

УДК 541(49+64)

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАТИОННОГО АМФИФИЛЬНОГО ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА И ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННОГО ЛИНЕЙНОГО ПОЛИАНИОНА¹

© 2004 г. П. С. Челушкин*, Е. А. Лысенко*, Т. К. Бронич**, А. Eisenberg***,
А. В. Кабанов**, В. А. Кабанов*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Department of Pharmaceutical Sciences
University of Nebraska Medical Center
986025 Nebraska Medical Center, 68198-6025, Omaha, Nebraska, USA

***Department of Chemistry, McGill University
Н3A 2K6, 801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec, Canada

Поступила в редакцию 17.11.2003 г.
Принята в печать 08.01.2004 г.

Методами потенциометрии, УФ-спектроскопии, статического и динамического светорассеяния изучено взаимодействие мицелл кационного амфи菲尔ного дублок-сополимера ПС-поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида, с противоположно заряженным линейным гомополиэлектролитом – полиметакриловой кислотой и ее натриевой солью (полиметакрилатом натрия) в разбавленных водных растворах. ПС-поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид образует в воде сферические мицеллы с ядром из нерастворимых ПС-звеньев и короной из кационных блоков поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида (число агрегации в среднем около 40). Добавление полиметакриловой кислоты или полиметакрилата натрия сопровождается кооперативным электростатическим связыванием противоположно заряженных звеньев, приводящим к образованию интерполиэлектролитных комплексов. В зависимости от зарядового отношения в растворе образуются либо водорастворимые интерполиэлектролитные комплексы (как положительно, так и отрицательно заряженные), либо нерастворимый интерполиэлектролитный комплекс. Частицы растворимых интерполиэлектролитных комплексов также представляют собой сферические мицеллы, содержащие избыток положительно или отрицательно заряженных звеньев соответствующих полионов. Образование кооперативных солевых связей между противоположно заряженными полионами происходит внутри мицеллярной короны блок-сополимера и не затрагивает формообразующее ПС-ядро. Частица интерполиэлектролитного комплекса содержит нерастворимое ПС-ядро, промежуточный водонерастворимый слой из полиэлектролитных звеньев и внешний лиофилизирующий слой (корону) из заряженных фрагментов избыточного полиэлектролита.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени достаточно подробно изучены интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), образованные разнообразными противоположно заряженными синтетическими и природными полионами. Эти комплексы легко обра-

разуются на холоде при простом смешении водных растворов соответствующих полиэлектролитов. Выявлены основные факторы, определяющие положение равновесия в реакциях образования ИПЭК, изучена их структура и свойства в водных растворах [1, 2]. Интерес к интерполиэлектролитным реакциям, в частности, обусловлен тем, что они моделируют процессы самосборки и самоорганизации в биологических системах. Кроме того, смешение противоположно заряженных полиэлектролитов служит одним из простейших способов получения широкого круга разнообразных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32161), NSF, США (код проекта DMR-0071682) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН.

E-mail: lysenko@genebee.msu.su (Лысенко Евгений Александрович).

функциональных полимерных материалов и реагентов.

Независимо исследовали ионогенные амфи菲尔ные блок-сополимеры (блок-иономеры), особенно их агрегирование в водных растворах с образованием мицеллярных наночастиц, структура и разнообразие форм которых определяются химической природой и длиной ионогенного и неионогенного блоков [3, 4].

Недавно эти два направления переплелись [5–8]. Было показано, что ИПЭК, в состав которых в качестве одного из компонентов включен ионогенный блок-сополимер, в ряде аспектов принципиально отличаются от ИПЭК, построенных из противоположно заряженных гомополиэлектролитов. В частности, они могут не выделяться в осадок даже при зарядовом отношении 1 : 1, а оставаться в растворе в виде коллоидных частиц [5, 6]. Однако интерполиэлектролитные реакции с участием таких блок-сополимеров пока еще практически не изучены.

В настоящей работе систематически исследовано образование ИПЭК из мицелл катионного дублок-сополимера и макромолекул анионного гомополиэлектролита в разбавленных водных растворах, определены молекулярные характеристики и изучены некоторые свойства образующихся ИПЭК. Таким образом, в данном случае речь идет о взаимодействии единичных заряженных полимерных цепей с противоположно заряженными мицеллярными полимерными структурами. Предлагаемая статья – одна из первых публикаций, посвященных этому вопросу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катионного мицеллообразующего дублок-сополимера использовали ПС-поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (**ПЭПБ**), синтезированный по методике [9]. Средневесовые степени полимеризации P_w блоков составляют 100 (**ПС**) и 200 (**ПЭПБ**), коэффициент полидисперсности 1.12. Объект для сравнения – гомополимер ПЭПБ, с $P_w = 480$, полученный из образца поли-4-винилпиридина (“Polysciences Inc.”, США) путем исчерпывающего алкилирования этилбромидом [9]. В качестве анионного линейного полиэлектролита использована фракция полиметакриловой кислоты (**ПМАК**) с $P_w = 2300$. Часть этой фрак-

ции модифицировали введением некоторого числа ковалентно связанных пиренильных групп, которые служили УФ-поглощающими метками [10]. Модифицированная ПМАК (ПМАК*) содержала в среднем 1 метку на 420 мономерных звеньев.

В работе также использовали NaCl и NaOH (ос. ч.).

Водные растворы ПС-ПЭПБ получали путем предварительного растворения сополимера в смешанном органическом растворителе (80 об. % ДМФА и 20 об. % метанола) и диализом полученного раствора против большого количества воды [9]. Растворы ПМАК готовили прямым растворением поликислоты в воде, а растворы полиметакрилата натрия (ПМА-На) – путем добавления в раствор ПМАК эквивалентного количества NaOH. Комплексы на основе ПМАК (ПМА-На) и ПС-ПЭПБ получали простым смешением водных растворов полиэлектролитов при непрерывном перемешивании в соответствующих условиях.

Кривые потенциометрического титрования ПМАК и смесей ПМАК-поликатион получали с использованием pH-метра-иономера “Экотест-120” (Россия). Вискозиметрические измерения проводили с использованием стандартного вискозиметра Убелоде (время истечения растворителя 95 с при 25°C).

УФ-спектры водных растворов ПМА*-На, ПС-ПЭПБ и их смесей регистрировали на спектрофотометре “Hitachi-150-20” (Япония). В случае образования нерастворимых комплексов ПМА*-На-(ПС-ПЭПБ) осадок предварительно отделяли от раствора на препаративной ультрацентрифуге “Elmi” (Латвия) при скорости вращения ротора 10000 об/мин, после чего записывали УФ-спектры супернатанта. Пользуясь тем, что водные растворы ПС-ПЭПБ оптически прозрачны при $\lambda = 342$ нм, а поглощение пиренильных групп в ПМА*-На при $\lambda = 257$ нм пренебрежимо мало по сравнению с поглощением пиридиниевых звеньев, концентрацию полиэлектролитов в исследуемых растворах измеряли по интенсивности поглощения света при соответствующих значениях длины волн.

Молекулярно-массовые характеристики мицелл ПС-ПЭПБ и их комплексов определяли, используя малоугловой лазерный фотометр рассе-

янного света "Chromatix KMX-6/DC" фирмы "Milton Roy" (США), снабженный в качестве источника света Не-Не-лазером мощностью 5 мВт, $\lambda = 630$ нм, при угле рассеяния 6.5° . Инкремент показателя преломления dn/dc мицеллярных растворов ПС-ПЭПБ и их комплексов измеряли с помощью дифференциального рефрактометра "Chromatix KMX-16" фирмы "Milton Roy" с Не-Не-лазером мощностью 2 мВт в качестве источника света, $\lambda = 630$ нм. Данные светорассеяния обрабатывали по уравнению Дебая.

Эффективные гидродинамические размеры частиц определяли методом динамического светорассеяния с помощью фотометра "Zeta Plus" фирмы "Brookhaven Inc" (США) с твердофазным лазером мощностью 15 мВт в качестве источника света, $\lambda = 635$ нм, угол рассеяния 90° .

Электрофоретическую подвижность частиц измеряли в электрическом поле с напряженностью 15–18 В/см, используя анализатор "Zeta Plus" фирмы "Brookhaven Inc". Величину ζ -потенциала рассчитывали из данных по электрофоретической подвижности частиц, применяя уравнение Смолуховского.

Все описанные в работе эксперименты проводили при 25°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

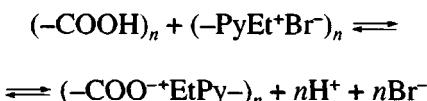
Ранее методом малоуглового статического светорассеяния было установлено, что ПС-ПЭПБ в 0.1 М водном растворе NaCl образует мицеллы. ККМ, определенная методом флуоресцентной спектроскопии с использованием флуоресцентного зонда (пирена), равна 3×10^{-3} г/дл (1.14×10^{-4} осново-моль/л в пересчете на концентрацию звеньев ПЭПБ или 5.7×10^{-7} моль/л в пересчете на концентрацию макромолекул) [9].

В этой работе гидродинамические и молекулярные характеристики образующихся мицелл были исследованы методами вискозиметрии, динамического и статического светорассеяния.

Величина характеристической вязкости $[\eta]$ для мицелл ПС-ПЭПБ в 0.1 М растворе NaCl имеет значение 0.41 дL/g. Концентрация кроссовера C^* для мицелл блок-сополимера, оцененная по известному соотношению $C^* \sim 1/[\eta]$, равна 2.4 г/дл. Поскольку все описанные в работе иссле-

дования проведены при концентрациях ПС-ПЭПБ в диапазоне $0.003 \text{ г/дл} < C \leq 0.6 \text{ г/дл}$, можно утверждать, что их результаты относятся к разбавленным мицеллярным растворам ПС-ПЭПБ и описывают поведение изолированных блок-сополимерных мицелл. Средний гидродинамический диаметр таких мицелл оказался равен 50–54 нм, а эффективное средневесовое число агрегации макромолекул в исходной мицелле, рассчитанное из данных статического светорассеяния, составляет величину порядка 40 макромолекул на мицеллу.

Известно, что смешение ПЭПБ и ПМАК в разбавленных водных растворах сопровождается образованием ИПЭК, стабилизованных кооперативным электростатическим взаимодействием между противоположно заряженными звеньями полионов [11, 12]. Этот процесс можно контролировать путем потенциометрического титрования реакционной смеси [1]. Для изучения комплексообразования в описанных выше системах мы также использовали метод потенциометрического титрования. Применение этого метода для мониторинга интерполиэлектролитных реакций основано на том, что образование солевых связей между противоположно заряженными звеньями сильных (в частности, ПЭПБ или ПС-ПЭПБ) и слабых (в частности, ПМАК) полиэлектролитов сопровождается выделением в раствор ионов H^+ согласно схеме



Это позволяет смещать равновесие в таких реакциях, изменяя pH раствора. Положение равновесия характеризуют глубиной превращения (степенью завершенности реакции) θ , которая определяется как отношение текущего или равновесного числа солевых связей между полионами к их максимально возможному числу.

Величину $\theta = [-\text{COO}^-\text{EtPy}^+]/(-\text{COOH}] + [-\text{COO}^-\text{EtPy}^+])$ рассчитывали из экспериментальных кривых титрования ПМАК в присутствии поликатиона, как описано в работе [1].

На рис. 1 представлены зависимости θ от pH для смесей ПМАК с ПС-ПЭПБ и ПЭПБ при эквимольном содержании ионогенных групп ($[-\text{PyEt}^+]/(-\text{COOH}] + [-\text{COO}^-]) = 1$), а также

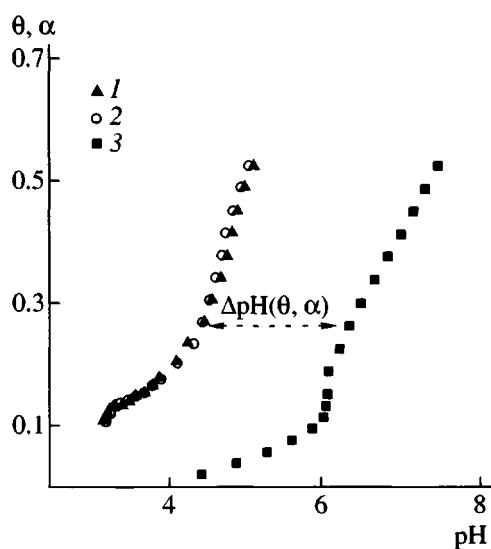


Рис. 1. Зависимости θ от pH для эквимольных смесей ПМАК с ПС-ПЭПБ (1), ПМАК с ПЭПБ (2) и зависимость α от pH для ПМАК в отсутствие поликатиона (3). [ПМАК] = [ПЭПБ] = 0.005 осново-моль/л. Пояснения в тексте.

зависимость степени ионизации θ индивидуальной ПМАК от pH. Видно, что в смесях ПМАК с обоими поликатионными партнерами величина θ резко возрастает в узком интервале изменения pH (при pH ≥ 4.3). Согласно работе [1], это означает, что взаимодействие противоположно заряженных звеньев ПМАК и ПЭПБ в обоих случаях носит кооперативный характер (точка излома при pH ~ 4.3 связана с разрушением вторичной структуры ПМАК, существующей в кислых средах [11, 13, 14]). Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что мицеллярные поликатионы в смеси с полианионами образуют ИПЭК точно так же, как и их линейные аналоги.

Из рис. 1 видно, что обе зависимости θ от pH по сравнению с зависимостью α от pH значительно сдвинуты в кислую область. Величина $\Delta\text{pH}(\theta, \alpha) = \text{pH}(\theta) - \text{pH}(\alpha)$ служит мерой свободной энергии ΔG_{st} кооперативной стабилизации ИПЭК при $\theta = \alpha$ ($\Delta G_{st} = 2.3RT\Delta\text{pH}$ [1]). В частности, при $\theta = \alpha = 0.25$, $\Delta G_{st} = 11.1$ кДж/моль для ИПЭК на основе ПЭПБ и ПМАК, ПС-ПЭПБ и ПМАК. Полное совпадение зависимостей θ от pH для смесей ПМАК с линейным и мицеллярным поликатионами свидетельствует об одинаковой величине свободной энергии стабилизации таких комплексов в водных растворах. Полученный ре-

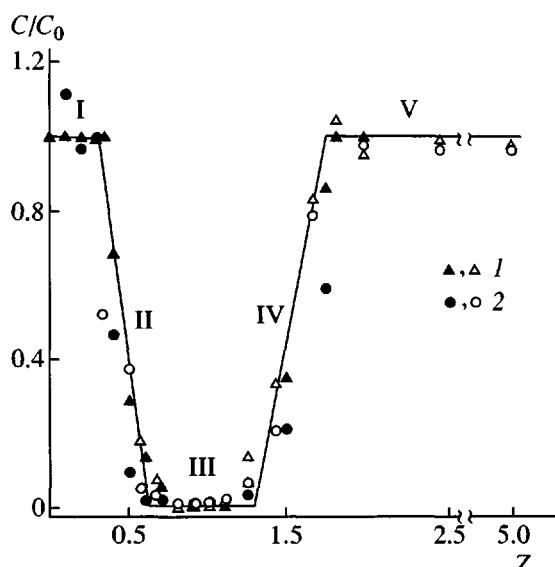


Рис. 2. Зависимость относительного содержания C/C_0 ПС-ПЭПБ (1) и ПМА*-Na (2) в растворе от состава смеси Z . $[\text{ПМА}^*\text{-Na}] = 0.005$ осново-моль/л, $[\text{ПЭПБ}] = 0.005$ осново-моль/л (светлые точки), $[\text{NaCl}] = 0.1$ моль/л, pH 9.0. Пояснения в тексте.

зультат показывает, что мицеллярная структура не влияет на способность данного полиэлектролита к образованию ИПЭК с противоположно заряженным линейным полиэлектролитом в водных растворах.

Для определения состава и растворимости ИПЭК, образующихся в области pH, где ПМАК полностью ионизована (pH 9.0, $\theta \rightarrow 1$), мы использовали фракцию ПМАK*, представленную ее полностью диссоциированной натриевой солью (ПМА*-Na). Фазовые диаграммы были получены путем спектрофотометрического определения концентраций ПМА*-Na и ПС-ПЭПБ в растворе по интенсивности поглощения при длине волн $\lambda = 342$ нм (ПМА*-Na) и $\lambda = 257$ нм (ПС-ПЭПБ). На рис. 2 приведены зависимости относительного содержания полимерных компонентов (ПМА*-Na и ПС-ПЭПБ) в растворе C/C_0 от состава реакционной смеси Z (C – равновесная концентрация заряженных звеньев полимера в растворе, C_0 – брутто концентрация заряженных звеньев полимера в системе, $Z = [\text{ПМА}^*\text{-Na}]/[\text{ПЭПБ}]$ – зарядовое отношение звеньев). Видно, что полученную зависимость можно разбить на пять участков. При избытке одного из компонентов (область I, $0 < Z \leq 0.3$, и область V, $Z \geq 1.75$) система гомогенна, и оба полимера количественно при-

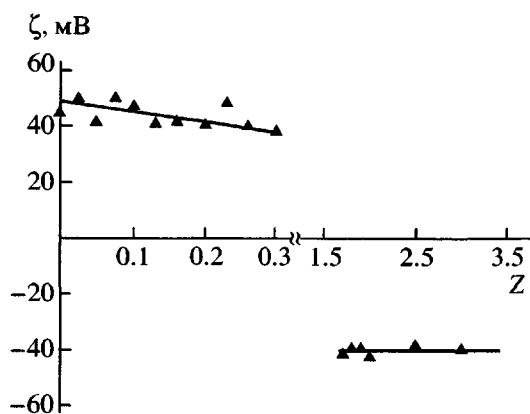


Рис. 3. Зависимость ζ -потенциала частиц комплекса ПМА-Na-(ПС-ПЭПБ) от состава смеси Z . [ПЭПБ] = 0.001 осново-моль/л, [NaCl] = 0.01 моль/л, рН 9.0.

существуют в растворе. Последнее свидетельствует об образовании растворимых комплексов ПМА*-Na – (ПС-ПЭПБ). В области III ($0.6 \leq Z \leq 1.3$) оба компонента количественно переходят в осадок, т.е. образуют нерастворимые комплексы вследствие полной или частичной нейтрализации зарядов взаимодействующих полиэлектролитов. В переходных областях II ($0.3 < Z < 0.6$) и IV ($1.3 < Z < 1.75$) существуют растворимый и нерастворимый ИПЭК. Существенно, что порядок смешения полимерных компонентов не влияет на ход зависимости C/C_0 от Z : один и тот же результат наблюдается как при введении мицеллярного раствора ПС-ПЭПБ в раствор ПМА*-Na, так и при введении раствора ПМА*-Na в мицеллярный раствор ПС-ПЭПБ (рис. 2). Полученные данные указывают на обратимость фазовых превращений в исследуемой системе. Это означает также, что в переходных областях II и IV растворимый и нерастворимый ИПЭК существуют в термодинамическом равновесии.

Электронно-микроскопические исследования, результаты которых в деталях будут опубликованы позднее, показали, что частицы растворимых ИПЭК имеют сферическую форму.

Электрокинетические, молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики образующихся растворимых ИПЭК были определены путем измерения электрофоретической подвижности частиц, динамического и статического светорассеяния растворов.

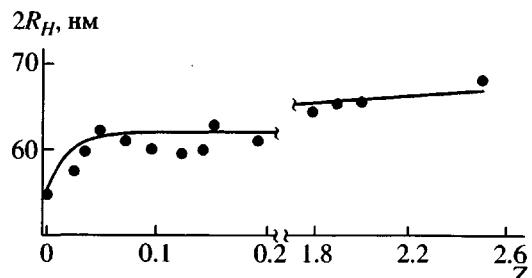


Рис. 4. Зависимость эффективного гидродинамического диаметра ($2R_H$) частиц комплекса ПМА-Na-(ПС-ПЭПБ) от состава смеси Z . [ПЭПБ] = 0.001 осново-моль/л, [NaCl] = 0.1 моль/л, рН 9.0.

На рис. 3 представлены зависимости ζ -потенциала частиц растворимых комплексов ПМА-Na-(ПС-ПЭПБ) от Z , а в таблице и на рис. 4 – их молекулярные и гидродинамические характеристики. Видно, что в областях составов реакционной смеси $0 < Z \leq 0.3$ частицы ИПЭК заряжены положительно (эффективный заряд $+40 \dots +45$ мВ), т.е. содержат избыток звеньев ПЭПБ по отношению к звеньям ПМА-Na. Средний гидродинамический размер ($2R_H$ порядка 60 нм), ММ ($M_w = 2.08 \times 10^6$) а также число агрегации ($N_w = 39$) при составе ИПЭК $Z = 0.15$, оказались близки к соответствующим характеристикам исходной мицеллы блок-сополимера. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что частицы ИПЭК, образующиеся в этой области составов реакционной смеси, представляют собой положительно заряженные сферические мицеллы. Каждая такая мицелла включает одну формоопределенную исходную мицеллу ПС-ПЭПБ.

В областях составов $Z \geq 1.75$ частицы комплекса ПМА-Na-(ПС-ПЭПБ) заряжены отрицательно.

Молекулярные характеристики мицелл ПС-ПЭПБ ($Z = 0$) и частиц растворимых комплексов ПМА-Na-(ПС-ПЭПБ)*

Z	dn/dc , мл/г	$A_2 \times 10^5$, моль л/г	$M_w \times 10^{-6}$	N_w
0	0.204	-7.7	2.02	38
0.15	0.226	-5.0	2.08	39
1.75	0.222	-5.3	2.40	35

* [NaCl] = 0.1 моль/л, рН 9.0.

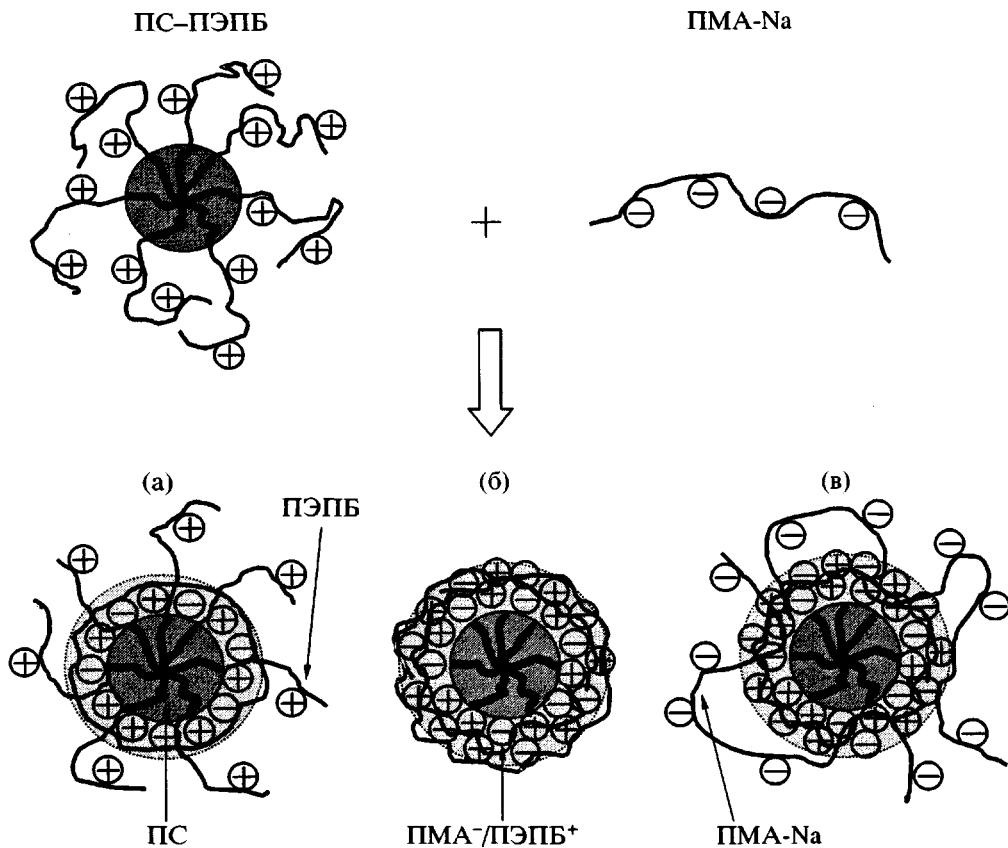


Рис. 5. Схематическое строение частиц комплекса ПМА-На-(ПС-ПЭПБ) при pH 9.0 и составах смеси $Z < 1$ (а), $Z \sim 1$ (б), $Z > 1$ (в); для простоты малые противоионы (Br^- и Na^+) на рисунке не показаны.

но (эффективный заряд -40 мВ), т.е. содержат избыток ПМА-На. Гидродинамические размеры ($2R_H$ порядка 65 нм), величины средневесовой ММ и числа агрегации ($M_w = 2.40 \times 10^6$, $N_w = 35$) при $Z = 1.75$ свидетельствуют о том, что частицы растворимого ИПЭК, образующиеся в этом интервале составов реакционной смеси, также представляют собой сферические мицеллы. Иными словами, и в этом случае исходная мицелла ПС-ПЭПБ определяет форму частицы ИПЭК.

Отметим, что мицеллярные растворы ПС-ПЭПБ и комплекса ПМА-На-(ПС-ПЭПБ) характеризуются близкими значениями инкремента показателя преломления dn/dc и второго вирального коэффициента A_2 (таблица).

Таким образом, кооперативное электростатическое связывание ПС-ПЭПБ с полианионами ПМАК в разбавленных растворах при значениях Z , соответствующих образованию растворимых ИПЭК, не сопровождается структурными перестройками мицелл исходного блок-сополимера (их

дезагрегацией, слиянием или флокуляцией). Образование солевых связей между звенями противоположно заряженных полиэлектролитов происходит внутри мицеллярной короны, не затрагивая структуры ПС-ядра.

Частица растворимого ИПЭК, по всей вероятности, имеет слоистое строение. Она содержит формообразующее ПС-ядро, промежуточный водонерастворимый слой из электростатически связанных полиионов (т.е. собственно слой ИПЭК) и внешний лиофилизирующий слой (корону) из заряженных фрагментов избыточного полиэлектролита.

Предполагаемая структура мицеллярных комплексов ПМА-На-(ПС-ПЭПБ) схематически представлена на рис. 5. Эта схема аналогична недавно предложенной в работе [8] для растворимых комплексов ПЭПБ-(ПИБ-ПМА-На), полученных в отличие от рассматриваемого здесь случая только в условиях $Z = [\text{ПЭПБ}]/[\text{ПМА-На}] < 1$. Такая модель представляется наиболее вероят-

ной, поскольку она удовлетворяет как требованиям кооперативной стабилизации ИПЭК (образование достаточно протяженных последовательностей солевых связей между звенями полиэлектролитов), так и требованиям стабилизации коллоидных частиц в водных растворах (минимизация площади гидрофобной поверхности и образование внешнего лиофилизирующего слоя из звеньев избыточного полиэлектролита).

Косвенным подтверждением модели могут служить данные по зависимости эффективных гидродинамических размеров частиц водорастворимых ИПЭК от ионной силы раствора, приведенные на рис. 6. Видно, что гидродинамические размеры исходных мицелл ПС-ПЭПБ практически не изменяются при понижении концентрации NaCl от 0.1 М до 0.01 моль/л. Аналогично ведут себя и частицы положительно заряженного ИПЭК ($Z = 0.15$), короны которых образованы избыточными фрагментами ПЭПБ. В то же время в случае отрицательно заряженного ИПЭК ($Z = 1.75$), содержащего избыток звеньев ПМА-Na, при понижении концентрации NaCl наблюдается существенное (порядка 40%) увеличение гидродинамического размера частиц. Полученный результат может быть объяснен полным или, по крайней мере, существенным преобладанием во внешнем слое мицелл свободных фрагментов полиэлектролита, включенного в ИПЭК в избытке. В этом случае способность частиц ИПЭК к полиэлектролитному набуханию при понижении ионной силы раствора тем больше, чем выше степень полимеризации избыточного полиэлектролита. Поскольку степень полимеризации ПМА-Na почти в 10 раз превышает степень полимеризации блоков ПЭПБ, способность к полиэлектролитному набуханию, отчетливо выраженная у отрицательно заряженных ИПЭК, получает естественное объяснение.

Смешение обрамленных полиэлектролитом мицелл с противоположно заряженными линейными полиэлектролитами дает в руки исследователей достаточно простой способ получения широкого круга мультислойных полимер-коллоидных дисперсий для самых разнообразных применений, например в катализе, биологии, медицине, микроэлектронике (если один из взаимодействующих компонентов системы обладает электронной или дырочной проводимостью) и т.д. Спектр потенциальных возможностей трудно

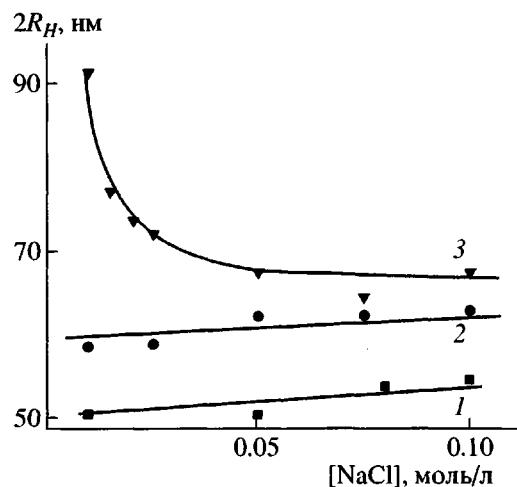


Рис. 6. Зависимость эффективного гидродинамического диаметра ($2R_H$) мицелл ПС-ПЭПБ (1) и частиц комплекса ПМА-На-(ПС-ПЭПБ) с $Z = 0.15$ (2) и 1.75 (3) от концентрации NaCl в растворе. [ПЭПБ] = 0.001 осново-моль/л, pH 9.0.

ограничить из-за большого числа достижимых и легко реализуемых химических комбинаций даже применительно к одному и тому же исходному блок-иономеру.

Авторы выражают благодарность Е.М. Ивлевой (МГУ) за помощь в проведении экспериментов по статическому светорассеянию. Е.А. Лысенко выражает благодарность Фонду содействия отечественной науке за персональную поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
2. Kabanov V.A. // Multilayer Thin Films / Ed. by Decher J., Schlenoff J.B. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
3. Selb J., Gallet Y. // Developments in Block Copolymers / Ed. by Goodman I. London: Elsevier, 1985.
4. Zhang L., Khougaz K., Moffitt M., Eisenberg A. // Amphiphilic Block Copolymers: Self-assembly and Applications / Ed. by Alexandridis P., Lindman B. Amsterdam: Elsevier, 2000.
5. Kabanov A.V., Bronich T.K., Kabanov V.A., Yu K., Eisenberg A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 21. P. 6797.
6. Gohy J.-F., Varshney S.K., Antoum S., Jerome R. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 25. P. 9298.
7. Talingting M.R., Voigt U., Munk P., Webber S.E. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 26. P. 9612.

8. Pergushov D.V., Remizova E.V., Feldthusen J., Zezin A.B., Muller A.H.E., Kabanov V.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. № 32. P. 8093.
9. Lysenko E.A., Bronich T.K., Slonkina E.V., Eisenberg A., Kabanov V.A., Kabanov A.V. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 16. P. 6351.
10. Krakowik M.G., Anufrieva E.B., Skorohodov C.C. // *Высокомолек. соед.* А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2499.
11. Изумрудов В.А., Зезин А.Б. // *Высокомолек. соед.* А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2488.
12. Bakeev K.N., Izumrudov V.A., Kuchanov S.I., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 17. P. 4249.
13. Некрасова Т. Н., Габриэлян А. Г., Птицын О. Б. // *Высокомолек. соед.* А. 1968. Т. 10. № 2. С. 297.
14. Nagasawa M. // *Pure and Appl. Chem.* 1971. V. 26. № 3–4. P. 519.

Interpolyelectrolyte Complexes of a Cationic Amphiphilic Diblock Copolymer and an Oppositely Charged Linear Polyanion

P. S. Chelushkin*, E. A. Lysenko*, T. K. Bronich, A. Eisenberg***,
A. V. Kabanov**, and V. A. Kabanov***

**Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

***Department of Pharmaceutical Sciences, University of Nebraska Medical Center,
986025 Nebraska Medical Center, 68198-6025, Omaha, Nebraska, USA*

****Department of Chemistry, McGill University,
H3A 2K6, 801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec, Canada*

Abstract—Using the methods of potentiometry, UV spectroscopy, and static and dynamic light scattering, the interaction of micelles of a cationic amphiphilic diblock copolymer with an oppositely charged linear homopolyelectrolyte in dilute aqueous solutions is studied. The copolymer is represented by polystyrene-*block*-poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide); the polyelectrolyte, by poly(methacrylic acid) and its sodium salt, sodium poly(methacrylate). As is shown, polystyrene-*block*-poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) in water forms spherical micelles with the core composed of insoluble polystyrene units and the corona composed of cationic blocks of poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide); the average aggregation number is about 40. The addition of poly(methacrylic acid) or sodium polymethacrylate is accompanied by cooperative electrostatic binding of oppositely charged units, which leads to the formation of interpolyelectrolyte complexes. Depending on the charge ratio in the solution, either water-soluble interpolyelectrolyte complexes (both positively and negatively charged) or an insoluble interpolyelectrolyte complex is formed. The particles of soluble interpolyelectrolyte complexes are also spherical micelles that contain an excess of positively or negatively charged units of the corresponding polyions. The formation of cooperative salt bonds between the oppositely charged polyions takes place inside the micellar corona of the block copolymer and does not affect the shape-determining polystyrene core. A particle of the interpolyelectrolyte complex contains an insoluble polystyrene core, an intermediate water-insoluble layer composed of polyelectrolyte units, and an outer lyophilizing layer (corona) composed of charged fragments of the excess polyelectrolyte.