

УДК 541(64 + 183.12)

© 1991 г.

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АМФОТЕРНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Рафиков С. Р.

В обзоре представлены экспериментальные результаты исследования физико-химических и комплексообразующих свойств синтетических полиамфолитов в разбавленном растворе. Показано сходство в поведении полиамфолитов в изоэлектрической точке и полиэлектrolитных комплексов. Обсуждаются вопросы комплексообразования полиамфолитов с неорганическими и органическими ионами, полиэлектролитами и белками. Рассмотрена роль конкурентных взаимодействий в образовании внутри- и межмолекулярных поликомплексков.

Библиография — 82 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	835
II. Особенности поведения синтетических полиамфолитов в растворе	836
III. Ассоциация полиамфолитов с ионами переходных металлов, красителями и ПАВ	838
IV. Интерполиэлектrolитные реакции с участием синтетических полиамфолитов	843
V. Заключение.	848

I. ВВЕДЕНИЕ

Полиамфолиты относятся к классу полиэлектролитов, содержащих в макромолекуле функциональные группы кислотного и основного характера [1—8]. Полиамфолиты могут включать в себя цепи с сильно-, слабо-кислотными или сильно-, слабоосновными группами в различных комбинациях [9—12]. По типу распределения кислотных и основных звеньев в цепи полиамфолиты могут иметь статистическое, чередующееся, привитое и блочное строение.

Интерес к исследованию полиамфолитов прежде всего обусловлен тем, что к ним относятся важнейшие природные полимеры — белки и нуклеиновые кислоты [13]. Биополимеры обладают специфическим строением, функциями и свойствами, которые в полной мере осуществляются лишь в живом организме [14]. Тем не менее ряд отдельных свойств природных полимеров удастся промоделировать с помощью их синтетических аналогов [15].

Вопрос об ассоциации полиэлектролитов с высоко- и низкомолекулярными веществами различной природы лежит в основе таких процессов, протекающих в организме, как репликация нитей ДНК, денатурация биополимеров, белок-липидные взаимодействия, ферментативный катализ и т. д. Благодаря высокому содержанию ионогенных групп в цепи полиамфолиты находят широкое практическое применение в качестве флокулянтов, комплексонеров, полимерных катализаторов, пролонгаторов действия лекарственных препаратов, полупроницаемых мембран, искусственных вакцин и т. д. [16—20].

В предлагаемом обзоре сделана попытка проанализировать накопившийся за последние годы экспериментальный материал с тем, чтобы выявить перспективы развития и возможные области применения этого интересного класса высокомолекулярных соединений.

II. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИАМФОЛИТОВ В РАСТВОРЕ

Поведение полиамфолитов определяется как природой входящих в их состав функциональных групп, так и особенностями, обусловленными их макромолекулярной природой. В зависимости от pH среды они ведут себя либо как поликислоты, либо как полиоснования и тем самым проявляют свойства гомополиэлектролитов. Величина pH, при которой заряд макромолекулы равен нулю, соответствует изоэлектрической точке (ИЭТ) полиамфолита.

Предполагается, что вблизи ИЭТ значительная часть кислотных и основных звеньев конденсируется в компактную глобулу, вытесняя растворитель [21]. В стабилизации таких компактных частиц наряду с внутрионными контактами могут принимать участие также водородные связи и гидрофобные взаимодействия [22]. При этом степень компактности макромолекул в ИЭТ может зависеть от вклада указанных взаимодействий.

Состояние частиц полиамфолитов в ИЭТ хорошо описывается моделью «глобулы с опушкой», детальный теоретический анализ которой проведен Лифшицем и сотр. [23]. Структурная организация глобулы, как предсказывалось ранее теорией [24], предполагает наличие двух фазовых областей — плотного ядра, из которого вытеснен почти весь растворитель,

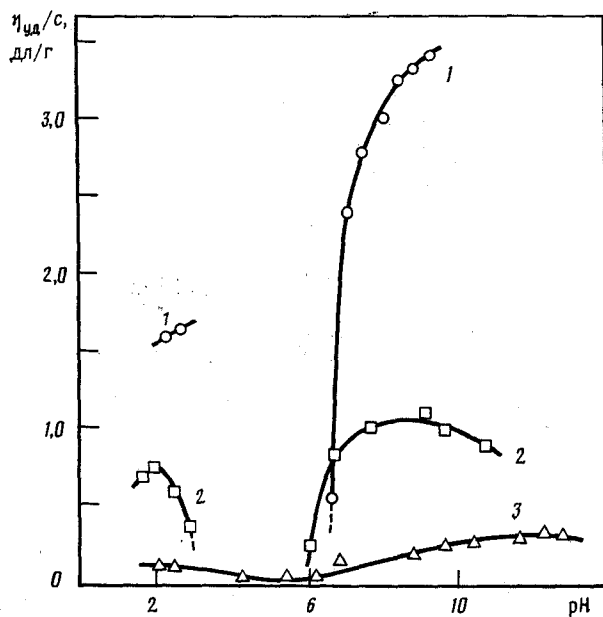
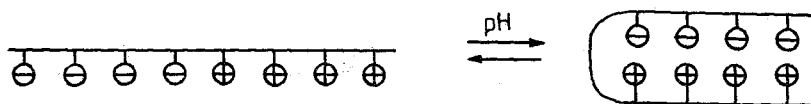


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов блокполиамфолита на основе поли-1-метил-4-винилпиридинийметилхлорида и полиметакриловой кислоты (45 : 55 мол.%) от pH в воде (1) и в присутствии 0,01 (2) и 0,3N KCl (3). $c_{БПА} = 0,045$ г/дл

и флуктуирующих петлеобразных участков молекулы, находящихся в растворителе и образующих опушку глобулы. Это обстоятельство позволяет рассматривать полиамфолиты в качестве удобных объектов для изучения явления коллапса [25, 26] и фазового состояния полимерных молекул [27].

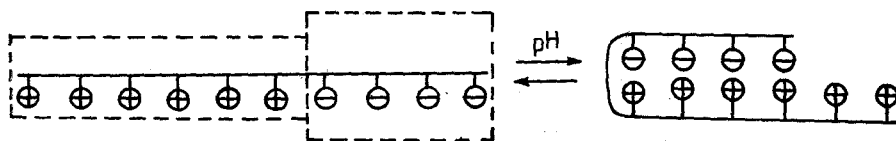
Сведения о гидродинамических и конформационных свойствах ряда амфотерных полиэлектролитов, растворимых вблизи ИЭТ, приведены в работах [28—37]. Отмечены следующие особенности в поведении синтетических полиамфолитов в ИЭТ: 1) «антиполиэлектролитный» эффект, т. е. рост характеристической вязкости с ростом ионной силы раствора; 2) отсутствие межмолекулярных ассоциатов (об этом свидетельствуют близкие значения среднегидродинамических молекулярных масс M_{sp}), рассчитанных при различных рН, включая и рН_{ИЭТ}; 3) аномальная зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы (в уравнении Марка—Куна—Хаувинка $a < 0,5$).

Полиамфолиты с блочным строением цепей по сравнению со статистическими и чередующимися аналогами обладают рядом отличительных особенностей, обусловленных сочетанием в цепи длинных кислотных и основных последовательностей. Одна из них — возможность образования внутримолекулярных полиионных комплексов вблизи ИЭТ. На примере диблоксополимера полистиролсульфоната натрия и поли-2-винилпиридина показано [38], что конформация макромолекул изменяется в зависимости от степени ионизации винилпиридиновых блоков следующим образом: в незаряженном состоянии ($\beta = 0$) — это «сегрегированная» структура с ядром из блоков винилпиридина, поддерживаемая в воде полистиролсульфонатным блоком; при малых β — это клубок, «замороженный» редкими ионными шпивками, а при $\beta = 0,86$ (ИЭТ) — это компактная структура полиэлектролитного комплекса (ПЭК), стабилизированная кооперативными взаимодействиями кислотного и основного блоков. Полиэлектролитные комплексы образуются также в ИЭТ блоксополимеров на основе поли-1-метил-4-винилпиридинийметилхлорида и полиметакриловой кислоты (П1М4ВП-ПМАК) [38]. Например, для П1М4ВП-ПМАК эквимолярного состава характерна широкая область нерастворимости ($\Delta pH \sim 3,5$) в воде, которая значительно сужается и, в конечном итоге, полностью исчезает с ростом ионной силы раствора (рис. 1). Выпадение П1М4ВП-ПМАК в осадок вблизи ИЭТ очевидно связано с образованием внутримолекулярного стехиометричного ПЭК (С-ПЭК) в результате кооперативного взаимодействия кислотного и основного блоков.



Растворения П1М4ВП-ПМАК при высокой ионной силе раствора обусловлено разрушением частиц С-ПЭК в результате экранирования противоположно заряженных звеньев блокполиамфолита низкомолекулярными ионами.

Блокполиамфолиты, имеющие в избытке кислотный или основной блок, вполне можно отнести к внутримолекулярным нестехиометричным ПЭК (Н-ПЭК). Здесь роль лиофилизующего полиэлектролита (ЛПЭ) могут играть относительно длинные катионные или анионные блоки, а роль блокирующего полиэлектролита (БПЭ) — короткие блоки кислоты или основания

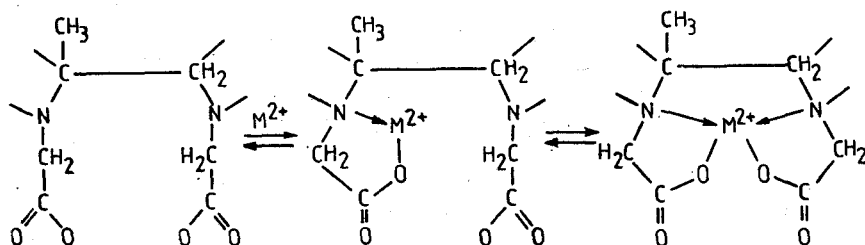


Частицы таких Н-ПЭК удерживаются в растворе от осаждения за счет гидрофильной опушки, роль которой выполняют непрореагировавшие катионные или анионные блоки. Расчет степени превращения $^1\theta$ в реакции образования Н-ПЭК показывает, что процесс имеет кооперативный характер [39].

III. АССОЦИАЦИЯ ПОЛИАМФОЛИТОВ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, КРАСИТЕЛЯМИ И ПАВ

Исследование процессов комплексообразования полиамфолит—металл представляет интерес с позиции биоорганической химии [40, 41]. Количественной характеристикой прочности связывания ионов металлов с макромолекулярными лигандами является константа образования, или так называемая функция образования, предложенная Бьеррумом [42].

В работе [43] синтезированы мультидентатные полиамфолиты и исследованы их хелатообразующие свойства. Взаимодействие полиамфолитов с ионами металлов протекает в две стадии:



Вследствие образования пятичленных циклов комплексы полиамфолит—металл имеют высокие значения констант стабильности.

Устойчивость хелатных соединений изменяется в ряду $Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Этот ряд совпадает с рядом стабильности комплексов этих же металлов с ЭДТА [44].

В зависимости от pH среды амфотерные полиэлектролиты способны образовывать несколько типов комплексов с участием карбоксильных или аминных групп, а также смешанного типа [8]. Методом потенциометрии исследовано [45] связывание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} полиамфолитами на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата и метакриловой кислоты (ДМАЭМ-МАК). Ион Mg^{2+} образовывал стабильный комплекс при $pH > 9,7$, а Co^{2+} связывался с ДМАЭМ-МАК в области $7,5 < pH < 9,5$. Комплексообразование Cu^{2+} и Zn^{2+} наблюдалось в области $pH 5,8$ и $7,4$ соответственно. Ион Ca^{2+} не проявлял комплексообразующей способности ни при каких значениях pH.

Опираясь на теоретические исследования, проведенные в области внутримолекулярного сшивания макромолекул, Платэ и сотр. [46] удалось предсказать основные закономерности протекания реакции комплексообразования макромолекул с ионами металлов на примере взаимодействия поли-N $^{\epsilon}$ -метакрилоил-L-лизина (ПМЛ) с ионами меди(II). Сопоставление данных потенциометрического титрования, УФ-спектроскопии и равновесного диализа свидетельствует о том, что при $pH > 4,5$, ионы меди связываются с двумя лизиновыми остатками ПМЛ. В процессе участвуют преимущественно два мономерных звена одной макромолекулы. Такой процесс представляет собой пример реакции внутримолекулярного сшивания.

¹ Степень превращения θ — это доля образовавшихся внутри- или межмакромолекулярных солевых связей от их максимально возможного числа.

В работе [47] с целью идентификации строения комплексов меди с аминокарбоксильными полиамфолитами сравнивали спектры ЭПР этих комплексов меди со спектрами комплексов глицин—медь и аланин—медь. Показано, что комплексы, образующиеся в растворах аминокислот при $\text{pH} > 3$, аналогичны комплексам в аминокарбоксильных смолах. В зависимости от pH среды ионы меди координируют преимущественно карбоксильные группы или карбоксильные и аминные группы полиамфолитов. При этом доля структур каждого типа определяется значением pH раствора.

Анализ линий спектров ЭПР комплекса 2-метил-5-винилпиридин-акриловая кислота/медь(II) ($2\text{M5ВП-АК}/\text{Cu}^{2+}$) позволил выявить два типа спектров, отличающихся между собой параметрами g_{\perp} , g_{\parallel} и A_{\parallel} [48, 49]. В кислой среде в спектре преобладает сигнал, характерный для структуры типа «А», с параметрами $g_{\perp} = 2,058$, $g_{\parallel} = 2,334$ и $A_{\parallel} = 136 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. При переходе в нейтральную область интенсивность этой линии постепенно падает, взамен растет интенсивность сигнала ЭПР комплекса другого типа «В» с параметрами $g_{\perp} = 2,035$, $g_{\parallel} = 2,298$ и $A_{\parallel} = 157 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Принимая во внимание близость параметров спектра «А» к параметрам спектра комплекса меди с полиакриловой кислотой и ацетатом меди, можно сделать вывод о том, что в кислой среде ионы меди координируют вокруг себя преимущественно карбоксильные группы звеньев акриловой кислоты. Зависимость среднего координационного числа \bar{n} от pH среды свидетельствует о том, что формирование комплекса ML_2 завершается при $\text{pH} < 6,0$. Большая величина A_{\parallel} и меньшая g_{\perp} сигнала ЭПР в спектре комплекса «В» свидетельствует о том, что в координационное окружение меди наряду с двумя карбоксильными группами входят два пиридиновых звена. Совокупность этих результатов позволяет заключить, что при $\text{pH} < 6,0$ формируется комплекс с $\bar{n} = 2$ и $\lg \beta = 13,5$, а в интервале $6,0 < \text{pH} < 10,0$ — с $\bar{n} = 4$ и $\lg \beta = 21$.

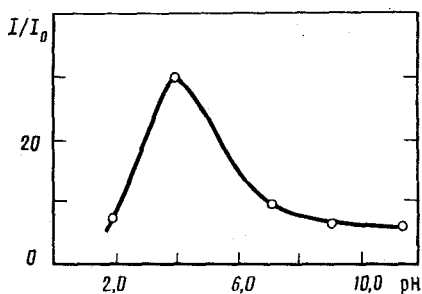
Аналогичного рода перестройка координационной сферы ионов меди наблюдалась и для тройных полимер-металлических комплексов (ТПМК), детально рассмотренных авторами [50—52]. В частности, отмечалось, что для продуктов взаимодействия полиакриловой кислоты (ПАК), линейного полиэтиленimina (ПЭИ) и ионов меди(II) характерны два типа структур — А и В, различающиеся строением координационной сферы центрального иона. При высоких значениях pH аминогруппы ПЭИ не протонированы и в основном образуется комплекс $(\text{Cu}(\text{ПЭИ})_2)^{2+}$ со структурой типа А. По мере понижения pH атомы азота ПЭИ-лиганда протонируются и доля структуры типа А начинает убывать, одновременно растет доля структуры типа В, в которой одна из двух аминогрупп, входивших в координационную сферу, замещается двумя карбоксилат-ионами (ПАК): $(\text{Cu}(\text{ПЭИ})(\text{ПАК})_2)$. Таким образом, и в этом случае число и тип функциональных групп полиамфолитов, входящих в координационную сферу иона металла, определяются значением pH среды.

В ходе исследования комплексобразующих свойств синтетических полиамфолитов нами обнаружено, что полиамфолиты на основе производных пиперидолов [53, 54] способны связывать ионы металлов при определенных значениях pH и высвобождать их строго в ИЭТ. Принцип действия полиамфолитов в ИЭТ, по-видимому, заключается в том, что при достижении $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ силы кооперативного взаимодействия между кислотными и основными группами становятся более эффективными, что приводит к «выталкиванию» связанных ранее ионов металлов из объема клубка макромолекулы. Если при этом ИЭТ полиамфолита расположена в щелочной области, то ионы переходных металлов выпадают в осадок, а полиамфолит остается в растворе и может быть регенерирован и использован заново. В этом смысле поведение полиамфолитов в ИЭТ напоминает пове-

дение ТПМК [50—52]. Например, для системы полиэтиленмин—металл—полиакриловая кислота при определенных значениях pH координационные связи азот—металл и ионные связи карбоксилат—металл заменяются на кооперативные солевые контакты поликатион—полианион [55]. При этом в отличие от полиамфолита, ПЭК выпадает в осадок, а ион металла остается в растворе.

Имеющиеся литературные данные в основном посвящены ассоциации поликислот, полиоснований и неионных полимеров с красителями и поверхностно-активными веществами (ПАВ) [56]. Данные же по изучению взаимодействия синтетических полиамфолитов с красителями и ПАВ практически отсутствуют. Результаты исследования зависимости интенсивности флюоресценции 1-анилино-8-нафталинсульфокислоты (АНС) (I/I_0) в присутствии полиамфолита в широком диапазоне pH приведены

Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности флюоресценции АНС от pH в присутствии сополимера 2,5-диметил-4-винилэтилпиридола-4-акриловой кислоты (ДМВЭП: АК = 45,2 : 54,8 мол. %). [ДМВЭП - АК] : [АНС] = 100 : 1, [АНС] = $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л [57]



на рис. 2 [57]. Наибольшее увеличение интенсивности флюоресценции красителя наблюдается при pH 3—3,5, т. е. в области сильной ионизации основных групп полиамфолита. Резкое снижение I/I_0 от 30 до 4, происходящее вблизи ИЭТ полиамфолита (pH_{ИЭТ} 7,0), свидетельствует о распаде комплекса полиамфолит—АНС и появлении свободных молекул красителя. Аналогичным образом при добавлении полиакриловой кислоты к системе поли-N,N-диметилдиаллиламмонийхлорид—АНС краситель высвобождается вследствие конкурирующего действия второго макромолекулярного компонента [58].

Механизм «выталкивания» АНС в ИЭТ полиамфолита, по-видимому, аналогичен рассмотренному выше механизму выталкивания металла из системы полиамфолит—металл.

Синтетические полиамфолиты обладают способностью кооперативно связывать анионные и катионные ПАВ, претерпевая при этом значительные конформационные изменения [59—62]. Связывание анионного и катионного детергента полиамфолитами осуществляется в основном за счет электростатического взаимодействия, а компактная частица поликомплекса стабилизируется за счет гидрофобных взаимодействий длинных алкильных частей ПАВ и удерживается в растворе от осаждения за счет незакомплексованных гидрофильных частей сополимера [59—62]. На рис. 3 показано влияние додецилсульфата натрия (ДДС) и цетилтриметиламмонийхлорида (ЦТМА) на гидродинамические размеры молекул полиамфолитов. Уменьшение приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ в присутствии ПАВ очевидно связано с образованием поликомплексов полиамфолит—ПАВ. Результаты расчета степени превращения θ в реакции образования комплексов полиамфолит—ПАВ показывают, что поликомплексы образуются в узком интервале значений pH, что свидетельствует о кооперативности процесса.

В отличие от статистического полиамфолита сополимер регулярного строения стирол-N,N-диметиламинопропилмоноамид малеиновой кислоты (С-ДМАПМАМК) наряду с гидрофильными группами содержит стироль-

ные звенья (50 мол %), которые могут привести к усилению гидрофобных взаимодействий между неполярными звеньями сополимера и углеводородной частью ПАВ. Такая особенность С-ДМАПМАМК четко проявляется по отношению к ЦТМА и ДДС. Добавление даже незначительного количества ЦТМА вызывает резкое падение вязкости вплоть до образования нерастворимого осадка. Это обусловлено сильной гидрофобизацией макромолекул, приводящей к формированию глобулярных частиц поликомплекса. При титровании этого же сополимера ДДС вязкость системы проходит через минимум. Такой характер изменения вискозиметрической кривой можно объяснить тем, что сначала реализуется электростатическое

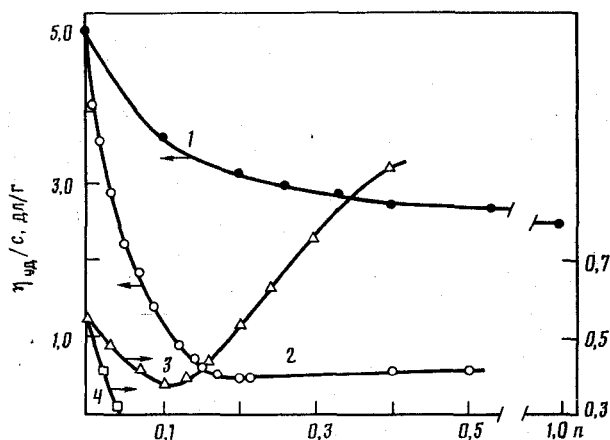
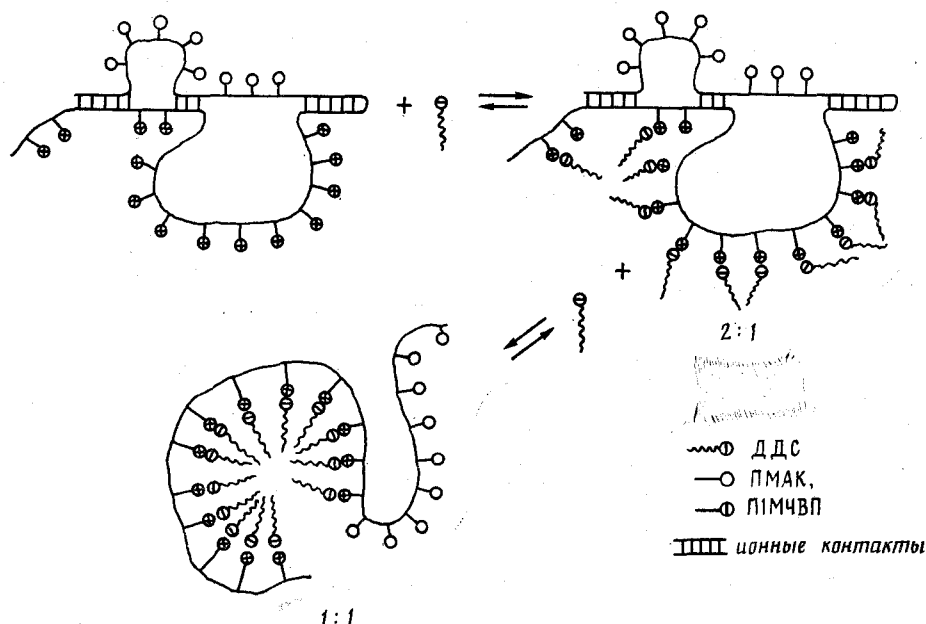


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости растворов полиамфолитов на основе 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4 и акриловой кислоты (ТМВЭП : АК = 40 : 60 мол. %) (1, 2), а также стирола и N,N-диметиламинопропиламиноамида малеиновой кислоты (С : ДМАПМАМК = 50 : 50) (3, 4) от мольного отношения $[ПАВ]/[полиамфолит]$ (n). $[ТМВЭП-АК] = [С-ДМАПМАМК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л [59—61]

связывание молекул детергента полиамфолитом, в результате чего образуется внутримолекулярная мицеллоподобная структура, которая обуславливает более свернутую конформацию полимерных клубков. В дальнейшем происходит дополнительная адсорбция молекул ПАВ на полимерные цепи, что приводит к перезарядке макромолекул и полиэлектролитному набуханию.

При потенциометрическом и кондуктометрическом титровании водного раствора блокполиамфолита (БПА) раствором ДДС наблюдалось образование комплексов с соотношением $[БПА] : [ДДС] = 2 : 1$ и $1 : 1$ (рис. 4). Причем в начале в реакцию вступает лишь половина всех винилпиридиниевых звеньев. При дальнейшем добавлении анионного ПАВ состав комплекса приближается к эквимольному, что свидетельствует о связывании дополнительного количества ДДС. Ранее методом тушения люминесценции показано [63], что сульфосодержащие мицеллярные ПАВ могут конкурировать с полимерными кислотами в реакциях образования поликомплексов с линейными синтетическими поликатионами. Следовательно, механизм взаимодействия БПА и ДДС можно рассматривать в рамках конкурентных реакций, имеющих место для систем Н-ПЭК/ПАВ [63]. Образование поликомплекса состава 2 : 1, по-видимому, можно объяснить взаимодействием ДДС с более или менее протяженными участками катионного блока, не вступающими в реакцию образования внутримолекулярного Н-ПЭК. Формирование стехиометричного поликомплекса состава 1 : 1, по-видимому, обусловлено разрушением

кооперативных ионных контактов между кислотными и основными блоками ($\text{COO}^- - \text{N}^+ \diagup$) и заменой их на кооперативные ионные контакты ($\text{SO}_3^- - \text{N}^+ \diagup$). С учетом этих соображений конкурентную реакцию анионного ПАВ и БПА схематически можно представить в следующем виде:



Однако при добавлении катионного ПАВ, а именно ЦТМА, к раствору БПА на кривых потенциометрического, кондуктометрического и вискозиметрического титрований наблюдается только один перегиб, соответствующий составу поликомплекса 2 : 1. Это можно объяснить тем, что ионные контакты с участием катионного ПАВ не могут конкурировать с кооперативными ионными контактами между кислотными и основными блоками, а ПАВ реагирует лишь с «петлями» ПМАК, представляющими собой «опушку» (см. схему). Таким образом поведение системы анионный ПАВ—БПА можно удовлетворительно описать, основываясь на данных, полученных для системы ДДС—Н-ПЭК [63].

Интересно проследить влияние органических добавок на поведение ассоциирующих систем полиамфолит—ПАВ [59—62]. В случае поликомплекса полиамфолит—ДДС на кривой зависимости приведенной вязкости от состава растворителя метанол—вода обнаружено резкое возрастание вязкости в узком интервале изменения состава растворителя (в области от 60 до 80 об.% метанола). В остальных областях (выше 80 и ниже 60 об.% метанола) имеет место слабое изменение вязкости при изменении содержания метанола в смеси. Эти результаты можно интерпретировать следующим образом. В чистой воде частицы поликомплекса принимают компактную структуру, стабилизированную гидрофобными взаимодействиями. Она сохраняется вплоть до содержания метанола в смеси 60 об.%. Дальнейшее увеличение доли спирта вызывает резкое возрастание вязкости, что указывает на кооперативное разворачивание компактной структуры вследствие сольватации гидрофобных частей поликомплекса метанолом, а гидрофильных — водой. В последнем случае мы имеем дело с обращенной мицеллой, которая образуется в результате «осаждения» гидро-

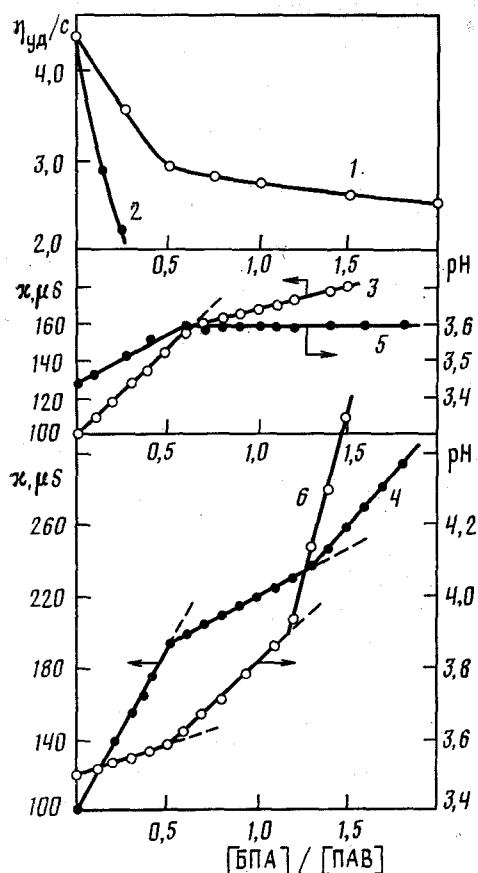


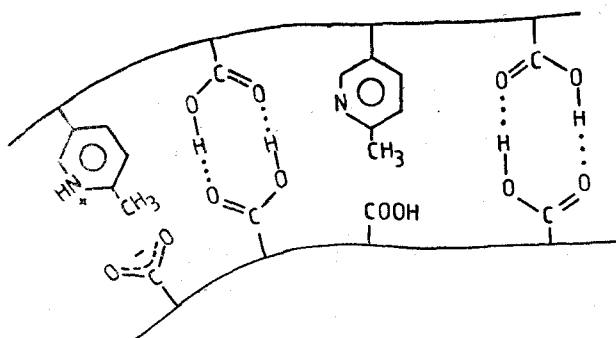
Рис. 4. Вискозиметрические (1, 2), кондуктометрические (3, 4) и потенциометрические (5, 6) кривые титрования блокполиамфолита (БПА) на основе поли-1-метил-4-винилпиридинийметилхлорида и полиметакриловой кислоты (64 : 36) от мольного отношения [БПА] / [ПАВ]. Кривые 1, 3, 5 — [БПА] — [ЦТМА]; 2, 4, 6 — [БПА] — [ДДС]; [ПАВ] — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

фильных частей сополимера метанолом. Таким образом переход от одной компактной структуры к другой осуществляется через стадию перестройки структуры поликомплекса.

IV. ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИАМФОЛИТОВ

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по исследованию комплексообразования между синтетическими полиэлектролитами. Он обобщен в работах [64—71]. Между тем интерполимерные реакции с участием синтетических полиамфолитов исследованы крайне недостаточно. Синтетические полиамфолиты обладают способностью к кооперативному связыванию как с анионными (или катионными), так и амфотерными макромолекулами. Ранее Моравец и Хьюз [72] исследовали ассоциацию сывороточного альбумина человека с сополимером ДМАЭМ-МАК. Кабанов с сотр. [73] методами потенциометрического титрования и турбидиметрии изучали реакции между амфотерными сополимерами 2М5ВП-АК различного состава и ПАК (иононом-5,6). Максимальная мутность системы наблюдается в области рН, где компоненты связаны между собой максимально возможным в данных условиях числом ионных контактов и водородных связей. Стехиометрия комплекса 2М5ВП-АК/ПАК не зависит от состава сополимера и равна 1 : 1. В отличие от системы полиамфолит—поликислота, ионен-5,6 образует с полиамфолитом слабый комплекс. Это вызвано, по мнению авторов [73], невозможностью образования в системе полиамфолит—ионен единой кооперативной последовательности ионных и водородных связей между взаимодействующими цепями.

Предполагаемую структуру поликомплекса полиамфолит — ПАК можно представить в следующем виде:



Рассмотрены интерполиэлектrolитные реакции с участием сульфопроизводного хитозана — полиамфолита, содержащего в цепи amino- и сульфогруппы [74]. На рис. 5 приведены кривые турбидиметрического титрования раствора 2,5-ионен бромида раствором сульфата хитозана при pH 2,5 и 11,5. Видно, что состав ПЭК в кислой и щелочной областях существенно различается. В кислой области в образовании ПЭК участвуют только половина OSO_3^- -групп сульфатного хитозана ($Z' = 2$). Остальные включены в цвиттер-ионные пары с аминогруппами соседнего глюкозидного цикла. В щелочной среде ПЭК имеет эквимольный состав ($Z' = 1$), т. е. практически все сульфогруппы участвуют в образовании ПЭК. Другими словами, при изменении pH среды происходит конкуренция между образованием цвиттер-ионов и формированием ПЭК. Приведенные

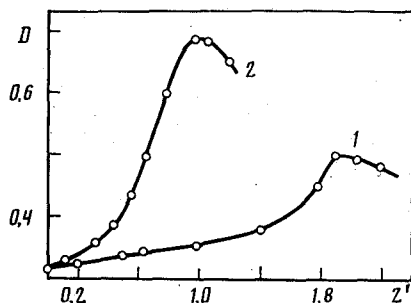


Рис. 5

Рис. 5. Турбидиметрические кривые титрования 2,5-ионенбромида хитозансульфатом при pH 2,5 (1) и 11,5 (2), $[2,5\text{-ионен}] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л [74]

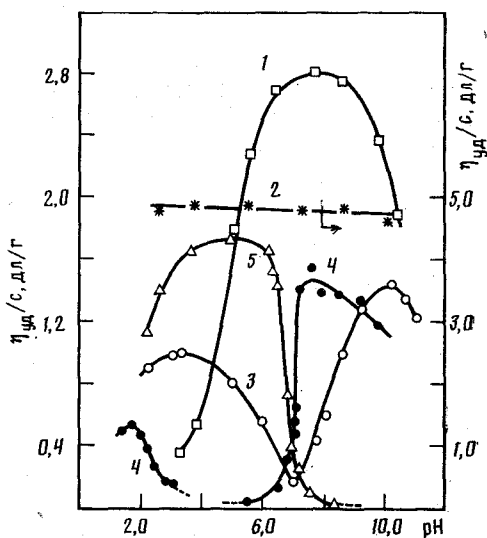


Рис. 6

Рис. 6. Влияние pH раствора на приведенную вязкость полиакриловой кислоты (ПАК) (1), поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорида (ПДМДААХ) (2) и сополимера 2,5-диметил-4-винилэтилпиперидол-4-акриловая кислота (ДМВЭП : АК = 45,2 : 54,8) (3) и полиэлектролитных комплексов $[\text{ДМВЭП-АК}] : [\text{ПАК}] = 3 : 1$ (4) $[\text{ДМВЭП-АК}] : [\text{ПДМДААХ}] = 3 : 1$ (5). $[\text{ДМВЭП-АК}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л [77]

выше примеры указывают на то, что изменяя состояние ионизации кислотных и основных групп полиамфолитов можно в широких пределах варьировать состав, а значит структуру и свойства ПЭК.

Ранее, в [75] была исследована реакция образования ПЭК между синтетическими полиамфолитами (ПАМ) и полиакриловой кислотой (ПАК) и определен состав образующихся поликомплексов. Показано влияние порядка смешения полиэлектролитных компонентов, ионной силы раствора, температуры и добавок органического растворителя на состав и стабильность ПЭК.

В работах [76—78] изучено влияние pH среды на процесс комплексообразования между эквимолярным полиамфолитом ДМВЭП-АК и ПАК, поли-N,N-диметилдiallyламмонийхлоридом (ПДМДААХ), а также сывороточным альбумином человека (САЧ).

При смешении водных растворов полиэлектролитных компонентов происходит заметное изменение pH раствора, сопровождаемое помутнением системы, что свидетельствует о протекании реакции образования ПЭК. На рис. 6 показано изменение приведенной вязкости полиэлектролитов и ПЭК в зависимости от pH среды. Полиэлектролитный комплекс, состоящий из ПАМ и ПАК, выпадает в осадок в интервале pH от 3,0 до 5,5. Начало выделения продукта реакции в отдельную фазу соответствует началу ионизации аминогрупп ПАМ и частично ионизованному состоянию ПАК. Растворение ПЭК в сильнокислой области, по-видимому, связано с его разрушением вследствие подавления ионизации карбоксильных групп ПАК и образования ионной атмосферы вокруг положительно заряженных атомов азота, создаваемое избытком минеральной кислоты. Выпадение ПЭК, состоящего из ПАМ и ПДМДААХ, в осадок имеет место при $\text{pH} \geq 8,2$, т. е. по мере увеличения степени ионизации карбоксильных групп ПАМ.

При добавлении САЧ к ПАМ величина $\eta_{\text{уд}}/c$ раствора ПАМ постепенно уменьшается, достигая предельного значения при $m_{\text{САЧ}} : m_{\text{ПАМ}} = 3 : 2$. Но, несмотря на появление сильной опалесценции, фазового разделения в системе не происходит. Наиболее благоприятной областью взаимодействия ПАМ и САЧ является область pH между их изоэлектрическими точками (ИЭТ), так как при этих pH макромолекулы ПАМ и САЧ заряжаются соответственно положительно и отрицательно. Образование ПЭК между ПАМ и САЧ, по-видимому, происходит за счет «прилипания» более или менее протяженных участков цепи ПАМ к поверхности отрицательно заряженной белковой глобулы [79]. Отмечалось [80], что при смешении водных растворов природных полиамфолитов — β -липопротеина и γ -глобулина — также наблюдается образование ПЭК. Причем, как и в случае взаимодействия ПАМ с САЧ, максимальное солеобразование между β -липопротеином и γ -глобулином происходит в области pH между их ИЭТ.

В литературе имеются сведения о том, что комплексы карбоцепных линейных полиамфолитов с белками обладают сниженной иммуногенностью [20]. Найдено, что устойчивость образующихся комплексов зависит от состава сополимера — 2-метил-5-винилпиридин-акриловая кислота. Решающую роль в образовании комплексов полиамфолит-белок, по мнению авторов, играют водородные и гидрофобные взаимодействия. На их фоне, однако, возможно и образование солевых связей благодаря индуцированной ионизации соответствующих ионогенных групп.

Таким образом, полученные результаты полностью подтверждают выводы работы [73] о том, что синтетические ПАМ обладают способностью к кооперативному связыванию как с анионогенными или катионогенными, так и с амфотерными макромолекулами и существенно, отличаются от гомополимеров широтой спектра кооперативных взаимодействий.

Следует обратить внимание на одну из особенностей ПЭК полиамфолит—полиэлектролит, а именно на резкое увеличение вязкости, происходящее в ИЭТ полиамфолита ($pH_{ИЭТ} 7,0$) (рис. 6). Это явление, названное нами «эффектом выталкивания», имеет место при изменении pH среды, индуцирующего конформационный переход клубок—глобула в полиамфолитах. Механизм процесса, по-видимому, заключается в следующем.

Поскольку структура ПЭК полиамфолит—полиэлектролит представляет собой двутяжные последовательности пар, образованные единой кооперативной системой ионных и водородных связей, а также дефекты типа петель («опушка»), то при приближении к ИЭТ кооперативные взаимодействия между кислотными и основными звеньями полиамфолита,

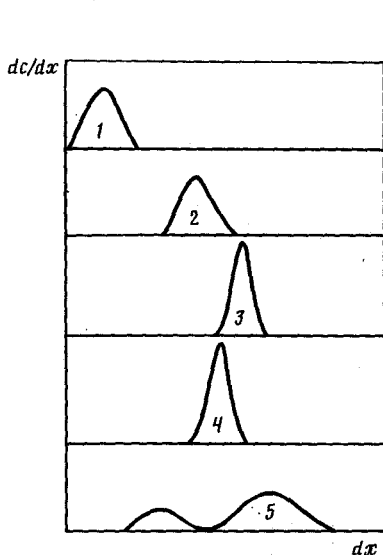


Рис. 7

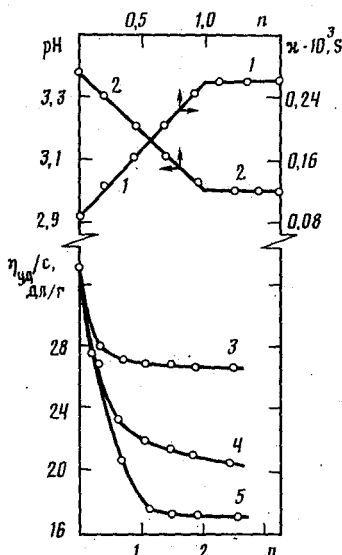


Рис. 8

Рис. 7. Седиментограммы ПАК (1), ДМВЭП-АК (2) и поликомплекса [ДМВЭП-АК] : [ПАК] = 3 : 1 (3–5) при различных значениях pH раствора. Скорость вращения ротора — 40 000 об/мин, $T = 298$ К, $\mu = 0,005$, $\tau = 60$ мин, $pH = 7,2$ (1, 2), 6,1 (3), 6,9 (4), 7,1 (5)

Рис. 8. Изменение электропроводности (1), pH (2) и приведенной вязкости (3–5) от мольного отношения (n): [БПА] / [ПАК] (1, 2), [БПА] / [ПЭГ] (3), [БПА] / [ПДМААХ] (4), [БПА] / [ПВПД] (5) [39]

приводящие к образованию внутримолекулярных ПЭК (ВМПЭК), в конечном итоге вызывают разрушение поликомплекса полиамфолит—полиэлектролит на отдельные компоненты. Основной движущей силой процесса разрушения ПЭК в ИЭТ полиамфолита очевидно является понижение свободной энергии Гиббса вследствие увеличения энтропии системы.

Для доказательства кооперативности разрушения частиц ПЭК проводились седиментационные измерения. На рис. 7 показаны седиментационные диаграммы полиамфолита — 2,5-диметил-4-винилэтилпиридола—акриловая кислота (ДМВЭП-АК), ПАК и ПЭК при различных pH. При pH 6,1 и 6,9 на седиментограмме виден один пик с $S = 4,75$ и 4,18 ед. Сведберга. Это говорит о том, что в этих условиях седиментирующими частицами являются частицы поликомплекса. Однако при $pH \geq pH_{ИЭТ}$ ($pH_{ИЭТ} 7,0$) на седиментограмме появляются два пика с коэффициентами седиментации 1,9 («медленный» пик) и 5,6 ед. Сведберга («быстрый» пик). Отдельные компоненты в идентичных условиях имеют $S = 1,06$ (ПАК) и 3,53 ед. Сведберга (ДМВЭП-АК). Появление медленно

и быстро седиментирующих частиц в довольно узком интервале изменения рН ($\Delta \text{pH } 0,2$) можно приписать кооперативному разрушению частиц ПЭК. Однако в присутствии низкомолекулярной соли кооперативность разрушения выражена слабее. Это связано с тем, что низкомолекулярный электролит приводит к экранированию зарядов макромолекулы и разрыхлению компактных частиц полиамфолита в ИЭТ.

Полиамфолиты с блочным строением цепей в отличие от статистических и чередующихся полиамфолитов способны связывать макромолекулы с более высокой кооперативностью [39]. Образующиеся при этом интерполимерные комплексы могут быть стабилизированы как ионной, так

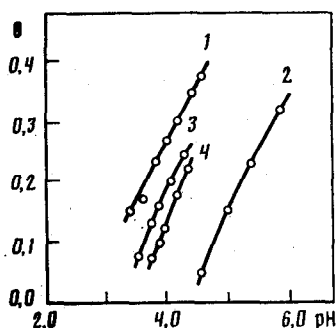


Рис. 9

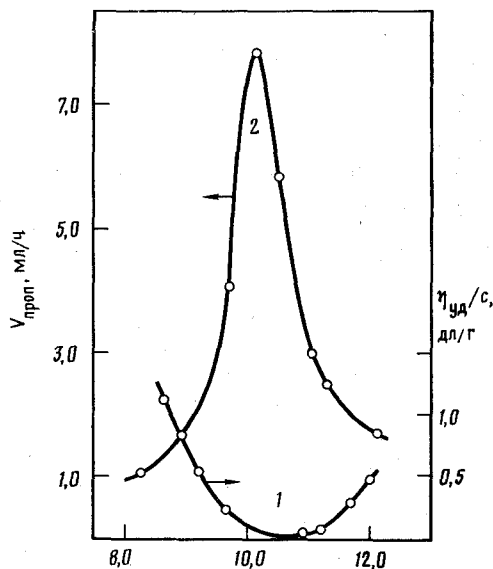


Рис. 10

Рис. 9. Профиль зависимости θ от рН для систем БПА—ПАК (1), БПА—ПДМААХ (2), (БПА—ПДМААХ)—ПАК (3). Кривая 4 соответствует образованию внутримакромолекулярного ПЭК [39]

Рис. 10. Изменение приведенной вязкости (1) и проницаемости молекул воды (2) для линейного (1) и сшитого (2) полиамфолита на основе ДМВЭП-АК от рН раствора [53]

и водородной связью. Составы комплексов, найденные из кривых кондуктометрического, потенциометрического и вискозиметрического титрования соответствуют $\text{БПА} : \text{ПАК} = 1 : 1$, где ПАК—(поливинилбензилтриметиламмонийхлорид (ПВБТМАХ), полидиметилаллиламмонийхлорид (ПДМААХ), поливинилпирролидон (ПВПД), $\text{БПА} : \text{ПЭГ} = 2 : 1$ (рис. 8).

Расчет степени превращения (θ) реакции образования ПЭК между БПА и анионным(катионным) полиэлектролитом показывает, что процесс имеет кооперативный характер (рис. 9, кривые 1, 2). Следует также отметить, что БПА способен образовывать тройной ПЭК, «нагружаясь» катионным и анионным полиэлектролитами. Однако кооперативность такой реакции ниже кооперативности реакции, приведенной выше, что связано с компактизацией макромолекул первоначальных ПЭК (кривая 3, рис. 9). В изоэлектрической точке БПА возможно также существование кооперативных ионных контактов между кислотными и основными блоками, приводящих к формированию внутримакромолекулярных полиэлектролитных комплексов (кривая 4, рис. 9). Это дает основание полагать, что при приближении к изоэлектрической точке БПА может возникнуть альтернатива между реакцией внутри- и межмакромолекулярно-

го комплексобразования. Если кооперативность первой реакции окажется выше, чем второй, то не исключена возможность разрушения интерполиэлектrolитного комплекса и образования ВМПЭК с последующим высвобождением сорбированного полиэлектrolита.

Кооперативное разрушение частиц ПЭК в ИЭТ полиамфолитов напоминает реакцию макромолекулярного замещения, которая является одним из важных свойств интерполиэлектrolитных комплексов. В случае интерполиэлектrolитных комплексов процесс замещения осуществляется в результате взаимодействия двух комплементарных макромолекул с последующим высвобождением третьего. В случае полиамфолитов данная реакция протекает в пределах одной макромолекулы в результате образования единой кооперативной системы, состоящей из внутрицепных ионных и водородных связей, а также гидрофобных контактов.

Таким образом, стабильность поликомплексов, образованных из различных пар полиамфолит—полиэлектrolит, полиамфолит—ионы металлов, полиамфолит—краситель, по-видимому, определяется конкурирующими реакциями внутри- и межмолекулярного комплексобразования.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании детального изучения механизма связывания ионов металлов синтетическими полиамфолитами, структуры комплексов, области их формирования и разрушения предложен новый способ извлечения ионов благородных металлов из разбавленных растворов [54]. В его основе лежит «эффект выталкивания», суть которого заключается в способности синтетических полиамфолитов сорбировать ионы переходных металлов и высвобождать их в окрестности ИЭТ.

Синтезирована полиамфолитная сетка, которая обладает регулируемой проницаемостью по отношению к молекулам воды и САЧ [53]. Как видно из рис. 10, максимальное пропускание молекул воды через спитый полиамфолит достигается в ИЭТ. Установлено, что при этом имеет место максимальная десорбция (до 96%) молекул САЧ. Механизм такого процесса, по-видимому, состоит в изменении размеров пор полиамфолитной сетки в результате электростатического взаимодействия кислотных и основных звеньев, приводящего к изменению конформации макромолекул.

Укажем на некоторые перспективные пути использования «эффекта выталкивания». Это, в первую очередь, создание рН-чувствительного контейнера, который способен целенаправленно транспортировать иммобилизованные вещества (белки, ферменты, антибиотики и лекарства) в пораженные участки организма, а также «РН-мускул». Идея создания рН-регулируемых контейнеров принадлежит С. Я. Френкелю [81]. Предположим, что получен ассоциат полиамфолит—лекарство. Причем $pH_{ИЭТ}$ полиамфолита «настроен» на больной участок тела. До тех пор пока поликомплекс полиамфолит—лекарство не достигнет «цели», лекарственное вещество должно находиться в связанном состоянии. Как только он попадает в пораженный участок организма, который имеет рН, равную $pH_{ИЭТ}$, лекарство начнет выделяться из объема клубка макромолекулы полиамфолита.

Известно, что микроскопические конформационные переходы приводят к макроскопическим изменениям размеров твердых полимеров, что позволяет использовать их в качестве преобразователей химической энергии в механическую [82]. Учитывая, что ПЭК полиамфолит—полиэлектrolит кооперативно образуются или разрушаются в очень узком интервале изменения рН (например, для системы, приведенной на рис. 6, этот интервал составляет 0,1—0,2 единиц рН), можно ожидать создание рН-мускул или рН-сенсоров.

Рассмотрим далее возможность создания саморегулирующихся ферментативных систем с помощью ассоциатов или конъюгатов полиамфолит—фермент. Основные принципы создания нового поколения обратимо-растворимых иммобилизованных ферментов с помощью конъюгатов ферментов с Н-ПЭК подробно изложены авторами [67, 68]. На основании этих принципов можно полагать, что активные центры связанного с полиамфолитом фермента могут «выключаться» в ИЭТ из-за образования плотных компактных структур и «включаться» в кислой или щелочной областях, т. е. когда цепи максимально развернуты. Если, например, в результате ферментативной реакции будет меняться рН среды, то при достижении рН_{ИЭТ} реакция должна будет самопроизвольно прекратиться.

Привлекательна также идея использования полиамфолитов блочного строения в матричном синтезе. Механизм матричной полимеризации на цепи БПА принципиально не должен отличаться от синтеза полимеров на матрице поликислоты или полиоснования. Однако при проведении реакции на БПА можно ожидать следующих преимуществ: 1) возможность проведения матричной полимеризации на отдельных блоках кислоты или основания; 2) увеличение глубины конверсии реакции и получение водорастворимых продуктов, удерживаемых в растворе от осаждения за счет гидрофильной «опушки»; 3) возможность отделения продукта полимеризации от матрицы в изоэлектрической точке БПА с последующим проведением циклического процесса.

Приведенные выше примеры и прогнозы, по нашему мнению, далеко не исчерпывают научную и практическую значимость нового свойства полиамфолитов в ИЭТ. На этом пути необходимы дальнейшие поиски и исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
2. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 398 с.
3. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
4. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. М.: Химия, 1979. 145 с.
5. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
6. Бектуров Е. А., Бакаева З. Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981. 246 с.
7. Bekturov E. A., Bakayeva Z. Kh. Synthetic Water Soluble Polymers in Solution. Basel; Heidelberg; New York: Huthig-Wepf, 1986. 228 p.
8. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Хамзамулина Р. Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986. 160 с.
9. Alfrey T., Pinner H. // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. P. 533.
10. Van Paesschen G., Smets G. // Bull. Soc. chim. belg. 1955. V. 64. P. 173.
11. Jordan D. O., Kurusev T. // Polymer. 1960. V. 1. N 12. P. 185.
12. Пирогов В. С., Дмитриенко Л. В., Кипнер А. И., Самсонов Г. В. // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. С. 626.
13. Cohn E. J., Edsall J. T. Proteins, Amino Acids and Peptides. N. Y.: Reinhold Publ. Co., 1943. 600 p.
14. Кушнер В. П. Конформационная изменчивость и денатурация биополимеров. Л.: Химия, 1977. 275 с.
15. Полимеры специального назначения / Под ред. Н. Исэ, И. Табуси. М.: Мир, 1983. 208 с.
16. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 355 с.
17. Takahashi A., Kawaguchi M. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 46. P. 1.
18. Кабанов В. А. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 283—301.
19. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Полимеры в медицине. М.: Химия, 1986. 296 с.
20. Петров Р. В., Хаитов Р. М., Норимов А. Ш. и др. // Иммунология. 1982. № 6. С. 52.
21. Вedenov A. A. Физика растворов. М.: Наука, 1984. 112 с.

22. Ведилина Л. И., Курмаева А. И., Барабанов В. П. // Высокомолекуляр. соединения А. 1985. Т. 27. С. 2131.
23. Лифищ И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. С. 353.
24. Гросберг А. Ю., Панченко А. Н. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. Б. 1987. Т. 29. С. 327.
25. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1988. 344 с.
26. Стародубцев С. Г., Рябина В. Р. // Высокомолекуляр. соединения А. 1987. Т. 29. С. 2281.
27. Edwards S. F., King P. R. // Ferroelectrics. 1980. V. 30. P. 3.
28. Alfrey T., Fuoss R. M., Morawetz H., Pinner H. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 438.
29. Ehrlich G., Doty P. // Ibid. 1954. V. 76. P. 3764.
30. Mitra R. P., Atreyi M., Gupta R. C. // J. Electroanal. Chem. 1967. V. 15. P. 399.
31. Желтоножская Т. Б., Пон Г. С., Еременко Б. В., Усков И. А. // Высокомолекуляр. соединения А. 1981. Т. 11. С. 2425.
32. Merle Y. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 3092.
33. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Шаяхметов Ш. Ш. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. Б. 1980. Т. 22. С. 91.
34. Кудайбергенов С. Е., Шаяхметов Ш. Ш., Бектуров Е. А., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. С. 141.
35. Кудайбергенов С. Е., Сигитов В. Б., Бектуров Е. А., Рафиков С. Р. // Там же. 1986. Т. 291. С. 403.
36. Кудайбергенов С. Е., Сигитов В. Б., Бектуров Е. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. Б. 1989. Т. 31. С. 131.
37. Bekturov E. A., Kudaibergenov S. E. // J. Macromol. Sci. Phys. 1986. V. 25. P. 133.
38. Varoqui R., Tran Q., Pfefferkorn E. // Macromolecules. 1979. V. 12. P. 831.
39. Bekturov E. A., Frolova V. A., Kudaibergenov S. et al. // Makromol. Chem. 1990. V. 191. S. 457.
40. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983. 416 с.
41. Давыдова С. Л. // Ионы металлов в биологических системах / Под ред. Х. Зигель, М.: Мир, 1982. С. 147—163.
42. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 308 с.
43. Smets G., Samyn C. // Optically Active Polymers / Ed. E. Selegny. Dordrecht; Boston: Reidel Publ. Co., 1979. P. 331—344.
44. Furukawa J., Kobayashi E., Doi T. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 255.
45. Merle Y., Merle-Aubry L. // Abstr. 28th Intern. Sump. on Macromol. Amherest. 1982. P. 907.
46. Хван А. М., Чупов В. В., Ноа О. В., Платэ Н. А. // Высокомолекуляр. соединения А. 1985. Т. 27. С. 1243.
47. Вишневская Г. П., Молочников Л. С., Сафин Р. Ш. и др. // Координац. химия. 1982. Т. 8. С. 741.
48. Сигитов В. Б., Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А. // Координац. химия. 1987. Т. 13. С. 600.
49. Bekturov E. A., Kudaibergenov S. E., Sigitov V. B. // Polymer. 1986. V. 27. P. 1269.
50. Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. // Высокомолекуляр. соединения А. 1977. Т. 19. С. 118.
51. Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кожевникова Н. А. и др. // Там же. 1979. Т. 21. С. 1891.
52. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. и др. // Там же. 1979. Т. 21. С. 209.
53. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е. // Вестн. АН КазССР. 1988. № 12. С. 41.
54. Кудайбергенов С. Е., Шайхутдинов Е. М., Бектуров Е. А. // Новости науки Казахстана. 1989. № 4. С. 25.
55. Jellinek H. G., Luh M. D. // J. Polym. Sci. 1969. V. 7. P. 2445.
56. Бектуров Е. А., Легкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983. 208 с.
57. Хамзамулина Р. Э., Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1990. № 2. С. 70.
58. Bekturov E. A., Khamzatulina R. E., Belgibaeva Z. K. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. S. 351.
59. Бектуров Е. А., Канапьянова Г. С., Кудайбергенов С. Е. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 861.
60. Bekturov E. A., Kudaibergenov S. E., Kanapyanova G. S. // Makromol. Chem. Rapid. Commun. 1983. V. 4. P. 653.
61. Bekturov E. A., Kudaibergenov S. E., Kanapyanova G. S. // Polym. Bull. 1984. N 11. P. 551.

62. *Bekturov E. A., Kudaibergenov S. E.* // J. Macromol. Sci.— Phys. 1987. V. 26. N 1—2. P. 75.
63. *Листова О. В., Изумрудов В. А., Касаикин В. А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 244.
64. *Bixler H. J., Michaels A. S.* // *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 1969. V. 10. P. 765.
65. *Tsuchida E., Abe K.* // *Developments in Ionic Polymers-2* / Eds A. D. Wilson, H. J. Prosser. L.; N. Y.: Elsevier, 1987. P. 191.
66. *Зезин А. Б., Кабанов В. А.* // *Успехи химии.* 1982. Т. 51. С. 1447.
67. *Кабанов В. А., Зезин А. Б., Изумрудов В. А.* // *Биотехнология.* Т. 4. М.: ВИНТИ, 1987. С. 159. (Итоги науки и техники).
68. *Zezin A. B., Izumrudov V. A., Kabanov V. A.* // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1989. V. 26. P. 249.
69. *Philipp B., Dautzenberg H., Linow K.-J. et al.* // *Prog. Polym. Sci.* 1989. V. 14. P. 91.
70. *Бектуров Е. А., Бимендина Л. А.* *Интерполимерные комплексы.* Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
71. *Bekturov E. A., Bimendina L. A.* // *Adv. Polym. Sci.* 1981. V. 41. P. 99.
72. *Morawetz H., Hughes W. L., Jr.* // *J. Phys. Chem.* 1952. 56. N 1. P. 64.
73. *Савинова И. В., Федосеева Н. А., Евдаков В. П., Кабанов В. А.* // *Высокомолекуляр. соединения.* А. 1976. Т. 18. С. 2050.
74. *Скорикова Е. Е., Вихорева Г. А., Калюжная Р. И. и др.* // Там же. 1988. Т. 30. С. 44.
75. *Легкунец Р. Е., Джигипарова А. Т., Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А.* // *Изв. АН КазССР. Сер. хим.* 1982. № 6. С. 54.
76. *Кудайбергенов С. Е.* // II Всесоюз. конф. по интерполимерным комплексам: Тез. докл. Рига, 1989. С. 245.
77. *Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А.* // *Высокомолекуляр. соединения.* А. 1989. Т. 31. С. 2614.
78. *Bekturov E. A., Kudaibergenov S. E.* // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1989. V. 26. P. 281.
79. *Мустафаев М. И., Царева Е. А., Евдаков В. П.* // *Высокомолекуляр. соединения.* А. 1975. Т. 17. С. 2226.
80. *Oncley J. L., Ellenbogen E., Gitlin D., Gurd F. R. N.* // *J. Phys. Chem.* 1952. V. 56. N 1. P. 85.
81. *Френкель С. Я.* // *Физика сегодня и завтра.* Л.: Наука, 1973. С. 176.
82. *Osada Y.* // *Adv. Polym. Sci.* 1987. V. 82. P. 1.

Институт химических наук АН КазССР, Алма-Ата