

УДК 541(49+64):536.7

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА И ДЛИНЫ ЦЕПЕЙ БЛОКИРУЮЩЕГО ПОЛИКАТИОНА НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ¹

© 1998 г. В. А. Изумрудов, Сан Хюн Лим

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 11.08.97 г.
Принята в печать 30.09.97 г.

Методами турбидиметрии, скоростной седиментации и тушения флуоресценции изучено поведение водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов, включающих лиофилизирующий полиметакрилатный анион и блокирующие поли-N-этил-4-винилпиридиневые катионы, в растворах хлористого натрия. Обнаружено, что уменьшение степени полимеризации поликатиона препятствует компактизации комплексных частиц и фазовому разделению, а снижение заряда поликатиона, напротив, приводит к коллапсу комплексных частиц и способствует разделению фаз. Предложен механизм фазового перехода, в соответствии с которым движущей силой перехода является коллапс частиц нестехиометрического полиэлектролитного комплекса, приводящий к росту локальной концентрации свободных карбоксилатных групп полианиона и их низкомолекулярных противоионов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время накоплена обширная информация о поведении и свойствах водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК), разработаны подходы к исследованию их растворов [1]. Тем не менее, многие важные вопросы, имеющие не только фундаментальное, но и прикладное значение, остаются невыясненными. Так, одно из интереснейших явлений – фазовое разделение в растворах НПЭК, протекающее обратимо и количественно при весьма незначительном изменении концентрации вводимых простых солей, получило, на наш взгляд, далеко не полное объяснение.

Между тем, это свойство растворов НПЭК, наряду с их способностью претерпевать фазовое разделение в узких интервалах изменения pH или состава смеси полианионов позволяет отнести НПЭК к так называемым “умным” (“smart” или “intelligent”) полимерам, интерес к которым растет день ото дня в связи с перспективностью их использования в биотехнологии и медицине [2]. Фазовое разделение в водно-солевых растворах НПЭК уже положено в основу разработки саморегулируемой ферментативной системы [3], а тот же процесс, вызываемый изменением pH, исполь-

зуется для получения обратимо-растворимых иммобилизованных ферментов с контролируемой активностью и стабильностью [4].

В настоящей работе рассмотрены движущие силы фазового перехода в водно-солевых растворах НПЭК и предложен механизм его протекания. Исследования проводили с НПЭК, образованными флуоресцентно меченным полиметакрилатным (ПМА*) анионом (лиофилизирующий полиэлектролит, ЛПЭ) и поли-N-этил-4-винилпиридиновыми (ПВЭП или ПВЭП-β) катионами (блокирующий полиэлектролит, БПЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец ПМА* [5] имел, по данным светорассеяния, средневесовую степень полимеризации $\bar{P}_w = 1800$ и содержал в среднем одну пиренильную группу на 400 метакрилатных звеньев.

Поликатионы (ПВЭП-β) получали алкилированием узких фракций поли-4-винилпиридина ($\bar{P}_w = 100$ или $\bar{P}_w = 900$) бромистым этилом до различной степени алкилирования β [6]. Кроме того, получали фракции исчерпывающе алкилированных ($\beta > 90\%$) поликатионов (ПВЭП) с \bar{P}_n от 100 до 1600, а также фракцию ПВЭП со среднечисленной степенью полимеризации $\bar{P}_n = 40$ (по данным эбуллиоскопии).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32337а).

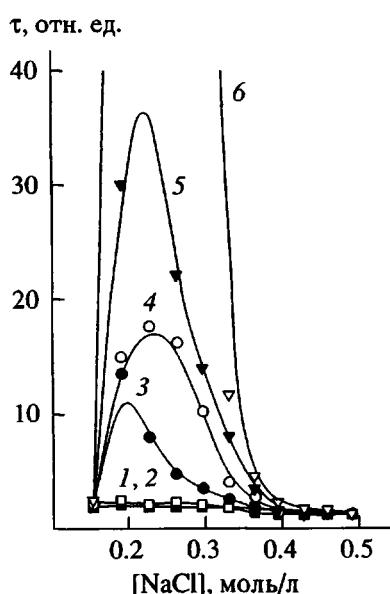


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования растворов НПЭК(ПМА*-ПВЭП), включаяющих поликатионы различной степени полимеризации. $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = 100$ (1), 250 (2), 350 (3), 550 (4), 900 (5) и 1600 (6). Состав НПЭК $\phi = 0.4$.

НПЭК заданного состава $\phi = [\text{БПЭ}] : [\text{ЛПЭ}] = [\text{ПВЭП} \text{ (или ПВЭП-}\beta\text{)}] : [\text{ПМА}^*]$ (в квадратных скобках указаны мольные концентрации заряженных звеньев полиэлектролитов, включенных в НПЭК) готовили, как описано в работе [5]. Все эксперименты проводили в 0.01 М *трис*-буфере, pH 9.0. При этом pH практически все звенья ПМА^{*} ионизованы. Алкилированные пиридиневые группы поликатионов независимо от pH раствора заряжены положительно, а неалкилированные пиридиновые группы при pH 9.0 не приобретают заряд даже при включении поликатионов в НПЭК [7]. В связи с этим при расчете состава НПЭК ϕ учитывали концентрацию только пиридиниевых групп в растворе.

Способность пиридиниевых групп поликатионов тушить флуоресценцию пиреновых меток ПМА^{*} позволяет изучать конформационное состояние частиц НПЭК [8] и их диссоциацию [5] в водно-солевых растворах флуориметрическим титрованием. Для этого в кювету с перемешивающим раствором НПЭК вводили через 3 мин порции титранта (4 моль/л NaCl), регистрируя с помощью спектрофлуориметра "Jobin Yvon-3CS" (Франция) интенсивность флуоресценции I при длине волны возбуждения 342 нм и регистрации 395 нм. Данные представляли в виде зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0

(I_0 – флуоресценция раствора ПМА^{*} в тех же условиях) от концентрации соли.

Турбидиметрическое титрование растворов НПЭК проводили одновременно с флуориметрическим титрованием, регистрируя рассеянный свет с длиной волны 342 нм. Результаты представляли в виде зависимостей интенсивности рассеянного света τ от концентрации титранта.

Седиментационные исследования осуществляли с помощью сканирующей аналитической ультрацентрифуги "Beckman-E" (США). Распределение частиц по ячейке устанавливали, измеряя оптическую плотность растворов при длине волн 260 и 345 нм, соответствующих поглощению пиридиниевых групп ПВЭП и меток ПМА^{*} (из-за незначительной концентрации вклад меток ПМА^{*} в поглощение света при 260 нм пренебрежимо мал). Во всех случаях полимерные частицы седimentировали единым фронтом, т.е. представляли собой НПЭК, состав ϕ которого совпадал с составом исходной смеси полионов. Из седиментограмм рассчитывали коэффициент седиментации частиц S_c . Данные представляли в виде зависимости S_c от концентрации соли.

Концентрация карбоксилатных групп ПМА^{*} во всех исследованных растворах была одинаковой и составляла 4×10^{-3} моль/л. Опыты проводили при 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Влияние степени полимеризации ПВЭП на фазовое разделение

На рис. 1 приведены кривые турбидиметрического титрования растворов НПЭК(ПМА*-ПВЭП) раствором NaCl. Видно, что НПЭК, образованные ПМА^{*} и относительно длинными поликатионами ($\bar{P}_{\text{ПВЭП}} \geq 350$) ведут себя так же, как изученные ранее системы. Введение соли сверх критической концентрации $[\text{NaCl}]^*$ приводит сначала к фазовому разделению (левые ветви кривых 3-6), а затем к растворению образовавшихся осадков (правые ветви тех же кривых). Последнее обусловлено разрушением системы внутримолекулярных солевых связей и переходом нерастворимых комплексных частиц в раствор [9]. Переход полностью завершается при другой характеристической концентрации, $[\text{NaCl}]^{**}$. Значения $[\text{NaCl}]^*$ и $[\text{NaCl}]^{**}$ были определены из зависимостей τ/τ_{\max} (τ_{\max} – максимальное значение τ в процессе титрования) от концентрации соли. Эти концентрации приведены в таблице. Там же представлены значения

еще одной критической концентрации – $[NaCl]_{kp}$, которая соответствует началу диссоциации комплексной частицы, а именно, отрыву от нее первой цепи поликатиона [5]. Значения $[NaCl]_{kp}$ определяли из кривых флуориметрического титрования растворов НПЭК, как описано в работе [5].

Из рис. 1 видно, что с уменьшением $\bar{P}_{\text{ПВЭП}}$ интервал ионной силы, при котором система гетерофазна, сужается. В водно-солевых растворах НПЭК, содержащих короткие поликатионы, $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = 100$ (рис. 1, кривая 1) и 250 (кривая 2), фазового разделения не наблюдается вовсе². Такое поведение нельзя объяснить преждевременным разрушением НПЭК. Как следует из таблицы, их диссоциация начинается при более высоких концентрациях соли, $[NaCl]_{kp}$ соответствует 0.32 и 0.34 моль/л.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов седиментации S_c свободного ПМА* (кривая 1) и НПЭК(ПМА*-ПВЭП) состава $\phi = 0.25$ от концентрации соли. Видно, что в случае $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} \geq 350$ значения S_c частиц НПЭК существенно возрастают с повышением ионной силы раствора, причем темп этого прироста заметно опережает таковой для макромолекул ПМА*. Это свидетельствует о значительном коллапсе комплексных частиц.

По-другому ведут себя НПЭК с короткими поликатионами ($\bar{P}_{\text{ПВЭП}} \leq 250$, кривые 2–4), для которых не наблюдается фазового разделения в водно-солевых растворах (рис. 1, кривые 1 и 2). Для таких НПЭК проявляется тенденция к замедлению роста S_c с увеличением концентрации вводимой соли, что отражает уменьшающуюся склонность к коллапсу.

При $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = 40$ (кривая 2) возможно даже сбрасывание петель ЛПЭ. Это следует из сравнения углов наклона кривых 2 и 1 при $[NaCl] \geq 0.1$ моль/л, которые заметно различаются.

Седиментационные измерения показали также, что увеличение заселенности макромолекулы ПМА* цепями ПВЭП сопровождается, как и следовало ожидать, возрастанием S_c комплексных частиц. Это обусловлено коллапсом НПЭК при росте величины ϕ [10]. В 0.05 М NaCl изменение состава НПЭК от 0.25 до 0.4 приводит к относительно небольшому и практически одинаковому увеличению S_c всех НПЭК, которое составляет ~0.5 ед. Сведберга независимо от длины цепи ПВЭП (рис. 3). С повышением концентрации соли прирост S_c увеличивается, причем гораздо заметнее в случае длинных цепей ПВЭП. В 0.15 М NaCl он уже вдвое больше для НПЭК с $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = 900$ (рис. 3, кривые 3 и 5), чем у НПЭК с $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = 100$ (кривые 2 и 4). Из сравнения значений S_c для

² Это явление впервые обнаружил Д.В. Пергушов (МГУ).

Характеристические концентрации соли, соответствующие началу фазового разделения, полному растворению и началу диссоциации частиц НПЭК (ПМА*-ПВЭП) и НПЭК (ПМА*-ПВЭП-β) состава $\phi = 0.4$

$\bar{P}_{\text{ПВЭП}}$	$\beta, \%$	$[NaCl]^*$	$[NaCl]**$	$[NaCl]_{kp}$
				моль/л
1600	>90	0.15	0.38	0.38
900	>90	0.15	0.37	0.37
900	70	0.08	0.26	0.33
900	55	0.04	0.23	0.29
900	40	0.02	0.19	0.26
900	30	0.01	0.17	0.22
900	25	0.005	0.22	0.23
550	>90	0.15	0.36	0.37
350	>90	0.15	0.33	0.35
250	>90	–	–	0.34
100	>90	–	–	0.32
100	80	–	–	0.30
100	60	–	–	0.29
100	45	0.02	0.19	0.26
100	35	0.005	0.21	0.23
40	>90	–	–	0.30

НПЭК состава $\phi = 0.4$ (кривые 3 и 5) при $[NaCl] = 0.15$ моль/л следует, что к моменту фазового разделения раствора НПЭК с $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = 900$ (таблица) его частицы подвергаются значительному коллапсу, $S_c > 11$ ед. Сведберга, тогда как устойчивые к фазовому разделению НПЭК с $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = 100$ компактизованы гораздо меньше, $S_c \approx 9$ ед. Сведберга.

S_c , ед. Сведберга

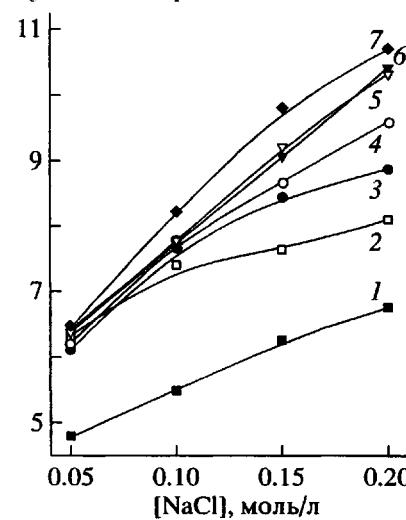


Рис. 2. Зависимость коэффициента седиментации ПМА* (1) и НПЭК(ПМА*-ПВЭП) (2–7) от концентрации соли. $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = 40$ (2), 100 (3), 250 (4), 350 (5), 550 (6) и 900 (7); $\phi = 0.25$.

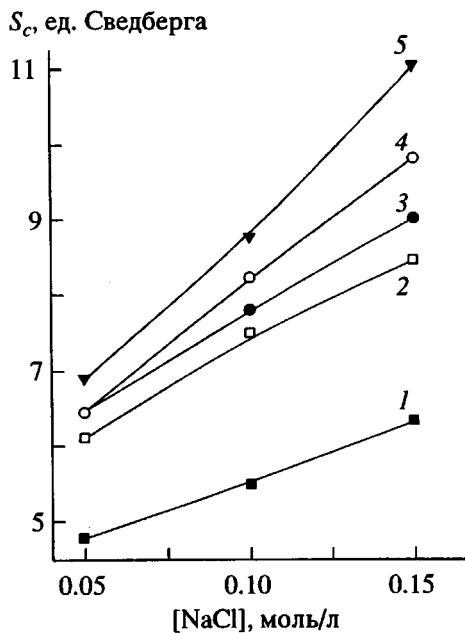


Рис. 3. Зависимость коэффициента седиментации ПМА* (1) и НПЭК(ПМА*-ПВЭП) (2-5) от концентрации соли. $\phi = 0.25$ (2, 4) и 0.4 (3, 5); $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = 100$ (2, 3) и 900 (4, 5).

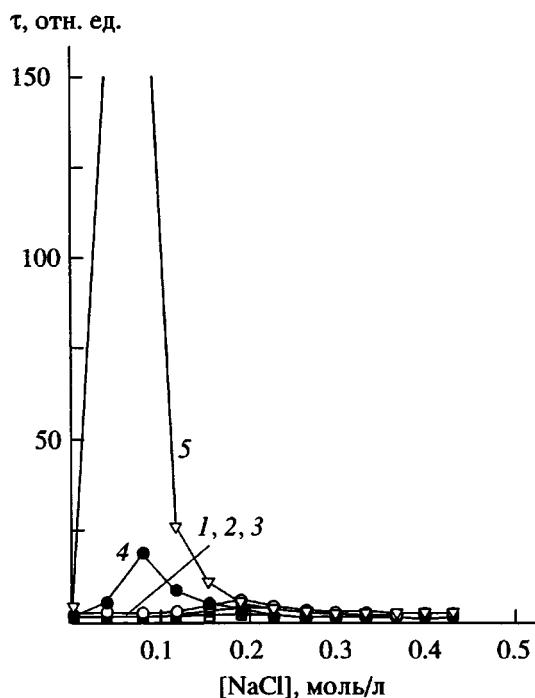


Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования растворов НПЭК(ПМА*-ПВЭП) (1) и растворов НПЭК(ПМА*-ПВЭП- β), включающих поликатионы различной степени алкилирования (2-5). $\beta = 80$ (2), 60 (3), 45 (4) и 35 (5); $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = \bar{P}_{\text{ПВЭП-}\beta} = 100$; $\phi = 0.4$.

Таким образом, уменьшение степени полимеризации ПВЭП препятствует коллапсу НПЭК и фазовому разделению их водно-солевых растворов.

Влияние плотности заряда ПВЭП- β на фазовое разделение

На рис. 4 приведены кривые турбидиметрического титрования растворов НПЭК(ПМА*-ПВЭП- β), включающих поликатионы с $\bar{P}_{\text{ПВЭП-}\beta} = 100$, раствором соли. Видно, что снижение степени алкилирования поликатиона вплоть до $\beta = 60\%$ (кривые 2, 3) не приводит, как и в случае ПВЭП ($\beta > 90\%$, кривая 1) к фазовому разделению. Незначительный рост t при $[\text{NaCl}] \approx 0.2$ моль/л в случае $\beta \geq 60\%$ (рис. 4, кривые 2, 3) обусловлен, вероятно, наличием в них примесных количеств ПВЭП- β с невысокими β . Однако при $\beta = 45\%$ (кривая 4) разделение уже наблюдается, а при $\beta = 35\%$ (кривая 5) выражено очень ярко.

Значения $[\text{NaCl}]^*$ и $[\text{NaCl}]^{**}$, полученные из кривых 4 и 5 (рис. 4), построенных в координатах $t/t_{\max}-[\text{NaCl}]$, а также величины $[\text{NaCl}]_{kp}$, найденные из кривых флуориметрического титрования НПЭК раствором соли, сведены в таблицу. Там же приведены значения $[\text{NaCl}]^*$ и $[\text{NaCl}]^{**}$, полученные аналогичным образом для НПЭК, включающих поликатионы с $\bar{P}_{\text{ПВЭП-}\beta} = 900$, а также величины $[\text{NaCl}]_{kp}$, определенные из кривых флуориметрического титрования таких НПЭК (рис. 5).

Из этих данных следует, что уменьшение плотности заряда поликатиона (снижение β) ведет к уменьшению значений $[\text{NaCl}]^*$, т.е. к ослаблению способности растворов НПЭК противостоять фазовому разделению.

Рост числа неалкилированных звеньев в ПВЭП- β приводит к компактизации комплексных частиц. Об этом свидетельствует понижение начальных значений I/I_0 для растворов НПЭК (при $[\text{NaCl}] = 0$) с уменьшением β (рис. 5). В результате коллапса, осуществляющегося путем образования петель из свободных участков ПМА* [11], незатушенные метки, которые находились на периферии частицы НПЭК(ПМА*-ПВЭП) подтягиваются к области, занятой ПВЭП- β и тушатся при контакте с пиридиновыми звеньями. Коллапс НПЭК(ПМА*-ПВЭП) под действием вводимой соли вызывает, в силу тех же обстоятельств, понижение I/I_0 [8] (см., например, левую ветвь кривой 1 на рис. 5).

Итак, уменьшение длины цепи БПЭ препятствует коллапсу НПЭК и фазовому разделению, а снижение плотности ее заряда способствует и тому и другому.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что фазовое разделение в растворах НПЭК наступает только в том случае, если один из компонентов вводимой соли сильно связывается с

ЛПЭ, и чем сильнее это связывание, тем при меньшей концентрации соли система становится гетерофазной [12]. Фазовому разделению предшествует ярко выраженный коллапс частиц НПЭК, который происходит без изменения их ММ и свидетельствует об образовании петель из свободных участков ЛПЭ под действием введенной соли [11]. Увеличение относительного содержания БПЭ в НПЭК, т.е. рост отношения $\phi = [\text{БПЭ}]:[\text{ЛПЭ}]$ сопровождается коллапсом частиц НПЭК и приводит к уменьшению критической концентрации соли, при которой начинается фазовое разделение [10]. Осуществление точечной сшивки полимерных компонентов предотвращает как коллапс НПЭК, так и фазовое разделение в их водно-солевых растворах [11]. Ни заметного коллапса НПЭК, ни фазового разделения не наблюдается и при введении в их растворы солей, диссоциирующих на ионы, относительно сильно связывающиеся с БПЭ и слабо с ЛПЭ [12].

Эти данные и результаты опытов, проделанных в настоящей работе, свидетельствуют о связи петлеобразования участков ЛПЭ в коллапсирующих частицах НПЭК с фазовым разделением в их водно-солевых растворах. Более того, они позволяют полагать, что именно коллапс НПЭК является причиной фазового перехода, вызывая кардинальную перестройку системы.

В самом деле, компактизация НПЭК неминуемо должна сопровождаться концентрированием находящихся в петлях заряженных групп ЛПЭ и их противоионов в объеме, занимаемом частицей, т.е. дополнительным ростом ионной силы вблизи двутяжных участков НПЭК – фрагментов БПЭ и ЛПЭ, связанных кооперативной системой солевых связей. А это должно вызывать уменьшение числа таких межцепенных связей.

При коллапсе НПЭК в водно-солевых средах вклад этого дополнительного фактора может быть весьма ощутимым, приближая локальную ионную силу внутри НПЭК к значениям $[\text{NaCl}]_{\text{кр}}$, при которых цепи БПЭ отрываются от комплексных частиц и переходят в раствор [5].

Можно полагать, что фазовое разделение, наступающее при концентрации соли $[\text{NaCl}]^*$, – это ответ системы на накопившиеся напряжения. В таких растворах, в условиях быстрого и непрерывного обмена цепей БПЭ частицами НПЭК [13], возмущающий фактор устраняется через диспропорционирование системы. У одних частиц уничтожение петель происходит путем исчерпывающего заполнения свободных участков ЛПЭ цепями БПЭ, переходящими с других НПЭК. В результате соотношение $[\text{БПЭ}]:[\text{ЛПЭ}]$ в них возрастает от исходного значения ϕ_0 до $\phi \approx 1$, а в образующихся нерастворимых стехиометрических комплексах (СПЭК) достигается максимальная возможная в данных условиях степень превращения. Однако, перевод макромолекул в осадок

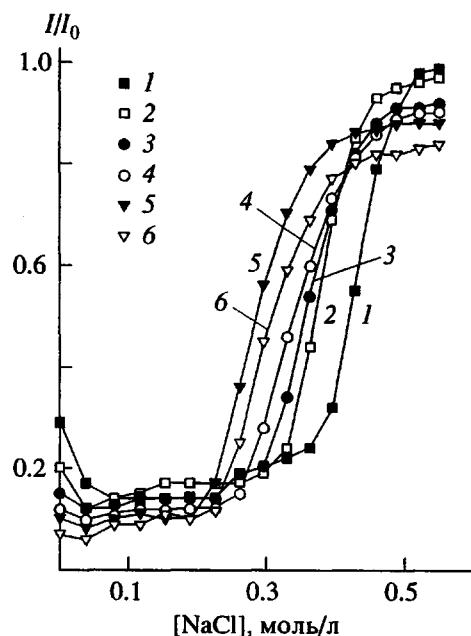


Рис. 5. Кривые флуориметрического титрования растворов НПЭК(ПМА*-ПВЭП) (1) и растворов НПЭК(ПМА*-ПВЭП- β), включающих поликатионы различной степени алкилирования (2–6). $\beta = 70$ (2), 55 (3), 40 (4), 30 (5) и 25 (6); $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = \bar{P}_{\text{ПВЭП-}\beta} = 900$; $\phi = 0.4$.

энтропийно невыгоден, так как сопровождается уменьшением общего числа частиц в растворе. Поэтому СПЭК состава $\phi \approx 1$ существуют с НПЭК состава $\phi < \phi_0$, у которых “сбрасывание” части петель ЛПЭ осуществлялось путем перехода части цепей БПЭ в осадок. По-видимому, такой переход БПЭ, вызывающий деколлапс НПЭК [10], происходит до тех пор, пока локальная ионная сила в частицах не снизится до значений, позволяющих НПЭК нового состава ϕ существовать в растворе с данной концентрацией соли. Совместное действие этих факторов приводит к установлению равновесного состояния, отвечающего минимуму свободной энергии системы.

Чтобы объяснить наблюдаемые изменения конформационного состояния комплексных частиц в водно-солевых средах, рассмотрим их движущую силу и факторы, которые могут способствовать или препятствовать коллапсу НПЭК.

Образование петель ЛПЭ в коллапсирующей частице НПЭК можно рассматривать, как естественное следствие интерполиэлектролитной реакции обмена, осуществляющейся в пределах одной частицы НПЭК.

В самом деле, известно, что в водно-солевых растворах частицы НПЭК непрерывно обмениваются цепями БПЭ. Этот процесс имеет энтропийную природу, его движущей силой является

перебор комбинаций с заменой одних солевых связей на другие, а сам обмен можно рассматривать как форму теплового движения в растворах противоположно заряженных полионов [13]. Обмен осуществляется через столкновение двух одноименно заряженных клубков НПЭК, взаимопроникновение их друг в друга с образованием объединенного клубка, переход БПЭ на соседнюю частицу НПЭК и разделение клубков НПЭК нового состава в пространстве. Переход БПЭ на другой НПЭК носит сугубо вероятностный характер и определяется тем, произойдет ли за время жизни объединенного клубка переброс более половины звеньев цепи БПЭ с одного НПЭК на другой. Так как время жизни объединенных клубков весьма мало, а сегментальная подвижность полионов относительно невелика, результативность столкновений оказывается низкой, а объединенные клубки присутствуют в растворе в столь незначительных количествах, что не обнаруживаются экспериментально [13].

В силу действия того же энтропийного фактора такой же обмен должен происходить в каждой отдельно взятой частице НПЭК. Но в этом случае он протекает в объеме с постоянной высокой локальной концентрацией сегментов ЛПЭ, которая определяет гораздо более высокую частоту их столкновений, а значит, и существенно большее число актов переброса части звеньев цепи БПЭ с одного сегмента ЛПЭ на другой. А именно такой переброс и приводит к возникновению петли ЛПЭ.

К факторам, влияющим на компактизацию НПЭК, следует отнести эффективный заряд свободных участков ЛПЭ. Когда он велик, петлеобразование затруднено, так как возникающие петли ПМА* должны быть напряжены из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных карбоксильных групп. Компенсация избыточного заряда ПМА* вводимыми катионами Na^+ уменьшает это противодействие и тем самым способствует образованию петель ЛПЭ. Другой фактор, влияющий на компактизацию НПЭК, – дефектность структуры двутяжных участков БПЭ–ЛПЭ. В отсутствие соли или на самых первых этапах ее добавления в раствор НПЭК глубина превращения в интерполиэлектролитной реакции близка к максимальной. Взаимодействие комплементарных молекул ПМА* и ПВЭП (расстояние между зарядами в обеих цепях практически одинаково и в проекции на ось составляет 2.5 Å) должно приводить к преимущественному образованию протяженных кооперативных последовательностей солевых связей с малым числом дефектов. Цепь БПЭ оккупирует сравнительно небольшой участок макромолекулы ЛПЭ. При этом подвижность сегментов БПЭ резко ограничивается, что препятствует их взаимодействию с удаленными участками ЛПЭ и тем самым затрудняет образование петель. По мере разрушения части интерполимерных солевых связей вводимыми противоионами число дефек-

тов в двутяжных участках комплекса и вероятность образования петель возрастают:

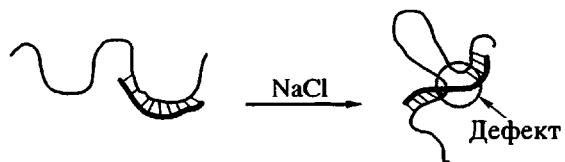


Схема 1

На компактизацию НПЭК влияет также гидрофобность двутяжных участков БПЭ–ЛПЭ. Гидрофобное взаимодействие участков БПЭ–ЛПЭ друг с другом, приводящее к сегрегации блоков БПЭ–ЛПЭ в водной среде [14], должно в принципе способствовать образованию петель ЛПЭ, компенсируя проигрыш в свободной энергии Гиббса, обусловленный напряжением петель:

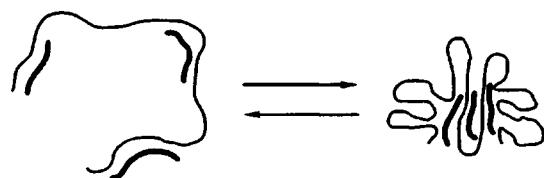


Схема 2

Это означает, что в условиях, когда гидрофобное взаимодействие велико, "разрезание" БПЭ на короткие цепи не должно приводить к заметному изменению размеров частицы НПЭК, так как слияние двутяжных блоков в гидрофобное "ядро" способствует самопроизвольному восстановлению ее конформации. Вероятно, именно поэтому величины S_c для частиц НПЭК(ПМА*-ПВЭП) в 0.05 M NaCl (рис. 2) и значения $[\text{NaCl}]^*$ (таблица) практически не зависят от длины цепи БПЭ.

При разрушении солевых связей НПЭК вводимым хлористым натрием и ослаблении гидрофобного взаимодействия двутяжных блоков может превалировать стремление системы к энтропийно выгодному равномерному распределению цепей БПЭ по ЛПЭ (схема 2, левая часть). Эта тенденция должна усиливаться с ростом числа цепей БПЭ. При постоянном составе ϕ она должна проявляться более ярко в случае коротких цепей ПВЭП. Кроме того, при разбегании цепей БПЭ по частице НПЭК петля ПМА* вынуждена закрепляться на единичной цепи поликатиона. Для коротких ПВЭП, длина которых диктует величину петли ПМА*, а значит, и ее напряженность это должно снижать вероятность петлеобразования. Последнее, по-видимому, и находит свое отражение как в замедлении темпа прироста S_c таких НПЭК при титровании солью (рис. 2, кривые 2–4), так и в уменьшении значений $[\text{NaCl}]^{**}$ (таблица).

По-видимому, каждой конкретной концентрации соли должна соответствовать своя степень полимеризации БПЭ, ниже которой петлеобразование ЛПЭ на этой цепи уже невозможно. Хорошим подтверждением тому служит поведение НПЭК с $\bar{P}_{\text{ПВЭП}} = 40$ (рис. 2, кривая 2), частицы которого при $[\text{NaCl}] \geq 0.1$ моль/л эффективно сбрасывают петли ЛПЭ.

Увеличением числа дефектов в двутяжных блоках БПЭ–ЛПЭ и усилением их гидрофобного взаимодействия в частице НПЭК можно объяснить обнаруженный нами коллапс частиц НПЭК при уменьшении β . Увеличение числа неалкилированных звеньев, играющих роль пропусков в последовательностях интерполимерных солевых связей, должно также приводить к росту гидрофобности ПВЭП- β (неалкилированный поли-4-винилпиридин при pH 9.0 не растворим в воде).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
2. Галаев И.Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
3. Марголин А.Л., Изумрудов В.А., Швядас В.К., Зезин А.Б., Кабанов В.А., Березин И.В. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 6. С. 1508.
4. Margolin A.L., Sherstiuk S.F., Izumrudov V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Eur. J. Biochem. 1985. V. 146. P. 625.
5. Пергушов Д.В., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1739.
6. Starodubtzev S.G., Kirsh Yu.E., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1977. V. 10. № 8. P. 739.
7. Изумрудов В.А., Рыкунова А.И., Синицын А.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1993. Т. 34. № 4. С. 405.
8. Бакеев К.Н., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 924.
9. Гуляева Ж.Г., Алдошина И.В., Зансходова М.Ф., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 776.
10. Изумрудов В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Гуляева Ж.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 692.
11. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Изумрудов В.А., Рыжиков С.В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 6. С. 1419.
12. Пергушов Д.В., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 844.
13. Bakeev K.N., Izumrudov V.A., Kuchanov S.I., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 17. P. 4249.
14. Харенко О.А., Харенко А.В., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2726.

The Effect of Charge and Length of a Blocking Polycation on Phase Separation in Aqueous Salt-containing Solutions of Nonstoichiometric Polyelectrolyte Complexes

V. A. Izumrudov and San Khuyn Lim

Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The behavior of water-soluble nonstoichiometric polyelectrolyte complexes containing lyophilizing polymethacrylate anions and blocking poly(*N*-ethyl-4-vinylpyridinium) cations in sodium chloride solutions was studied by the methods of turbidimetry, velocity sedimentation, and fluorescence quenching. As the degree of polymerization of the polycation is decreased, the compaction of complex particles and phase separation are prevented, whereas decreasing the charge of the polycation leads to the collapse of complex particles and assists in phase separation. According to proposed mechanism for the phase transition, the driving force of this transition is provided by the collapse of particles of the nonstoichiometric polyelectrolyte complex, which leads to an increase in the local concentration of free carboxyl groups of polyanions and their low-molecular-mass counterions.