

УДК 541(64+49):536.7:532.72

ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ЛИОФИЛИЗИРУЮЩЕГО ПОЛИИОНА НА ФАЗОВЫЕ РАЗДЕЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2006 г. В. А. Изумрудов, А. В. Сыбачин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 04.05.2006 г.

Принята в печать 24.05.2006 г.

Турбидиметрическим титрованием установлены границы существования нерастворимых полиэлектролитных комплексов в растворах неэквимольных смесей четвертичных полиаминов и солей поликарбоновых кислот различной степени полимеризации. Показано, что в бессолевых средах положение критических точек, выраженных в терминах отношения числа зарядов полимерных компонентов в смеси, зависит от химической природы лиофилизирующего полиэлектролита (поликатиона или полианиона) и не зависит ни от природы блокирующего полиэлектролита, ни от степени полимеризации компонентов. При введении низкомолекулярного электролита гетерогенная область расширяется, причем тем эффективнее, чем короче лиофилизирующий полиэлектролит относительно блокирующего. Предложенное в работе объяснение этого эффекта, основанное на термодинамическом рассмотрении состояния систем, подтверждено данными скоростной седиментации.

ВВЕДЕНИЕ

Продукты взаимодействия поликатионов и поланионов – полиэлектролитные комплексы (ПЭК) уже почти столетие служат объектами исследования химиков-полимерщиков. Одним из основных свойств, позволяющих относить ПЭК к так называемым “умным” (“smart” или “intelligent”) полимерам, является способность их растворов менять свое фазовое состояние при незначительном изменении внешних факторов, таких как pH, ионная сила, температура и т.д. Открытие более 30 лет назад [1] водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК) добавило новой импульс в развитие этого перспективного направления физикохимии полимеров и вызвало интерес к ним со стороны ученых, работающих на стыке полимерной химии, биологии и физики. Основанием послужила перспектива использования уникальных свойств комплексов для решения практических задач в самых различных областях, в том числе в биотехнологии и медицине [2]. Другим важным аспектом исследования ПЭК является возможность моде-

лировать с их помощью сложные биологические процессы, протекающие с участием биополимеров, например белков, ферментов и нуклеиновых кислот [3]. Поэтому выявление факторов, контролирующих фазовые равновесия в растворах ПЭК, до сих пор остается актуальной фундаментальной проблемой.

Одной из основных задач исследования смесей растворов разноименно заряженных полионов является установление границ существования нерастворимых полиэлектролитных комплексов в водных и водно-солевых средах. Хотя к настоящему времени накоплен обширный материал по изучению фазовых разделений в растворах НПЭК [2], некоторые важные вопросы остаются невыясненными. В частности, неоправданно скучны сведения о поведении комплексов, содержащих в качестве лиофилизирующего полиэлектролита (ЛПЭ) относительно короткие цепи, в том числе олигомерные [4–6]. Недостаточно изучены положительно заряженные НПЭК с лиофилизирующими поликатионами [7, 8]. Высокая чувствительность именно таких систем к изменению концентрации низкомолекулярного электролита может быть широко востребована при

E-mail: izumrud@genebee.msu.su (Изумрудов Владимир Алексеевич).

решении тех задач, когда необходимо расширить область существования нерастворимых комплексов, например при структурировании грунтов, создании полиэлектролитных мультислоев и нанокапсул [9], разделении белков, нуклеиновых кислот [10] и т.п.

В данной работе изучено фазовое поведение положительно и отрицательно заряженных комплексов, образованных разными парами полимерных и олигомерных электролитов, которые отличались химической природой и степенью полимеризации цепей. Полученные результаты позволили внести ясность и скорректировать некоторые устоявшиеся представления о влиянии ЛПЭ на комплекс, которые не отвечают истинному положению дел, а также продемонстрировать новые возможности контроля фазового состояния растворов НПЭК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Буферную соль Tris (Трис(гидроксиметил)аминометан), NaCl и NaOH фирмы "Sigma" (США) использовали без дополнительной очистки. Во всех экспериментах растворителем служила бидистilledированная вода.

Поликатионы

3,3-Ионен бромид (ионен). Использовали образцы различной степени полимеризации ($\text{СП}_{\text{ионен}} = 20, 25, 30, 60, 65, 80, 150$ и 220), которые были синтезированы, фракционированы и охарактеризованы по методике [11]¹:

Поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭП). Образцы ПЭП получали исчерпывающим алкилированием поли-4-винилпиридина бромистым этилом. Использовали фракции поли-4-винилпиридина со средневесовыми степенями полимеризации 340 и 1640 , измеренными светорассеянием, а также олигомерные фракции со среднечисленными степенями полимеризации 20 и 30 , определенными эбуллиоскопией. Согласно данным ИК-спектроскопии [12], степень алкилирования полимеров превышала 92% .

¹ Образцы предоставлены А.Н. Зеликным (МГУ им. М.В. Ломоносова).

Поликатионы

Полиметакриловая кислота (ПМАК). Использовали ПМАК различной степени полимеризации, в том числе олигомерные ($\text{СП}_{\text{ПМАК}} = 40, 55$ и 70) фирмы "Fluka" (Швейцария) и относительно высокомолекулярные ($\text{СП}_{\text{ПМАК}} = 140$ и 250) фирмы "Polysciences" (США).

Полиакриловая кислота (ПАК). Использовали фракции ПАК степени полимеризации $30, 70$ и 2300 фирмы "Aldrich" (США).

Методы исследования

Турбидиметрическое титрование

Турбидиметрическое титрование осуществляли с помощью спектрофотометра "Hitachi 150–20" (Япония) путем последовательного добавления порций раствора блокирующего полиэлектролита (БПЭ) к раствору лиофилизированного полииона с интервалом в 2 мин между добавлением титранта. Титрование проводили непосредственно в кварцевой кювете при постоянном перемешивании и комнатной температуре, измеряя оптическую плотность при длине волны 320 нм.

Седиментационные измерения

Седиментационные измерения осуществляли с помощью аналитической ультрацентрифуги "Beckman-E" (США) при скорости вращения ротора $56\,000$ об/мин. Эксперименты проводили с наслоением, фиксируя распределение компонентов по ячейке с помощью шлирен оптики, одновременно сканируя ячейку светом с длиной волны 265 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовое разделение в смесях бессолевых растворов полиэлектролитов

Оговоримся сразу, что название этого раздела не совсем точное. Термин "бессолевой" по отношению к растворам полиэлектролитов следует использовать с осторожностью. Обычно под этим термином понимается, что в систему специально не добавляется низкомолекулярный электролит. Однако и в этом случае в растворах присутствуют низкомолекулярные противоионы, иммобилизованные на заряженных цепях или создающие ионную атмосферу вблизи полиионов, а при образовании ПЭК такие противоионы

выделяются в раствор и могут вносить существенные поправки в поведение полиэлектролитных систем. Мы же вели исследования еще и в присутствии поддерживающего низкомолекулярного электролита хлористого натрия, хотя и при весьма незначительной его концентрации (0.005 моль/л). Такое добавление соли было необходимо для того, чтобы ускорить реакции интерполиэлектролитного обмена и исследовать равновесное состояние смесей, которое должно было успеть установиться за время наблюдения. С той же целью турбидиметрическое титрование проводили таким образом, чтобы избежать кинетически затрудненного перехода систем из гетерофазного состояния в гомогенные растворы. Так, отрицательно заряженные НПЭК готовили титрованием раствора полианиона раствором поликатиона, а положительно заряженные НПЭК – титрованием раствора поликатиона раствором полианиона. Титрование проводили непосредственно в кювете при постоянном перемешивании с интервалом между введениями порций титранта 2 мин. В специальных экспериментах было показано, что в условиях опытов этого времени достаточно для установления постоянных значений оптической плотности раствора. Если не соблюдать указанные условия и проводить эксперименты, например, либо обратным смешением компонентов, добавляя раствор ЛПЭ к раствору БПЭ, либо без поддерживающего низкомолекулярного электролита (или вводя его в излишней концентрации), то равновесие в системе чаще всего не успевает установиться (или происходит нежелательный переход растворимого НПЭК в нерастворимый стехиометрический ПЭК). Выводы, которые делают из полученных таким образом данных, бывают далеки от реальности. Кроме того, опыты вели в 0.02 М Трис буфере при pH 9.0, т.е. в условиях, при которых использованные нами слабые карбоксилодержащие поликислоты ПАК и ПМАК полностью ионизованы. А поскольку в качестве полиаминов были выбраны сильные полимерные основания ионен и ПЭП с четвертичными атомами азота в повторяющихся звеньях, речь пойдет о поведении пар, составленных из полностью заряженных цепей.

Результаты турбидиметрического исследования смесей ПАК степени полимеризации 30 (ПАК₃₀) с ионенами различной степени полимеризации приведены на рис. 1 в виде турбидиметрических кривых, полученных описанным выше

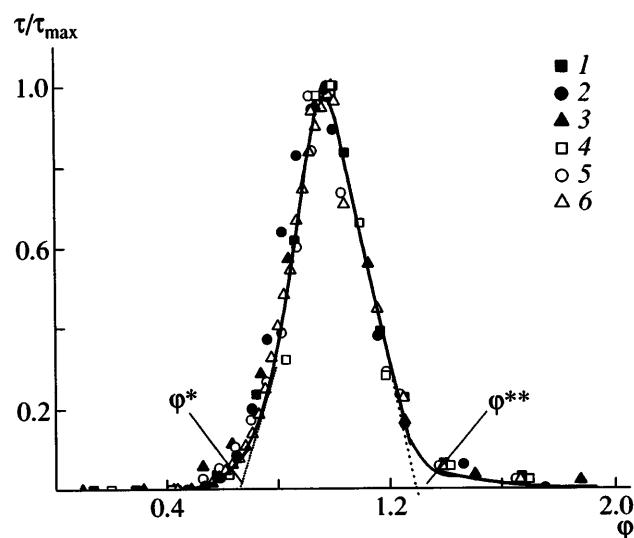


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования в смесях ПАК₃₀ и ионена различной степени полимеризации: СП_{ионен} = 25 (1), 30 (2), 60 (3), 65 (4), 80 (5), 220 (6). c_{NaCl} = 0.005 моль/л, c_{ионен} = 4×10^{-4} осново-моль/л, pH 9.0.

образом. Данные представлены как зависимость относительной мутности t/t_{\max} от состава смеси $\phi = [\text{ионен}]/[\text{ПАК}]$. Значение t/t_{\max} определяли как отношение оптической плотности раствора при длине волны 320 нм (при этой длине волны ни один из компонентов не поглощает свет) к максимальной оптической плотности, достигаемой при данном титровании. Состав смеси ϕ выражали в терминах отношения мольных концентраций заряженных групп поликатиона и полианиона ($\phi = [+]/-[-]$). Видно, что кривые турбидиметрического титрования состоят из трех участков. Добавление ионена на начальном участке практически не приводит к увеличению мутности системы, что свидетельствует об образовании отрицательно заряженного растворимого НПЭК. При достижении некоторого критического значения состава смеси, которое обозначим ϕ^* , наступает фазовое разделение (начало второго участка). Дальнейшее введение ионена сопровождается резким нарастанием мутности, которое, как и следовало ожидать, достигает максимального значения при стехиометрическом составе смеси $\phi = 1$, что свидетельствует об образовании нерастворимого стехиометрического ПЭК. Затем наблюдается снижение мутности вплоть до полного ее исчезновения, которое происходит при достижении второго критического состава ϕ^{**} . На третьем участке (при $\phi > \phi^{**}$) система вновь представляет собой прозрачный гомо-

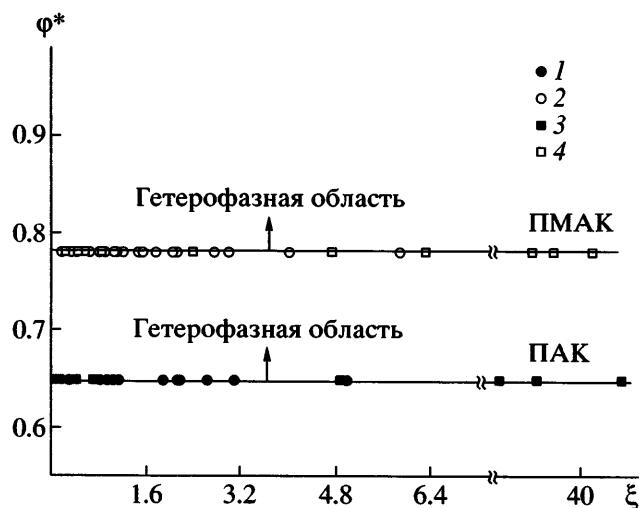


Рис. 2. Границы существования нерастворимых комплексов в смесях растворов полионов различной степени полимеризации: 1, 2 – ионен, 3, 4 – ПЭП. $c_{\text{NaCl}} = 0.005$ моль/л, $c_{\text{ионен}} = c_{\text{ПЭП}} = 4 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, pH 9.0.

генный раствор, соответствующий существованию положительно заряженных НПЭК.

Все экспериментально полученные точки укладывались на одну и ту же кривую (рис. 1), что свидетельствует об отсутствии влияния длины цепи ионена на фазовое разделение в этой системе. Этот факт заслуживает внимания, поскольку степень полимеризации ионена меняли в достаточно широких пределах ($\text{СП}_{\text{ионен}} = 20–220$), и в разных парах полионов она была как больше, так и меньше степени полимеризации ПАК₃₀. Более того, проведенные аналогичные эксперименты с теми же фракциями ионена и образцами ПАК более высокой степени полимеризации показали, что в исследованном широком диапазоне ее изменения ($\text{СП}_{\text{ПАК}} = 30–2300$) положение границ существования нерастворимых комплексов не зависело от степени полимеризации обоих полиэлектролитов. Во всех случаях точки помутнения соответствовали составу смеси $\phi^* = 0.63 \pm 0.01$ в избытке ПАК и $\phi^{**} = 1.28 \pm 0.01$ в избытке ионена. Аналогичная картина наблюдалась и в другой изученной нами системе ПМАК–ПЭП, где изменение степени полимеризации компонентов в исследованных пределах ($\text{СП}_{\text{ПМАК}} = 40–250$ и $\text{СП}_{\text{ПЭП}} = 30–340$) также не приводило к смещению критических составов, но их значения были другими, а именно $\phi^* = 0.78 \pm 0.01$ и $\phi^{**} = 1.56 \pm 0.01$.

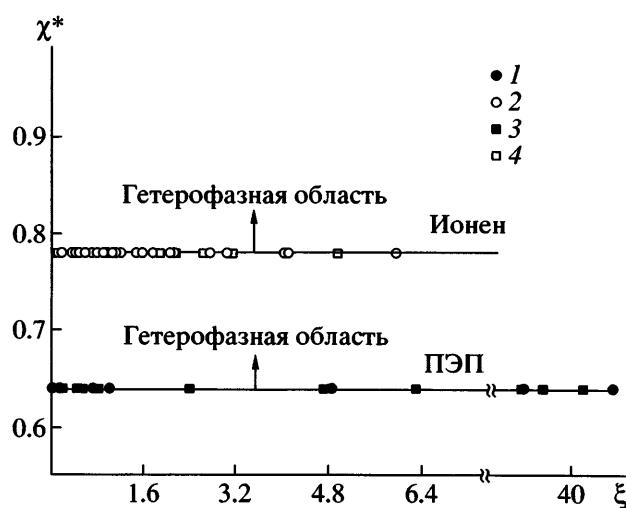


Рис. 3. Границы существования нерастворимых комплексов в смесях растворов полионов различной степени полимеризации: 1, 2 – ПАК, 3, 4 – ПМАК. $c_{\text{NaCl}} = 0.005$ моль/л, $c_{\text{ионен}} = c_{\text{ПЭП}} = 4 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, pH 9.0.

Мы исследовали попарные комбинации разноименно заряженных полионов и во всех случаях убеждались, что степень полимеризации компонентов не оказывает влияние на положение границ существования нерастворимых комплексов. При этом выявила еще одна интересная и важная закономерность: если в данной паре полионов заменить один полиэлектролит на другой, имеющий отличную от первого химическую природу, но тот же знак заряда, то результат такой замены оказывается различным в зависимости от того, какой из компонентов комплекса (ЛПЭ или БПЭ) подвергся замене. Это следует из данных рис. 2 и 3, где представлены обобщенные результаты исследования пар полионов, отличающихся степенью полимеризации. Данные для отрицательно заряженных НПЭК (рис. 2) приведены в виде зависимости критического состава ϕ^* от отношения степеней полимеризации поликатиона и поланиона, $\xi = \text{СП}_+/\text{СП}_-$. При построении аналогичных зависимостей для положительно заряженных НПЭК (рис. 3) в качестве критического состава удобнее использовать величину χ^* , обратную величине ϕ^{**} . Нетрудно видеть, что параметр $\chi^* = 1/\phi^{**}$ является аналогом параметра ϕ^* , поскольку и χ^* и ϕ^* представляют собой отношение числа заряженных групп БПЭ к числу заряженных групп ЛПЭ в критической точке. Из рис. 2, 3 следует, что независимо от знака заряда НПЭК замена одного ЛПЭ на другой приво-

дит к изменению границ существования нерастворимых комплексов, тогда как проведение такой же операции с блокирующими полионами не меняет положение этих границ. Примечательно, что величина ϕ^* , определенная в смесях поликатионов с лиофилизирующим ПМАК, составила 0.78 ± 0.01 . То же критическое значение было найдено при исследовании смесей лиофилизирующей ПМАК с 2,4-ионен бромидом или ПЭП [11], а также с полидиметилдиаллиламмоний хлоридом [13].

Эти результаты свидетельствуют о важной роли химической природы ЛПЭ в фазовом поведении как отрицательно, так и положительно заряженных НПЭК. Они же показывают, что в условиях опытов ни природа БПЭ, ни степень полимеризации компонентов не влияют на границы существования нерастворимых комплексов.

Мы получали растворимые комплексы из пар полимеров, степень полимеризации которых варьировали в широком диапазоне, включающем в себя как хорошо изученный случай $C_{\text{ПЛПЭ}} \gg C_{\text{БПЭ}}$, так и гораздо менее исследованные варианты, когда длина цепей лиофилизирующего полииона была сравнима, меньше и много меньше длины БПЭ (рис. 2, 3). Следует подчеркнуть, что с помощью описанной выше процедуры были приготовлены положительно заряженные НПЭК, содержащие ПЭП в качестве лиофилизирующего поликатиона. Ранее считалось [6], что получению подобных растворимых комплексов препятствует сильное связывание противоионов Br^- поликатионом ПЭП, которое лишает его способности эффективно лиофилизировать ПЭК. Более того, нам удалось получить как положительно, так и отрицательно заряженные НПЭК в самых неблагоприятных условиях, когда длина цепи ЛПЭ была существенно меньше длины цепи блокирующего полииона. Возможно, такая склонность систем к образованию растворимых комплексов объясняется относительно невысокой степенью полимеризации использованных фракций полиэлектролитов. Хорошо известно [14], что уменьшение степени полимеризации полионов способствует интерполиэлектролитному обмену и приводит к более быстрому установлению равновесного состояния в смесях. Нельзя не учитывать и то обстоятельство, что описанные выше эксперименты проводили в растворах с относительно низкой ионной силой, которая была заметно меньше, чем ионная сила растворов, обычно используемых в исследованиях такого рода. Поэтому важным представля-

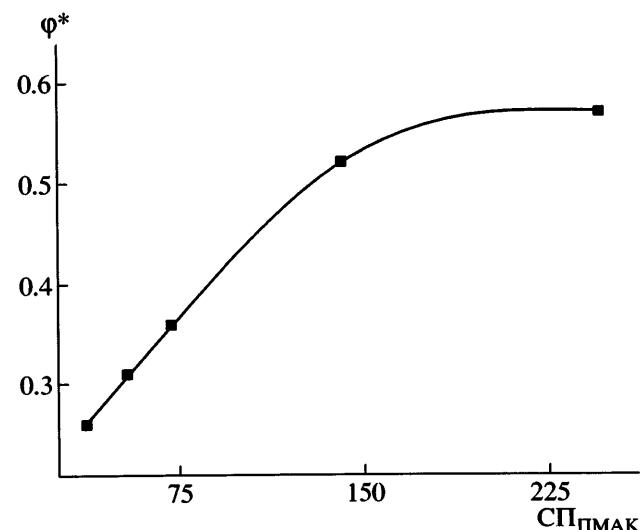


Рис. 4. Зависимость критического состава ϕ^* смесей ПЭП₃₄₀ и ПМАК от степени полимеризации полианиона. $c_{\text{NaCl}} = 0.05$ моль/л, $c_{\text{ПЭП}} = 4 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, pH 9.0.

лось продолжить изучение поведения этих систем, но уже в присутствии значительных количеств низкомолекулярного электролита.

Фазовое разделение в водно-солевых растворах полиэлектролитов

Опыты проводили таким же образом и в тех же условиях, но в растворах 0.05 M NaCl. Иными словами, концентрация низкомолекулярного электролита была увеличена на порядок по сравнению с предыдущими экспериментами. Основное внимание уделяли наименее изученным системам, у которых ЛПЭ был короче блокирующего полииона ($C_{\text{ПЛПЭ}} < C_{\text{БПЭ}}$). Рассмотрим фазовое поведение отрицательно заряженных комплексов, состоящих из относительно длинного блокирующего поликатиона ПЭП₃₄₀ и более коротких лиофилизирующих полианионов ПМАК (рис. 4). Видно, что для наиболее коротких цепей ПМАК₄₀ значение критического состава $\phi^* = [\text{ПЭП}]/[\text{ПМАК}]$ минимально, тогда как с ростом длины лиофилизирующего полииона оно существенно возрастает, выходя на плато в области сравнимых длин взаимодействующих цепей. Эти данные свидетельствуют о том, что в водно-солевых средах длина цепей полиэлектролитов уже может быть фактором, определяющим положение границ существования нерастворимых комплексов.

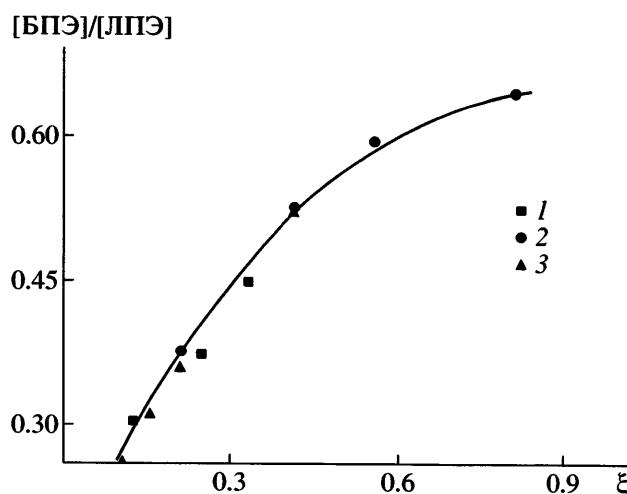


Рис. 5. Зависимость критических составов ϕ^* и χ^* различных смесей ПЭП и ПМАК от отношения степеней полимеризации ξ полиэлектролитов. ПЭП₂₀/ПМАК (1), ПЭП₃₀/ПМАК (2) и ПМАК/ПЭП₃₄₀ (3). $c_{\text{NaCl}} = 0.05$ моль/л, $c_{\text{БПЭ}} = 4 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, pH 9.0.

Анализ поведения положительно заряженных комплексов, образованных короткими лиофилизирующими поликатионами ПЭП₂₀ или ПЭП₃₀ и относительно высокомолекулярными блокирующими ПМАК, подтвердил этот вывод. Для большей наглядности результаты исследования этих комплексов, а также отрицательно заряженных комплексов ПЭП₃₄₀/ПМАК (рис. 4) сведены на один график (рис. 5). Данные представлены в виде зависимости отношения числа зарядов компонентов $[\text{БПЭ}]/[\text{ЛПЭ}]$, соответствующего критической точке, от соотношения длины цепей лиофилизирующего и блокирующего полиэлектролитов $\xi = C_{\text{ЛПЭ}}/C_{\text{БПЭ}}$. Видно, что в представленных координатах все экспериментально определенные точки превосходно укладываются на одну общую кривую. Этот результат ясно показывает, что в основе фазового поведения водно-солевых растворов как положительно, так и отрицательно заряженных комплексов, образованных относительно короткими лиофилизирующими полионами, заложены одни и те же принципы, которые проявляются в одинаковом изменении границ существования нерастворимого комплекса при изменении соотношения длины цепей полионов ξ .

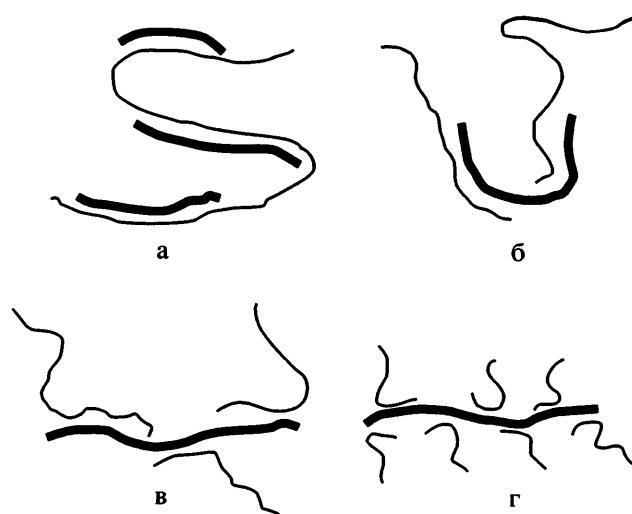
Попытаемся сформулировать эти принципы, основываясь на термодинамическом поведении систем и используя подход, предложенный в ра-

боте [15]. Рассмотрим изменение свободной энергии Гиббса в реакции образования ПЭК

$$\Delta G = \Delta G_p + \Delta G_s,$$

где ΔG_p относится к взаимодействию поликатион–полианион, а ΔG_s – разность свободных энергий взаимодействия низкомолекулярных противоионов с фрагментами полионов, участвующих в реакции, после и до образования интерполимерных солевых связей.

Известно, что тепловой эффект образования солевых связей пренебрежительно мал [16], и основной вклад в ΔG вносят энтропийные члены, причем ΔS_p отрицательно, так как при образовании комплекса общее число полимерных частиц в системе уменьшается, и, следовательно, ΔG_p положительно. Поскольку опыты проводили при весьма незначительной концентрации соли, надо полагать, что образующиеся комплексы вполне устойчивы, т. е. число межцепных солевых связей в них достаточно велико и не зависит от степени полимеризации полионов, а определяется только составом комплексов. Очевидно, что варьированием соотношения длины цепей полионов можно существенным образом изменять ΔG_p . В самом деле, при различном соотношении степени полимеризации взаимодействующих полионов для образования НПЭК одного и того же состава ϕ (или χ) требуется разное число их цепей. Так, в случае $\xi = C_{\text{ЛПЭ}}/C_{\text{БПЭ}} > 1$ комплекс состоит из клубка длинного ЛПЭ и соответствующего числа относительно коротких цепей БПЭ (схема а).



При $\xi \approx 1$ для перевода одной достаточно длинной цепи БПЭ в раствор нужно уже несколько це-

пей ЛПЭ (схема б), а если $\xi < 1$, то количество необходимых для растворения относительно коротких цепей ЛПЭ еще больше (схема в). При переходе к олигомерным ЛПЭ ($\xi \ll 1$) это энтропийно невыгодное снижение общего числа полимерных частиц в растворе становится существенным (схема г), что должно препятствовать образованию растворимого комплекса. Однако в "бессолевых" средах параметр ξ не оказывает влияния на критический состав смесей ϕ^* и χ^* во всем интервале своего изменения, включая область $\xi \ll 1$ (рис. 2, 3). По всей вероятности, в таких растворах выигрыш в энтропии системы за счет выделения в раствор малых ионов достаточно велик, поскольку при этом реализуется широкий набор возможных состояний ($\Delta S_s \geq 0$), который перекрывает проигрыш в энтропии ΔS_p , обусловленный иммобилизацией значительного числа коротких цепей ЛПЭ на длинную цепь БПЭ при комплексообразовании. Напротив, в солевых средах, когда выигрыш в энтропии системы, учитываемый членом ΔG_s , не столь значителен, вклад ΔG_p в изменение свободной энергии системы ΔG становится ощутимым, и именно это вызывает наблюдаемое расширение границ существования нерастворимого комплекса при уменьшении ξ (рис. 5).

В пользу такого предположения свидетельствуют результаты исследования влияния соли на вид зависимости ϕ^* от ξ для смесей высокомолекулярного блокирующего поликатиона ПЭП₃₄₀ с относительно короткими лиофилизирующими ПМАК (СП_{ПМАК} = 40–140). Рисунок 6 показывает, что эта система весьма чувствительна к добавлению хлористого натрия, содержание которого в смесях в концентрации 0.03 моль/л (кривая 2) оказывается вполне достаточным для появления отчетливой зависимости ϕ^* от ξ , чего не наблюдается в "бессолевых" средах (кривая 1). По мере увеличения концентрации соли зависимость становится все более выраженной (кривые 3, 4), что хорошо согласуется с изложенным термодинамическим рассмотрением. Данные исследования этой системы методом скоростной седиментации также подтвердили правомочность приведенных выше рассуждений. Опыты осуществляли в классическом варианте с помощью шлирен оптики, но при этом одновременно сканировали седиментационную ячейку УФ-светом. Это позволяло следить за распределением обоих полимерных ком-

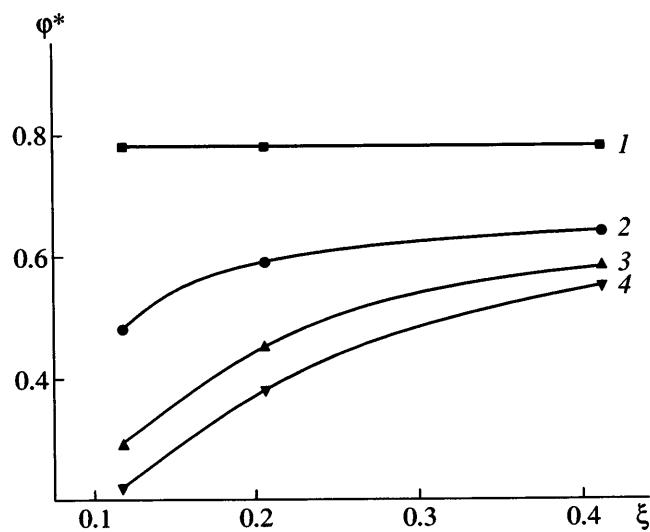


Рис. 6. Зависимости критического состава ϕ^* смесей ПЭП₃₄₀ и ПМАК от отношения ξ степени полимеризации полионов в растворах хлорида натрия различной концентрации: $c_{\text{NaCl}} = 0.005$ (1), 0.03 (2), 0.05 (3) и 0.06 моль/л (4). $c_{\text{ПЭП}} = 4 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, pH 9.0.

понентов по ячейке и параллельно фиксировать распределение по ней только цепей ПЭП₃₄₀, имеющих характеристическое поглощение в этой области спектра. Поскольку ММ полимеров была сравнительно невысокой, эксперименты проводили с наслоением. Анализировали смеси водно-солевых растворов полимеров состава $\phi = [\text{ПЭП}_{340}]/[\text{ПМАК}] = 0.25$, которые при выбранной концентрации NaCl 0.04 моль/л представляли собой прозрачные гомогенные растворы (рис. 6). Во всех смесях наблюдалось деление на две фракции, одна из которых состояла из практически неседиментирующих частиц, а коэффициент седиментации S_c второй фракции составлял 2.0 ± 0.1 ед. Свеберга и мало менялся для разных образцов ПМАК, степень полимеризации которых варьировали в пределах 40–140 (рис. 7). Судя по результатам сканирования, весь введенный в систему ПЭП₃₄₀ присутствовал во второй фракции, коэффициент седиментации которой заметно превышал величину $S_c = 1.5 \pm 0.1$, определенную в тех же условиях в растворах свободного ПЭП₃₄₀. Из совокупности этих данных следует, что в смесях существуют седиментирующие растворимые НПЭК и неседиментирующие свободные цепи ПМАК.

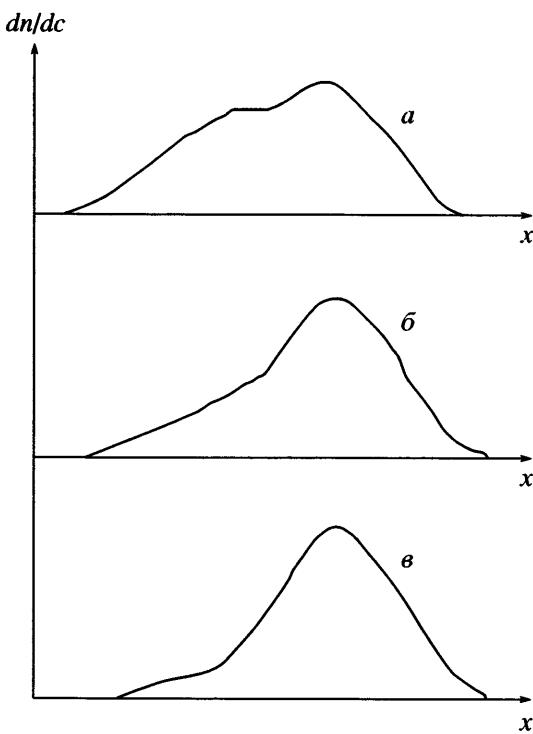


Рис. 7. Седиментограммы смесей растворов ПЭП₃₄₀ и ПМАК различной степени полимеризации: СП_{ПМАК} = 40 (а), 70 (б) и 140 (в). Скорость вращения ротора 56000 об/мин, время 50 мин. $c_{\text{ПМАК}} = 1.7 \times 10^{-2}$ осново-моль/л, $\phi = 0.25$, $c_{\text{NaCl}} = 0.04$ моль/л, pH 9.0.

Характерно, что для наиболее коротких ПМАК₄₀ ($\xi \ll 1$) площадь неседиментирующего пика сравнима с площадью пика комплекса (рис. 7, кривая а). Иными словами, в этом случае НПЭК существенно обеднен цепями ПМАК₄₀ и, возможно, содержит только то минимальное количество отрицательно заряженных групп (менее чем двукратное по отношению к положительно заряженным группам), которое необходимо для обеспечения растворимости комплекса. Действительно, включение цепей ПМАК₄₀ в НПЭК сверх этого количества должно сопровождаться энтропийно невыгодным уменьшением общего числа полимерных частиц в растворе (схема г), которое уже не компенсируется появлением частиц новых растворимых комплексов, как при самопроизвольном растворении стехиометричного ПЭК в избытке лиофилизирующего полиона. Ясно, что действие этого фактора, приводящего к столь ярко выраженному диспропорционированию системы в случае коротких цепей ПМАК₄₀, должно ослабляться с удлинением цепи ПМАК (схема в,

б). Это и наблюдается в экспериментах – с увеличением СП_{ПМАК} (т.е. с ростом ξ при $\xi < 1$) площадь неседиментирующего пика уменьшается (рис. 7, кривые б, в), а значит и доля не связанных в комплекс цепей ПМАК становится все меньше. Заметим, что в наиболее подробно изученных системах с $\xi = \text{СП}_{\text{ЛПЭ}}/\text{СП}_{\text{БПЭ}} > 1$ (схема а), где этот фактор не проявляется, состав НПЭК совпадал с составом смеси [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе данные демонстрируют важную роль ЛПЭ в фазовом поведении растворимых комплексов различного знака заряда и свидетельствуют о том, что степень полимеризации и химическая природа его цепей могут быть факторами, определяющими растворимость ПЭК. Отметим, что мы не ставили перед собой задачу выяснить, какие именно различия в химической природе использованных ЛПЭ отвечают за наблюдаемое смещение границ существования нерастворимых комплексов. Более того, мы значительно ограничились изучением карбоксилсодержащих полианионов и кватернизованных полиаминов, чтобы исключить из рассмотрения эффекты, связанные с влиянием природы ионных групп взаимодействующих цепей на комплексообразование, которые могут быть весьма существенными. Так, использование в ПЭК вместо карбоксилсодержащих полианионов полистиролсульфонатных или поливинилсульфатных анионов значительно стабилизирует комплексы, и для их разрушения уже требуется на порядок более высокая концентрация вводимого низкомолекулярного электролита [17]. Столь же ярко выраженное стабилизирующее воздействие на комплекс оказывает замена четвертичных амино-групп поликатиона на третичные, вторичные и, особенно, первичные аминогруппы [18], что также должно приводить к изменению фазового поведения систем. Однако, как это следует из полученных нами данных, даже однотипные лиофилизирующие полионы могут заметно влиять на растворимость комплексов. Для выяснения причин такого влияния необходимо проводить специальное исследование, пользуясь набором образцов ЛПЭ одинаковой ММ и линейной плотности заряда, но различающихся каким-либо систематически изменяющимся параметром звена или цепи в целом, например гидрофильно-липофиль-

ным балансом звена или жесткостью макромолекулы. Результаты предварительных экспериментов, проведенных с такими системами, подтверждают значимость указанных факторов для фазовых разделений в растворах НПЭК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsuchida E., Osada Y., Sanada K.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1972. V. 10. P. 3397.
2. *Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
3. *Izumrudov V.A. Smart Polymers for Bioseparation and Bioprocessing / Ed. by Galaev I.Yu., Mattiasson B. London: Taylor&Francis, 2002. P. 98.*
4. *Зезин А.Б., Касаикин В.А., Кабанов Н.М., Харенко О.А., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1519.
5. *Гуляева Ж.Г., Зансохова М.Ф., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 426.
6. *Izumrudov V.A., Gorshkova M.Yu., Volkova I.F.* // *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41. № 6. P. 1251.
7. *Нефедов Н.К., Ермакова Т.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Лопырев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1496.
8. *Izumrudov V.A., Wahlund P.-O., Gustavsson P.-E., Larsson P.-O., Galaev I. Yu.* // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 11. P. 4733.
9. *Izumrudov V.A., Kharlampieva E., Sukhishvili S.A.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 20. P. 8400.
10. *Wahlund P.-O., Izumrudov V.A., Gustavsson P.-E., Larsson P.-O., Galaev I.Yu.* // *Macromol. Biosci.* 2003. V. 3. № 8. P. 404.
11. *Zelikin A.N., Akritskaya N.I., Izumrudov V.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 15. P. 3018.
12. *Starodubtsev S.G., Kirsh Yu.E., Kabanov V.A.* // *Eur. Polym. J.* 1977. V. 10. № 3. P. 739.
13. *Dautzenberg H.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 25. С. 7810.
14. *Изумрудов В.А., Савицкий А.П., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 6. С. 1408.
15. *Кабанов В.А., Жирякова М.В., Каргов С.И., Зезин А.Б., Изумрудов В.А.* // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 6. С. 722.
16. *Tsuchida E., Osada Y., Ohno H.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1980. V. 17. P. 683.
17. *Изумрудов В.А., Паращук В.В., Сыбачин А.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 3. С. 554.
18. *Izumrudov V.A., Zhiryakova M.V., Kudaibergenov S.* // *Biopolymers.* 2000. V. 52. P. 94.

Phase Separation in Solutions of Polyelectrolyte Complexes: the Decisive Effect of a Host Polyion

V. A. Izumrudov and A. V. Sybachin

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leniskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: izumrud@genebee.msu.su

Abstract—Boundaries of the existence of insoluble polyelectrolyte complexes in solutions of nonequimolar mixtures of quaternary polyamines and polycarboxylates of various degrees of polymerization have been determined with turbidimetric titration. It has been shown that in salt-free media the position of critical points expressed as the ratio between the charge numbers of polymer components in a mixture depends on the chemical nature of the host polyelectrolyte (polycation or polyanion) but does not depend on either the nature of the guest polyelectrolyte or the degree of polymerization of mixture components. Upon addition of a low-molecular-mass polyelectrolyte, the heterogeneous region widens. The shorter the host polyelectrolyte relative to the guest polyelectrolyte, the more pronounced this effect. An explanation of this effect that is based on the thermodynamic state of the systems under examination is confirmed by the velocity sedimentation data.