

Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе

В.А.Кабанов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0174

Рассмотрены термодинамика, кинетика и механизмы реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами в водных растворах, приводящих к образованию нерастворимых стехиометричных или растворимых нестехиометричных интерполиэлектролитных комплексов. Обсуждены механизмы реакций полиэлектролитного обмена. Отмечено, что поведение равновесных нестехиометричных интерполиэлектролитных комплексов в водных растворах характеризуется двойственностью: с одной стороны, они проявляют свойства обычных линейных полиэлектролитов, с другой — ведут себя подобно амфифильным блок-сополимерам. При добавлении низкомолекулярных солей в растворы интерполиэлектролитных комплексов обычно происходят перераспределение электростатически связанных цепей и фазовое разделение. Анализ этих процессов имеет ключевое значение для представления таких комплексов как особого семейства полимерных материалов. Приведены некоторые данные о конформациях полиионов в твердых интерполиэлектролитных комплексах и рассмотрены их термомеханические свойства в набухшем состоянии.

Библиография — 117 ссылок.

Оглавление

I. Введение	5
II. Интерполиэлектролитные реакции и поведение интерполиэлектролитных комплексов в растворе	6
III. Комплексообразование полиэлектролитов с противоположно заряженными гидрогелями	18
IV. Структура и механические свойства интерполиэлектролитных комплексов в твердом состоянии	19
V. Заключение	21

I. Введение

Интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) — особое семейство полимерных соединений,^{1–6} образующихся при смешении водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов за счет кооперативного электростатического связывания поликатионов с полианионами. В зависимости от зарядового отношения и степени полимеризации исходных полиэлектролитов можно получить либо нестехиометричные водорастворимые, либо стехиометричные нерастворимые, лишь слабо набухающие в воде ИПЭК.

Анализ современного состояния исследований ИПЭК, в значительной мере основанный на результатах работ, проводившихся в течение многих лет на кафедре высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ, недавно был сделан автором в установочной главе, написанной для коллективной монографии⁷, изданной на английском языке. Содержание этой главы положено в основу данного обзора.

Еще в 1930-х годах внимание специалистов по коллоидной химии привлек тот факт, что при сливании водных

растворов противоположно заряженных природных полиэлектролитов, характеризующихся относительно низкой плотностью заряда на макромолекулах (например, желатин и гуммиарабик), в определенных условиях происходит фазовое разделение и образование жидких коацерватов.^{8–10} Дальнейшие исследования таких систем в основном были нацелены на экспериментальное и теоретическое описание условий фазового разделения.^{11, 12}

Твердые, слабо набухающие в воде ИПЭК также известны достаточно давно, по крайней мере с начала 1960-х годов стали доступны синтетические полиэлектролиты с высокой линейной плотностью заряда.^{1, 13–15} В дальнейшем появились работы, посвященные практическому применению этих соединений. Так, нерастворимые ИПЭК оказались весьма эффективны в качестве экологически безопасных гидрофильных связующих, предотвращающих ветровую и водную эрозию почв. Композиции на основе таких ИПЭК использовали, например, для подавления образования радиоактивных аэрозолей на загрязненных пылящих площадях в зоне Чернобыльской катастрофы. Промышленные испытания показали, что нерастворимые ИПЭК значительно более эффективны по сравнению с индивидуальными полиэлектролитами, обычно применяемыми для коагуляции коллоидных дисперсий, в частности металлургических шлаков (см., например,¹⁶). Сообщалось также об удачных испытаниях нерастворимых ИПЭК в качестве биосовместимых покрытий для медицинских материалов, контактирующих с кровью (в том числе гемосорбентов) и другими биологическими жидкостями (см., например,¹⁷).

Можно назвать и ряд других перспективных областей применения ИПЭК. Одна из них, наиболее интенсивно разра-

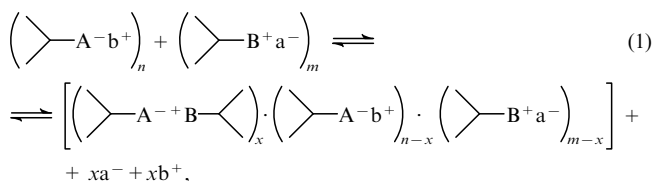
В.А.Кабанов. Академик РАН, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ.
Телефон: (095)939–5583, e-mail: Kabanov@genebee.msu.su
Область научных интересов: химия высокомолекулярных соединений, кинетика и механизм полимеризации, интерполиэлектролитные реакции, полимер-коллоидные комплексы, конформационные превращения биополимеров.

батываемая в настоящее время, — изготовление тонких пленок, состоящих из чередующихся нанотолщинных слоев поликатиона и полианиона. Такие пленки получают путем последовательного нанесения на различные поверхности противоположно заряженных полиэлектролитов из водных растворов.⁷

Доказательство на отдельных примерах существования водорастворимых интерполиэлектролитных дуплексов^{18, 19} и определение общих условий и критериев их образования, оказавшихся справедливыми для большинства изученных пар противоположно заряженных полиионов,^{3, 5, 20, 21} — значительный успех, позволивший вывести исследования ИПЭК на качественно новый уровень, благодаря открывшейся возможности привлечь весь арсенал современных физических и физико-химических методов, обычно используемых для изучения макромолекул в растворе (светорассеяние, аналитическое ультрацентрифугирование, вискозиметрию, гелепроницающую хроматографию и т.д.). Фундаментальные данные, полученные с помощью таких методов, позволили глубже понять структурную организацию и особенности поведения ИПЭК не только в растворах, но и в блоке. В то же время подобные исследования открыли новые области применения ИПЭК, в частности, в биотехнологии и медицине, а также для моделирования биологических систем.^{22–26} Оказалось, например, что интерполиэлектролитные дуплексы, включающие плазмиды ДНК или однострунные антисмысловые олигонуклеотиды в качестве полианионов, подобно вирионам, обладают способностью относительно легко проникать сквозь биологические мембраны. В настоящее время это явление используют для доставки в клетки генетического материала с целью трансфекции или блокирования определенных участков генома.²⁵

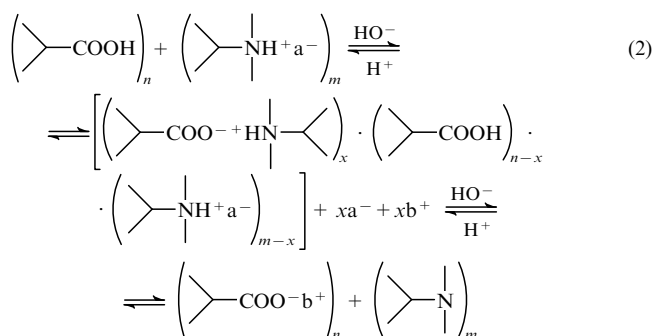
II. Интерполиэлектролитные реакции и поведение интерполиэлектролитных комплексов в растворе

Простейший способ получения ИПЭК заключается в смешении двух водных растворов, один из которых содержит полианион, а другой — поликатион. Реакцию между двумя сильными полиэлектролитами можно представить в виде



где A^{-} и B^{+} — кислотная и основная боковые группы соответственно, a^{-} и b^{+} — противоионы.

Взаимодействие между двумя слабыми полиэлектролитами можно описать следующей схемой:



Степень превращения Θ в этих реакциях определяют как отношение числа солевых связей (ионных пар), образовавшихся между полиионами в данных условиях, к их максимально возможному числу

$$\Theta = \frac{x}{m}, \text{ если } n \geq m,$$

и

$$\Theta = \frac{x}{n}, \text{ если } n < m.$$

Формированием дуплексов из слабых полиэлектролитов можно управлять, изменяя pH среды.^{3, 6} В таких случаях ИПЭК можно получить в равновесных условиях, постепенно подкисляя или подщелачивая реакционную смесь.

Значение Θ можно рассчитать, используя данные потенциометрического титрования.^{3, 6}

Для слабой поликислоты

$$\Theta = \frac{m_b/V + [\text{H}^{+}] - \sqrt{K_a c_0}}{c_0}, \quad (3)$$

для слабого полиоснования

$$\Theta = \frac{m_a/V + [\text{OH}^{-}] - \sqrt{K_b c_0}}{c_0}. \quad (4)$$

В этих уравнениях m_a или m_b — число молей добавленной кислоты или основания соответственно, V — объем реакционной смеси, K_a и K_b — характеристические константы ионизации поликислоты и полиоснования, c_0 — концентрация одного из полиэлектролитов.

Типичные зависимости Θ от pH, которые рассчитывают по экспериментальным кривым титрования слабых полиэлектролитов в присутствии противоположно заряженных полиионов, приведены на рис. 1. Сплошные линии ограничивают интервал pH, в котором ИПЭК образуются и существуют в реакционной системе в отсутствие добавленных низкомолекулярных солей. Если один из полиэлектролитов — слабый, а другой — сильный, то интервал существования ограничен только одной кривой — соответственно либо слева, либо справа. На рис. 1 представлены также зависимости степени ионизации α отдельных полиэлектролитов от pH. Видно, что поликислоты и полиоснования, степень ионизации которых зависит от pH, в присутствии противоположно заряженных полиионов становятся существенно более сильными.

Величина $\Delta pH(\Theta, \alpha)$ — мера свободной энергии (ΔG_{cs}), придающей движущую силу процессу комплексообразования. Она характеризует многоцентровое кооперативное взаимодействие противоположно заряженных звеньев полиионных цепей при $\Theta = \alpha$

$$\Delta pH(\Theta, \alpha) = \frac{\Delta G(\alpha) - \Delta G(\Theta)}{2.3 RT} = \frac{\Delta G_{cs}(\Theta, \alpha)}{2.3 RT}. \quad (5)$$

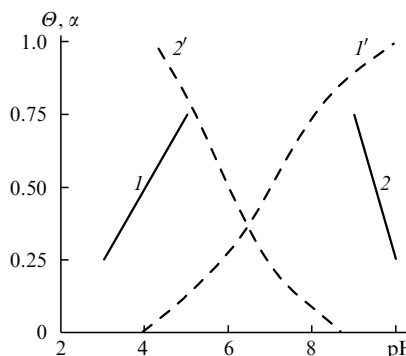


Рис. 1. Типичные зависимости степени превращения (Θ) в реакциях соединения слабых полиэлектролитов (1, 2) и их исходных степеней ионизации (α) (1', 2') от pH в водном растворе.

Здесь $\Delta G(x)$ и $\Delta G(\theta)$ — свободные энергии ионизации слабого полиэлектролита в отсутствие и в присутствии противоположно заряженного полииона соответственно.

Уравнение (3) записано в предположении, что каждая ионизованная группа титруемого полиэлектролита образует солевую связь (ионную пару) с противоположно заряженным полиионом. Такая ситуация близка к реальной, если отношение чисел ионизующихся групп компонентов ($Z = m/n$) равно единице. При $Z \neq 1$ уравнение (3) справедливо, если общее число ионизующихся групп титруемого слабого полиэлектролита меньше такового для полностью ионизованного сильного полиэлектролита.

Уменьшение свободной энергии, соответствующее сдвигу равновесий (1) и (2) в сторону образования ИПЭК, происходит в основном из-за увеличения энтропии, вызванного освобождением низкомолекулярных противоионов, которые изначально локализованы вблизи полиэлектролитных клубков. Однако в зависимости от состава и структуры противоположно заряженных полиионов заметный вклад в их связывание друг с другом могут вносить и другие факторы, например гидрофобное взаимодействие, водородные связи, перенос заряда и т.д.

В терминах общепринятой классификации процессы (1) и (2) соответствуют реакциям ионного обмена и нейтрализации. Однако по отношению к взаимодействующим полиэлектролитам такие процессы можно рассматривать как реакции соединения противоположно заряженных полиионов.

Интерполиэлектролитные комплексы могут быть также получены путем полимеризации ионных мономеров на противоположно заряженных полиионах, выполняющих функцию матриц.²⁷ В этом случае общее изменение свободной энергии включает два слагаемых

$$\Delta G_{\text{тр}} = \Delta G_p + \Delta G_{\text{cs}}, \quad (6)$$

где ΔG_p — свободная энергия полимеризации в отсутствие матрицы. Отрицательное значение ΔG_{cs} является термодинамическим фактором, способствующим образованию полимера. Этот фактор может оказаться решающим, если полимеризация свободного мономера термодинамически невозможна ($\Delta G_p > 0$); величина $\Delta G_{\text{тр}}$ остается отрицательной, если $|\Delta G_{\text{cs}}| > |\Delta G_p|$. Иными словами, полиион-матрица, будучи потенциальным компонентом ИПЭК, сдвигает полимеризационно-деполимеризационное равновесие в сторону образования противоположно заряженного полииона.

Фактор, аналогичный ΔG_{cs} , ответственен за кластеризацию белковых глобул противоположно заряженными линейными полиионами при образовании комплексов полиэлектролитов с белками,^{28–30} а также за агрегацию ионных ПАВ в растворах и в гидрогелях противоположно заряженных полиэлектролитов при концентрациях ПАВ, значительно ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ).^{31–37} Оба эти процесса фактически сводятся к «полимеризации» белковых глобул или ионов ПАВ на противоположно заряженных полимерных матрицах.

При заданной структуре полиэлектролитов способность ИПЭК растворяться или набухать в воде зависит от величин Z , θ , отношения степеней полимеризации противоположно заряженных полиионов, а также от состава водной фазы (природы и концентрации низкомолекулярных солей, pH, наличия органических добавок и т.д.). Если $Z = 1$ и θ близка к единице, то в интерполиэлектролитной реакции образуются стехиометричные ИПЭК, которые всегда нерастворимы, но до определенного предела набухают в воде.

При соблюдении соответствующих условий из большинства пар противоположно заряженных полиэлектролитов получают водорастворимые ИПЭК.^{3, 5, 20, 21} При $Z = 1$ растворимость дуплексов может быть достигнута лишь при $\theta < 1$, т.е. для продуктов незавершенной реакции (2).²⁰ При этом свободные звенья полиионов (не вовлеченные в обра-

зование межцепных солевых связей) действуют как гидрофильные фрагменты, «удерживающие» частицы ИПЭК в растворе.

Водорастворимые дуплексы могут быть получены и при значениях θ , равных или близких к единице, при условии, что $Z \neq 1$ или что степень полимеризации избыточного полииона — полиэлектролита-хозяина (ХПЭ) — выше степени полимеризации другого полииона, присутствующего в недостатке, — полиэлектролита-гостя (ГПЭ). Тогда условие растворимости можно записать как

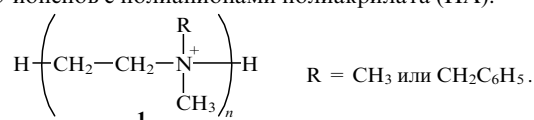
$$\varphi = \frac{[\text{ГПЭ}]}{[\text{ХПЭ}]} < \varphi_c < 1,$$

где φ — отношение чисел заряженных звеньев ГПЭ и ХПЭ в частицах ИПЭК. При равномерном распределении ГПЭ на ХПЭ

$$\varphi = Z.$$

Критическое значение φ_c определяется максимальным заселением ХПЭ цепями ГПЭ; при его превышении гидрофильность избыточных однотяжных участков цепей уже недостаточна, чтобы удержать в растворе все частицы ИПЭК. Для большинства изученных систем значение φ_c , определяемое в основном химической структурой взаимодействующих полиэлектролитов, лежит в интервале от 0.2 до 0.6.

При значениях pH, заключенных между кривыми потенциометрического титрования 1 и 2 (см. рис. 1), кооперативный характер многоцентрового электростатического связывания обеспечивает высокую стабильность ИПЭК по отношению к их диссоциации на индивидуальные исходные компоненты. Эффективная константа диссоциации при θ , близкой к 1, резко уменьшается с увеличением степени полимеризации ГПЭ и приближается к нулю даже для относительно коротких олигомеров. Например, в случае полимергомологов кватернизованного линейного этиленimina (1), взаимодействующих с полианионами полиметакрилата (ПМА), степень диссоциации ИПЭК становится пренебрежимо малой уже для октамеров.^{4, 38} Сходные данные получены при изучении взаимодействия олигофосфатов с поли-*N*-диметиламиноэтилметакрилатом (ПДМАЭМА)³⁹ и олиго-2,5-ионов с полианионами полиакрилата (ПА).⁴⁰



Следовательно, ИПЭК, образующиеся в отсутствие добавленных низкомолекулярных солей, после достижения определенной критической длины полиионов практически не диссоциируют на индивидуальные компоненты.

Если один из полиионов способен существовать в растворе в специфической упорядоченной конформации (например, как ионные полипептиды или ДНК), то противоположно заряженный полиэлектролит-партнер при комплексообразовании может эту конформацию либо стабилизировать, либо дестабилизировать.^{6, 24} Например, α -спиральная конформация свободного поли-L-лизина (ПЛ) стабильна лишь в сильнощелочных средах, в которых он не заряжен. При протонировании аминокрупп в смешанном растворителе вода–этанол такая конформация ПЛ переходит в конформацию развернутого клубка уже при снижении pH до 9–8.5. В то же время даже полностью протонированный ПЛ в дуплексе ПЛ–ПМА сохраняет α -спиральную конформацию в гораздо более широком интервале pH. Переход спираль–клубок происходит только при pH 3.5–4.0, когда ИПЭК разрушается в результате протонирования COO^- -групп ПМА.⁶ Иными словами, комплексобразование стабилизирует α -спираль ПЛ. Обратная картина наблю-

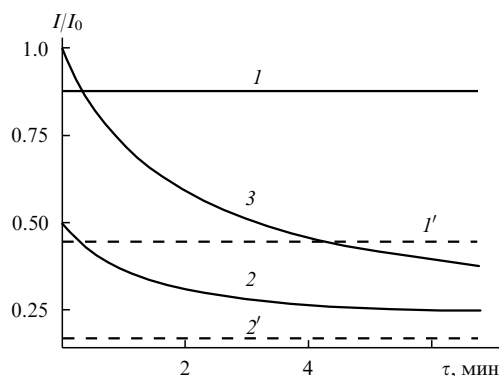


Рис. 2. Типичные кинетические кривые интерполиэлектролитных реакций соединения и обмена.⁴⁷

I и I_0 — текущая и исходная интенсивности флуоресценции ПМА* соответственно; I — ПМА*Na ($P_w = 4.4 \cdot 10^3$, 1 метка на 600 мономерных звеньев) + ПВП ($P_w = 2.0 \cdot 10^2$, $\beta = 95\%$) в отсутствие соли, $[PMA^*Na] = 8.6 \cdot 10^{-8}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (в расчете на полиион), $Z = [PVP]/[PMA^*Na] = 0.2$; 2 — та же реакция в присутствии хлорида натрия (0.03 моль $\cdot$ л $^{-1}$); 3 — ИПЭК (ПМА–ПВП) + ПМА*Na, $[PMA^*Na] = [ИПЭК] = 8.6 \cdot 10^{-8}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $P_w = 4.4 \cdot 10^3$, $\varphi = 0.2$, $T = 20^\circ\text{C}$, pH 10, $\theta \rightarrow 1$; I' — равновесный предел для кривой 1; Z' — равновесный предел для кривых 2 и 3; 3 — кривая для чистого полиионного обмена.

Измерения, проведенные методом остановленной струи, показали, что быстрая стадия реакции соединения полиионов, соответствующая участку мгновенного падения на кинетических кривых, характеризуется константой скорости $\sim 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; это значение близко к ожидаемой величине бимолекулярной константы скорости диффузионных столкновений полиэлектролитных клубков в разбавленном растворе.^{45, 47} Диффузионные столкновения противоположно заряженных полиионов приводят к их ассоциации благодаря установлению случайных межцепных солевых связей, т.е. к образованию ИПЭК. Однако в отсутствие или при очень низких концентрациях простых солей перегруппировки случайной связавшихся полиионов путем реакции обмена заторможены. Поэтому образующиеся ИПЭК-ассоциаты «замораживаются» в неравновесном состоянии (см. кривую 1 на рис. 2). В присутствии достаточного количества соли скорость полиионного обмена, напротив, резко возрастает. Поэтому изначально неравновесные ИПЭК-ассоциаты со временем перестраиваются и приходят в состояние равновесия, которому соответствует установление максимально возможного числа солевых связей между взаимодействующими полиионами. Иными словами, первичные ассоциаты превращаются в равновесные частицы интерполиэлектrolитных комплексов ПМА* – ПВП (см. кривую 2 на рис. 2). Пиренильные метки, присоединенные к цепям ПМА*, приносят дополнительное гидрофобное взаимодействие, которое стабилизирует частицы ПМА* – ПВП по сравнению с частицами ПМА – ПВП. Поэтому полианионы ПМА* заменяют полианионы ПМА в частицах комплекса. Таким образом, кинетическую кривую 2 на рис. 2 можно качественно рассматривать как суперпозицию кривых 1 и 3. Иными словами, присутствия одной пиренильной группы на несколько сотен мономерных звеньев в цепи ПМА* оказывается достаточно, чтобы поликатион ПВП «предпочел» заменить ею изначально связанную с ним цепь обычного немодифицированного ПМА.

Для растворимых ИПЭК показано,^{46, 47} что реакция полиионного обмена, состоящая в переносе одной цепи ГПЭ (ПВП) с ХПЭ_1 (ПМА) на ХПЭ_2 (ПМА*) в разбавленном растворе, характеризуется вторым кинетическим порядком по концентрациям взаимодействующих полимеров (ИПЭК и ПМА*).



Экспериментальные кинетические кривые хорошо спрямляются в координатах уравнения

$$\frac{q}{1-q} = k_2[\text{PMA}^*]_0 t, \quad (9)$$

где g — степень превращения в реакции (8), а $[PMA^*]_0 = [PMA]_0 = [ИПЭК]_0$ — исходные молярные концентрации реагентов. Используя уравнение (9), можно определить абсолютную константу скорости (k_2) переноса цепи ГПЭ с одной цепи ХПЭ на другую в различных условиях. При анализе данных, приведенных в табл. 1, видно, что в согласии с уравнением (9) значения k_2 не зависят от концентраций реагирующих веществ (№ 1–3 и 6). Важно также, что значения k_2 не зависят и от степени полимеризации ХПЭ (ПМА) (№ 8 и 9), но заметно уменьшаются с увеличением степени полимеризации ГПЭ (ПВП) (№ 10–13). В условиях эксперимента величина k_2 составляла 10^4 – 10^6 л·моль⁻¹·с⁻¹, т.е. на 3–5 порядков меньше оценочного значения константы скорости диффузионных столкновений реагирующих частиц. На основании полученных данных можно предположить, что перенос на самом деле происходит в промежуточном тройном комплексе (ПМА...ПВП–ПМА*), образующемся в результате взаимного проникновения цепей исходного ИПЭК и ПМА*Na при их случайных столкновениях в растворе. Этот комплекс, изображенный на схеме 1, играет роль «переходного состояния» в бимакромолекулярной реакции полиионного обмена. В указанных условиях экспериментов далеко не все столкновения оказываются продуктивными. На один акт переноса ПВП с ПМА на ПМА* в среднем приходится 10^3 – 10^5 безрезультатных столкновений. Сильная зависимость k_2 от концентрации соли (№ 4–7) и от линейной плотности заряда цепей ПВП (№ 14–18) полностью согласуется с предложенным механизмом реакции.

Процессы полиионного обмена с участием частиц ИПЭК, содержащих более одной цепи ГПЭ, описываются полихронной кинетикой. Однако факторы, управляющие этими более

Таблица 1. Константы скорости реакций обмена между интерполи-
электродитными комплексами ПМА – ПВП и ПМА*Na при pH 10,
 $\theta \rightarrow 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

№	[ПМА*Na] · 10 ⁹ , моль · л ⁻¹	$P_w \cdot 10^3$		β , %	[NaCl], моль · л ⁻¹	$k_2 \cdot 10^5$ (см. ^а)
		ПВП	ПМА			
1	3	0.6	3.9	95	0.08	5.1
2	7	0.6	3.9	95	0.08	5.0
3	15	0.6	3.9	95	0.08	4.7
4	40	0.6	3.9	95	0.06	1.2
5	40	0.6	3.9	95	0.07	2.6
6	40	0.6	3.9	95	0.08	5.1
7	40	0.6	3.9	95	0.09	8.7
8	33	0.1	4.4	95	0.04	2.0
9	33	0.1	1.0	95	0.04	2.0
10	28	0.6	4.4	95	0.07	1.5
11	28	0.32	4.4	95	0.07	6.0
12	28	0.2	4.4	95	0.07	11.0
13	28	0.1	4.4	95	0.07	23.0
14	23	0.2	2.8	89	0.035	0.2
15	23	0.2	2.8	80	0.035	0.7
16	23	0.2	2.8	69	0.035	2.6
17	23	0.2	2.8	62	0.035	16.2
18	23	0.2	2.8	55	0.035	36.1

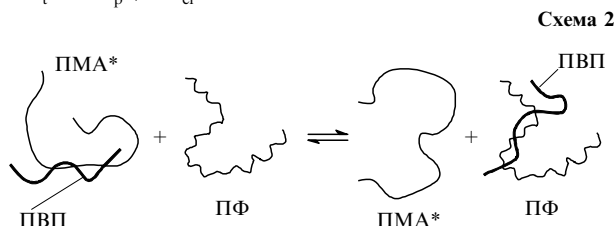
Примечание. $P_w(\text{ПМА}) = P_w(\text{ПМА}^*)$, ПМА* содержит одну пиренильную метку на 350 звеньев.

^a В л · моль⁻¹ · с⁻¹.

взаимодействия низкомолекулярных катионов с полианионами ПМА* и ПФ.

Рассмотрим сначала случай, когда степени полимеризации обоих полианионов (4100 для ПМА* и 230 для ПФ) больше степени полимеризации ПВП (170). Такую ситуацию иллюстрирует схема 2. При сдвиге равновесия в любом направлении общее число полимерных частиц в системе сохраняется постоянным. Как следует из приведенных выше данных, в растворах NaCl равновесие сдвинуто вправо. Это означает, что общее изменение свободной энергии G'_t в рассматриваемом случае отрицательно, т.е.

$$\Delta G'_t = \Delta G'_p + \Delta G'_{ci} < 0.$$



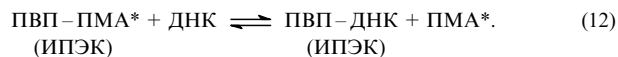
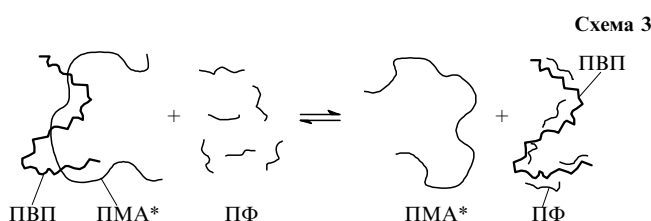
Однако уменьшение степени полимеризации ПФ приводит к сдвигу равновесия влево. Следовательно, при движении слева направо свободная энергия системы должна была бы возрасти, т.е.

$$\Delta G''_t = \Delta G''_p + \Delta G''_{ci} > 0.$$

Эту ситуацию иллюстрирует схема 3. Поскольку общее число солевых связей между противоположно заряженными полианионами по-прежнему остается постоянным (в условиях эксперимента величина θ близка к 1 для обоих ИПЭК), ΔG_{ci} не зависит от степени полимеризации полиэлектролитов, т.е. $\Delta G'_{ci} = \Delta G''_{ci}$. Следовательно, наблюдаемое обращение равновесия связано с увеличением ΔG_p , т.е. $\Delta G''_p > \Delta G'_p$. В самом деле, очевидно, что в отличие от равновесия, представленного на схеме 2, сдвиг равновесия на схеме 3 слева направо привел бы к уменьшению в системе числа полимерных частиц, т.е. к термодинамически невыгодному снижению энтропии системы.

Если степень полимеризации ПФ фиксирована, а изменяется природа катиона простой соли, то величина ΔG_p всегда остается постоянной. Следовательно, изменение знака ΔG_t при переходе от Li^+ к K^+ вызвано изменением ΔG_{ci} , т.е. различием свободных энергий взаимодействия между полианионами и простыми катионами. Очевидно, что это различие может быть обусловлено только вкладом специфического взаимодействия, которое накладывается на кулоновское притяжение между противоположными зарядами. Действительно, критическая концентрация соли, при которой полиэлектролитный комплекс ПМА–ПВП диссоциирует на отдельные полиэлектролиты (см. ниже), увеличивается в ряду $LiCl < NaCl < KCl$, в то время как для комплекса ПФ–ПВП изменение в этом ряду оказывается обратным.

Аналогичное влияние природы простых катионов наблюдали и при конкуренции полианионов ДНК с полианионами ПМА.^{51–53} Были изучены реакции замещения с участием ИПЭК, образованных ДНК или ПМА* и ПВП.



Эта реакция полностью обратима и приходит к равновесию при любом порядке смешения исходных реагентов. Однако ее скорость и положение равновесия сильно зависят от концентрации и природы добавленной низкомолекулярной соли. Например, изменение концентрации NaCl от 0.125 до 0.25 моль $\cdot$ л⁻¹ приводит к практически полному сдвигу равновесия вправо (от ПВП–ПМА* к ПВП–ДНК (рис. 4,а)). При этом период полупревращения уменьшается от десятков минут до нескольких секунд. Зависимости, представленные на рис. 4,б, показывают влияние концентрации и природы положительных противоионов на величину q_e . В ряду $Na^+ > K^+ > Li^+$ равновесие все больше сдвигается влево (от ПВП–ДНК к ПВП–ПМА*). Следует отметить, что в отличие от Na^+ и K^+ , влияние Li^+ зависит от того, нативная или денатурированная ДНК участвует в реакции (12). Действительно, в случае нативной ДНК, в отличие от денатурированной, равновесие полностью сдвинуто в сторону образования интерполиэлектролитного комплекса ПВП–ПМА* во всем изученном интервале концентраций LiCl. Вероятно, такое отличие обусловлено большим сродством катионов Li^+ к нативной, чем к денатурированной ДНК. Этот факт может служить еще одним примером влияния специфического взаимодействия, накладывающегося на обычное электростатическое притяжение.

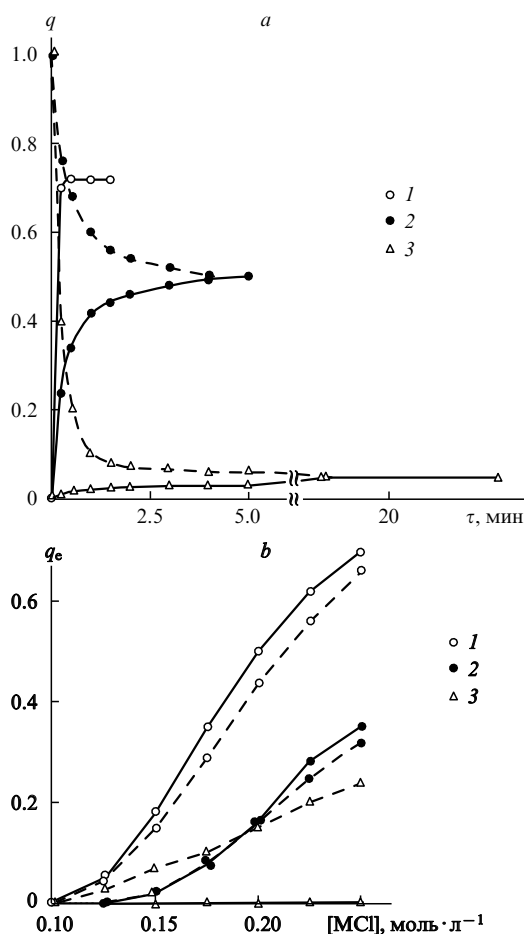
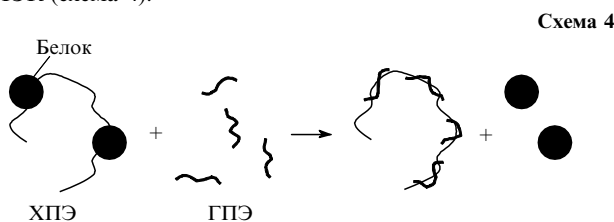
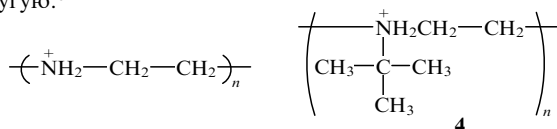


Рис. 4. Кинетика интерполиэлектролитной реакции замещения (12) при различных концентрациях NaCl (а) и влияние соли на положение равновесия этой реакции с нативной и денатурированной ДНК (б).³¹ а: $[NaCl] = 0.25$ (1), 0.20 (2) и 0.125 моль $\cdot$ л⁻¹ (3). б: соль натрия (1), калия (2), лития (3); сплошные линии относятся к нативной ДНК, штриховые — к денатурированной ДНК.

В качестве ГПЭ при образовании ИПЭК могут выступать не только линейные, но и дендритные полиэлектролиты (дендримеры),^{22–24} глобулярные белки^{28,29} и другие заряженные компактные частицы, например золи поликремневой кислоты.^{54–60} Такие ИПЭК остаются в растворе при условии, что диаметр глобул намного меньше контурной длины линейного ХПЭ, а заселенность ХПЭ (зарядовое отношение) не превышает определенной критической величины. Механизм их образования аналогичен рассмотренному выше механизму соединения линейных полиионов, а состояние равновесия может быть достигнуто путем перегруппировок, аналогичных описанным выше реакциям полиионного обмена. Следует отметить, что линейные полиионы с относительно высокой плотностью зарядов на цепи обычно замещают глобулярные частицы, например белки, в исходном ИПЭК (схема 4).²⁹



Реакции полиионного обмена, играющие определяющую роль при установлении равновесия в системах, содержащих ИПЭК, могут быть затруднены или полностью заторможены даже в присутствии низкомолекулярных солей, если электростатическое притяжение полиионов усилено другими видами взаимодействия, такими как гидрофобное взаимодействие, донорно-акцепторные связи и т.п. Типичным примером служит различное поведение в растворе двух похожих нестехиометричных ИПЭК, которые в качестве ХПЭ содержат одинаковые полианионные компоненты: ПА-На или ПМА-На, но в качестве ГПЭ в один из них включены поликатионы линейного ПЭИ, а в другой — поликатионы поли-трет-бутилазиридина (ПТБА). Последний имеет такую же линейную плотность заряда, как и протонированный ПЭИ (см. структуру 4). Оба интерполиэлектrolитных комплекса способны обменивать ГПЭ при комнатной температуре. Однако при повышенных температурах (40–60°C), когда роль гидрофобного взаимодействия возрастает, цепи ПТБА, в отличие от ПЭИ, оказываются фиксированными в пределах комплекса и не переходят с одной частицы на другую.⁶¹



Другие примеры критических явлений, характерных для реакций полиионного обмена и замещения, рассмотрены ниже.

2. Свойства равновесных нестехиометричных интерполиэлектrolитных комплексов в растворах

Нестехиометричные ИПЭК можно рассматривать как блок-сополимеры, содержащие свободные гидрофильные сегменты цепей ХПЭ и относительно гидрофобные домены ГПЭ–ХПЭ.^{3,5} Поведение таких ИПЭК, растворимых в воде и достигших равновесия (см. выше), в разбавленном растворе в определенной степени схоже с поведением обычных полиэлектролитов. Методы получения растворимых равновесных нестехиометричных ИПЭК из большого числа

различных пар ГПЭ–ХПЭ описаны в работах^{62–64}. Подробный обзор этих методов можно найти также в работе³.

С помощью методов аналитического ультрацентрифугирования,^{54,62,63} гельпроникающей хроматографии⁶⁵ и светорассеяния^{3,5,29,64,66} показано, что равновесные водорастворимые нестехиометричные ИПЭК, полученные в разбавленных растворах из достаточно узких фракций ХПЭ и ГПЭ, представляют собой индивидуальные полимерные частицы. Они характеризуются высокой композиционной однородностью и узким молекулярно-массовым распределением. Характеристики полиэлектролитных комплексов ПДМАЭМА–ПФ, приготовленных различными способами, представлены в табл. 2. На рис. 5,а приведены построенные в координатах Зимма данные, полученные с помощью метода упругого рассеяния света раствором комплекса ПДМАЭМА–ПФ, находящимся в состоянии термодинамического равновесия. Диаграмма имеет тот же вид, что и типичные диаграммы, полученные при обработке данных по рассеянию света растворами обычных полимеров. Анализ характеристик, приведенных в табл. 2, показал, что способ приготовления комплексов практически не влияет ни на измеряемую молекулярную массу (M_w), ни на радиус инерции (R_g), ни на второй вириальный коэффициент (A_2), ни на коэффициент седиментации (S_c). Однако упомянутые выше характеристики (за исключением M_w , скомпенсированной вследствие высвобождения противоионов) чувствительны к составу ИПЭК. Характеристики равновесных нестехиометричных ИПЭК в разбавленных водно-солевых растворах приведены в табл. 3. Видно, что значения R_g и A_2 уменьшаются, а S_c увеличиваются с увеличением отношения ГПЭ/ХПЭ, т.е. при снижении эффективного заряда ХПЭ в интервале $0 < \varphi < \varphi_c$. Отметим, что ИПЭК, перечисленные в табл. 3, при $\varphi < \varphi_c$ в разбавленном растворе присутствуют в виде отдельных частиц: каждая частица включает один полиион ХПЭ, содержащий определенное число молекул ГПЭ. Однако при приближении к φ_c ситуация существенно меняется. Прежде всего это выражается в значительном изменении диаграммы Зимма, которая становится похожей на диаграммы, характерные для полимеров в плохих растворителях. Молекулярная масса растворимых частиц увеличивается, что свидетельствует об образовании агрегатов ИПЭК, не диссоциирующих при разбавлении. Одновременно наблюдается резкое уменьшение абсолютной величины второго вириального коэффициента A_2 и изменение его знака с положительного на отрицательный (рис. 5,б, табл. 3, № 8).

Склонность к агрегации нестехиометричных частиц ИПЭК в разбавленных растворах зависит от химической природы ХПЭ и ГПЭ. В частности, она усиливается с увеличением гидрофобности исходных полиэлектролитов. В качестве примера рассмотрим поведение ИПЭК, образованного ПА-На (ХПЭ) и 5,6-ионенбромидом (ИБ), выступающим в роли ГПЭ.⁶⁷ Каждое повторяющееся звено поликатиона ИБ (5) содержит 5,5 метиленовых групп и две метильные группы на один заряд.

Таблица 2. Характеристики интерполиэлектrolитных комплексов, полученных методами титрования (ХПЭ = ПДМАЭМА ($M_w = 6.3 \cdot 10^5$), ГПЭ = ПФ ($M_w = 6.6 \cdot 10^4$), $\varphi = 0.33$, $[NaCl] = 0.1$ моль $\cdot$ л⁻¹, pH 4.0).

Способ приготовления ИПЭК	$M_w \cdot 10^{-5}$	$(R_g^2)^{1/2}$, нм	$A_2 \cdot 10^4$
Титрование ХПЭ раствором ГПЭ	7.7	38	3.3
Титрование ГПЭ раствором ХПЭ	7.7	39	2.9
Титрование смеси ХПЭ–ГПЭ соляной кислотой	7.2	37	2.8

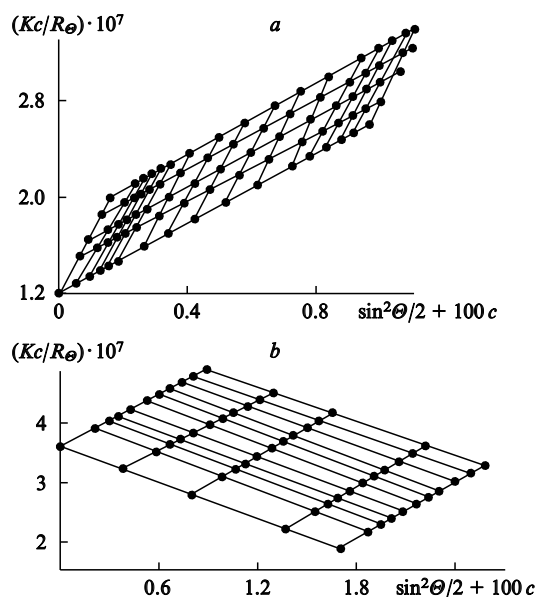


Рис. 5. Диаграммы Зимма для раствора интерполиэлектролитного комплекса ПДМАЭМА–ПФ при $\varphi = 0.33$ (а) и 0.56 (б) (см. соответственно № 6 и № 8 в табл. 3). K — оптическая постоянная, c — концентрация, R_θ — интенсивность рассеяния под углом θ .

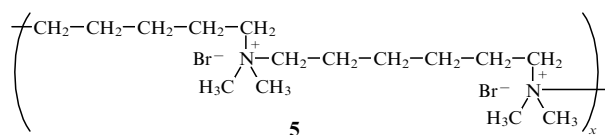


Таблица 3. Характеристики равновесных нестехиометричных интерполиэлектролитных комплексов в разбавленных водно-солевых растворах (20°C).^{3, 5, 58}

№	φ	Молекулярная масса ИПЭК		$\eta_{\text{ГПЭ}}$ (см. ³)	$(R_g^2)^{1/2}$, нм	$A_2 \cdot 10^4$	S_c , Св	Другие условия
		$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_c \cdot 10^{-5}$					
Полиэлектролит-хозяин — ПДМАЭМА; полиэлектролит-гость — ПФ-Na ($M_w = 1.7 \cdot 10^5$)								
1	0	6.3	—	—	51	8.2	2.5	pH 4.0, [NaCl] = 0.1 моль · л ⁻¹
2	0.07	7.15	6.4	1.4	48	6.5	2.7	
3	0.10	6.9	6.4	2.0	44	5.9	2.8	
4	0.13	7.35	6.5	2.3	43	5.2	—	
5	0.20	6.75	6.6	3.9	40	4.9	3.7	
6	0.33	6.7	6.8	6.5	35	2.9	6.0	
7	0.50	7.0	7.0	10.0	27	1.1	5.9	
8	0.56	28.0	—	—	27	−0.45	—	
Полиэлектролит-хозяин — ПДМАЭМА, полиэлектролит-гость — ПА-Na ($M_w = 1.4 \cdot 10^4$)								
9	0	5.3	—	—	48.5	9.4	2.0	pH 4.5, [NaCl] = 0.1 моль · л ⁻¹
10	0.125	5.5	5.4	2.1	47.5	9.5	2.1	
11	0.20	6.0	5.5	3.4	46.0	9.0	2.3	
12	0.33	5.6	5.6	5.6	43.5	8.6	2.6	
13	0.50	5.6	5.8	8.5	40.0	7.6	3.3	
Полиэлектролит-хозяин — ПФ-Na, полиэлектролит-гость — 5,6-ионенбромид ($M_w = 1.4 \cdot 10^4$)								
14	0	0.66	—	—	—	14.3	2.2	pH 7.0, [NaCl] = 0.025 моль · л ⁻¹
15	0.125	0.61	0.73	1.2	—	4.8	2.5	
16	0.20	0.62	0.78	1.9	—	2.2	2.7	
17	0.33	0.66	0.85	3.1	—	1.7	3.4	

Примечание. Измерения интенсивностей рассеяния и инкремента показателя преломления проводили, варьируя концентрацию ИПЭК при постоянной концентрации простой соли. Это осуществляли путем диализа растворов образцов против раствора общей соли.⁶⁴ Молекулярную массу ИПЭК заданного состава рассчитывали следующим образом: $M_c = P_{\text{ХПЭ}}[m_{\text{ХПЭ}} + \varphi(m_{\text{ГПЭ}} - m)]$, где $P_{\text{ХПЭ}}$ — степень полимеризации ХПЭ, $m_{\text{ХПЭ}}$ и $m_{\text{ГПЭ}}$ — молекулярные массы повторяющихся звеньев ХПЭ и ГПЭ, m — молекулярная масса соли, высвобождающейся при соединении полиэлектролитов; S_c определяли при постоянной концентрации ИПЭК, равной 0.35 мас. %. ^a Для всех комплексов $\eta_{\text{ХПЭ}} = 1$.

Гидрофобность этих групп недостаточна, чтобы подавить растворимость исходного ИБ в воде. Однако, по-видимому, в их присутствии сродство бинарных ИБ–ПА-доменов ИПЭК по отношению друг к другу повышается. Из данных, представленных в табл. 4, видно, что при значениях $\varphi \geq 0.2$, но еще значительно меньших φ_c , частицы ИБ–ПА агрегируются, в отличие от ИПЭК, представленных в табл. 3. По всей вероятности, бинарные домены в агрегированных ИПЭК образуют водо-нерастворимое ядро, а избыточные сегменты ПА экспонированы в воду и образуют корону, которая и придает растворимость частице в целом.

Возвращаясь к экспериментально полученным значениям A_2 , уменьшающимся с увеличением φ , напомним, что в соответствии с теорией Доннана–Гугенхейма,⁶⁸ вклад электростатического отталкивания зарядов полииона в общую величину A_2 может быть выражен следующим образом:

$$A_{2\text{el}} = \frac{1000 z_e^2 \gamma^2}{4 M^2 I}, \quad (13)$$

где z_e — общий заряд полииона, γ — степень связывания противоионов свободными сегментами ХПЭ, M — молекулярная масса полииона, I — ионная сила, равная концентрации простой соли в растворе. Эффективный заряд частиц нестехиометричного ИПЭК в интервале pH, соответствующем полной ионизации ХПЭ, зависит от φ

$$\frac{z_e}{M} = \frac{1 - \varphi}{M_0}, \quad (14)$$

где M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена ХПЭ. Из уравнений (13) и (14) получаем

$$A_{2\text{el}} \sim \frac{(1 - \varphi)^2}{I}. \quad (15)$$

Таблица 4. Характеристики ИПЭК, образованного ПА-Na (ХПЭ) и 5,6-ионенбромидом (ГПЭ) ($M_{w\text{ХПЭ}} = 1.2 \cdot 10^5$, $M_{w\text{ГПЭ}} = 1.4 \cdot 10^4$, pH 7.2, $[\text{NaBr}] = 0.025$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, 20°C).

№	φ	$M_w \cdot 10^{-5}$	n		$A_2 \cdot 10^3$
			ХПЭ	ГПЭ	
1	0.07	1.8	1	1.4	11.8
2	0.10	1.8	1	1.8	10.3
3	0.13	1.8	1	2.4	7.4
4	0.20	2.6	2	7.3	3.8
5	0.33	3.8	3	18.0	1.9

На рис. 6,а приведена зависимость экспериментальных значений A_2 при постоянной ионной силе от $(1 - \varphi)^2$, которая хорошо соответствует соотношению (15). Соотношение (15) применимо также и в случае изменения ионной силы при фиксированном φ (рис. 6,б). Вместе с тем, предполагая, что радиус инерции клубка полиэлектролита прямо пропорционален радиусу эквивалентной сферы и что заряд вблизи цепи полиэлектролита в основном скомпенсирован противоионами, в соответствии с теорией исключенного объема можем записать

$$A_2 \sim \frac{R_g^3}{M_w^2} \quad (16)$$

Экспериментальные данные, представленные в табл. 3, хорошо подчиняются соотношению (16) (рис. 7).

Соответствие экспериментальных данных приведенным выше теоретическим соотношениям подтверждает вывод о том, что растворимые равновесные ИПЭК, состав которых находится в интервале $0 < \varphi < \varphi_c$, в разбавленных растворах ведут себя как обычные полиэлектролиты, различающиеся плотностью заряда.

Поведение в растворах нестехиометричных ИПЭК, появляющихся при комплексобразовании линейных полиионов ХПЭ с относительно небольшими заряженными глобулярными частицами, играющими роль ГПЭ, сходно с поведением нестехиометричных ИПЭК, состоящих из линейных полиэлектролитов. Это справедливо, в частности, для катионных дендримеров,^{22–24} белков,^{28–30} а также отрицательно заряженных золь поликремниевой кислоты,^{55–60} взаимодействующих с линейными полиэлектролитами, степени полимеризации которых достаточно высоки.

Следует подчеркнуть, однако, что описанное выше поведение отнюдь не характерно для ИПЭК, образованных полиэлектролитными парами, не склонными участвовать в

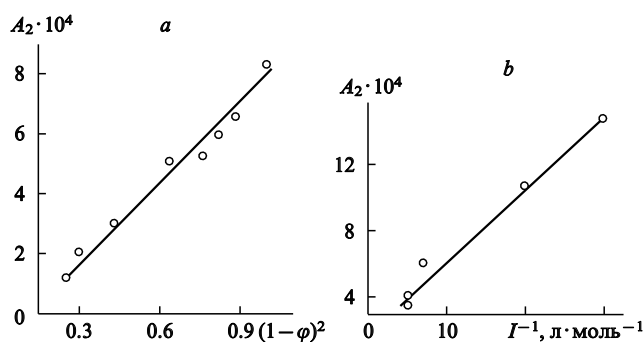


Рис. 6. Зависимости второго вириального коэффициента (A_2) растворов ИПЭК, образованных ПДМАЭМА ($M_w = 6.3 \cdot 10^5$) и ПФ-Na ($M_w = 1.7 \cdot 10^4$), от их составов при постоянной ионной силе $I = [\text{NaCl}] = 0.1$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (а) и от ионной силы при постоянном составе (б).

б: $\varphi = 0.33$; pH 4.0, $T = 20^\circ\text{C}$.

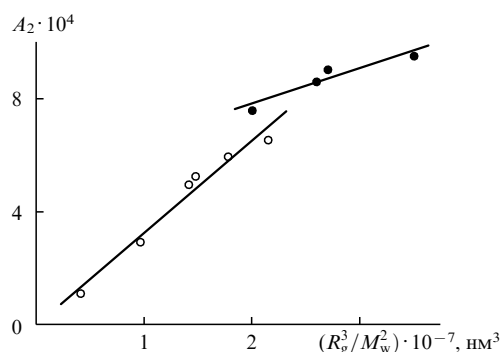


Рис. 7. Второй вириальный коэффициент (A_2) в координатах уравнения (16) для разных систем (см. табл. 3).

реакциях обмена, даже при условии, что исходные компоненты взяты в нестехиометричном соотношении и полиионы высокой степени полимеризации присутствуют в избытке. В таких системах равновесие не устанавливается по причинам кинетического характера. К числу «неуравновешивающихся» относятся, например, ИПЭК, образующиеся при смешении полиаминов или полиаммонийных солей с полисульфатами или полисульфонатами. Межцепные ионные пары в таких ИПЭК дополнительно стабилизируются за счет специфических донорно-акцепторных взаимодействий. В этом случае комплексобразование приводит к формированию относительно крупных агрегатов ИПЭК, содержащих большое число противоположно заряженных полиионов. Такие агрегаты образуются, в частности, при взаимодействии полистиролсульфоната натрия (ПСС-Na) с поли-*N*-диметил-*N*-диаллиламмонийхлоридом.^{69–72}

3. Превращения интерполиэлектrolитных комплексов в солевых растворах

Типичные зависимости приведенной мутности (τ/τ_{max}) от ионной силы для смесей ХПЭ–ГПЭ в воде при $Z < \varphi_c$, θ , близкой к 1 ($Z = \varphi$), и концентрации ХПЭ ниже концентрации кроссовера представлены на рис. 8,а. Область гомогенности *I* соответствует разбавленным растворам равновесных нестехиометричных ИПЭК. Такие растворы прозрачны. В них частицы ИПЭК ведут себя аналогично индивидуальным полиэлектролитам. Отметим, что область *I* тем шире, чем меньше φ , т.е. чем ниже заселенность ХПЭ частицами ГПЭ. В области *II* система также гомогенна. Но при этих концентрациях низкомолекулярных солей ИПЭК уже не существуют: в растворе они диссоциированы на исходные компоненты, так как противоположно заряженные полиионы экранированы друг от друга низкомолекулярными противоионами. В областях повышенной мутности, проявляющихся для различных *Z* при промежуточных концентрациях солей, происходит фазовое разделение, и исследованные системы становятся гетерогенными. Седиментограммы системы ХПЭ–ГПЭ при различных концентрациях соли (профили 1–3) в сравнении с седиментограммами индивидуальных ХПЭ и ГПЭ (профили 4 и 5) представлены на рис. 8,б. Профили 1 и 2, характеризующиеся одним седиментационным пиком, относятся к области гомогенности *I*. Профиль 3 с двумя пиками соответствует области гетерогенности.^{3, 73}

Результаты подробных исследований фазового поведения зарядово-нестехиометричных смесей противоположно заряженных полиэлектролитов в солевых растворах, выполненных методами светорассеяния, аналитического и препаративного ультрацентрифугирования, флуориметрии (в системах, содержащих флуоресцентно меченные ХПЭ- и ГПЭ-тушители), анализа состава выделенных фаз и т.д.^{73–80} помогли представить картину в целом.

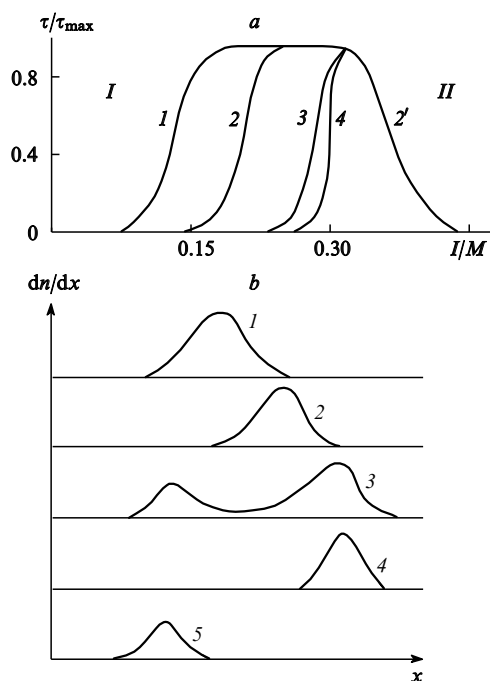
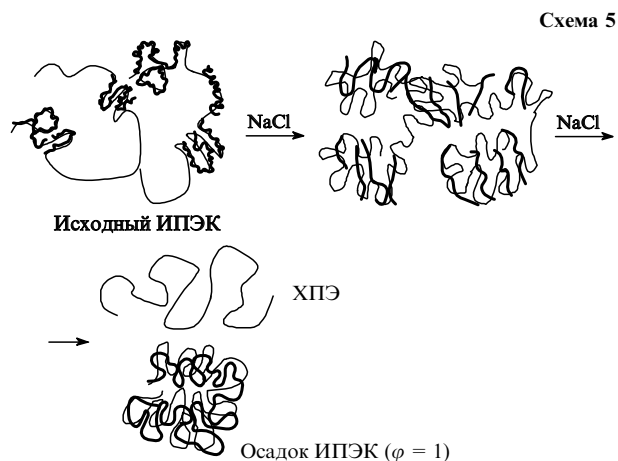


Рис. 8. Фазовое поведение смесей ПМА-Na ($M_w = 2.6 \cdot 10^5$)–ПВП ($M_w = 6.0 \cdot 10^4$) в зависимости от ионной силы, варьируемой добавлением NaBr (рН 7.5, $T = 20^\circ\text{C}$).⁷¹

a — зависимости относительного пропускания ($\tau/\tau_{\max}$) от ионной силы ($I = [\text{NaBr}]$) при $Z = 0.40$ (1), 0.33 (2, 2'), 0.25 (3), 0.40 (4); *b* — седиментограммы смесей при $Z = 0.14$, $c = 0.3$ мас.%, $\omega = 56$ 100 об·мин⁻¹, $I = [\text{NaBr}] = 0.2$ (1), 0.35 (2), 0.48 моль·л⁻¹ (3); ПМА-Na (4) и ПВП (5) при $[\text{NaBr}] = 0.48$ моль·л⁻¹.

Повышение концентрации соли в пределах области гомогенности I (см. рис. 8, *a*) ухудшает термодинамическое качество растворителя, что, в свою очередь, приводит к уменьшению размеров частиц растворенных ИПЭК. В то же время определяемое величиной $\varphi_c(I)$ предельное содержание ХПЭ, заселенного цепями ГПЭ, при превышении которого в системе наступает фазовое разделение, также уменьшается. Это означает, что чем выше исходное значение φ , $\varphi_0 = Z$, тем ниже критическая ионная сила (I_c), необходимая для снижения $\varphi_c(I)$ до φ_0 , и тем шире область I (см. рис. 8, *a*, кривые 1–4). Для минимизации свободной энергии системы в целом при $I > I_c$ частицы ИПЭК должны потерять некоторое количество цепей ГПЭ. Это происходит путем перераспределения цепей ГПЭ между цепями ХПЭ по описанному выше механизму интерполиэлектrolитного обмена. В результате реакционная система диспропорционирует: образуется стехиометричный ИПЭК, который выделяется в отдельную фазу, а частицы нестехиометричного ИПЭК состава $\varphi' = \varphi_c(I) < Z$ (т.е. обедненные ГПЭ по сравнению с исходными) остаются в растворе. Дальнейшее повышение концентрации соли в пределах области гетерогенности приводит к увеличению количества выделяющегося в отдельную фазу стехиометричного комплекса, который остается в равновесии с частицами растворимого ИПЭК состава φ' . Очевидно, что в условиях, когда значение θ близко к 1, величина φ' не может быть меньше отношения степеней полимеризации ГПЭ и ХПЭ. Тогда если $\varphi_c(I) < P_{\text{ГПЭ}}/P_{\text{ХПЭ}}$, то после осаждения стехиометричного ИПЭК в супернатанте остаются свободные цепи ХПЭ (схема 5).⁸¹ Максимальная концентрация ХПЭ в супернатанте может достигать $[\text{ХПЭ}]_\infty = [\text{ХПЭ}]_0(1 - \varphi)$, где $[\text{ХПЭ}]_0$ — его исходная концентрация.

Заметим, что описанное выше фазовое поведение ИПЭК в солевых растворах однозначно не определяется ионной силой. Величина I_c для каждого ИПЭК существенно зависит



от природы противоионов ХПЭ.⁷³ Кривые турбидиметрического титрования полиэлектrolитных комплексов ПА-Na (ХПЭ)–ИБ (ГПЭ) ($\varphi = 0.33$) различными простыми солями представлены на рис. 9. При сравнении кривых 1–4 видно, что в ряду $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, K^+ , Na^+ , Li^+ значение I_c уменьшается по мере возрастания сродства катиона к группе COO^- (см.⁸¹). В то же время величина I_c не зависит от природы коанионов ХПЭ, в частности F^- , Cl^- и Br^- (см. рис. 9, кривые 2'–2'''). Описанные выше данные согласуются с недавно проведенными измерениями зависимостей коэффициентов седimentации от ионной силы раствора для интерполиэлектrolитных комплексов ПМА (ХПЭ)–ПВП (ГПЭ) ($\varphi = 0.37$) и свободного ПМА-Na при низких концентрациях добавленных солей, т.е. в условиях, когда ИПЭК еще вполне устойчивы.⁷⁷ Оказалось, что в интервале значений ионной силы $0 < I < 0.1$ моль·л⁻¹ добавление NaCl приводит к значительному возрастанию величины S_c как для ИПЭК (от 1.7 до 4.35 Св), так и для свободного ПМА-Na (от 1.3 до 2.5 Св). Это указывает на компактизацию растворенных полимерных частиц из-за связывания противоионов Na^+ отрицательно заряженными звеньями ПМА. Сродство к карбоксилатным группам у катионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ существенно меньше, чем у катионов Na^+ . Поэтому при равном увеличении ионной силы путем добавления в систему тетраметиламмоний-хлорида измеряемые величины S_c меняются весьма незначительно. Похожие эффекты наблюдали также и в случае растворимых нестехиометричных ИПЭК, образованных катионными ХПЭ и анионными ГПЭ, но применительно к химической природе низкомолекулярных анионов. Например, показано, что ИПЭК, состоящий из поли-N-этил-4-винилпиридинийфторида (ХПЭ) и ПМА (ГПЭ) ($\varphi = 0.33$), разрушается при $[\text{NaF}]_c = 0.2$, $[\text{NaCl}]_c = 0.03$ и

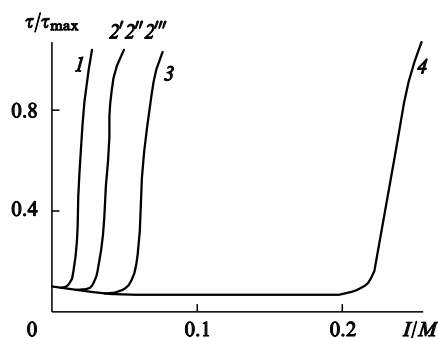


Рис. 9. Зависимости относительного пропускания ($\tau/\tau_{\max}$) от ионной силы при титровании ИПЭК, образованного в смеси ПМА-Na ($M_w = 1.8 \cdot 10^5$)–ИБ ($M_w = 1.4 \cdot 10^4$) ($Z = \varphi = 0.33$) растворами LiCl (1); NaX, где X = F (2'), Cl (2''), Br (2'''); KCl (3); $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ (4); концентрация ИПЭК в растворе 0.01 мас.%, рН 8.5, $T = 20^\circ\text{C}$.⁷³

$[\text{NaBr}]_c = 0.01$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. Этот порядок соответствует возрастающему средству галогенидов к пиридиновым звеньям ХПЭ. В то же время в данном случае I_c совершенно не зависит от природы простых катионов.⁸²

Концентрация соли, при которой ИПЭК диссоциирует с выделением исходных полиэлектролитов в раствор и фазово-разделенные системы вновь гомогенизируются (т.е. переходят в область II, см. рис. 8,а), зависит от природы обоих экранирующих противоионов.^{78, 79}

На рис. 10 представлены зависимости относительных интенсивностей флуоресценции ПМА* (ХПЭ), изначально включенного в растворимый нестехиометричный интерполиэлектролитный комплекс ПМА*–ПВП, от концентрации простых солей. Интенсивность флуоресценции исходного ИПЭК мала вследствие ее тушения пиридиновыми кольцами ГПЭ. Увеличение интенсивности флуоресценции при титровании раствора ИПЭК растворами солей свидетельствует об уменьшении доли флуоресцентных меток ХПЭ, взаимодействующих со звеньями ГПЭ, что может быть следствием диссоциации интерполиэлектролитных дуплексов. Изучение седиментации электролитных комплексов ПМА*Na–ПВП в соответствующих солевых растворах с помощью снабженной УФ-детектором высокоскоростной аналитической ультрацентрифуги, показало, что кривые, представленные на рис. 10, действительно количественно описывают степень расщепления ИПЭК на исходные полиэлектролитные компоненты.⁸⁰

Сопоставление кривых флуориметрического титрования раствора ПМА* (ХПЭ)–ПВП (ГПЭ) растворами хлоридов различных щелочных металлов и тетраметиламмония (рис. 10,а) показало, что способность низкомолекулярных

катионов экранировать взаимодействующие противоположно заряженные полиионы (тем самым вызывая диссоциацию ИПЭК) уменьшается в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ \gg (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. В таком же ряду уменьшается средство катионов к полианионам поликарбоновых кислот.⁸¹ На рис. 10,б представлены кривые флуориметрического титрования того же ИПЭК растворами различных тетраметиламмонийгалогенидов. Видно, что концентрация тетраметиламмонийбромида (определяющая ионную силу), достаточная для разрушения ИПЭК, минимальна, а даже при очень высоких концентрациях тетраметиламмонийфторида комплекс сохраняет устойчивость. Тетраметиламмонийхлорид занимает промежуточное положение. Отметим, что в аналогичной последовательности уменьшается средство галогенидов к поликатионам ПВП.⁸²

Заметное снижение интенсивности флуоресценции при концентрациях галогенидов щелочных металлов, существенно меньших, чем те, что требуются для разрушения ИПЭК, прослеживается при анализе рис. 10,а. По-видимому, компактизация частиц ИПЭК, обусловленная специфическим связыванием ионов щелочных металлов избыточными звеньями ПМА, способствует тушению флуоресценции внутри частиц ИПЭК. Подобное снижение не наблюдается в случае солей тетраметиламмония из-за значительно более низкого средства катионов $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ к группам COO^- (см.⁷⁹).

Пороговую концентрацию низкомолекулярной соли, необходимую для разрушения нерастворимых стехиометричных ИПЭК, можно установить по просветлению реакционной системы. Эта величина не зависит от степени полимеризации ХПЭ, но резко увеличивается при возрастании степени полимеризации олигомеров ГПЭ, достигая определенного предела (рис. 11).⁸⁰ Однако следует отметить, что просветление реакционной системы не обязательно свидетельствует об исчерпывающем разрушении солевых связей и полном разделении цепей ГПЭ и ХПЭ, особенно если ГПЭ имеет высокую молекулярную массу. Анализ результатов седиментации показал, что между противоположно заряженными полиионами может сохраняться некоторое число динамических контактов даже в разбавленном растворе, образующемся при переходе через точку просветления. Эти контакты полностью разрушаются только при более высоких концентрациях солей.⁷⁸

Следует подчеркнуть, что если обмен ГПЭ между частицами комплекса по каким-либо причинам запрещен, то фазовое разделение в растворах нестехиометричных ИПЭК при добавлении солей не происходит. В частности, добавление NaCl к упомянутым выше растворам полиэлектролитных комплексов ПА(или ПМА)–ПТБА вызывает фазовое разделение при комнатной температуре, но эти же растворы остаются гомогенными при температурах 40–60°C, при которых обмен поликатионами подавлен гидрофобными взаимодействиями.⁵⁹ В растворах ПА (ХПЭ)–ПЭ (ГПЭ) не происходит фазового разделения даже при высоких концентрациях соли, если между цепями ХПЭ и ГПЭ наряду с электростатическими взаимодействиями создается и некоторое число ковалентных связей.^{74–77} При концентрации соли, достаточной для разрушения интерполиэлектролитных ионных пар, ковалентные связи, естественно, сохраняются. Поэтому бывшие частицы ИПЭК теперь ведут себя как привитые сополимеры, оказавшиеся в растворителе, общем для основной цепи и привитых ветвей.

В работах^{83–86} описано новое семейство водорастворимых ИПЭК, которые в качестве одного из компонентов включают блок-сополимер, содержащий ионный и неионный водорастворимые блоки. Такие ИПЭК предложено называть блок-иономерными комплексами (БИК). Они могут сохранять растворимость даже при $Z = \varphi = 1$, где Z — зарядовое отношение полиэлектролитных составляющих. Примером может служить БИК, образованный диблок-сополимером

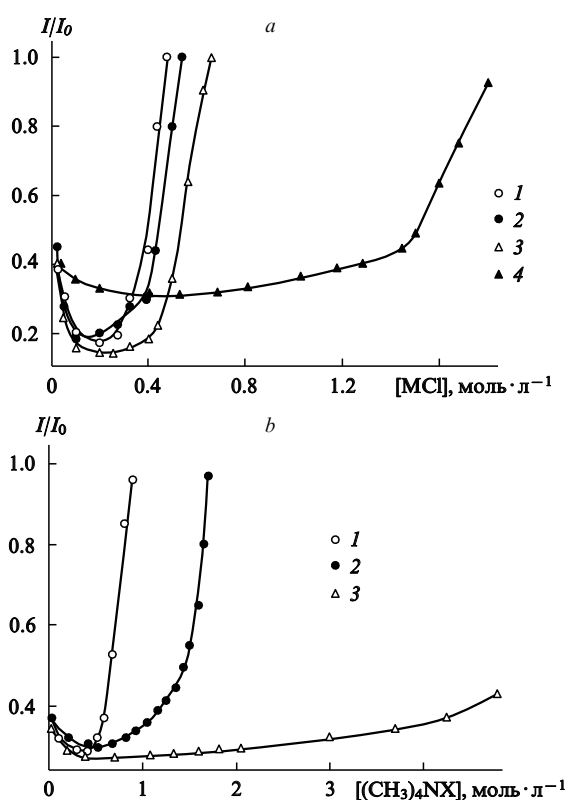


Рис. 10. Зависимости относительных интенсивностей флуоресценции (I/I_0) раствора ИПЭК, образованного ПМА*Na ($P_w = 2150$) и ПВП ($P_w = 390$) от концентрации солей с различными катионами (а) и анионами (б); $Z = \varphi = 0.3$, $[\text{ПМА}^*] = 2 \cdot 10^{-3}$ осново-моль $\cdot$ л $^{-1}$, pH 9.5, $T = 20^\circ\text{C}$ (I_0 — интенсивность флуоресценции свободного ХПЭ в аналогичном растворе соли).⁷⁷
а: M = Li (1), Na (2), K (3), $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ (4); б: X = Br (1), Cl (2), F (3).

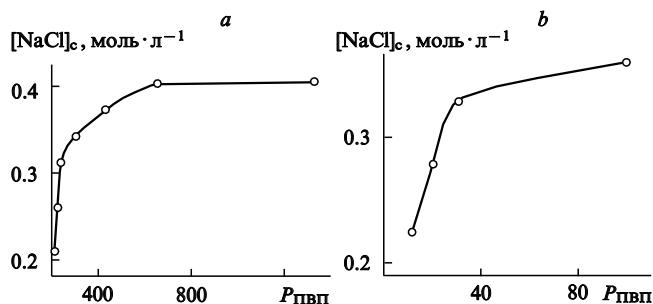


Рис. 11. Изменение пороговой концентрации хлорида натрия, необходимой для диссоциации интерполиэлектrolитного комплекса ПВП-ПМА* при высокой (a) и низкой (b) степени полимеризации ПВП.

$P_w(ПМА^*) = 3.9 \cdot 10^3$, $\varphi = 0.30$, $T = 20^\circ\text{C}$.

ПМА-Na ($P = 188$) – блок-полиэтиленоксид ($P = 176$) и ПВП ($P = 100$).⁸³ При $Z = \varphi = 1$ юнимер БИК содержит гидрофобный домен стехиометричного интерполиэлектrolитного комплекса ПМА – ПВП, ковалентно связанный с гидрофильным блоком полиэтиленоксида, т.е. фактически представляет собой комплексную амфифильную макромолекулу. Юнимеры БИК ведут себя как поверхностно-активные вещества, характеризующиеся определенным значением ККМ. Действительно, при концентрациях выше ККМ они агрегируются и образуют полимерные мицеллы с нерастворимым ядром, собранным из ИПЭК-доменов, и короной из полиэтиленоксидных блоков, которая придает мицеллам растворимость в воде и устойчивость по отношению к дальнейшей агрегации. В то же время мицеллы БИК могут вступать в полиэлектrolитные реакции обмена с гомополиэлектrolитами (в частности, с ПСС-Na или ПМА-Na). В отличие от любых других полимерных мицелл они дезагрегируются при добавлении низкомолекулярных солей. Дезагрегация происходит из-за разрушения ИПЭК-ядра, вызванного электростатическим экранированием аналогично тому, как это описано выше для обычных ИПЭК.⁸³

Адсорбцию полиэлектrolитов на больших противоположно заряженных поверхностях можно также рассматривать в терминах образования ИПЭК. С этой позиции изучена адсорбция ПВП на поверхности частиц полистирольного латекса, покрытой химически связанными с ней карбоксильными группами.^{87–92} Диаметр латексных частиц ($5 \cdot 10^2$ нм) был намного больше контурной длины полиэлектrolита. Поверхностная плотность карбоксильных групп составляла ~ 5 нм $^{-2}$, их $pK_a = 6.8$. Исходная электрофоретическая подвижность (ЭФП) частиц латекса при pH 9, когда все карбоксильные группы ионизованы, отрицательна. Зависимость ЭФП от Z представлена на рис. 12. Видно, что с увеличением Z поверхностный заряд уменьшается, а при $Z = 1$ становится нулевым. Однако в отличие от равновесных стехиометричных ИПЭК, образующихся при взаимодействии полностью ионизованных противоположно заряженных линейных полиэлектrolитов, здесь в изоэлектрической точке заметное число принадлежащих поверхности отрицательных групп и положительных звеньев адсорбирующихся поликатионов из-за стерических ограничений не находят друг друга и поэтому не могут образовать контактные ионные пары. «Неспаренные» звенья адсорбированных поликатионов остаются в петлях и в «свободных хвостах». Их, так же как и «неспаренные» заряды поверхности, нейтрализуют соответствующие низкомолекулярные противоions. Поэтому в поверхностном слое, образующемся в изоэлектрической точке, сохраняются центры, способные адсорбировать как избыток поликатионов (обращение заряда), так и полианионы, если их добавляют в реакционную систему.

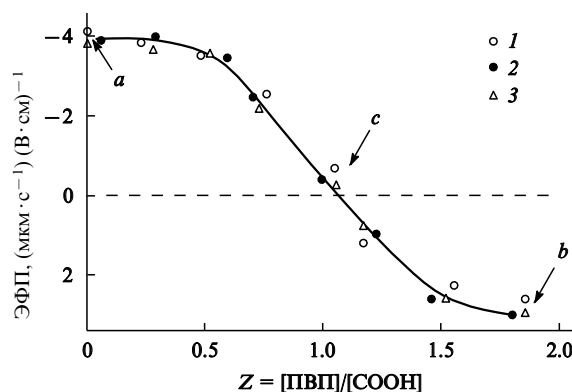
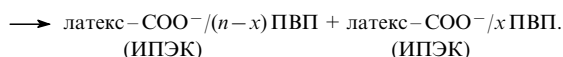
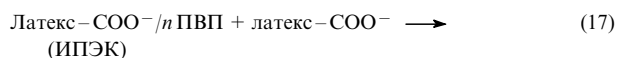


Рис. 12. Зависимость электрофоретической подвижности частиц латекс-ПВП от состава их поверхностного слоя.

Концентрация частиц латекса, л $^{-1}$: 1 — $1.8 \cdot 10^{12}$, 2 — $1.8 \cdot 10^{11}$, 3 — $9.0 \cdot 10^9$; pH 9.0, $T = 20^\circ\text{C}$.

В самом деле, при $Z > 1$ происходит обращение заряда латексных частиц, что свидетельствует об адсорбции на них некоторого избыточного количества поликатионов. В то же время зависимость ЭФП от Z «не чувствует» изменения концентрации латекса. Это показывает, что ПВП прочно связывается с поверхностью адсорбента. Действительно, при титровании латекса раствором ПВП появляется свободный полиэлектrolит, который накапливается в растворе только после полного насыщения им поверхности латекса. Несмотря на это, частицы латекса при случайных столкновениях друг с другом легко обмениваются адсорбированными поликатионами. Этот факт установлен экспериментально: исходный отрицательно заряженный латекс (рис. 12, стрелка a) смешивали с аналогичным латексом, но перезаряженным адсорбированными поликатионами ПВП (рис. 12, стрелка b); при смешении латексные частицы, несущие противоположные заряды, вначале агрегируются, затем образовавшиеся агрегаты самопроизвольно редиспергируются до индивидуальных частиц, размер которых совпадает с размером частиц исходного латекса. Однако ЭФП, измеренная после редиспергирования, имеет промежуточное значение (рис. 12, стрелка c). Последнее однозначно свидетельствует о том, что в системе, полученной в результате смешения, произошло перераспределение адсорбированных поликатионов ПВП между латексными частицами.



Аналогично ведут себя отрицательно заряженные малые мономеллярные липосомы (ММЛ) при взаимодействии с ПВП.^{92,93} При добавлении раствора ПВП к суспензии ММЛ, построенных из цвиттер-ионного липида — фосфатидилхолина (или дипальмитоилфосфатидилхолина) и анионного липида — кардиолипина, поликатионы прочно адсорбируются на поверхности липосом. Однако последующее добавление раствора ПА-Na приводит к быстрому удалению ПВП с поверхности из-за образования еще более прочного интерполиэлектrolитного комплекса ПА – ПВП. Комплекс ММЛ – ПВП, подобно обычным ИПЭК, диссоциирует в присутствии низкомолекулярных солей (например, NaCl). Оба превращения сопровождаются полной регенерацией исходных ММЛ.

Приведенные выше примеры отражают «идеальные взаимоотношения» между полиэлектrolитами и противоположно заряженными поверхностями. Такое поведение на самом деле характерно лишь для систем, в которых доминирую-

шую роль при адсорбции играет электростатическая составляющая. Иначе обстоит дело, если наряду с электростатическим притяжением имеет место какое-либо другое взаимодействие (водородные связи, гидрофобные или донорно-акцепторные взаимодействия и т.п.). Полиионный обмен или замещение в таких системах не происходят, а добавление низкомолекулярных солей не приводит к десорбции связанных с поверхностью полиионов. Например, в отличие от ПВП ($\beta > 90\%$), сополимеры ПВП, содержащие гидрофобные участки, не десорбируются с поверхности упомянутых выше ММЛ при добавлении NaCl.⁹³

Можно полагать, что именно неидеальная электростатическая или сильная неэлектростатическая адсорбция растворимого полиэлектролита на поверхности твердых сорбентов играет ключевую роль в технологии получения тонких многослойных пленок ИПЭК.⁷ В этом случае при адсорбции образуется исходная межфазная граница, способная прочно связать другой противоположно заряженный полиэлектролит при контакте с его раствором. Таким образом получается первый исходный нанослой ИПЭК. Он служит основой для формирования и многократного воспроизведения других таких же слоев. Их наносят путем последовательного погружения сорбента в растворы противоположно заряженных полиэлектролитов. Факторы, ограничивающие полиэлектролитные реакции обмена, благоприятствуют сохранению целостности каждого вновь образующегося слоя и регенерации «липкой» межфазной границы, необходимой для каждого последующего нанесения.

III. Комплексообразование полиэлектролитов с противоположно заряженными гидрогелями

В конце 1980-х годов была обнаружена способность макроскопических образцов слабо сшитых полиэлектролитных гидрогелей (#ПЭ) поглощать противоположно заряженные линейные полиэлектролиты из водных растворов с образованием сшитых интерполиэлектролитных комплексов (#ИПЭК).^{94, 95} Объектами исследования были гидрогели, содержавшие 1–2 химические сшивки на 200 повторяющихся мономерных звеньев. В исходном состоянии их равновесная степень набухания составляла $\sim 10^3$. Оказалось, что комплексообразование, приводящее к появлению #ИПЭК, контролируется теми же факторами, что и реакции между противоположно заряженными линейными полиэлектролитами. При использовании в качестве партнеров слабых полиэлектролитов область pH, в которой #ИПЭК образуются и сохраняют устойчивость, ограничена кривыми, приведенными на рис. 1.

Показано, что сорбция линейных ПЭ вызывает резкое уменьшение объема прореагировавшего гидрогеля (на 2–3 порядка). В ходе интерполиэлектролитной реакции слабо набухшая оболочка образующегося #ИПЭК сосуществует с сильно набухшим ядром исходного #ПЭ. Сосуществующие области разделены отчетливой границей, как это представлено на схеме 6.

Механизм сорбции растворимых #ПЭ включает две независимые интерполиэлектролитные реакции. Стадия, определяющая скорость поглощения, представляет собой эстафетный перенос сегментов полииона от одного фрагмента сетки #ПЭ к другому (исходно вакантному) путем интерполиэлектролитной реакции обмена

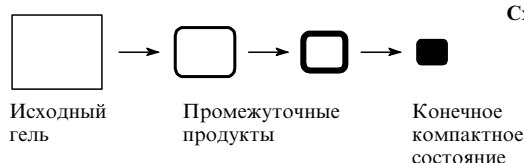
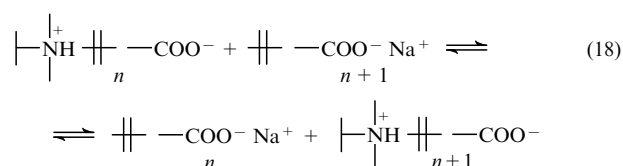


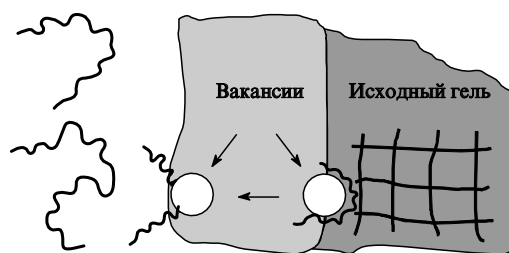
Схема 6



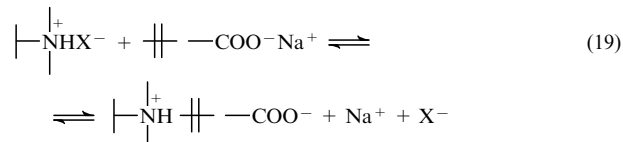
Каждый акт переноса, происходящий на межфазной границе оболочка/ядро и направленный в фазу гидрогеля, приводит к образованию вакансии в оболочке #ИПЭК, которая становится доступной другому сегменту полииона для переноса в том же направлении (схема 7).

Схема 7

Раствор линейного
полиэлектролита Интерполи-
электролит-
ный комплекс



В результате поверхность раздела между оболочкой и ядром перемещается к центру реагирующего образца, постепенно захватывая исходный гидрогель #ПЭ. В то же время заряженные вакансии вместе с нейтрализующими их противоионами перемещаются в противоположном направлении и в итоге достигают поверхности раздела между оболочкой #ИПЭК и внешним раствором. Здесь они связываются с поступающими из раствора противоположно заряженными полиионами.



Именно реакция соединения создает движущую силу, необходимую для миграции полиионов в противоположно заряженный гидрогель. Другими словами, свободная энергия реакции (19) расходуется на транспорт полиионов в фазе гидрогеля, «подталкивая» реакцию (18).⁹⁴

Это означает, что образование #ИПЭК термодинамически контролируется реакцией (19), которая происходит только в условиях (pH или степень ионизации полиэлектролитов, α , ионная сила), при которых равновесие смещено вправо. Соответственно, уже сформированный #ИПЭК диссоциирует, если равновесие (19) смещено влево. В этом случае линейные полиионы выделяются обратно в раствор и исходный гидрогель #ПЭ полностью восстанавливается. Состав конечного #ИПЭК также определяется величиной α .

Образование #ИПЭК можно остановить на любой промежуточной стадии, прекратив подачу полиионов из раствора. При этом, если условия устойчивости #ИПЭК по-прежнему соблюдаются, резкая граница между оболочкой и ядром в частично прореагировавшем образце (см. схему 6), не размывается и не перемещается в течение сколь угодно длительного времени. Таким способом можно легко контролировать толщину оболочки #ИПЭК.

В то же время образование #ИПЭК кинетически контролируется реакцией (18).⁹⁵ Процесс ускоряется при увеличении ионной силы (в интервале устойчивости ИПЭК) и при уменьшении степени полимеризации линейного полииона. Если интерполиэлектролитная реакция обмена по каким-

Таблица 5. Характер комплексообразования сшитых полиэлектролитных гидрогелей с противоположно заряженными линейными полиэлектролитами (20 °C).

Линейный полиэлектролит	M_w	Характер комплексообразования
<i>Гидрогель — #ПА-Na</i>		
ПВП	$3 \cdot 10^5$	Проникновение внутрь
	$1.5 \cdot 10^5$	То же
	$0.5 \cdot 10^5$	»
ПДМАЭМА	$6 \cdot 10^4$	»
ПЭИ	$6 \cdot 10^4$	»
Хитозан	$2 \cdot 10^5$	»
ПВПД ^a	$1.7 \cdot 10^3$	Адсорбция на поверхности
<i>Гидрогель — #ПДМАЭМА</i>		
ПА-Na	$3.5 \cdot 10^5$	Проникновение внутрь
ПМА-Na	$2.7 \cdot 10^4$	То же
	$1.6 \cdot 10^4$	»
ПСС-Na	$3.0 \cdot 10^5$	Адсорбция на поверхности
ПВС-Na ^b	$4.4 \cdot 10^3$	То же
Гепарин	$1.0 \cdot 10^5$	»

^a Сополимер *N*-этил-4-винилпиридиний/*N*-додецил-4-винилпиридиний 70/30. ^b Поливинилсульфат натрия.

либо причинам запрещена, то линейные полиионы не проникают внутрь гидрогеля #ПЭ. В таком случае на его поверхности образуется лишь тонкая пленка #ИПЭК (толщина которой близка к диаметру полииона).⁹⁶ Данные, приведенные в табл. 5, описывают характер комплексообразования различных гидрогелей #ПЭ с различными линейными полиэлектролитами. Видно, что факторы, ограничивающие реакции обмена растворимых ИПЭК линейными полиэлектролитами (присутствие в полимерных цепях гидрофобных, сульфатных или сульфонатных групп), в случае сшитых гидрогелей препятствуют неограниченному проникновению в них линейных полиионов.

Сшитые полиэлектролитные гидрогели могут сорбировать не только линейные полиионы, но и противоположно заряженные глобулярные белки с образованием соответствующих #ИПЭК. Впервые это было описано на примере взаимодействия сильно сшитого гидрогеля полиакрилата натрия (#ПА-Na) с лизоцимом,⁹⁷ а затем подробно изучено при исследовании сорбции цитохрома *c* и протамина слабо сшитыми гидрогелями #ПА-Na.^{98,99} В частности, было показано, что в бессолевых системах количество солевых связей между COO^- -группами #ПА-Na и аминоклупами белковой глобулы определяется величиной pH, а равновесный состав конечного #ИПЭК, образовавшегося при избытке белка в реакционной системе, совпадает с составом ИПЭК, который осаждается при титровании раствора линейного ПА-Na раствором соответствующего белка. При сорбции гидрогелями белков из бессолевых растворов, как и в случае сорбции линейных полиэлектролитов, на промежуточных стадиях сильно набухшее ядро гидрогеля сосуществует с резко ограниченной компактной оболочкой образующегося #ИПЭК, которая, постепенно утолщаясь, со временем поглощает весь исходный гидрогель. Однако в отличие от рассмотренных выше систем #ПЭ/линейный полиэлектролит, добавление низкомолекулярных солей здесь влияет не только на кинетику сорбции. В присутствии низкомолекулярных солей кардинально меняется распределение белка в пределах частично прореагировавшего гидрогеля: из полностью гетерогенного оно переходит в практически гомогенное.⁹⁹

IV. Структура и механические свойства интерполиэлектролитных комплексов в твердом состоянии

Несмотря на достаточно продолжительную историю изучения ИПЭК, об их структуре и свойствах в конденсированном состоянии мало что известно. К сожалению, даже немногочисленные данные из этой области в основном публиковались в малодоступных изданиях, а потому остались неизвестны широкому кругу исследователей.

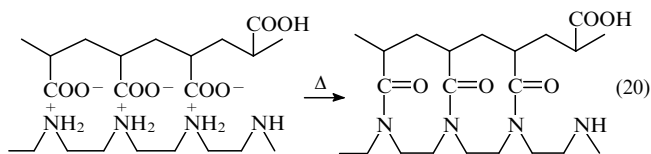
В ранних работах, посвященных анализу равновесий в реакциях связывания противоположно заряженных полиэлектролитов, на основе косвенных данных сформулировано представление об ИПЭК как о полимерных соединениях, в которых между поликатионами и полианионами существуют более или менее протяженные последовательности из контактных ионных пар, сосуществующие с отдельными петлями и хвостами. Последние можно рассматривать как структурные дефекты.¹⁰⁰ Доля спаренных звеньев в таких ИПЭК тем выше, чем больше степень превращения θ (см. рис. 1). Доля свободных гидрофильных звеньев, оказавшихся в петлях и хвостах, определяет максимальную степень набухания ИПЭК в воде. Набухание ограничено последовательностями ионных пар, которые в условиях существования ИПЭК стабилизированы кооперативным электростатическим взаимодействием.

Нерастворимые стехиометричные ИПЭК, даже полученные в разбавленных водных растворах, в отличие от рассмотренных выше равновесных растворимых нестехиометричных ИПЭК, агрегируются и образуют компактные глобулярные частицы, размер которых составляет обычно не менее десятков микрометров.^{101–103}

Наличие в стехиометричных ИПЭК структурных дефектов может быть вызвано «замораживанием» случайных межцепных ионных контактов, возникающих на ранних стадиях быстро протекающей реакции соединения полиионов, в результате которой частицы ИПЭК выделяются в отдельную фазу. Тогда последующие перегруппировки цепей, необходимые для «исправления» дефектов, протекают очень медленно, особенно в отсутствие низкомолекулярных солей. Медленную релаксацию неравновесных ИПЭК, полученных при нейтрализации сильных поликислот сильными полиоснованиями, наблюдали авторы работ^{14, 103}. Однако если причины, приводящие к возникновению неравновесных структур, заранее исключены, например при приготовлении стехиометричных ИПЭК путем полимеризации ионного мономера на противоположно заряженной полиэлектролитной матрице, то образующиеся продукты могут быть достаточно хорошо упорядочены.^{104–107}

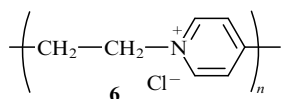
Обычно основной причиной возникновения в ИПЭК структурных дефектов является стерическое несоответствие между взаимодействующими полиэлектролитными партнерами. Большинство известных ИПЭК представляют собой продукты соединения стерически нерегулярных полиионов. Такие ИПЭК рентгенографически аморфны. Методом ионно-обменных равновесий показано, что по крайней мере 20–30% пар противоположно заряженных звеньев в них пространственно разделены.¹⁰⁸ В частности, даже продукт завершённой реакции между линейным ПЭИ и атактической ПАК, цепи которых характеризуются достаточно хорошим стерическим соответствием, рентгенографически аморфен. По данным ИК-спектроскопии при $Z = 1$ около 20% карбоксильных и иминогрупп в этом ИПЭК не входят в состав ионных пар, а располагаются в структурных дефектах.¹⁰⁹ Вместе с тем в доменах интерполиэлектролитных комплексов ПЭИ–ПА, образованных контактными ионными парами, по всей вероятности, существует достаточно хороший ближний порядок. На это указывает тот факт, что при нагревании сухой пленки ПЭИ–ПА интерполиэлектролитные

ионные пары количественно «превращаются» в ковалентные амидные связи с образованием лестничной структуры.



Карбокси- и аминогруппы, расположенные в дефектах, в этой реакции участия не принимают.^{109–111}

Сказанное выше тем не менее не означает, что кристаллические ИПЭК вообще нельзя получить путем прямого смешения противоположно заряженных полиэлектролитов. В частности, ИПЭК, образующиеся при сливании растворов ионена (6) и изотактических ПА-Na (см.¹⁰⁷) или ПФ-Na,^{112, 113}



характеризуются весьма высокой степенью кристаллическости. При всех обстоятельствах надо полагать, что стереорегулярность и определенное стерическое соответствие противоположно заряженных полиэлектролитов — необходимые условия кристаллизации ИПЭК.

Важные данные о конформациях отдельных цепей в твердом ИПЭК, состоящем из высокомолекулярной ПМАК и хитозана ($M_w = 1.9 \cdot 10^5$), $Z = 1$, получены методом малоуглового нейтронного рассеяния.¹¹⁴ В качестве полианиона была использована смесь обычной ПМАК (ПМАК(Н), $M_w = 3 \cdot 10^5$) с 2% дейтерированной ПМАК (ПМАК(Д), $M_w = 1.1 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 1.25$). Образцы ИПЭК в виде гомогенных пленок толщиной 0.1 мм получали из растворов полиэлектролитов в общем растворителе — водном растворе муравьиной кислоты. Пленки, образующиеся после испарения растворителя, тщательно промывали водой и сушили в вакууме, как описано в работе¹¹⁵. Образцы ПМАК, которые использовали для измерения невозмущенных размеров цепей ПМАК(Д), получали также в виде тонких пленок из водного раствора, содержащего 2 мол.% ПМАК(Д) и 98 мол.% ПМАК(Н). Образцами сравнения в этом случае служили пленки ПМАК(Н). Измерение малоуглового рассеяния нейтронов проводили при векторах рассеяния (Q) в интервале $4 \cdot 10^{-5} \leq Q \leq 8 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$, где $Q = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$, 2θ — угол сканирования, $\lambda = 3.03 \cdot 10^{-2} \text{ нм}$ — средняя длина волны падающего пучка нейтронов. Полуширина спектра составляла $\Delta\lambda/\lambda = 0.35$.

В случае ПМАК(Д), сильно «разбавленной» ПМАК(Н), внутримолекулярной интерференцией от ПМАК(Д) можно пренебречь. Тогда для клубкообразных цепей уравнение Дебая

$$I(Q)^{-1} = I(0)^{-1} \left(1 + \frac{Q^2 R_g^2}{3} \right) \quad (21)$$

выполняется при $QR_g < 1$, где $I(Q)$ — интенсивность рассеяния при $Q \neq 0$, $I(0)$ — интенсивность рассеяния при $\theta = 0$.

Поскольку хитозан и ПМАК(Н) характеризуются практически одинаковыми плотностями рассеяния, из уравнения (16) был определен радиус инерции цепи ПМАК(Д) в составе ИПЭК. На рис. 13 представлены графики зависимости $I(Q)^{-1}$ от Q^2 для образцов ИПЭК и ПМАК в интервале малых значений Q . Наблюдаемое равенство экстраполированных величин $I(Q)^{-1}$ свидетельствует о том, что контрастные цепи ПМАК(Д) в обоих образцах равномерно распределены и не агрегированы. Действительно, значение $R_g = 10.2 \pm 0.3 \text{ нм}$ для ПМАК(Д) в матрице ПМАК(Н) точно соответствует ожидаемому невозмущенному размеру. В отличие от этого $R_g = 17.5 \pm 0.5 \text{ нм}$ для ПМАК(Д) в матрице ИПЭК свидетельствует о заметном удлинении клубков

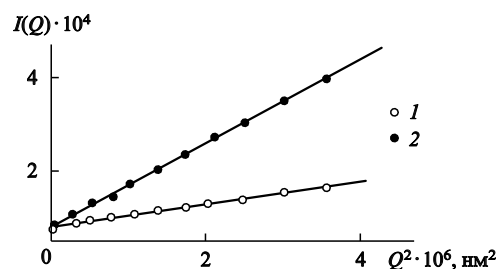


Рис. 13. Начальные участки кривых малоуглового рассеяния нейтронов ПМАК(Д) в матрице ПМАК(Н) (1) и ПМАК(Д) в матрице интерполиэлектrolитного комплекса ПМАК – хитозан (2).

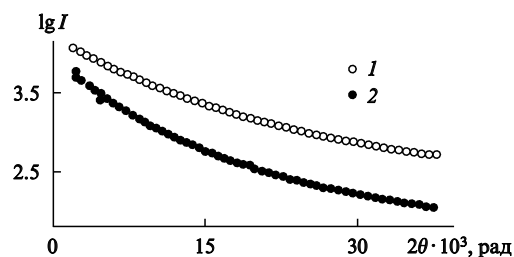


Рис. 14. Полные экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов ПМАК(Д) в матрице ПМАК(Н) (1) и ПМАК(Д) в матрице интерполиэлектrolитного комплекса ПМАК – хитозан (2).

ПМАК, взаимодействующих с хитозаном. Однако форма этих удлинённых клубков лишь незначительно отклоняется от гауссовой. Обработка экспериментальных данных нейтронного рассеяния ПМАК(Д) в матрице ПМАК(Н) (рис. 14, кривые 1 и 2) при $QR > 5$ даёт $I(Q) \sim Q^{-2}$, что точно соответствует гауссову «поведению». Для ПМАК(Д) в матрице ИПЭК получено $I(Q) \sim Q^{-2.2}$.

К сожалению, описанные выше эксперименты — пока лишь единственный известный автору пример использования метода малоуглового рассеяния нейтронов для изучения структуры ИПЭК в твердом состоянии. Несомненно, что дальнейшие систематические исследования в этой области могут оказаться в высшей степени информативными и плодотворными.

Воздушно-сухие аморфные ИПЭК в массе представляют собой прозрачные хрупкие тела. Для большинства из них вода служит общим пластификатором: слабо набухшие в воде (десятки процентов при $Z = 1$) пленки ИПЭК гибкие и эластичны. Однородную пленку ИПЭК можно сформовать из раствора соответствующих полиэлектролитов, если изначально каким-либо образом предотвратить их преждевременное электростатическое связывание друг с другом в растворе. В случае пары сильных полиэлектролитов для этого используют смешанный водно-органический растворитель, содержащий экранирующую низкомолекулярную соль (например, NaCl или NaBr) и летучий органический компонент (например, ацетон или диоксан), который препятствует высаливанию полиэлектролитов из раствора. После испарения смешанного растворителя полученную пленку многократно промывают водой, чтобы удалить неорганические соли.^{1, 15, 116} В случае слабых полиэлектролитов их преждевременное связывание в растворе можно предотвратить путем временного сдвига pH за пределы интервала устойчивости ИПЭК в кислую или щелочную область (см. рис. 1). Это достигается добавлением летучей кислоты (например, муравьиной или уксусной) или летучего основания (например, аммиака или триметиламина).¹¹⁵

Механические свойства ИПЭК, образованных парой сильных полиэлектролитов, систематически не исследовались. Однако было отмечено, что наиболее прочные водонабухающие пленки ИПЭК, испытывавшиеся в качестве

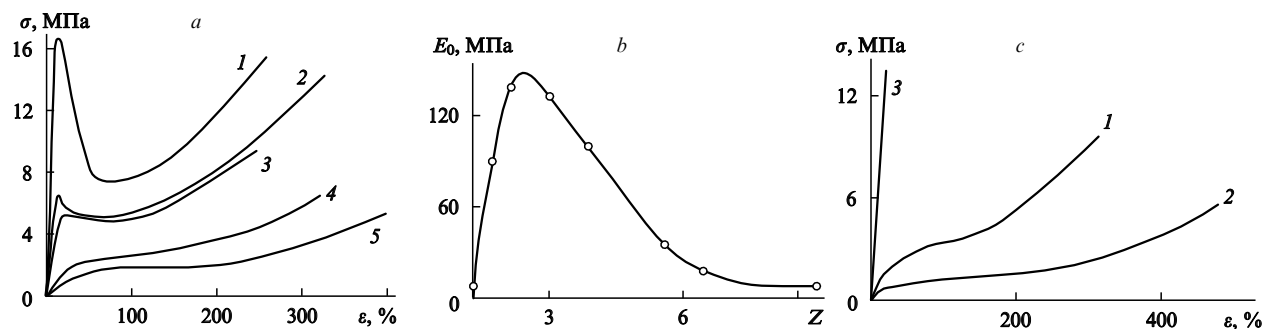
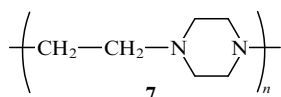


Рис. 15. Вязкоэластические свойства интерполиэлектродитных комплексов ПАК–ПЭП.

a — кривые напряжение–деформация для ИПЭК различного состава в водной среде, pH 6.0, $T = 20^\circ\text{C}$; $Z = [\text{ПАК}]/[\text{ПЭП}] = 2$ (1), 1.5 (2), 5 (3), 7 (4), 1 (5); b — зависимость начального модуля эластичности ИПЭК от состава; c — кривые напряжение–деформация для ИПЭК ($Z = 1$) в воде (1), в водном растворе NaCl (5 мас.%) (2) и в диоксане (3).

потенциальных ионообменных и разделительных мембран для обессоливания воды, получаются при $Z = 1$, т.е. когда содержание интерполиэлектродитных солевых связей в единице объема образца максимально.¹

Сложнее обстоит дело в случае мембран ИПЭК, включающих слабые полиэлектролиты,¹¹⁵ в частности полиэтиленпиперазин (7) (ПЭП, $M_n = 3 \cdot 10^5$) и ПАК ($M_n = 3 \cdot 10^5$).



Их механические свойства подробно изучены в работе¹¹⁷. Пленки различного состава $Z = [\text{ПАК}]/[\text{ПЭП}]$ получали из 50%-го водного раствора муравьиной кислоты. Кривые напряжение–деформация, описывающие вязкоэластические свойства погруженных в водную среду равновесно набухших пленок интерполиэлектродитных комплексов ПАК–ПЭП состава $Z \geq 1$, представлены на рис. 15, a . Подобным же образом выглядят кривые напряжение–деформация для большинства ИПЭК, набухших в воде. Однако в противоположность ИПЭК, состоящим из пары сильных полиэлектролитов, здесь максимальные величины разрывного напряжения (рис. 15, a) и модуля эластичности (рис. 15, b) приходится не на $Z = 1$, а на $Z = 2$. Иными словами, наибольшей прочностью обладают пленки, обогащенные ПАК. Этому же составу соответствует минимальная равновесная степень набухания ($\sim 35\%$). При $Z < 1$ прочность пленок еще ниже, чем при $Z = 1$. Несомненно, что межмолекулярные солевые связи, армирующие структуру пленки, здесь играют такую же важную роль, как и в случае ИПЭК, образованных сильными полиэлектролитами. Это следует, в частности, из рассмотрения кривых напряжение–деформация, представленных на рис. 15, c . Видно, что образец, изначально выдержанный в растворе низкомолекулярной соли, экранирующей солевые связи между противоположно заряженными полиионами, и затем испытанный в той же среде, характеризуется гораздо меньшими начальным модулем и пределом текучести. В то же время при замене воды на смесь вода–диоксан или на чистый диоксан пленки ИПЭК значительно упрочняются из-за повышения стабильности ионных пар, обусловленной уменьшением полярности среды. Тем не менее анализ механического поведения пленок ПАК–ПЭП, содержащих избыток ПАК, показывает, что дополнительные водородные связи также вносят существенный вклад в стабилизацию структуры ИПЭК. Так, начальный модуль упругости пленок интерполиэлектродитных комплексов ПАК–ПЭП с повышением температуры снижается (рис. 16). В случае ИПЭК, обогащенных ПАК, это снижение более резко и характеризуется более выраженной кооперативностью.

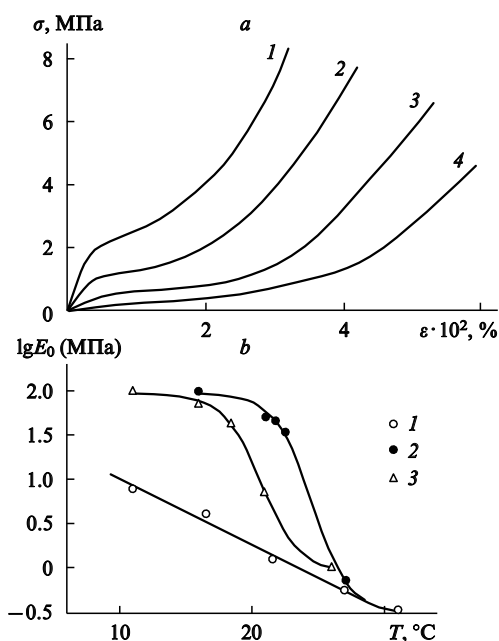


Рис. 16. Влияние температуры на вязкоэластические свойства интерполиэлектродитных комплексов ПАК–ПЭП в водной среде, pH 6.0. a — кривые напряжение–деформация, полученные при температурах 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) °C; b — температурная зависимость начального модуля эластичности, $Z = 1$ (1), 3 (2), 5 (3).

V. Заключение

Жизненно важные функции, которые выполняет любая сложная биологическая конструкция, предопределены не только прецизионно запрограммированной молекулярной структурой составляющих ее исходных биополимеров, но и контролируемыми механизмами их самосборки и реорганизации. Структура супрамолекулярных биологических частиц формируется в результате установления баланса между различными накладывающимися друг на друга многоточечными взаимодействиями, причем некоторые из них противоположно направлены (водородные, гидрофобные и донорно-акцепторные связи, электростатическое притяжение и отталкивание). Поэтому, наряду с сохранением в определенных условиях экстраординарной устойчивости, биологические структуры «умеют» перегруппировываться и существенно перестраиваться даже при незначительных изменениях в окружающей их среде. В некоторой степени эти особенности характерны и для ИПЭК, построенных из синтетических полиэлектролитов. Явления, закономерности и их истолкование, рассмотренные в данном обзоре, могут оказаться полезными для управления синтезом, структурой и свойст-

вами различных ИПЭК, предназначенных для разнообразных технических и биомедицинских применений.

Автор благодарен члену-корреспонденту РАН А.Б.Зезину за обсуждение некоторых ключевых аспектов статьи, сотрудникам, аспирантам и студентам кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ, которые участвовали в выполнении ряда цитированных выше работ, а также кандидату химических наук О.А.Пышкиной за помощь при подготовке обзора к печати.

Литература

1. H.A.Bixler, A.S.Michaels. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Vol. 10. (Eds H.F.Mark, N.G.Gaylord, N.M.Bikales). Interscience Publishers, New York; London; Sydney; Toronto, 1969. P. 765.
2. V.A.Kabanov. *Pure Appl. Chem., Macromol. Chem.*, **8**, 121 (1973)
3. V.A.Kabanov, A.B.Zezin. *Soviet Sci. Rev., Ser. B, Chem. Rev.*, **4**, 207 (1982)
4. E.Tsuchida, K.Abe. *Adv. Polym. Sci.*, **45**, 1 (1982)
5. V.A.Kabanov, A.B.Zezin. *Macromol. Chem., Suppl.*, **6**, 259 (1984)
6. А.Б.Зезин, В.В.Луценко, В.Б.Рогачева, О.А.Алексина, Р.И.Калюжная, В.А.Кабанов, В.А.Каргин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **14**, 772 (1972)
7. *Multilayer Thin Films*. (Eds G.Decher, J.B.Schlenoff). Wiley-VCH, Weinheim, 2003
8. H.G.Bungenberg de Jong. *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 27 (1932)
9. H.G.Bungenberg de Jong, W.A.Dekker. *Kolloidchem. Ber.*, **43** (143), 213 (1936)
10. H.G.Bungenberg de Jong. In *Colloid Science*. Vol. 2. Ch. 10. (Ed. H.R.Kruij). Elsevier, Amsterdam; New York, 1949. P. 335
11. I.Michaeli, J.Th.G.Overbeek, M.J.Voorn. *J. Polym. Sci.*, **23**, 443 (1957)
12. M.J.Voorn. *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **1**, 192 (1959)
13. A.S.Michaels, R.G.Mieka. *J. Phys. Chem.*, **65**, 1765 (1961)
14. A.S.Michaels, L.Mir, N.S.Schneider. *J. Phys. Chem.*, **69**, 1447 (1965)
15. A.S.Michaels, G.L.Falkenstein, N.S.Schneider. *J. Phys. Chem.*, **69**, 1456 (1965)
16. В.А.Кабанов, А.Б.Зезин, В.А.Касаикин, А.А.Ярославов, Д.А.Топчиев. *Успехи химии*, **60**, 595 (1991)
17. А.Б.Зезин, Б.С.Эльцефон, А.Р.Рудман, Н.А.Венгерова, Р.И.Калюжная, С.П.Валуева, Е.М.Копылова, А.К.Чепуров. *Хим.-фарм. журн.*, **21**, 788 (1987)
18. R.Miller, D.Bach. *Biopolymers*, **6**, 169 (1968)
19. E.Tsuchida, Y.Osada, K.Sanada. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3397 (1972)
20. В.А.Кабанов, А.Б.Зезин, А.В.Харенко, Р.И.Калюжная. *Докл. АН СССР*, **230**, 139 (1976)
21. Ж.Г.Гуляева, О.А.Полетаева, А.А.Калачев, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **18**, 2800 (1976)
22. V.A.Kabanov, A.B.Zezin, V.B.Rogacheva, Zh.G.Gulyaeva, M.F.Zansochova, J.G.H.Joosten, J.Brackman. *Macromolecules*, **32**, 1904 (1999)
23. W.Chen, N.J.Turro, D.A.Tomalia. *Langmuir*, **16**, 15 (2000)
24. V.A.Kabanov, V.G.Sergeyev, O.A.Pyshkina, A.A.Zinchenko, A.B.Zezin, J.G.H.Joosten, J.Brackman, K.Yoshikawa. *Macromolecules*, **33**, 9587 (2000)
25. A.V.Kabanov, V.A.Kabanov. *Bioconjugate Chem.*, **6**, 7 (1995)
26. In *Self-Assembling Complexes for Gene Delivery*. Pt. 4. (Eds A.V.Kabanov, P.L.Felgner, L.W.Saymour). Wiley, Chichester, 1998. P. 167
27. V.A.Kabanov. In *Polymerization in Organized Media*. (Ed. C.M.Paleos). Gordon Breach, Philadelphia, 1992. P. 369
28. В.А.Кабанов, В.П.Евдаков, М.И.Мустафаев, А.Д.Антипина, *Молекулярная биология*, **11**, 582 (1977)
29. V.A.Kabanov, A.B.Zezin, M.I.Mustafaev, V.A.Kasaikin. In *Polymeric Amines and Ammonium Salts*. (Ed. E.J.Goethals). Pergamon, Oxford, 1980. P. 173
30. В.С.Зайцев, В.А.Измурдов, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Докл. АН*, **323**, 890 (1992)
31. З.Х.Ибрагимова, Е.М.Ивлева, Н.В.Павлова, Т.А.Бородулина, В.А.Ефремов, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **34**, 139 (1992)
32. З.Х.Ибрагимова, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **28**, 1640 (1986)
33. Е.А.Лысенко, Т.К.Бронич, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 218 (1994)
34. Т.А.Коробко, В.А.Измурдов, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 179 (1994)
35. Ю.В.Хандурина, В.Б.Рогачева, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 229 (1994)
36. Ю.В.Хандурина, А.Т.Дембо, В.Б.Рогачева, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 235 (1994)
37. Ю.В.Хандурина, В.Б.Рогачева, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 241 (1994)
38. E.Tsuchida, Y.Osada. *Macromol. Chem.*, **175**, 603 (1974)
39. А.В.Харенко, Е.А.Старикова, В.В.Луценко, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **18**, 1604 (1976)
40. Ж.Г.Гуляева, М.Ф.Зансохова, Е.Ф.Разводовский, В.С.Ефимов, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **25**, 1238 (1983)
41. V.A.Izumrudov, A.P.Savitskii, K.N.Bakeev, A.B.Zezin, V.A.Kabanov. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 709 (1984)
42. V.A.Izumrudov, T.K.Bronich, A.B.Zezin, V.A.Kabanov. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 439 (1985)
43. V.A.Kabanov, A.B.Zezin, V.A.Izumrudov, T.K.Bronich, K.N.Bakeev. *Macromol. Chem., Suppl.*, **13**, 137 (1985)
44. A.B.Zezin, V.A.Izumrudov, V.A.Kabanov. *Front. Macromol. Sci., Blackwell Sci.*, 219 (1989)
45. К.Н.Бакеев, В.А.Измурдов, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Докл. АН СССР*, **229**, 1405 (1988)
46. К.Н.Бакеев, В.А.Измурдов, С.И.Кучанов, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Докл. АН СССР*, **300**, 132 (1988)
47. К.Н.Бакеев, В.А.Измурдов, С.И.Кучанов, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Macromolecules*, **25**, 4249 (1992)
48. V.A.Izumrudov, T.K.Bronich, O.S.Saburova, A.B.Zezin, V.A.Kabanov. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 7 (1988)
49. М.Г.Краковяк, Е.В.Ануфриева, С.С.Скороходов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **14**, 1127 (1972)
50. Н.Р.Павлова, Ю.Е.Кириш, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **21**, 2062 (1979)
51. В.А.Кабанов, М.В.Жирякова, С.И.Каргов, А.Б.Зезин, В.А.Измурдов. *Докл. АН*, **329**, 66 (1993)
52. В.А.Кабанов, М.В.Жирякова, С.И.Каргов, А.Б.Зезин, В.А.Измурдов. *Докл. АН*, **332**, 722 (1993)
53. V.A.Izumrudov, S.I.Kargov, M.V.Zhiryakova, A.B.Zezin, V.A.Kabanov. *Biopolymers*, **35**, 523 (1995)
54. В.А.Измурдов, В.А.Касаикин, Л.М.Ермакова, А.Б.Зезин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **20**, 400 (1978)
55. Л.Н.Ермакова, Ю.Г.Фролов, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **23**, 2328 (1981)
56. Л.Н.Ермакова, П.В.Нусс, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **25**, 1391 (1983)
57. В.А.Касаикин, Н.В.Павлова, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Докл. АН СССР*, **281**, 888 (1985)
58. Л.Н.Ермакова, Т.А.Александрова, П.В.Нусс, А.М.Вассерман, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **27**, 1845 (1985)
59. В.А.Касаикин, Н.В.Павлова, Л.Н.Ермакова, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Коллоид. журн.*, **48**, 452 (1986)
60. Р.И.Калюжная, Х.Х.Хульчаев, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 257 (1994)
61. V.A.Kabanov, A.B.Zezin, V.B.Rogacheva, N.V.Grishina, E.J.Goethals, M. van de Velde. *Macromol. Chem.*, **187**, 1151 (1986)
62. О.А.Харенко, А.В.Харенко, Р.И.Калюжная, В.А.Измурдов, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **21**, 2719 (1979)
63. В.А.Касаикин, О.А.Харенко, А.В.Харенко, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **21**, 84 (1979)
64. О.А.Харенко, А.В.Харенко, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **21**, 2726 (1979)
65. В.А.Ефремов, Н.В.Павлова, Е.М.Ивлева, В.А.Касаикин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **32**, 2446 (1990)
66. H.Yamakawa. *J. Chem. Phys.*, **46**, 973 (1967)
67. О.А.Харенко, В.А.Измурдов, А.В.Харенко, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **22**, 218 (1980)

68. E.G.Donnan, E.A.Guggenheim. *Z. Phys. Chem.*, **162**, 346 (1932)
69. N.Karibyants, H.Dautzenberg, H.Golfen. *Macromolecules*, **30**, 7803 (1997)
70. H.Dautzenberg. *Macromolecules*, **30**, 7810 (1997)
71. N.Karibyants, H.Dautzenberg. *Langmuir*, **14**, 4427 (1998)
72. H.Dautzenberg, N.Karibyants. *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 118 (1999)
73. В.А.Измурдов, О.А.Харенко, А.В.Харенко, Ж.Г.Гуляева, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **22**, 692 (1980)
74. В.А.Кабанов, А.Б.Зезин, В.Б.Рогачева, В.А.Измурдов, С.В.Рыжиков. *Докл. АН СССР*, **262**, 1419 (1982)
75. В.А.Кабанов, А.Б.Зезин, В.Б.Рогачева, С.В.Рыжиков. *Докл. АН СССР*, **267**, 862 (1982)
76. В.Б.Рогачева, С.В.Рыжиков, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **26**, 1674 (1984)
77. В.Б.Рогачева, С.В.Рыжиков, Т.В.Щорс, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **26**, 2417 (1984)
78. Ж.Г.Гуляева, И.В.Алдошина, М.Ф.Зансохова, В.Б.Рогачева, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **32**, 776 (1990)
79. Д.В.Пергушов, В.А.Измурдов, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **35**, 844 (1993)
80. Д.В.Пергушов, В.А.Измурдов, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **37**, 1739 (1995)
81. U.P.Strauss, Y.P.Leung. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1476 (1965)
82. Н.К.Нефедов, Т.Г.Ермакова, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Лопырев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **27**, 1496 (1985)
83. A.V.Kabanov, T.K.Bronich, V.A.Kabanov, K.Yu, A.Eisenberg. *Macromolecules*, **29**, 6797 (1996)
84. A.Harada, K.Kataoka. *Macromolecules*, **28**, 5294 (1998)
85. A.V.Kabanov, S.V.Vinogradov, Y.G.Suzdaltseva, V.Yu.Alakhov. *Bioconjugate Chem.*, **6**, 639 (1995)
86. K.Kataoka, H.Togawa, A.Harada, K.Yasugi, T.Matsumoto, S.Katayase. *Macromolecules*, **29**, 8556 (1996)
87. В.А.Кабанов, А.С.Полинский, А.А.Ярославов, О.С.Чечик. *Докл. АН СССР*, **283**, 1409 (1985)
88. С.А.Сушишвили, А.С.Полинский, А.А.Ярославов, О.С.Чечик, В.А.Кабанов. *Докл. АН СССР*, **302**, 381 (1990)
89. A.A.Yaroslavov, A.S.Polynsky, S.A.Sukhishvili, V.A.Kabanov. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **26**, 265 (1989)
90. V.A.Kabanov, A.A.Yaroslavov, S.A.Sukhishvili, A.S.Polinsky, O.S.Chechik. *FEBS Lett.*, **275**, 231 (1990)
91. V.A.Kabanov, A.A.Yaroslavov, O.V.Boronina, S.A.Sukhishvili, I.R.Nazarova. *J. Bioact. Compat. Polym.*, **10**, 41 (1995)
92. V.A.Kabanov, A.A.Yaroslavov, S.A.Sukhishvili. *J. Control. Release*, **39**, 173 (1996)
93. A.A.Yaroslavov, E.G.Yaroslavova, A.A.Rakhnyanskaya, F.M.Menger, V.A.Kabanov. *Colloids Surf. B: Biointerphases*, **16**, 29 (1999)
94. V.A.Kabanov, A.B.Zezin, V.B.Rogacheva, V.A.Previs. *Macromol. Chem.*, **190**, 2211 (1989)
95. А.М.Чупятков, В.Б.Рогачева, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 212 (1994)
96. A.B.Zezin, V.B.Rogacheva, V.A.Kabanov. *Macromol. Symp.*, **126**, 123 (1997)
97. Sh.Nagamatsu, Y.Nabeshima, A.S.Hoffman. *Polym. Prepr. (ACS, Div. Polym. Chem.)*, **33**, 478 (1992)
98. В.Б.Карабанова, В.Б.Рогачева, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **37**, 1861 (1995)
99. В.Б.Скобелева, В.Б.Рогачева, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Докл. АН*, **347**, 207 (1996)
100. А.Б.Зезин, В.Б.Рогачева. В кн. *Успехи химии и физики полимеров*. Химия, Москва, 1973. С. 3.
101. Н.Ф.Бакеев, В.С.Пшежецкий, В.А.Каргин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **1**, 1812 (1959)
102. A.S.Michaels. *Ind. Eng. Chem.*, **57** (10), 32 (1965)
103. В.Б.Рогачева, С.Я.Мирлина, В.А.Каргин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **12**, 340 (1970)
104. В.А.Кабанов, О.В.Каргина, М.В.Ульянова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **16**, 795 (1974)
105. A.Blumstein, S.R.Kakivaya, J.C.Salamone. *J. Polym. Sci., Part B*, **12**, 651 (1974)
106. A.Blumstein, S.R.Kakivaya, R.Blumstein, T.Suzuki. *Macromolecules*, **8**, 435 (1975)
107. V.A.Kabanov, O.V.Kargina, M.V.Ul'yanova. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2351 (1976)
108. I.Michaeli, T.Bejerano. *J. Polym. Sci., Part C*, **22**, 909 (1967)
109. А.Б.Зезин, В.Б.Рогачева, В.С.Комаров, Е.Ф.Разводовский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **17**, 2637 (1975)
110. В.С.Комаров, В.Б.Рогачева, А.А.Беззубов, А.Б.Зезин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **18**, 784 (1976)
111. В.С.Комаров, В.Б.Рогачева, А.Б.Зезин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **20**, 1629 (1978)
112. А.Н.Гвоздецкий, О.В.Ким, В.И.Сметанюк, В.А.Кабанов, В.А.Каргин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **13**, 2409 (1971)
113. V.A.Kabanov, O.V.Kargina, L.A.Mishustina, S.Yu.Labanov, K.Katuzynski, S.Penczek. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 343 (1981)
114. М.М.Агамалыан, В.А.Касаикин, В.Л.Алехеев, Р.И.Калюжная, Г.А.Евмененко, Е.Е.Скорикова. *The Supramolecular Structure of Chitosan with Polymethacrylic Acid Polyelectrolyte Complexes According to Small-Angle Neutron Scattering Data*. Preprint 1627 of Leningrad Institute of Nuclear Physics, 1990. P. 1
115. Р.И.Калюжная, А.Р.Рудман, Н.А.Венгерова, Е.Ф.Разводовский, Б.С.Эльцефон, А.Б.Зезин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **17**, 2786 (1975)
116. A.S.Hofman, R.Lewis, A.Michaels. *Polym. Prepr.*, **10**, 916 (1969)
117. Р.И.Калюжная, А.Л.Вольнский, А.Р.Рудман, Н.А.Венгерова, Е.Ф.Разводовский, Б.С.Эльцефон, А.Б.Зезин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **18**, 71 (1976)

POLYELECTROLYTE COMPLEXES IN SOLUTION AND IN THE CONDENSED PHASE

V.A.Kabanov

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
 Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0174

The thermodynamics, kinetics and the mechanisms of reactions between oppositely charged polyelectrolytes in aqueous solutions, resulting in the formation of insoluble stoichiometric or soluble nonstoichiometric interpolyelectrolyte complexes, are considered. The mechanisms of polyelectrolyte exchange reactions are discussed. Equilibrium nonstoichiometric interpolyelectrolyte complexes exhibit a dual behaviour in aqueous solutions: on the one hand, they behave as usual linear polyelectrolytes and on the other hand, they exhibit the properties of amphiphilic block copolymers. The addition of low-molecular-weight salts to solutions of interpolyelectrolyte complexes usually induces redistribution of electrostatically bound chains and phase separation. Analysis of these processes has a key significance for representing these complexes as a special family of polymeric materials. Some data on the conformations of polyions in solid interpolyelectrolyte complexes are given and their thermomechanical properties in the swollen state are considered.

Bibliography — 117 references.

Received 16th August 2004