

УДК 541(64+49):536.4

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЛОКИРУЮЩИЕ ОЛИГОМЕРЫ

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 16.08.2005 г.
Принята в печать 14.10.2005 г.

Одним из наиболее интересных свойств водно-солевых растворов нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК) является их способность претерпевать фазовое разделение, когда концентрация вводимого низкомолекулярного электролита достигает некоторого критического значения $C_{\text{соль}}^*$. Изучение механизма этого явления представляет фундаментальный интерес и основано на выявлении факторов, влияющих на параметр $C_{\text{соль}}^*$, таких как состав НПЭК, природа вводимых малых ионов и т.п. [1]. Не менее важен и прикладной аспект этих исследований, поскольку получение НПЭК с контролируемым фазовым разделением в водно-солевых средах может иметь практическое значение, например в биотехнологии для создания обратимо растворимых иммобилизованных ферментов и самонастраивающихся мультиферментных систем [1] или в нанотехнологии при получении полиэлектролитных мультислойных пленок и капсул, чувствительных к изменению ионной силы раствора [2].

Мы обнаружили, что при использовании олигомеров в качестве блокирующих поликатионов можно существенно понижать устойчивость растворимого НПЭК (снижать значение $C_{\text{соль}}^*$), если уменьшать степень полимеризации олигомеров, заведомо оставаясь при этом в рамках условия значительного превышения длины лиофилизирующего полианиона над длиной блокирующего поликатиона. Ничего подобного не наблюдалось при исследовании НПЭК, отвечающих этому условию, но не содержащих олигомерные компо-

ненты. Более того, известно [3–6], что для снижения критической концентрации $C_{\text{соль}}^*$ в растворах подобных НПЭК следует не уменьшать, а увеличивать степень полимеризации блокирующего поликатиона до значений, сравнимых со степенью полимеризации лиофилизирующего полианиона и превосходящих ее.

Опыты проводили с НПЭК, образованными лиофилизирующими полистиролсульфонатными анионами (ПСС) и блокирующими поли-N-этил-4-винилпиридиниевые катионами (ПЭП) различной степени полимеризации (СП). Из кривых турбидиметрического титрования растворов смесей различного состава $\phi = [\text{ПЭП}]/[\text{ПСС}]$ (в квадратных скобках концентрации звеньев, моль/л) раствором хлористого калия находили значение C_{KCl}^* , соответствующее точке помутнения и строили зависимости C_{KCl}^* от степени полимеризации блокирующего поликатиона (рис. 1). Обращают на себя внимание левые части кривых, соответствующие олигомерным ПЭП. При $\phi = 0.4$ (кривые 1–4) в случае коротких полианионов (кривая 1) никаких аномалий в изменении устойчивости НПЭК в этой области не наблюдается, тогда как для более длинных цепей (кривая 2) при переходе к самому короткому поликатиону ($\text{СП}_{\text{ПЭП}} = 10$) отчетливо видна дестабилизация растворимого комплекса (снижение C_{KCl}^*). Для высокомолекулярных образцов (кривые 3 и 4) она выражена настолько ярко, что распространяется и на более длинные цепи поликатиона, которые могут содержать свыше 20 звеньев. Эффект исчезает при понижении относительного содержания поликатиона в смеси (уменьшении ϕ), а при

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

$\phi = 0.3$ (кривые 2' и 3') фазовое поведение НПЭК с олигомерными поликатионами не отличается от поведения ранее изученных НПЭК [5]: в обоих случаях уменьшение степени полимеризации блокирующего поликатиона ниже некоторого значения стабилизирует водорастворимый НПЭК (C_{KCl}^* растет).

Обнаруженное нами уменьшение устойчивости комплекса можно объяснить, оставаясь в рамках предложенного механизма фазового разделения в водно-солевых растворах НПЭК [7, 8], согласно которому причиной разделения фаз является эффективное петлеобразование лиофилизирующего полигона при добавлении соли. Поскольку в интересующих нас смесях состава $\phi = 0.4$ значения C_{KCl}^* были в несколько раз ниже концентрации соли, вызывающей диссоциацию комплексов на свободные полионы (для ПЭП с 10 и 20 звеньями $C_{\text{KCl}}^* = 1.5$ и 2.6 моль/л, соответственно), даже короткие цепи ПЭП перед фазовым разделением способны образовывать с ПСС протяженные участки, стабилизированные солевыми связями. Понятно, что число таких гидрофобных участков увеличивается с ростом СП_{ПСС}. При постоянной СП_{ПСС} оно возрастает с уменьшением СП_{ПЭП} (если СП_{ПЭП} < СП_{ПСС}) или с увеличением ϕ . В последних двух случаях внутримолекулярная ассоциация все возрастающего количества гидрофобных участков влечет за собой увеличение числа заряженных петель полигона, средний размер которых уменьшается. Иными словами, эффективность петлеобразования растет, что способствует фазовому разделению как при уменьшении СП_{ПЭП} (левые части кривых 2–4), так и при увеличении ϕ (ср. кривые 2 и 3 с кривыми 2' и 3'). Если такое объяснение верно, то снижение СП_{ПЭП} при фиксированном ϕ должно сопровождаться уменьшением размеров частицы комплекса, поскольку петлеобразование приводит к коллапсу НПЭК [7], причем он должен быть выражен особенно ярко при переходе к олигомерным ПЭП. О том, что это действительно так, свидетельствовали полученные нами данные скоростной седиментации. Измеренный коэффициент седиментации НПЭК (СП_{ПСС} = 1720, $\phi = 0.4$) постепенно и незначительно увеличивался с уменьшением СП_{ПЭП} вплоть до 30 звеньев, а

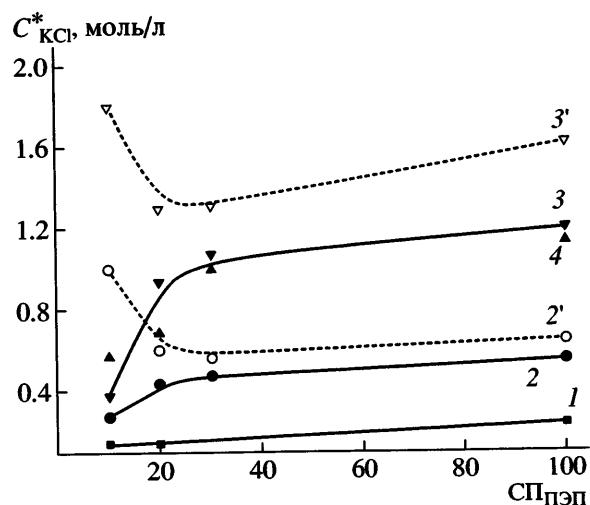


Рис. 1. Зависимость критической концентрации соли, определенной в смесях растворов полиелектролитов составов $\phi = 0.4$ (1–4) и 0.3 (2', 3') от степени полимеризации блокирующего поликатиона. СП_{ПСС} = 30 (1), 80 (2, 2'), 430 (3, 3') и 1720 (4).

затем резко возрастал при переходе к 20 и особенно – к 10 звеньям ПЭП.

По всей видимости, выявленная нами особенность является общей закономерностью фазового поведения водно-солевых растворов НПЭК, содержащих блокирующие заряженные олигомеры. Так, аналогичную дестабилизацию претерпевал положительно заряженный НПЭК, образованный лиофилизирующим ПЭП со степенью полимеризации 1600, когда длину блокирующего полиметакрилатного аниона снижали до 21 и особенно – до 14 звеньев.

Обнаруженный эффект следует учитывать при работе с синтетическими заряженными олигомерами и их природными аналогами (спермин, спермидин, гистоны, протаминсульфат и т.п.), чтобы избежать нежелательного сужения области существования растворимых НПЭК. Вместе с тем присущая этим системам ярко выраженная зависимость параметра $C_{\text{соль}}^*$ от состава НПЭК может быть положена в основу разработки высокочувствительных сенсорных систем на основе заряженных (био)полимеров с дозированным выделением/осаждением компонентов в ответ на незначительные изменения окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
2. Izumrudov V. A., Kharlampieva E., Sukhishvili S. A. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 22. P. 8400.
3. Касаикин В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 2. С. 84.
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. Изумрудов В.А., Лим С.Х. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 459.
6. Izumrudov V.A., Gorshkova M.Yu., Volkova I.F. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 6. P. 1251.
7. Рогачева В.Б., Рыжиков С.В., Щорс Т.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2417.
8. Изумрудов В.А., Лим С.Х. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 1. С. 64.

**Unusual Behavior of Water–Salt Solutions
of Polyelectrolyte Complexes Containing Guest Oligomers**

V. A. Izumrudov, V. V. Parashchuk, and A. V. Sybachin

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