

УДК 541(49+64)

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЛЕЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 1993 г. Д. В. Пергушов, В. А. Изумрудов, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 03.11.92 г.

Изучено влияние малых ионов, знак заряда которых совпадает или противоположен знаку заряда частиц поликомплекса, на структуру и свойства водорастворимого нестехиометричного полиэлектролитного комплекса (НПЭК), включающего лиофилизирующие полиметакрилатные анионы (ПМА) и блокирующие поли-N-этил-4-винилпиридиневые катионы (ПЭП). Поведение НПЭК в водно-солевых средах исследовали методом тушения люминесценции, используя способность пиридиниевых групп ПЭП-катионов эффективно тушить люминесценцию пиренильных групп, введенных в ПМА-анионы. Показано, что по способности вызывать диссоциацию НПЭК ионы располагаются в ряды $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ \gg (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$; в той же последовательности уменьшаются как средство галогенид-анионов к блокирующему ПЭП-катиону, так и средство указанных катионов к лиофилизирующему ПМА-аниону. Добавление NaCl к раствору НПЭК и специфическое связывание катионов Na^+ карбоксилатными группами снижает лиофилизирующую способность ПМА-анионов, входящих в состав НПЭК, и может приводить к фазовому разделению. Введение галогенидов тетраметиламмония, наоборот, приводит к росту гидрофильности лиофилизирующих ПМА-анионов. В растворах этих солей НПЭК любого состава сохраняют свою растворимость вплоть до полного разрушения, причем содержание ПЭП в частицах НПЭК может быть существенно повышенено без потери ими растворимости.

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) образуются при взаимодействии двух противоположно заряженных полиэлектролитов. Водорастворимые нестехиометричные ПЭК (НПЭК) представляют собой соединения противоположно заряженных полионов, взятых в неэквивалентных соотношениях. Таким образом, каждая частица НПЭК несет на себе избыточный заряд. НПЭК могут служить удобными моделями при изучении закономерностей поведения заряженных биополимеров *in vivo*. Простота получения и уникальные свойства НПЭК обусловливают широкие перспективы их применения в медицине и биотехнологии [1 - 3]. Эти перспективы в первую очередь связаны с успехами, достигнутыми при исследовании равновесий и кинетики интерполиэлектролитных реакций в растворах НПЭК [4 - 7].

Ранее мы обнаружили сильное влияние низкомолекулярных солей на свойства растворов НПЭК и показали, что присутствие в растворе низкомолекулярных ионов является одним из необходимых условий получения растворимых НПЭК из разноименно заряженных макромолекул [1]. Добавление простых солей в растворы НПЭК сначала приводит к значительному уменьшению размеров частиц НПЭК, а при дальнейшем повышении концентрации – к фазовому разделению их растворов [2 - 5]. Наконец, при высоких концентрациях простых солей наблюдается диссо-

циация НПЭК на составляющие их полиэлектролиты [4, 6]. Низкомолекулярные электролиты влияют также на направление и скорость интерполиэлектролитных реакций, сопровождающихся переносом полионов из одних частиц НПЭК в другие [5, 7].

В настоящей работе изучено влияние малых ионов, знак заряда которых совпадает или противоположен знаку заряда частицы поликомплекса, на структуру и свойства НПЭК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования выбрали НПЭК, образующиеся при взаимодействии полиметакриловой кислоты (ПМАК) и поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида (ПЭП). Синтез и фракционирование ПМАК и ПЭП проводили как описано в работах [8, 9]. Средневесовые степени полимеризации \bar{P}_w , определенные методом квазиупругого рассеяния света, составляли 2150 и 4420 для фракций ПМАК, и 100 и 390 для фракций ПЭП. Люминесцентные меченные полиметакриловую кислоту (ПМАК*) получали реакцией тех же фракций ПМАК с пиренилдиазометаном по методике [10]. По данным УФ-спектроскопии образцы ПМАК* содержали в среднем одну метку на 450 звеньев цепи.

В работе использовали низкомолекулярные соли: хлорид, бромид, четырехводный кристаллогидрат фторида тетраметиламмония и хлорид лития фирмы "Fluka", а также хлориды калия, натрия (ч. д. а.).

НПЭК заданного состава $\Phi_0 = [\text{ПЭП}]/[\text{ПМАК}]$ (в квадратных скобках указаны молярные концентрации звеньев полиэлектролитов, включенных в НПЭК) получали смешением водных растворов ПМАК и ПЭП. Выпавший в осадок комплекс растворяли путем добавления эквивалентного по отношению к ПМАК количества гидроксида тетраметиламмония. Аналогичный прием использовали при приготовлении растворов люминесцентно меченного НПЭК (НПЭК*) из ПМАК* и ПЭП. Эксперименты проводили в 0.01 М *трис*-буфере при $pH = 9.5$. В этих условиях ПМАК полностью нейтрализована, т.е. в растворе присутствуют полностью ионизированные ПМА (ПМА*-анионы). Таким образом, ПМАК (ПМАК*) служила в качестве лиофилизирующего полиэлектролита (ЛПЭ), входящего в состав НПЭК в избытке, а ПЭП – в качестве блокирующего полиэлектролита (БПЭ). Это означает, что исследованные частицы НПЭК несли избыточный отрицательный заряд.

Влияние солей на устойчивость и поведение НПЭК* изучали методом тушения люминесценции, используя то обстоятельство, что звенья ПЭП являются эффективными тушителями люминесценции пиренильных групп ПМА*-анионов, входящих в состав НПЭК* [10]. Результаты измерений представляли в виде зависимостей относительной интенсивности люминесценции I/I_0 раствора НПЭК* (I_0 – интенсивность люминесценции раствора свободного ПМА*-аниона в тех же условиях) от концентрации соли (флуориметрическое титрование).

Интенсивность люминесценции растворов НПЭК* измеряли на спектрофлуориметре "Jobin Yvon-3CS" (Франция) при длине волн $\lambda_{\text{возб}} = 346 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{пер}} = 395 \text{ нм}$ при непрерывном перемешивании раствора.

Седиментационный анализ растворов НПЭК и ПМАК осуществляли с помощью аналитической ультрацентрифуги "Весктман E" с оптической системой Фильпота–Свенссона при скорости вращения ротора 56000 об/мин.

Критический состав НПЭК $\Phi_{kp} = [\text{БПЭ}]_{kp}/[\text{ЛПЭ}]$, где $[\text{БПЭ}]_{kp}$ – предельное количество БПЭ, выше которого ЛПЭ уже не может удерживать частицу НПЭК в растворе, определяли методом турбидиметрического титрования. Для этого раствор НПЭК состава $\Phi_0 < \Phi_{kp}$, содержащий заданное количество соли, титровали раствором ПЭП. Значения Φ_{kp} определяли как отношение $[\text{БПЭ}]/[\text{ЛПЭ}]$, при котором в системе появляется опалесценция, не исчезающая в течение 1 мин. Турбидиметрическое титрование растворов

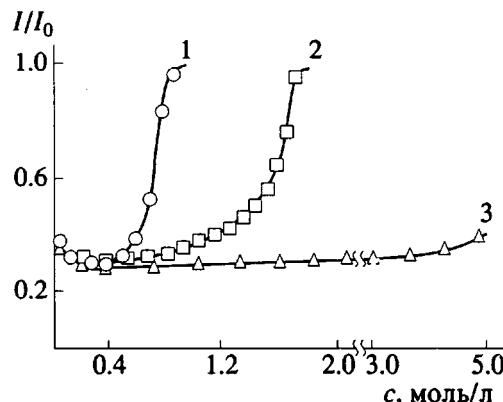


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности люминесценции I/I_0 растворов НПЭК* состава $\Phi = 0.3$ от концентрации соли $(CH_3)_4NBr$ (1), $(CH_3)_4NCl$ (2), $(CH_3)_4NF$ (3). $P_w(\text{ПМА}^*) = 2150$, $P_w(\text{ПЭП}) = 390$, $pH = 9.5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $[\text{ПМА}^*] = 0.002$ осново-моль/л.

НПЭК проводили на спектрофотометре "Hitachi 150-20" (Япония), измеряя оптическую плотность системы при длине волны $\lambda = 400 \text{ нм}$. Молекулярное поглощение света компонентами раствора при этой длине волны отсутствует.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые флуориметрического титрования раствора НПЭК* растворами различных галогенидов тетраметиламмония. Наблюдаемое увеличение интенсивности флуоресценции в области относительно высоких концентраций солей свидетельствует об уменьшении числа контактов между люминесцентными метками ПМА*-анионов и звеньями ПЭП – тушителями их люминесценции. Видно, что концентрация соли, при которой достигается полная диссоциация поликомплекса на составляющие его полиэлектролиты (соответствует величине $I/I_0 = 1$) в случае бромида ниже, чем в случае хлорида тетраметиламмония (кривые 1, 2). В растворе фторида тетраметиламмония (кривая 3) полной диссоциации ПЭК не удается достичь даже при весьма высокой концентрации соли. Отметим, что сродство галогенид-анионов к блокирующему ПЭП-катиону падает в том же ряду $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ [11].

На рис. 2, для сравнения приведены аналогичные кривые флуориметрического титрования растворов НПЭК* растворами хлоридов различных щелочных металлов (кривые 1 - 3) и тетраметиламмоний хлорида (кривая 4). Из этих зависимостей следует, что по способности разрушать поликомплекс катионы располагаются в ряд $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ \gg (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. В том же ряду снижается сродство катионов к поликарбоксилат-анионам [12].

Таким образом, из полученных данных флуориметрического титрования растворов НПЭК* растворами низкомолекулярных солей можно

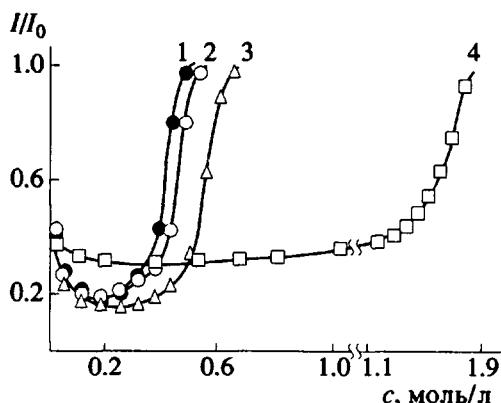


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности люминесценции I/I_0 растворов НПЭК* состава $\phi = 0.3$ от концентрации соли $LiCl$ (1), $NaCl$ (2), KCl (3), $(CH_3)_4NCl$ (4). P_w (ПМА*) = 2150, P_w (ПЭП) = 390, $pH = 9.5$, $T = 20^\circ C$, $[ПМА*] = 0.002$ осново-моль/л.

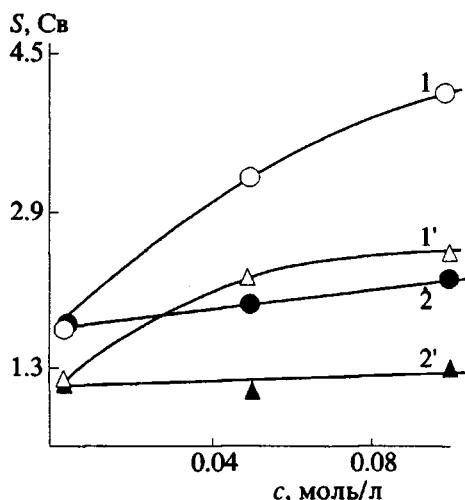


Рис. 3. Зависимость коэффициентов седиментации S растворов НПЭК состава $\phi = 0.37$ (1, 2) и ПМА-анионов (1', 2') от концентрации соли $NaCl$ (1, 1') и $(CH_3)_4NCl$ (2, 2'). P_w (ПМА) = 2150, P_w (ПЭП) = 390, $pH = 9.5$, $T = 20^\circ C$, $[ПМА] = 0.02$ осново-моль/л.

заключить, что различия в их влиянии на поведение НПЭК* обусловлены специфическим неэлектростатическим взаимодействием полионов ЛПЭ или БПЭ с соответствующими низкомолекулярными противоионами (катионами или анионами), которое накладывается и как бы модулирует универсальное кулоновское притяжение или отталкивание. Специфическое взаимодействие проявляется также и в разбавленных растворах низкомолекулярных электролитов, т.е., при концентрациях солей, существенно ниже тех, которые вызывают диссоциацию НПЭК на составляющие их полионы. Как видно из рис. 2, в области малых концентраций солей щелочных

металлов (кривые 1 - 3) происходит резкое уменьшение интенсивности флуоресценции растворов НПЭК* по сравнению с таковой в бессолевых растворах.

Как следует из рис. 3, в этой же области концентраций хлорида натрия значительно возрастают коэффициенты седиментации S как частиц НПЭК (кривая 1), так и свободных ПМА-анионов (кривая 1'), что свидетельствует об уменьшении их гидродинамических радиусов. Очевидная причина этого состоит в экранировании зарядов карбоксилатных групп связывающимися с ними катионами щелочного металла. Дополнительное тушение, по всей вероятности, как раз и обусловлено компактизацией частиц НПЭК: относительно длинные цепи ПМА*-анионов (ЛПЭ), как бы "съеживаются", сохраняя электростатические контакты с относительно короткими цепями ПЭП (БПЭ) [2, 3]. Схематически это показано на рис. 4. При переходе развернутой структуры НПЭК в компактную (переход а → б) число контактов между люминесцентными метками на ЛПЭ и тушащими их флуоресценцию звеньями БПЭ возрастает, что и приводит к наблюдаемому на опыте уменьшению значений I/I_0 . Дальнейшее увеличение концентрации соли сопровождается понижением эффективного заряда и соответственно лиофилизирующей способности ЛПЭ, так что при достижении некоторой критической концентрации в растворе происходит фазовое разделение (рис. 4, переход б → в): стехиометричный ПЭК ($\phi = 1$) выделяется в виде высокодисперсных коллоидных частиц (или выпадает в осадок при высоких концентрациях полиэлектролитов), а в растворе остается НПЭК, обедненный БПЭ ($\phi < \phi_0$) [4]. Еще большее повышение концентрации соли приводит к диссоциации ПЭК на исходные полиэлектролитные компоненты (рис. 4, переход в → г), что в случае НПЭК* сопровождается описанным выше возгоранием люминесценции (рис. 1, 2).

Иначе ведут себя частицы НПЭК* в растворах галогенидов тетраметиламмония. Из сравнения начальных участков кривой 4 и кривых 1 - 3 на рис. 2 видно, что в таких растворах дополнительное тушение люминесценции выражено гораздо слабее. Из данных рис. 3 видно, что хлорид тетраметиламмония в этой области гораздо меньше влияет на величины коэффициентов седиментации НПЭК (кривая 2) и ПМА-анионов (кривая 2'), поскольку катионы тетраметиламмония не обладают специфическим средством к карбоксилатным группам и при малых концентрациях не вызывают заметной компактизации цепей ЛПЭ.

На рис. 5 приведены зависимости критического состава НПЭК ϕ_{kp} от концентрации различных низкомолекулярных солей, полученные путем турбидиметрического титрования солевых растворов НПЭК состава $\phi = 0.45$ раствором ПЭП, как описано выше. Экспериментальные точки на

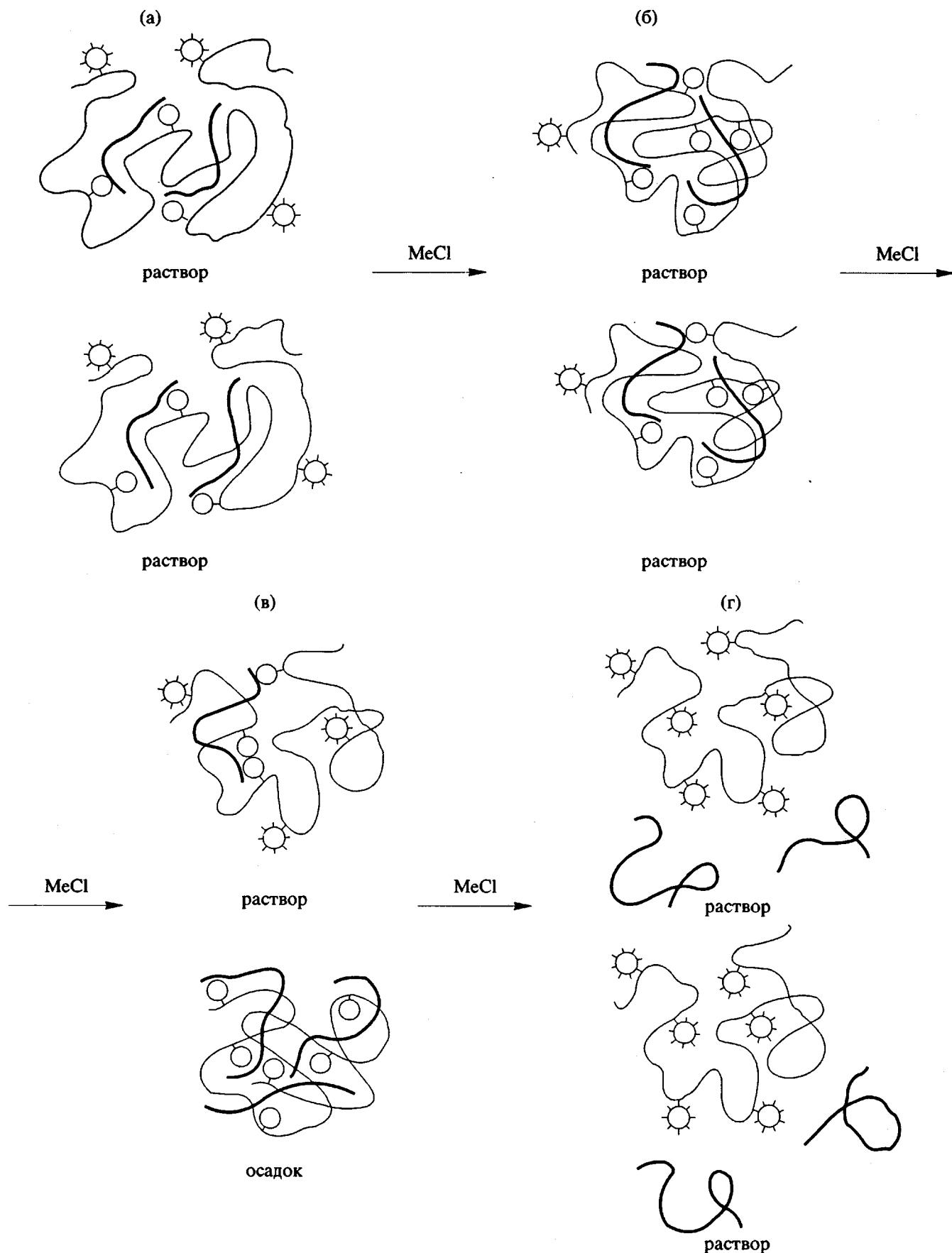


Рис. 4. Изменение состояния частиц НПЭК* в растворах хлоридов щелочных металлов. Пояснения в тексте.

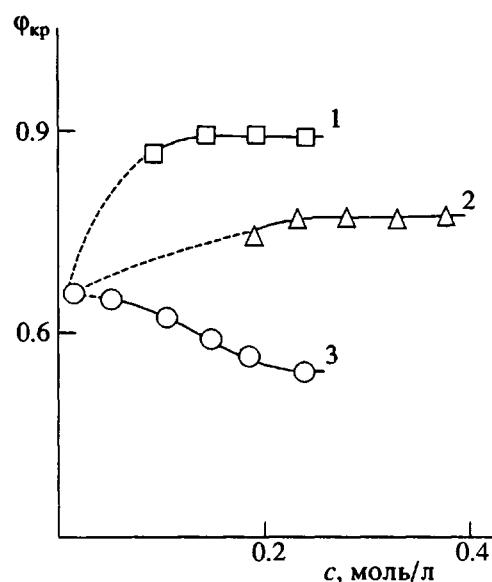


Рис. 5. Зависимость критического состава НПЭК Φ_{kp} от концентрации соли $(CH_3)_4NBr$ (1), $(CH_3)_4NCl$ (2), $NaCl$ (3). P_w (ПМА) = 4420, P_w (ПЭП) = 100, pH = 9.5, T = 20°C, $[ПМА] = 0.002$ осново-моль/л.

кривых отвечают условиям, в которых за время измерения (за 1 мин после добавления очередной порции титранта) в системе успевает устанавливаться равновесное распределение цепей ПЭП по цепям ПМА-анионов. (При меньших концентрациях солей скорость интерполиэлектролитного обмена мала [5] и экспериментальное определение равновесных значений Φ_{kp} требует слишком большого времени, поэтому штриховые участки кривых проведены предположительно.)

Из данных рис. 5 видно, что влияние галогенидов тетраметиламмония на величину Φ_{kp} (кривые 1, 2) противоположно тому, что оказывает хлорид натрия (кривая 3). Добавление $NaCl$, как и следовало ожидать, сопровождается уменьшением Φ_{kp} , т.е. понижением лиофилизирующей способности ПМА-анионов, входящих в состав НПЭК, из-за отмеченного выше специфического связывания ими катионов Na^+ . Добавление галогенидов тетраметиламмония, наоборот, приводит к увеличению Φ_{kp} , т.е. гидрофильность ПМА-анионов, включенных в НПЭК, возрастает. Иными словами, в присутствии этих солей содержание цепей БПЭ в частицах НПЭК может быть значительно повышено без потери растворимости. В случае бромида тетраметиламмония эффект выражен сильнее, чем в случае хлорида тетраметиламмония (рис. 5, кривые 1, 2), что соответствует большему специальному сродству противоионов Br^- к звеньям ПЭП по сравнению с противоионами Cl^- [11]. Седиментационный анализ таких растворов показывает, что все добавляемые ПЭП-катионы вплоть до достижения отношения $[ПЭП]/[ПМАК] = \Phi_{kp}$ остаются в составе растворимого НПЭК.

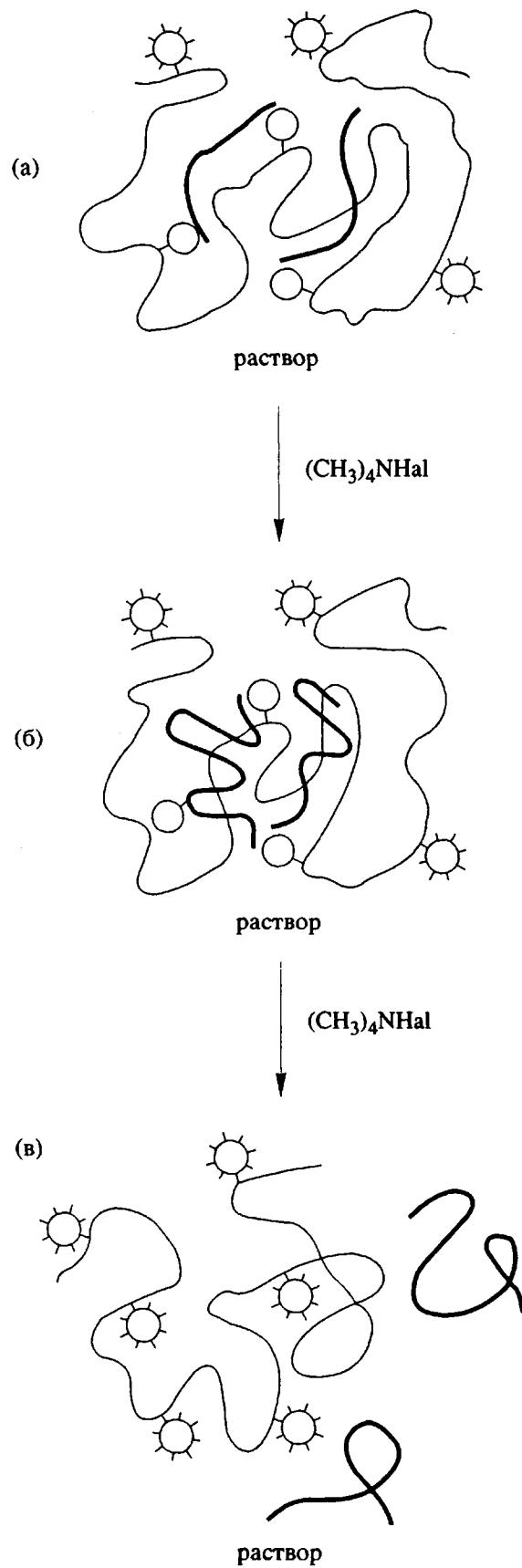


Рис. 6. Изменение состояния частиц НПЭК* в растворах галогенидов тетраметиламмония. Пояснения в тексте.

Существенное отличие поведения НПЭК в растворах галогенидов тетраметиламмония от их поведения в растворах хлоридов щелочных металлов состоит в том, что частицы водорастворимого НПЭК любого состава сохраняют свою растворимость во всем интервале изменения концентрации галогенидов тетраметиламмония вплоть до полного разрушения поликомплекса на составляющие его полионы.

Из совокупности полученных данных следует, что поведение НПЭК в растворах галогенидов тетраметиламмония определяется в первую очередь взаимодействием галогенид-анионов со звеньями ПЭП (БПЭ). Схематически это представлено на рис. 6. Специфическое связывание галогенид-анионов с ПЭП-катионами приводит к компактизации цепей БПЭ в пределах частиц НПЭК, т.е. к их "съеживанию" (переход а → б) и к частичному деблокированию звеньев ПМА-анионов (ЛПЭ), т.е. к увеличению гидрофильности последних. Этот переход, однако, не сопровождается заметной компактизацией частицы НПЭК как целого. Соответственно не увеличивается и число контактов между флуоресцентными метками ЛПЭ и звеньями БПЭ – тушителями люминесценции. Последнее объясняет почти полное отсутствие спада интенсивности флуоресценции растворов НПЭК* в области малых концентраций хлорида тетраметиламмония (рис. 2, кривая 4; рис. 6, переход а → б) и ее независимость от концентрации этой соли вплоть до отмеченного выше подъема, соответствующего распаду НПЭК* на отдельные компоненты.

Результаты, полученные в настоящей работе, имеют существенное значение для понимания механизмов, управляющих поведением ПЭК в водно-солевых средах, и могут быть полезны при раз-

работке новых подходов к тонкому управлению интерполиэлектролитными взаимодействиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Харенко О.А., Харенко А.В., Калюжная Р.И., Изумрудов В.А., Касаин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
- Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Изумрудов В.А., Рыжиков С.В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 6. С. 1419.
- Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Рыжиков С.В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 4. С. 862.
- Изумрудов В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Гуляева Ж.Г., Касаин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 692.
- Kabanov V.A., Zezin A.B., Izumrudov V.A., Bronich T.K., Bakeev K.N. // Makromol. Chem., Suppl. 1985. V. 13. P. 137.
- Бакеев К.Н., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 424.
- Izumrudov V.A., Savitsky A.P., Bakeev K.N., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. P. 709.
- Липатов Ю.С., Зубов П.И. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 1. С. 88.
- Fuoss R.M., Strauss U.P. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. No. 2. P. 246.
- Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1127.
- Нефедов Н.К., Ермакова Т.Г., Касаин В.А., Зезин А.Б., Лопырев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1496.
- Strauss U.P., Leung I.P. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 1476.

Effect of Low-Molecular-Mass Salts on the Behavior of Water-Soluble Nonstoichiometric Polyelectrolyte Complexes

D. V. Pergushov, V. A. Izumrudov, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 119899 Russia

Abstract – The effect of small ions, which are identical or opposite in charge to polyelectrolyte particles, on the structure and properties of a water-soluble nonstoichiometric polyelectrolyte complex (NPEC) composed of lyophilizing polymethacrylate anions (PMA) and blocking poly(N-ethyl-4-vinylpyridine) (PEP) cations was investigated. The luminescence quenching technique was used to study the behavior of NPEC in water-salt solutions, as pyridinium groups of PEP cations can effectively quench luminescence of pyrenyl groups introduced into PMA anions. With respect to their ability to induce NPEC dissociation, the ions were shown to exhibit the following order: $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ and $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$; both the affinity of halide ions to a blocking PEP cation, as well as the affinity of the above cation to a lyophilizing PMA anion, appear to follow the same order. The addition of NaCl to NPEC solution and the specific binding of Na^+ cations by carboxyl groups were shown to reduce the lyophilizing ability of PMA anions involved in NPEC and may result in phase separation. The addition of tetramethylammonium halides, on the other hand, is associated with a growth in hydrophilicity of lyophilizing PMA anions. In solutions of these salts, NPEC of any composition are soluble until their complete dissociation, and PEP content in NPEC particles can be substantially increased without any loss in NPEC solubility.