1 e^{\alpha})^2}. \end{aligned} \quad (19)$$

При расчете суммы использовано следующее соотношение

$$\sum_{N=1}^{\infty} N x^N = \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (20)$$

Решая квадратное уравнение (19) относительно c_1 , находим следующее выражение для концентрации мономеров

$$c_1 = \frac{1 + 2c_0 e^{\alpha} - \sqrt{1 + 4c_0 e^{\alpha}}}{2c_0 e^{2\alpha}}. \quad (21)$$

При малых концентрациях, когда $c_0 e^{\alpha} \ll 1$, из этого уравнения получаем, что $c_1 \approx c_0$. При высоких концентрациях, вдали от критической концентрации мицеллообразования, так что $c_0 e^{\alpha} \gg 1$, получаем следующую оценку для концентрации мономеров:

$$c_1 \approx (1 - 1/\sqrt{c_0 e^{\alpha}}) e^{-\alpha} \leq e^{-\alpha}. \quad (22)$$

Это означает, что концентрация мономеров в растворе выше ККМ оказывается порядка ККМ, как и следовало ожидать. Под-

ставляя полученную оценку для концентрации мономеров выше ККМ в распределение, получаем следующее выражение для c_m :

$$c_N = (1 - 1/\sqrt{c_0 e^\alpha})^N e^{-\alpha} \approx e^{-N/\sqrt{c_0 e^\alpha}}. \quad (23)$$

Максимум распределения определяется из условия $\delta(X_N)/\delta N = \delta(c_N N)/\delta N = 0$

$$N_{max} = M = \sqrt{c_0 e^\alpha}. \quad (24)$$

Среднее значение агрегационного числа находится из

$$\langle N \rangle = \frac{\sum m^2 c_m}{\sum m c_m} = \frac{\sum m^2 c_m}{c_0}. \quad (25)$$

При расчете суммы в числителе использовано следующее соотношение

$$\sum_{N=1}^{\infty} N^2 x^N = \frac{x(x+1)}{(1-x)^3}. \quad (26)$$

Подставляя в это выражение распределение и рассчитывая суммы, находим, что

$$\langle N \rangle = \sqrt{1 + 4c_0 e^\alpha} \approx \begin{cases} 1 & \text{ниже ККМ,} \\ 2\sqrt{c_0 e^\alpha} & \text{выше ККМ.} \end{cases} \quad (27)$$

Наконец, распределение плотности агрегатов выше ККМ дается соотношением

$$c_N = const * e^{-N/M}, \quad (28)$$

для больших $N > M$. Это означает, что концентрация больших агрегатов спадает экспоненциально с ростом N , характерная ширина спадания порядка среднего агрегационного числа M . Таким образом, распределение агрегатов в данном случае является очень широким с растущей концентрацией агрегатов для малых N , и быстро спадающей до нуля для больших N . Эти результаты

применимы для всех однокомпонентных агрегатов, для которых $p = 1$. К ним относятся цепочечные агрегаты, цилиндрические мицеллы, фибриллярные структуры. Кроме того, этими свойствами обладают сферические везикулы и капельки микроэмульсии, стенки которых могут упруго изгибаться. Для всех этих структур справедливы следующие закономерности:

1. Среднее агрегационное число зависит от общей концентрации агрегирующих молекул;
2. Выше ККМ среднее агрегационное число растет как квадратный корень от общей концентрации молекул в растворе;
3. Значение среднего агрегационного числа оказывается сильно зависящим от разности энергий взаимодействия молекул в агрегированном и растворенном состояниях (от параметра α). Следовательно, значение $\langle N \rangle$ и степени полидисперсности распределения агрегатов по размерам в воде должны быть чувствительны к температуре, концентрации соли и pH .

2.6. Более сложные амфифильные структуры

Значение параметра p в уравнении (12) является постоянной величиной только для агрегатов, состоящих из достаточно простых молекул, которые самоорганизуются в агрегаты простейших форм, таких как сферы, диски или стержни. Для простых (не амфифильных) молекул в воде, гидрофобное взаимодействие которых изотропно (или ненаправлено), можно ожидать, что они будут слипаться, что приведет к фазовому расслоению выше предела растворимости (эффективной ККМ). Понятно, что молекулы, которые агрегируют в линейные или дискообразные структуры, должны иметь несимметричное направленное связывание. Например, сигарообразные молекулы могут иметь связывающиеся группы, расположенные либо на концах молекул, что будет приводить к линейному связыванию, либо аксиально вокруг молекулы, что будет способствовать образованию плоских агрегатов. Во всех этих случаях F_N^0 является не монотонно убывающей функцией N , как мы рассматривали выше, а достигает минимума при некотором конечном значении $N = M$. В зависимости от остроты минимума, такая форма F_N^0 обычно приводит к тому, что в растворе образуются монодисперсные агрегаты со средним агрегационным числом $N < M$. С высокой степенью точности ККМ может быть записана как

$$c_{\text{ккм}} \approx \exp [- (F_1^0 - F_M^0) / kT]. \quad (29)$$

Если F_N^0 имеет минимум при $N = M$, то раскладывая F_N^0 вблизи минимума, получаем

$$F_N^0 - F_M^0 = \Lambda(\Delta N)^2, \quad (30)$$

где $\Delta N = N - M$. В этом случае распределение (6) имеет вид

$$c_N = \{ c_M \exp [- M\Lambda(\Delta N)^2 / kT] \}^{N/M}. \quad (31)$$

3. Агрегация амфифильных молекул в мицеллы, везикулы, биологические мембраны и двухслойные агрегаты

3.1. Оптимальная площадь гидрофильной головки

Основными причинами, по которым амфифильные молекулы упаковываются в такие структуры, как мицеллы или двухслойные агрегаты, являются: гидрофобное притяжение на границе молекулы и воды, которое заставляет молекулы ассоциировать с тем, чтобы «экранировать» хвосты, и гидрофильное или ионное отталкивание головок, которое, наоборот, стремится повысить площадь контакта с водой. Эти два взаимодействия лежат в основе концепции двух противоположных сил, которые действуют на границе раздела агрегата с водой. Одна стремится увеличить, а другая стремится уменьшить площадь границы с водой, приходящуюся на одну молекулу (эффективную площадь головки). Притяжение является следствием наличия на границе раздела углеводородных хвостов и воды гидрофобных сил и сил поверхностного натяжения. Это взаимодействие можно описать положительной свободной энергией единицы площади границы раздела γ . Это означает, что вклад вышеописанного взаимодействия в $\mu_N^0 = F_N^0$ можно записать как γa , где a – эффективная площадь головки.

Вклад гидрофильного и ионного отталкивания рассчитать точно довольно сложно. Однако, пользуясь некоторой аналогией с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, можно сказать, что энергия взаимодействия будет обратно пропорциональна a . Значит,

вклад отталкивания в μ_N^0 можно записать как K/a . В итоге для μ_N^0 получим выражение:

$$\mu_N^0 = \gamma a + \frac{K}{a}. \quad (32)$$

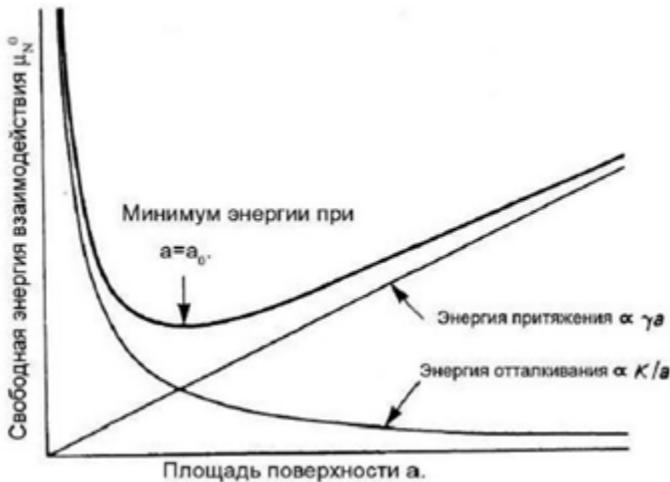


Рис. 4. График зависимости μ_N^0 от N . При $a = a_0$ отталкивание и притяжение компенсируют друг друга/

Очевидно, что $\mu_N^0 \leq 2\sqrt{K\gamma}$ (хотя бы в силу неравенства Коши $a + b \leq 2\sqrt{ab}$). Минимум достигается при значении $a = a_0 = \sqrt{K/\gamma}$, которое называется оптимальной площадью гидрофильной головки, являющейся, по сути, оптимальной площадью поверхности раздела агрегат–вода в расчете на одну молекулу (рис.4). С учетом введенной только что величины a_0 выражение (32) запишется в виде:

$$\mu_N^0 = 2\gamma a + \frac{\gamma}{a} (a - a_0)^2. \quad (33)$$

В последних двух выражениях становится понятной идея «противоположных сил». При малых a превалирует первый член выражения (32), связанный с притяжением, поэтому, чтобы уменьшить μ_N^0 , нужно увеличивать a . Аналогично, при больших

α превалирует член, связанный с отталкиванием, стремящийся уменьшить α . При $\alpha = \alpha_0$ эти две силы уравниваются друг друга и μ_N^0 достигает минимума. В окрестности α_0 величина μ_N^0 изменяется по параболическому закону, т.е. упруго. Заметим, что выражения (32) и (33) являются первым приближением, в них не учитываются следующие эффекты:

1. специфическое взаимодействие головок, такое, например, как образование ионных «мостиков» между ним;
2. специфическое взаимодействие углеводородных хвостов;
3. зависимость μ_N^0 от кривизны поверхности.

3.2. Геометрические соображения относительно упаковки молекул

Пока что мы получили выражения, описывающие взаимодействия молекул в агрегатах. Однако не было сделано никаких выводов относительно наиболее предпочтительных структур. Здесь играют роль геометрические характеристики молекул, т.е. их оптимальная площадь α_0 , объем v их хвоста или хвостов, а также максимальная эффективная длина хвоста. Мы будем называть ее критической длиной и обозначим l_c . Значения, меньшие l_c , допустимы, однако увеличение длины до значений, превышающих l_c , приводит к резкому росту энергии взаимодействия. Критическая длина представляет собой полуэмпирический параметр, определяющий предел, до которого ядро агрегата, состоящее из углеводородных хвостов можно считать жидким. Можно получить оценку для l_c учитывая то, что l_c не превышает длины полностью вытянутой углеводородной цепочки l_{max} . Поскольку α_0 , v и l_c измеряются или могут быть рассчитаны для данной молекулы, можно заранее сказать, в какие структуры будут организовываться те или иные молекулы. В частности, если ввести фактор формы $s = v/\alpha_0 l_c$ – безразмерный параметр, то

- при $s < 1/3$ образуются сферические мицеллы;
- если $1/3 < s < 1/2$ в растворе формируются мицеллы несферического типа;
- условие $1/2 < s < 1$ определяет везикулы и двухслойные агрегаты;

- значения $s > 1$ определяют «инвертированные» структуры. Эти оценки будут получены далее.

Сферические мицеллы. Для того чтобы молекулы ассоциировали в сферические мицеллы, их критическая длина l_c должна быть больше радиуса мицеллы (в противном случае внутри образуется полость, невыгодная из энергетических соображений). Для мицеллы радиуса R со средним агрегационным числом M можно записать:

$$M = \frac{4\pi R^2}{a_0} = \frac{4\pi R^3}{3v}. \quad (34)$$

Из этой формулы легко выразить радиус:

$$R = \frac{3v}{a_0}. \quad (35)$$

Учитывая, что $R < l_c$, получим, что сферические мицеллы будут образовываться только при

$$s = \frac{v}{a_0 l_c} < 1/3. \quad (36)$$

Средний размер сферических мицелл слабочувствителен к общей концентрации, если последняя превышает критическую. Распределение молекул по размерам найдем, учитывая, что при $N \approx M$ будет выполняться $a = a_0$. Это означает, что выражение (33) для μ_N^0 можно записать в виде:

$$\mu_N^0 = \mu_M^0 + \frac{\gamma}{a} (a - a_0)^2. \quad (37)$$

Для сферических мицелл $N = \frac{4\pi R^2}{a} = \frac{4\pi R^3}{3v}$. Выражая из последнего равенства $R = 3v/a$, получим $N = 36\pi v^2/a^3$. Теперь запишем соотношение (37) в виде:

$$\mu_N^0 - \mu_M^0 = \lambda(N - M)^2, \quad (38)$$

где $\lambda = \frac{\gamma a_0}{9M^2}$. Получим оценку для стандартного отклонения σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{9kT}{2\gamma a_0} M}. \quad (39)$$

Как правило, численное значение γ составляет 20-50 мДж/м², а $a_0 = 0.60$ нм². С учетом этого можно записать:

$$\sigma \approx \sqrt{M}, \quad (40)$$

что подтверждено экспериментально. Так для алкилсульфатных мицелл значение σ/\sqrt{M} меняется от 1 до 2.

Цилиндрические мицеллы. Для среднего агрегационного числа в случае цилиндрических мицелл можно записать:

$$M = \frac{2\pi R h}{a_0} = \frac{\pi R^2 h}{v}, \quad (41)$$

где h и R – длина и радиус мицеллы, соответственно. Выражая из последнего равенства R и учитывая условие $R < l_c$ получим, что цилиндрические мицеллы будут образовываться при

$$1/3 < s < 1/2. \quad (42)$$

В последнем равенстве учтено, что при $s < 1/3$ будут образовываться сферические мицеллы. В пункте 6 главы 1 обсуждалось распределение по размерам агрегатов, для которых $p = 1$. Частным случаем таких агрегатов являются цилиндрические мицеллы, поэтому подробнее об их свойствах в этом пункте мы говорить не будем.

Двухслойные агрегаты. Легко показывается, что значение параметра s для молекул, образующих двухслойные агрегаты, должно быть близко к 1. Это означает, что такие молекулы должны иметь достаточно большой объем углеводородного хвоста, таким образом, молекулы, имеющие два хвоста, склонны образовывать двухслойные агрегаты. Так и происходит на самом

деле. Удвоение числа хвостов приводит к некоторым изменениям свойств агрегатов, в частности, к сильному (на несколько порядков) уменьшению ККМ.

Везикулы. Краевые молекулы в двухслойных агрегатах невыгодны энергетически. Поэтому если совместить края двухслойного агрегата, то образуется агрегат, при определенных условиях более выгодный энергетически, чем бесконечный двухслойный агрегат. Получается везикула — агрегат конечного размера, выгодный поэтому еще и энтропийно. Чтобы двухслойные агрегаты могли изгибаться, средней формой молекул во внешнем слое должен быть усеченный конус. Это означает что $s = \frac{v}{a_0 l_c} < 1$. С другой стороны $s = 1/2$ определяет усеченный конус, соответствующий цилиндрическим мицеллам. Таким образом, для s окончательно запишем:

$$1/2 < s < 1. \quad (43)$$

4. Мицеллы, образованные цепями блок-сополимеров в селективных растворителях

Рассмотрим разбавленный раствор цепей А-В блок-сополимера (рис. 5). Будем считать, что блоки образованы гибкоцепным полимером с характерным размером звена a . Обозначим через N_A и N_B длины блоков А и В, соответственно. Будем считать, что растворитель является плохим для мономерных звеньев типа А и хорошим для звеньев В. Ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) цепи блок-сополимера в растворе не агрегируют и находятся в состоянии одиночных цепей. Поскольку между В звеньями присутствует притяжение, блок В оказывается в сколлапсированном состоянии, в то время как блок А, для которого растворитель является хорошим, набухает.

Плохая растворимость В блока является движущей силой самоорганизации А-В цепей при повышении концентрации раствора. Этой движущей силе противодействуют отталкивание между А блоками, приводящее к образованию агрегатов конечного размера (мицелл) вместо макрофазного расслоения раствора. Плохо растворимые блоки В, притягиваясь, образуют ядро мицелл, которое окружено опушкой (короной) из хорошо растворимых бло-

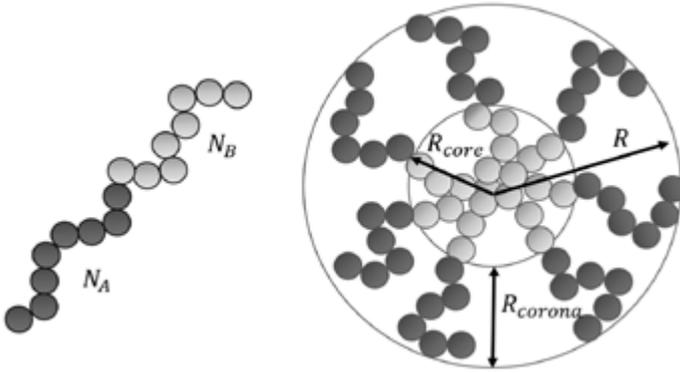


Рис. 5. Слева: А-В блок-сополимер. Справа: сферическая мицелла радиуса R , образованная А-В блок-сополимерами. R_{core} – радиус ядра, R_{corona} – размер короны.

ков А. Нашей задачей является определение параметров изолированной мицеллы, таких как агрегационное число, размеры ядра и короны, при концентрациях полимера в растворе много больших ККМ. Будем считать, что мицеллы монодисперсны и обозначим через f равновесное число цепей блок-сополимера в мицелле. Кроме того, ограничимся рассмотрением сферической морфологии мицелл (рис. 5). Взаимодействием мицелл между собой и с одиночными цепями блок-сополимера будем пренебрегать благодаря малой концентрации полимера в растворе. В случае высокой селективности растворителя и сильной несовместимости блоков А и В между собой образуется узкая межфазная граница ядро-корона, так что ее ширина много меньше радиусов как ядра, так и короны. В этом случае конформации цепей А и В аналогичны конформациям макромолекул, привитых к сферической поверхности. Однако в случае мицелл число привитых цепей в слое является переменной величиной, зависящей от внешних условий. Будем считать, что растворитель является предельно плохим для блоков ядра. Тогда радиус ядра мицеллы можно определить из условия плотной упаковки А мономерных звеньев в ядре:

$$V_{core} = f N_B a^3 \quad (44)$$

и

$$R_{core} \sim f^{1/3} N_B^{1/3} a. \quad (45)$$

Свободная энергия мицеллы в расчете на одну цепь определяется как сумма трех слагаемых:

$$F = F_{interface} + F_{core} + F_{corona}. \quad (46)$$

Первое слагаемое учитывает свободную энергию межфазной границы, которая пропорциональна площади поверхности ядра, приходящейся на одну цепь блок-сополимера:

$$\frac{F_{interface}}{kT} \sim \frac{\gamma R_{core}^2}{kT f} \sim \frac{\gamma a^2 N_B^{2/3}}{kT f^{1/3}}, \quad (47)$$

где γ – коэффициент поверхностного натяжения. Этот вклад в свободную энергию уменьшается с ростом агрегационного числа f , способствуя росту мицелл. Следующее слагаемое F_{core} учитывает конформационную энтропию вытянутых блоков в ядре мицеллы:

$$F_{core} \sim \frac{R_{core}^2}{R_0^2} \sim \frac{f^{2/3} N_B^{2/3}}{N_B} \sim f^{2/3} N_B^{-1/3}. \quad (48)$$

Наконец, последнее слагаемое в (46) описывает свободную энергию короны. Оно включает в себя конформационную энтропию блоков А и взаимодействия (отталкивание) А звеньев в короне. В случае $R_{corona} \gg R_{core}$ оно записывается как [4]

$$F_{corona} \sim f^{1/2} \ln [R_{corona}/R_{core}], \quad (49)$$

пренебрегая логарифмической зависимостью, получаем следующую оценку для свободной энергии короны F_{corona}

$$F_{corona} \sim f^{1/2}. \quad (50)$$

Последние два слагаемых – свободная энергия ядра и свободная энергия короны – являются возрастающими функциями f и, следовательно, ограничивают рост мицелл. Обычно в свободной энергии доминируют слагаемые F_{corona} и $F_{interface}$, определяя тем самым равновесное значение площади поверхности ядра мицелл в расчете на цепь. Конформационная энтропия блоков, образующих ядро, контролирует морфологию агрегатов в случае, когда размер ядра превышает размер короны. Рассмотрим два предельных случая:

1. $N_A \gg N_B$ В этом случае образуются так называемые звездобразные мицеллы, у которых радиус короны намного превышает радиус ядра. В свободной энергии преобладают два вклада:

$$F \sim F_{interface} + F_{corona} \quad (51)$$

и

$$\frac{F}{kT} \sim \frac{\gamma a^2}{kT} f^{-1/3} N_B^{2/3} + f^{1/2}. \quad (52)$$

Минимизируя по f , получаем оценку для агрегационного числа

$$f \sim \left(\frac{\gamma a^2}{kT} \right)^{6/5} N_B^{4/5}. \quad (53)$$

Видно, что агрегационное число не зависит от длины блоков в короне мицеллы. Радиус ядра мицеллы определяется как:

$$R_{core} \sim f^{1/3} N_B^{1/3} a \sim a N_B^{3/5} \left(\frac{\gamma a^2}{kT} \right)^{2/5}. \quad (54)$$

Радиус мицеллы можно оценить как радиус короны

$$R \sim R_{corona} \sim f^{1/5} N_A^{3/5}. \quad (55)$$

Откуда следует, что

$$R \sim \left(\frac{\gamma a^2}{kT} \right)^{6/25} N_B^{4/25} N_A^{3/5} a. \quad (56)$$

2. $N_A \ll N_B$ При таком соотношении длин блоков в растворе могут образовываться так называемые стрижённые мицеллы, у которых радиус ядра намного превышает размер короны. В этом случае существенна вытяжка цепей внутри ядра, а свободной энергией короны можно пренебречь. Свободная энергия аппроксимируется двумя вкладами:

$$F \sim F_{interface} + F_{core} \quad (57)$$

и

$$\frac{F}{kT} \sim \frac{\gamma a^2}{kT} f^{-1/3} N_B^{2/3} + f^{2/3} N_B^{-1/3}. \quad (58)$$

Минимизируя это выражение по f , получаем оценку для равновесного агрегационного числа мицелл

$$f \sim \frac{\gamma a^2}{kT} N_B. \quad (59)$$

Оно не зависит от длины блоков в короне, в то же время, сильнее зависит от длины блоков в ядре по сравнению со звездообразными мицеллами. Зная агрегационное число, мы можем оценить радиус ядра мицеллы:

$$R_{core} \sim f^{1/3} N_B^{1/3} a \sim \left(\frac{\gamma a^2}{kT} \right)^{1/3} N_B^{2/3} a. \quad (60)$$

Так как размер короны мал, то общий радиус мицеллы можно оценить как радиус ядра:

$$R \sim R_{core}. \quad (61)$$

Таким образом, мы рассмотрели звездообразные ($N_A \gg N_B$) и стриженные ($N_A \ll N_B$) мицеллы, в каждом случае получили оценку для равновесного агрегационного числа мицелл и средний размер мицелл. Самоорганизующиеся наноагрегаты блок-сополимеров привлекают большой интерес благодаря широкому кругу постоянно появляющихся новых приложений: наноконтейнеры для инкапсулирования, доставки и контролируемого высвобождения биологически активных молекул в медицине, пищевой промышленности, предметах личной гигиены, агрохимии. Полимерные наноструктуры различных морфологий могут служить молекулярными матрицами для приборов в нанoeлектронике.

Список литературы

1. Лиофильность и лиофобность // Химическая энциклопедия. Т. 2. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1990. С. 595–596.
2. J. Israelachvili. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, London, 1991.
3. А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов, Физика в мире полимеров – М.: Наука, 1989.
4. O.V. Borisov, E.B. Zhulina, F.A.M. Leermakers, and A.H.E. Mueller. Self-Assembled Structures of Amphiphilic Ionic Block Copolymers: Theory, Self-Consistent Field Modeling and Experiment *Adv Polym Sci*, 2011, v. 241, pp. 57–129.

Отделение химии и наук о материалах

Е.Ю. Крамаренко, Ю.Д. Гордиевская

**Принципы самоорганизации в растворах
амфифильных молекул**

Формат 60 x 84/16

Гарнитура Таймс

Усл. печ. л. 1,6. Усл. изд. л. 0,8

Тираж 20 экз.

Издатель – Российская академия наук

Подготовлено к печати

Управлением научно-издательской деятельности РАН

Отпечатано на оборудовании Управления делами РАН

Издано в авторской редакции

Издается в соответствии с распоряжением
президиума Российской академии наук
от 24 октября 2017 г. №10106-765,
распространяется бесплатно.