

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Химический факультет

Кафедра высокомолекулярных соединений

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Учебное пособие для студентов и аспирантов

Химического факультета МГУ

О.А. Пышкина

О.А. Новоскольцева

А.А. Ярославов

Москва – 2022

Пышкина О.А., Новоскольцева О.А., Ярославов А.А. «Полиэлектролиты». Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения», Москва, 2022, 97 с.

Утверждено методической комиссией химического факультета МГУ.

Учебное пособие предназначено для углубленного изучения дисциплины «Полиэлектролиты» (по специальности 040501 «Фундаментальная и прикладная химия» и направлению подготовки в аспирантуре 040601 «Химические науки», направленность «Высокомолекулярные соединения»). В предлагаемом учебном пособии собраны основные сведения, посвященные классификации, свойствам и способам получения основных классов полиэлектролитов, а также основным типам реакций с участием полиэлектролитов. Особое внимание уделено природным полиэлектролитам, поведение которых рассмотрено с точки зрения их физико-химических свойств.

© Химический факультет МГУ, 2022.

Оглавление

Глава	Название	Стр.
	Введение	4
1	Классификация полиэлектролитов	5
2	Способы получения основных классов полиэлектролитов	8
3	Термодинамика растворов полиэлектролитов	14
4	Ионизационное равновесие в водных растворах полиэлектролитов	18
5	Конформационные превращения линейных полиэлектролитов в растворах	20
6	Амфифильные блок-сополимеры и полиамфолиты	23
7	Звездообразные, разветвленные и дендримерные полиэлектролиты	31
8	Интерполиэлектролитные комплексы	36
9	Полимер-коллоидные комплексы	50
10	Полиэлектролитные гели	58
11	ДНК и поликомплексы с ее участием	65
12	Свойства белков, пептидов и полисахаридов в растворах	72
13	Применение полиэлектролитов	80
	Рекомендуемая литература	94

Введение

Полиэлектролиты, полимеры с заряженными группами способными к диссоциации в водных растворах, представляют собой особый класс макромолекул, свойства которых отличаются от свойств незаряженных гидрофильных полимеров. Только полиэлектролитам свойственно уникальное гидродинамическое свойство – увеличение вязкости их бессолевых растворов при разбавлении («полиэлектролитное набухание»); разбавление растворов незаряженных гидрофильных полимеров приводит к ожидаемому уменьшению вязкости. Только полиэлектролиты способны вступать в межмолекулярные реакции с противоположно заряженными полимерами и коллоидными частицами, что сопровождается образованием новых продуктов – интерполимерных и полимер-коллоидных комплексов, стабилизированных множественными ионными связями между обоими компонентами. К классу полиэлектролитов относятся основные биополимеры – нуклеиновые кислоты, белки и полисахариды. В настоящее время полиэлектролиты нашли применение в таких областях, как доставка лекарственных средств и генетического материала в органы и клетки, получение биоцидных покрытий, структурирование почв, очистка сточных вод и т.д. Постоянно расширяющиеся синтетические возможности химии полимеров и комбинирование полиэлектролитов с другими объектами открывает новые области применения ионных полимеров и новые свойства полученных продуктов. Этим объясняется постоянно растущий интерес к этому виду полимеров.

В предлагаемом учебном пособии собраны основные сведения, посвященные классификации, свойствам и способам получения основных классов полиэлектролитов, а также основным типам реакций с участием полиэлектролитов. Особое внимание уделено природным полиэлектролитам, поведение которых рассмотрено с точки зрения их физико-химических свойств.

Учебное пособие адресовано студентам, аспирантам и преподавателям высших учебных заведений, слушателям системы повышения квалификации и всем, кто интересуется вопросами физической химии полимеров.

1 Классификация полиэлектролитов

В широком (общепринятом) смысле слова **полиэлектролитом (ПЭ)** называется полимер, в состав которого входят группы, способные к ионизации в водном растворе. В более узком смысле полиэлектролит – **полимер**, в котором мольная доля ионных групп превышает 15%; полимеры с меньшим содержанием ионных групп называются **иономерами**. Все примеры, толкования, интерпретации и проч., данные ниже, имеют отношение к ПЭ в широком смысле слова.

Способы классификации полиэлектролитов только частично совпадают со способами классификации полимеров и включают следующие варианты:

- по природе заряженной группы,
- по способу получения,
- по геометрической структуре (топологии).

Рассмотрим эти варианты по порядку.

По природе заряженной группы полиэлектролиты делятся на **поликислоты**, которые диссоциируют на многозарядный полианион (A^{n-}) и катионы водорода (H^+), и **полиоснования**, которые при диссоциации дают многозарядный поликатион (K^{n+}) и гидроксид-анионы (OH^-). В сильных поликислотах и полиоснованиях доля диссоциирующих групп (α) приближается к 1, в слабых $\alpha < 1$ и увеличивается при повышении pH раствора для поликислот и понижении pH раствора для полиоснований. При замене H^+ в поликислоте на катион другой природы и OH^- в полиосновании на анион другой природы образуются **соли поликислоты** и **соли полиоснования**, соответственно. Примеры поликислот, полиоснований и их солей представлены на **рисунке 1-1**.

По способу получения полиэлектролиты подразделяются на **синтетические**, которые получают полимеризацией низкомолекулярных соединений – мономеров; **природные** из натуральных материалов; и **искусственные**, получаемые химической модификацией природных ПЭ с использованием полимераналогичных реакций (**рисунок 1-2**).

По геометрическому строению (топологии) полиэлектролиты могут быть отнесены к **линейным, нелинейным** (разветвленным и привитым) и **сетчатым** (трехмерным). Ниже даны примеры топологии полиэлектролитов, отражающих возможности синтетической химии этого типа полимеров (**рисунок 1-3**).

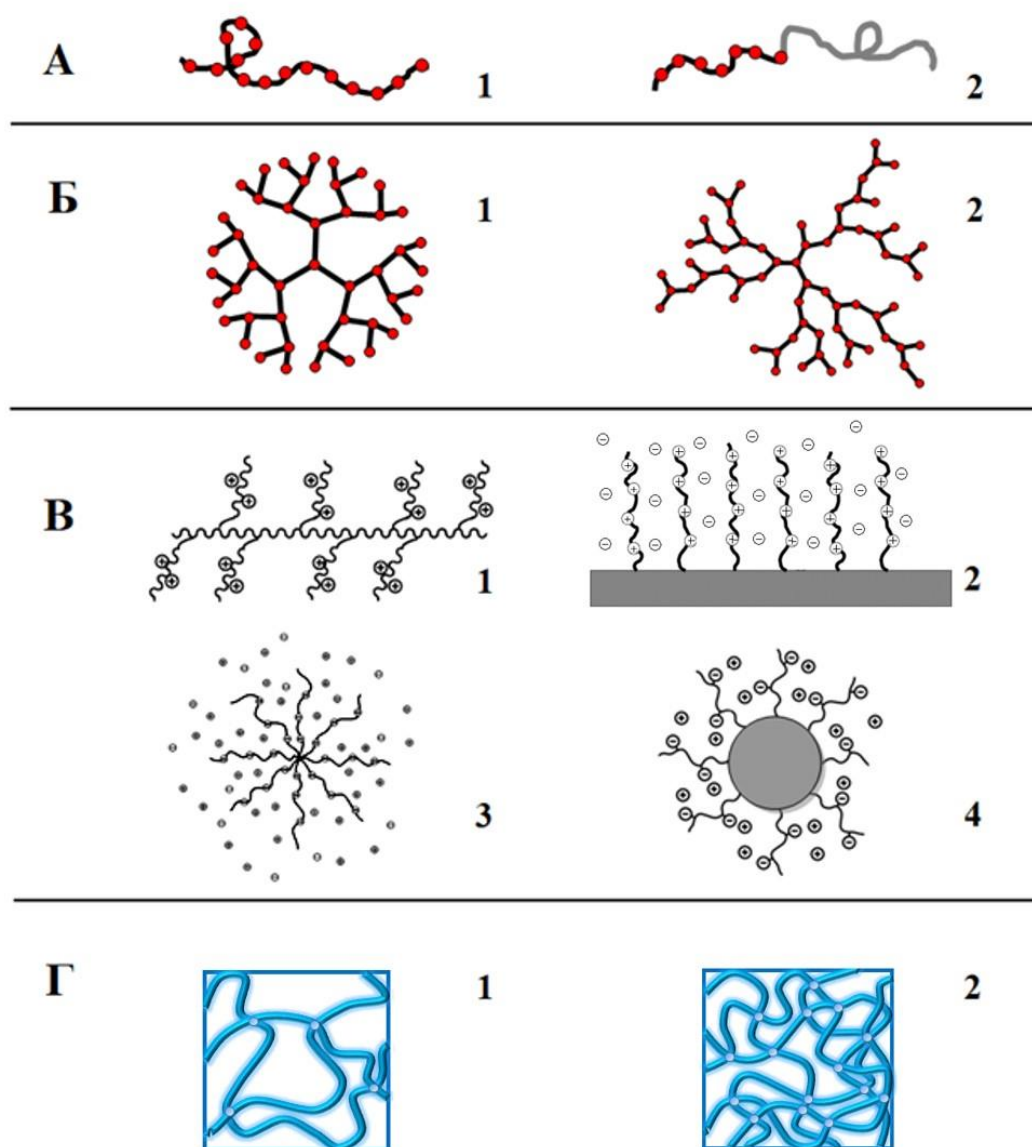


Рисунок 1-3. Примеры полиэлектролитов с разной топологией. (А) Линейные полимеры: гомополимер (1) и блок-сополимер (2). (Б) Разветвленные полимеры: дендритные полимеры (дендримеры) (1) и сверхразветвленные (2). (В) Привитые полимеры: на линейной матрице (гребни) (1), на плоской поверхности (щетki) (2), на малой частице (звезды) (3), на коллоидной частице (сферические щетки) (4). (Г) Сетчатые полимеры: слабосшитые (1 сшивка на 100 и более звеньев) (1) и сильносшитые (1 сшивка на 100 и менее звеньев) (2).

2 Способы получения основных классов полиэлектролитов

2.1. Линейные синтетические полиэлектролиты

Начнем со способов получения линейных ПЭ. Анионные полимеры – полиакриловую кислоту (ПАК) и полиметакриловую кислоту (ПМАК) получают радикальной полимеризацией соответствующих мономеров (акриловой кислоты и метакриловой кислоты) в водном растворе или в органическом растворителе. Анионную полистиролсульфокислоту в форме натриевой соли (ПССNa) получают радикальной полимеризацией натриевой соли стирола сульфокислоты.

Катионный полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) синтезируют радикальной циклополимеризацией диаллилдиметиламмоний хлорида, который, в свою очередь, получают из аллилхлорида и диметиламина нагреванием смеси в щелочной среде. Основной способ синтеза катионного полиэтиленimina (ПЭИ) – катионная полимеризация этиленimina с раскрытием цикла (при этом получается разветвленный ПЭИ). Линейный ПЭИ можно получить полимеризацией 2-этил-2-оксазолина с последующим гидролизом.

Кроме того, линейные полимеры можно получить по методу псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ПАК), анионной полимеризацией трет-бутильных эфиров акриловой и метакриловой кислот с последующим гидролизом (ПАК и ПМАК), УФ- и γ -облучением раствора мономера (ПДАДМАХ).

2.2. Линейные полиамфолиты

Основные способы получения линейных ПЭ с анионными и катионными группами (амфотерных ПЭ или полиамфолитов) – сополимеризация мономеров, один из которых содержит анионную группу, а другой катионную, и полимеризация цвиттер-ионного мономера, в составе которого есть обе группы: анионная + катионная (**рисунок 2-1**).

Полиамфолиты можно получить химической модификацией предварительно полученного сополимера или гомополимера, которая приводит к появлению в полимерной цепи анионных и катионных групп (**рисунок 2-2**).

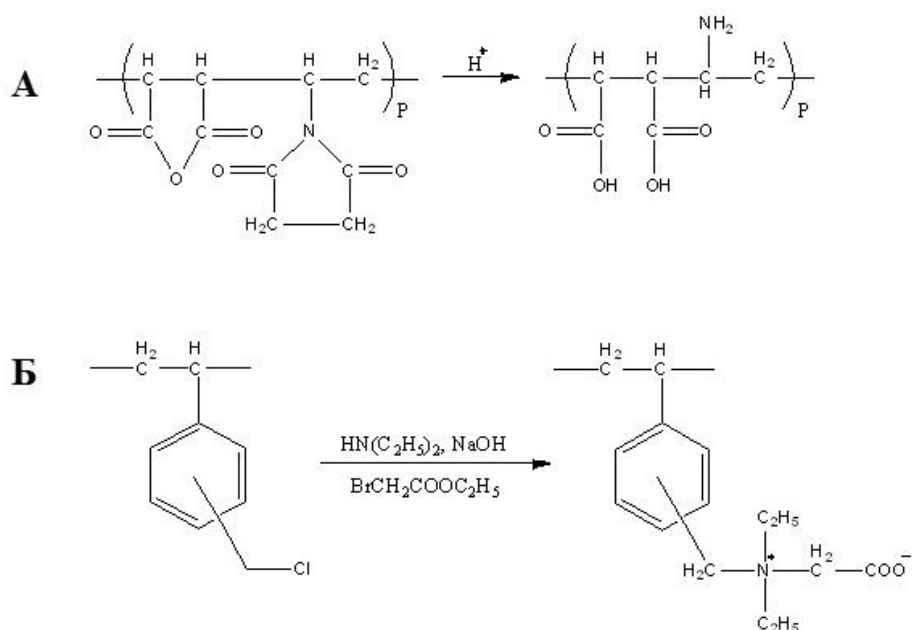


Рисунок 2-2. Химическая модификация сополимера (А) и гомополимера (Б), приводящая к получению полиамфолитов.

2.3. Полиэлектrolитные щетки

Полиэлектrolиты могут быть химически «привязаны» к поверхности. Если полимерные цепи связываются с поверхностью своими концевыми группами, то в результате получаются так называемые «полимерные щетки». Для синтеза щеток разработаны два подхода. Согласно первому, концевые функциональные группы полимеров взаимодействуют с активными комплементарными группами на твердой подложке (**рисунок 2-3а**); согласно второму, щетки получают путем полимеризации ионных мономеров, которую инициируют с поверхности носителя (**рисунок 2-3б**). Таким образом, в первом случае идет **прививка** готового полимера **к** поверхности, во втором **прививка** полимерной цепи **от** поверхности; в англоязычной литературе эти варианты описываются терминами «grafting to» и «grafting from». В обоих случаях на поверхности формируется тонкий полимерный слой (полимерная щетка), который определяет свойства модифицированной поверхности. Используя полимеры различного состава (с различными ионными группами в цепи) и различные ионные мономеры, можно синтезировать смешанные полиэлектrolитные щетки с анионными и катионными цепями. Ионные цепи можно «разбавлять» неионными гидрофильными полимерами и таким образом регулировать плотность заряда щетки.

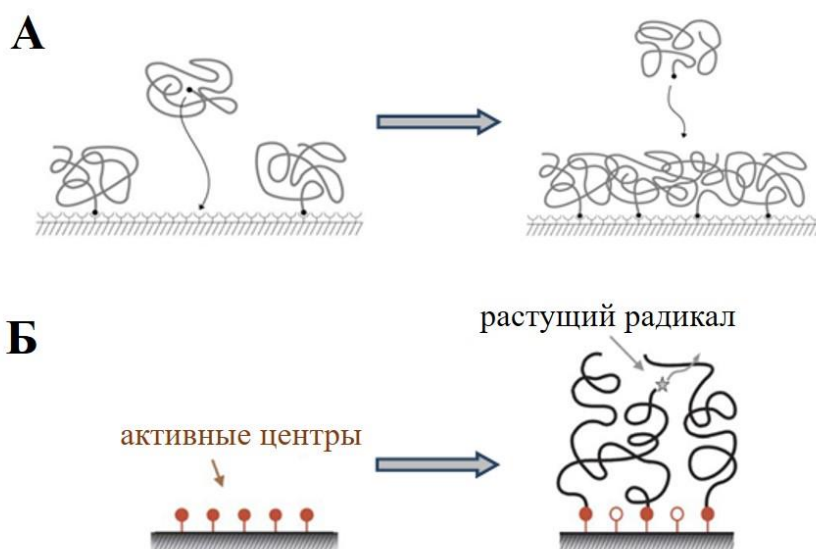


Рисунок 2-3. Получение полимерных щеток прививкой к поверхности, «grafting on» (А) и прививкой от поверхности, «grafting from» (Б).

Заряженные полиэлектrolитные щетки можно получать и из незаряженных щеток, модифицируя последние низкомолекулярными веществами. На **рисунке 2-4** показан пример

синтеза катионной щетки через алкилирование (кватернизацию) привитых цепей поливинилпиридина.

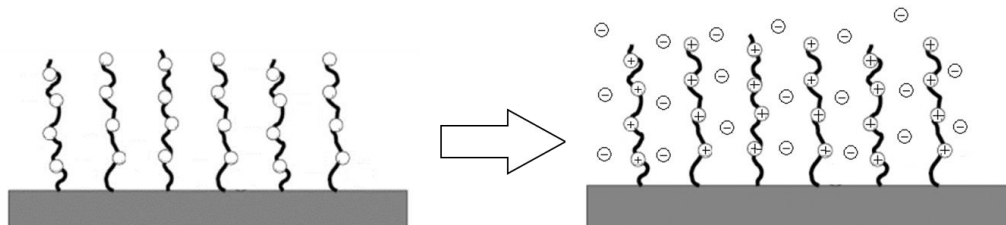


Рисунок 2-4. Получение катионных щеток путем алкилирования привитых цепей поливинилпиридина.

2.4. Дендритные полимеры (дендримеры)

Существует два основных способа получения дендримеров, которые известны как конвергентный и дивергентный (**рисунок 2-5**). Конвергентный способ (**А**) получения дендримеров реализуется через параллельную сборку укрупняющихся молекулярных блоков и заключительную сборку целевой молекулы из нескольких крупных блоков. Дивергентный способ (**Б**) заключается в поэтапном ветвлении исходного ядра. На первой стадии к ядру из 4 ветвей, исходящих из одного центра, добавляют 4 новых ветвления, каждый из 3 ветвей, исходящие из одного центра, что дает дендример первого поколения (генерации), содержащий 12 концевых функциональных групп. На следующей стадии эти функциональные группы создают 12 новых ветвлений, каждый из 3 ветвей, в результате чего образуется дендример второй генерации с 36 концевыми группами. Далее стадии повторяют, при этом каждый раз для ветвлений используют все концевые группы растущего дендримера. Число ветвей ядра и число ветвей, добавляемых на каждой стадии ветвления, могут варьироваться. Однако общее число генераций дендримеров не может быть слишком большим из-за высокой плотности ветвлений в старших генерациях. Например, для весьма распространенных полипропиленминовых дендримеров максимальной является пятая генерация.

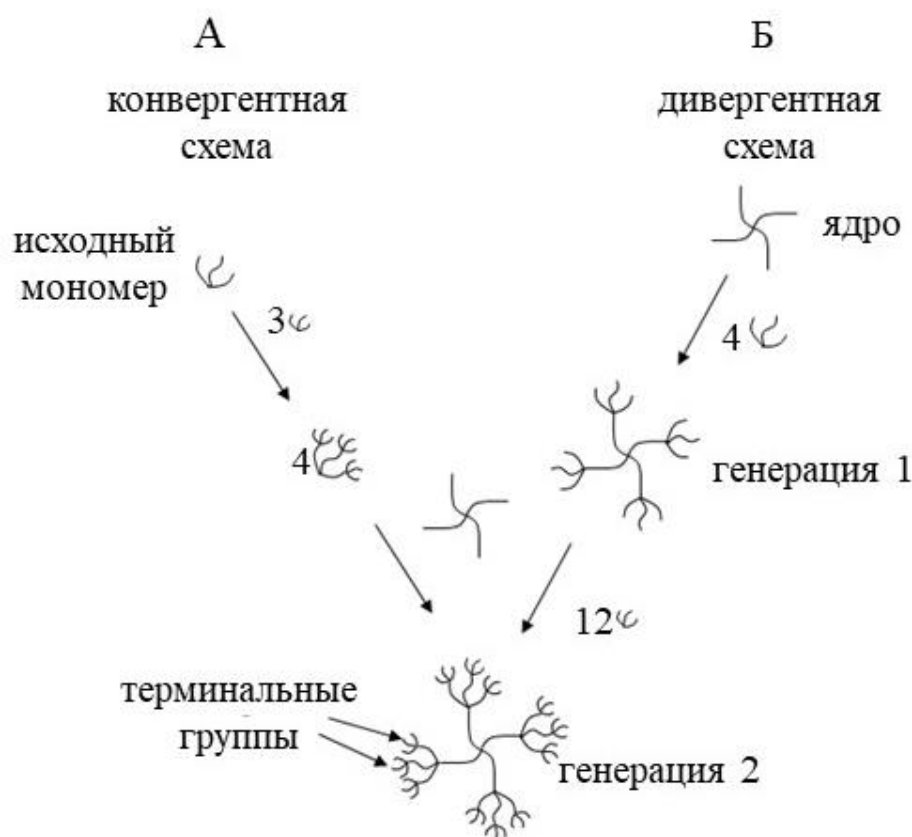


Рисунок 2-5. Конвергентная (А) и дивергентная (Б) схемы получения дендримеров.

2.5. Полиэлектролитные звезды

Способы получения звездообразных полиэлектролитов по сути аналогичны способам получения дендримеров. Синтез гомополимерной звезды «от ядра» (**рисунок 2-6А**) заключается в полимеризации ионного мономера в присутствии другого соединения (ядра) с несколькими активными группами. Последние инициируют рост макромолекул (лучей) и формирование полимерной звезды. Получение полиэлектролитной звезды «от луча» (**рисунок 2-6Б**) состоит из предварительного синтеза лучей с концевыми функциональными группами и их последующего ковалентного связывания с ядром. Так, например, получают смешанные или микто-звезды (от греческого *μικτός*) с лучами, различающимися по степени полимеризации, химическому составу и концевым группам.

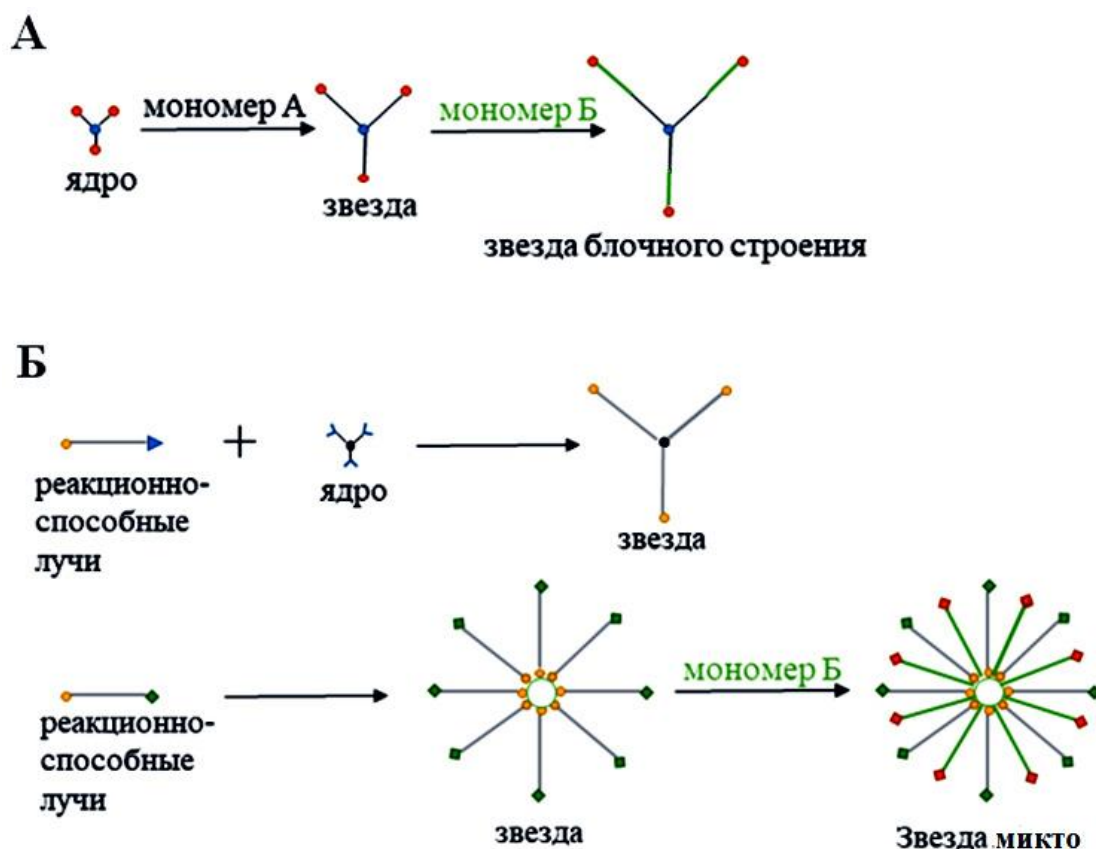


Рисунок 2-6. Схемы получения полиэлектролитных звезд: «от ядра» (А) и «от луча» (Б).

2.6. Трехмерно-сшитые полиэлектролиты (полиэлектролитные гидрогели)

Сшитые полиэлектролиты (рисунок 2-7) получают сополимеризацией мономера и бифункционального сшивателя с последующей отмывкой от мономера/олигомеров и набуханием в воде (формированием гидрогеля).

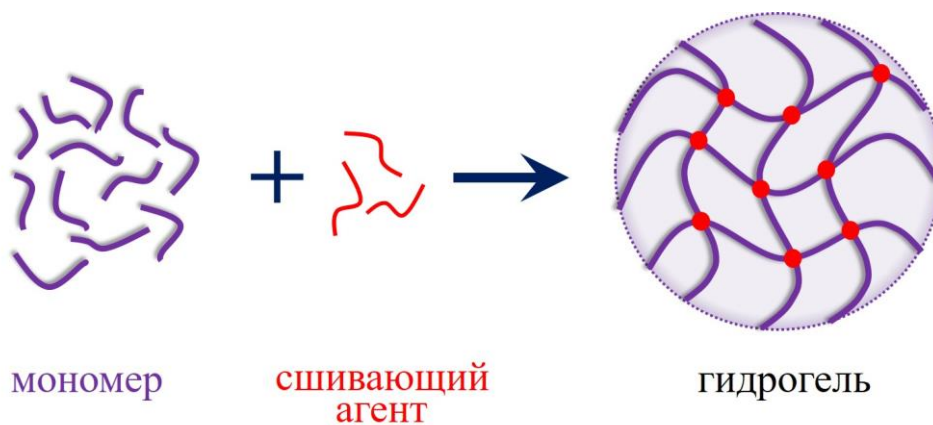


Рисунок 2-7. Схема получения гидрогеля.

В качестве мономеров часто используют акриловую кислоту (для получения анионных гелей) и N,N'-диаллил-N,N'-диметиламмоний хлорид (для получения катионных гидрогелей), сшивающим агентом часто служит N,N'-метилен-бис-акриламид.

3 Термодинамика растворов полиэлектролитов

Самопроизвольное образование истинных растворов полимеров сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса в системе $\Delta G_{\text{см}}$, которая может быть представлена функцией температуры и концентрации полимера $\Delta G_{\text{см}} = f(T, C)$. Эту функцию можно рассчитать теоретически, но нельзя определить экспериментально. Для количественного описания поведения полимерного раствора при различных температурах и концентрациях используют **экспериментально измеряемую** характеристику системы – осмотическое давление раствора π . Эта функция удовлетворяет всем необходимым требованиям: в явном виде зависит от переменных T и C , является производной от функции $\Delta G_{\text{см}}$ и отражает химическую природу полиэлектролита и растворителя.

Рассмотрим раствор полиэлектролита в воде. Поскольку заряд макромолекулы ПЭ очень велик (от нескольких сотен до нескольких десятков тысяч элементарных зарядов), то полностью разделить макроионы (заряженные полимерные цепи) и малые противоионы невозможно даже при значительном повышении напряженности электрического поля. От 40 до 80% противоионов движутся в растворе вместе с макроионами; такие противоионы называются связанными или сконденсированными. Остальные несвязанные противоионы (20-60% от общего количества) могут двигаться независимо от макроионов и находятся в динамическом равновесии со связанными противоионами. Наличие несвязанных противоионов вносит значительный вклад в осмотическое давление раствора ПЭ.

Для регистрации осмотического давления используют прибор, принципиальная схема которого изображена на **рисунке 3-1**. Ячейка справа заполнена водным раствором ПЭ, состоящим из макроионов, малых противоионов и воды; ячейка слева заполнена водой. Ячейки разделены полупроницаемой мембраной, через которую могут свободно проходить низкомолекулярные ионы и молекулы воды. Однако перенос даже незначительного количества малых ионов приводит к разделению макроионов и противоионов и образованию на границе между растворами потенциала, который препятствует дальнейшей диффузии

ионов. Поэтому противоионы практически не переходят через мембрану и остаются в ячейке с макроионами.

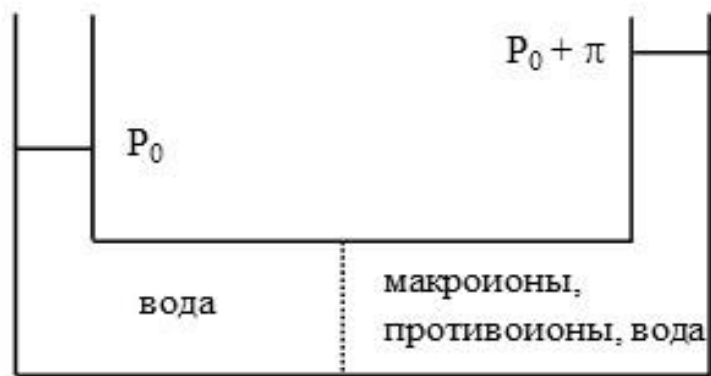


Рисунок 3-1. Схема прибора для измерения осмотического давления.

Осмотическое давление идеального раствора полиэлектролита можно записать следующим образом:

$$\pi_{ид} = RT(v_m/P + v_m\alpha) = RT \times v_m(1/P + \alpha) \quad (3-1),$$

где V_m – мольная концентрация мономерных звеньев (диссоциирующих групп) в ПЭ в предположении, что полимер содержит ионные группы в каждом звене, P – степень полимеризации ПЭ и α – степень его диссоциации, то есть отношение количества продиссоциировавших звеньев к общему числу звеньев ПЭ.

Реальное осмотическое давление (π) бессолевого водного раствора ПЭ меньше идеального. Причина этого – противоионы, прочно связанные с макроионами и не вносящие вклад в осмотическое давление раствора. Учесть «неидеальность» можно введением поправочного коэффициента $\Phi = \pi / \pi_{ид} = < 1$, который отражает долю несвязанных противоионов в растворе, то есть отношение количества несвязанных противоионов к общему количеству противоионов в системе. Тогда для реального раствора уравнение (3-1) может быть переписано в виде:

$$\pi = RT \times v_m(1/P + \alpha\Phi) \quad (3-2).$$

Поскольку для ПЭ (как и для других полимеров) степень полимеризации $P \geq 10^2$ и доля несвязанных противоионов с учетом степени диссоциации $\alpha\Phi \approx 0,2-0,6 \approx \text{const}$ (см выше), получаем:

$$\pi = RT \times v_m \alpha \Phi \approx \pi_{\text{противоионов}} \quad (3-3).$$

Таким образом, осмотическое давление бессолевого водного раствора полиэлектrolита определяется в основном количеством (концентрацией) несвязанных малых противоионов, так как их в растворе значительно больше, чем макроионов. Поэтому из данных осмометрии нельзя определить молекулярную массу полиэлектrolита в бессолевом растворе.

Добавим в ячейку с ПЭ низкомолекулярную соль, катионы и анионы которой могут совместно диффундировать через мембрану до установления нового равновесия, получившего название **равновесие Доннана**:

$$a^p_s = a^{II\Delta}_s \quad (3-4),$$

где a^p_s и $a^{II\Delta}_s$ – активности соли в ячейке с растворителем и с ПЭ. Далее в тексте верхний символ « p » относится к ячейке с растворителем, а верхний символ « $II\Delta$ » – к ячейке с ПЭ.

Для разбавленных растворов можно заменить активности соли концентрациями и записать:

$$v^p_s = v^{II\Delta}_s \quad (3-5),$$

или, переходя к концентрациям малых катионов (v_+) и анионов (v_-) по обе стороны мембраны:

$$v^p_+ \times v^p_- = v^{II\Delta}_+ \times v^{II\Delta}_- \quad (3-6).$$

Рассмотрим случай, когда в ячейку с ПЭ добавлена 1,1-валентная низкомолекулярная соль, например, NaCl. Тогда в ячейке с растворителем концентрации малых ионов равны между собой и равны концентрации соли:

$$v^p_+ = v^p_- = v^p_s \quad (3-7).$$

Примем для определенности, что ПЭ является поликатионом со средним зарядом макромолекулы равным $Z = \alpha \Phi P$. Это условие приводит к следующему соотношению для ячейки с ПЭ:

$$v^{II\Delta}_- = v^{II\Delta}_+ + (v_m/P)Z = v^{II\Delta}_s + (v_m/P)\alpha \Phi P = v^{II\Delta}_s + \alpha \Phi v_m \quad (3-8).$$

Подставляя выражения (3-7) и (3-8) в уравнение (3-6), получаем:

$$(v^p_s)^2 = v^{II\Delta}_s (v^{II\Delta}_s + \alpha \Phi v_m)$$

или:

$$(v^p_s)^2 / (v^{II\Delta}_s)^2 = [1 + \alpha \Phi v_m / v^{II\Delta}_s]$$

и наконец:

$$r_D = v^p_s / v^{II\Delta}_s = \sqrt{[1 + \alpha \Phi v_m / v^{II\Delta}_s]} = \sqrt{[1 + Z v_m / P v^{II\Delta}_s]} \geq 1 \quad (3-9).$$

Величина r_D , называемая **отношением Доннана**, всегда больше 1. Таким образом, соль неравномерно распределяется между ячейками, концентрируясь в ячейке без ПЭ:

$v_s^p \geq v_s^{ПЭ}$. Неравномерное распределение малых ионов между двумя ячейками – с полиэлектролитом и без него, разделенным полупроницаемой мембраной, получило название **эффекта Доннана**. Этот эффект наблюдается и в отсутствие полупроницаемой мембраны, если в процессе эксперимента происходит отделение раствора, содержащего ПЭ, от раствора без ПЭ, например, при седиментации, диффузии, электрофорезе и др.

Доннановское равновесие необходимо учитывать при работе с микро- и макрогелями полиэлектролитов (см. раздел 10). Для того, чтобы исключить эффект Доннана, эксперимент проводят в присутствии избытка низкомолекулярного электролита.

Для идеального раствора ПЭ в присутствии 1,1-валентной соли осмотическое давление равно разнице между давлением π_1 , создаваемым макроионами, противоионами и ионами соли в ячейке с ПЭ, и давлением ионов соли в ячейке с растворителем π_2 :

$$\pi = \pi_1 - \pi_2 = RT \times [v_m/P + Zv_m/P + 2v_s^{ПЭ}] - RT \times 2v_s^p \quad (3-10).$$

Преобразование этого выражение приводит к виду (детали можно найти, например, в книге «Высокомолекулярные соединения» под ред. А.Б. Зезина, Юрайт, Москва, 2016):

$$\pi/C = RT \times [1/M + (Z^2C)/(4v_s^{ПЭ}M^2) + \dots] = RT \times [A_1 + A_2C + \dots] \quad (3-11),$$

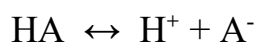
где $A_1 = 1/M$ и $A_2 = Z^2/(4v_s^{ПЭ}M^2)$.

Принципиальный результат состоит в том, что уравнение (3-11) позволяет определить молекулярную массу ПЭ по результатам измерения осмотического давления его солевого раствора.

Легко показать, что $A_2 = Z^2/(4v_s^{ПЭ}M^2) \geq 0$. Положительное отклонение водно-солевого раствора ПЭ от идеальности связано с увеличением его энтропии вследствие высвобождения большого количества малых ионов при диссоциации ионогенных групп полимера. Степень отклонения от идеальности возрастает при повышении плотности заряда ПЭ (Z/M) и уменьшается при понижении концентрации соли в растворе, то есть ионной силы раствора ($v_s^{ПЭ}$).

4 Ионизационное равновесие в водных растворах полиэлектролитов

Диссоциация слабого низкомолекулярного электролита, например, уксусной или акриловой кислоты, описывается схемой:



с константой равновесия $K = a_{\text{H}^+}a_{\text{A}^-}/a_{\text{HA}}$, где a_{H^+} , a_{A^-} и a_{HA} – активности ионов H^+ и A^- и молекул кислоты. В разбавленных растворах после замены активностей частиц на их концентрации константа равновесия приобретает вид:

$$K = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}];$$

после преобразования получаем уравнение Гендерсона-Хассельбаха:

$$\text{pK} = \text{pH} - \lg \alpha/(1-\alpha) \quad (4-1),$$

где $\alpha = [\text{A}^-]/([\text{HA}] + [\text{A}^-])$ – степень диссоциации, то есть доля продиссоциировавших молекул от максимально возможного количества. Это уравнение может быть представлено в виде:

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \alpha/(1-\alpha) \quad (4-2).$$

Константа диссоциации низкомолекулярного электролита – характеристическая величина, она не зависит от степени диссоциации электролита α (**рисунок 4-1**, кривая 1) и связана с изменением свободной энергии при ионизации молекул уравнением:

$$\text{pK} = 0,434 \times \Delta G^0/RT \quad (4-3).$$

Ситуация меняется при переходе от низкомолекулярной кислоты к высокомолекулярной. Диссоциация каждой последующей группы в поликислоте становится все более затрудненной, поскольку каждому последующему диссоциирующему протону приходится преодолевать электростатическое притяжение все большего количества заряженных групп: $K_1 > K_2 > K_3 > \dots$, при этом значение pK прогрессивно увеличивается: $\text{pK}_1 < \text{pK}_2 < \text{pK}_3 < \dots$. Таким образом, константа диссоциации поликислоты в отличие от низкомолекулярной кислоты зависит от степени ионизации макромолекулы (**рисунок 4-1**, кривая 2) и потому является не истинной, а эффективной величиной $K_{\text{эф}}(\alpha)$. Этот вывод справедлив и для отрицательного десятичного логарифма константы, который теперь записывается как $\text{pK}_{\text{эф}}(\alpha)$.

$pK_{\text{эф}}(\alpha)$ можно записать в виде суммы двух величин: $pK_{\text{эф}}(\alpha) = pK_0 + \Delta pK(\alpha)$.

Первый член суммы pK_0 относится к гипотетической диссоциации полимерных звеньев при отсутствии их электростатического влияния друг на друга, второй член $\Delta pK(\alpha)$ несет информацию об электростатических взаимодействиях в полимерном клубке. Тогда уравнение Гендерсона-Хассельбаха для поликислоты принимает вид:

$$pH = pK_0 + \Delta pK(\alpha) + \lg \alpha/(1-\alpha) \quad (4-4).$$

Интегральная электростатическая составляющая свободной энергии диссоциации полимера от незаряженного состояния до степени диссоциации α представлена площадью ΔS_1 на **рисунке 4-1**, ограниченной кривыми 1 и 2 между точками 0 и α_1 :

$$\Delta G_{\text{эл}}^0 = 2,3RT\Delta S_1 \quad (4-5).$$

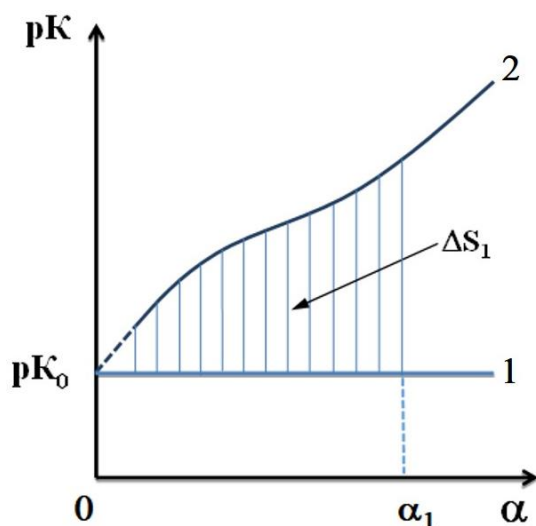


Рисунок 4-1. Зависимость pK от степени диссоциации α для слабой низкомолекулярной кислоты (1) и слабой поликислоты (2).

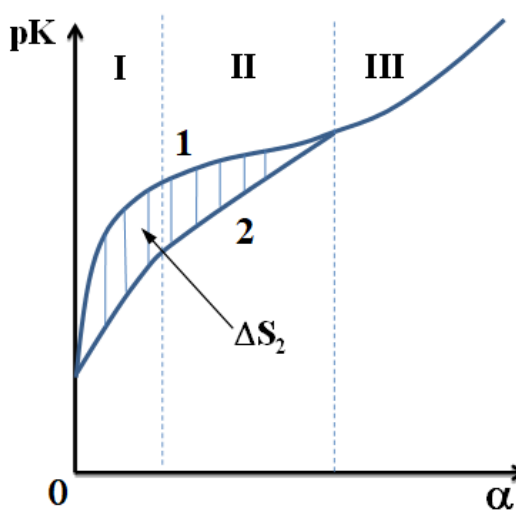


Рисунок 4-2. Зависимость pK от степени диссоциации α для полиметакриловой кислоты (1) и полиакриловой кислоты (2). Пояснения см. в тексте.

Ионизация полиэлектролита обычно сопровождается изменением конформации его молекул. Наглядный пример такого перехода – утрата компактной структуры полиметакриловой кислоты (ПМАК) при ее диссоциации. В кислом растворе макромолекулы ПМАК принимают компактную конформацию благодаря гидрофобному взаимодействию боковых метильных групп. Диссоциация карбоксильных групп приводит к расталкиванию одноименно заряженных звеньев макромолекулы и разрушению компактной структуры.

Этот конформационный переход развивается в узком интервале значений α , то есть носит **кооперативный** (скачкообразный) характер, и отражается на кривой зависимости « $pK - \alpha$ » (рисунок 4-2).

На кривой титрования структурированной ПМАК отчетливо различимы три участка, которые соответствуют разным состояниям полимера:

I – ионизации структурированной формы поликислоты и, как следствие, увеличению pK ;

II – конформационному переходу (разрушению компактной структуры); слабая зависимость pK от α в этой области связана с тем, возрастание pK с ростом заряда компенсируется разворачиванием макромолекулы и уменьшением объемной плотности заряда;

III – ионизации макромолекул в неструктурированной форме и соответствующему пологому ходу кривой зависимости pK от α . В этой области значений α кривая зависимости pK от α ПМАК совпадает с аналогичной кривой для «бесструктурной» полиакриловой кислоты.

Площадь ΔS_2 на **рисунке 4-2** позволяет определить изменение стандартной свободной энергии при конформационном переходе в незаряженной макромолекуле ПМАК:

$$\Delta G_{\text{конф}}^0 = 2,3RT\Delta S_2 \quad (4-6).$$

5 Конформационные превращения линейных полиэлектролитов в растворах

Исследовать конформационные переходы в разбавленных растворах полиэлектролитов можно различными способами, например, с помощью метода вискозиметрии. Уравнения Флори-Фокса связывают приведенную вязкость разбавленных растворов полимеров $\eta_{\text{пр}}$ с объемом макромолекулы V_m и ее молекулярной массой M следующим соотношением:

$$\eta_{\text{пр}} \sim kV_m/M \quad (5-1),$$

где k – коэффициент, связанный с формой полимерных частиц. Поскольку молекулярная масса полимера при ионизации практически не изменяется, можно считать, что $\eta_{\text{пр}} \sim kV_m$.

Отсюда следует важное заключение, состоящее в том, что изменения в приведенной вязкости растворов полиэлектролитов будут отражать изменения в конформационном состоянии макромолекул (их объема и формы).

Конформационные переходы полиэлектролитов более разнообразны по сравнению с незаряженными полимерами. Эти отличия обусловлены влиянием суммарного заряда макромолекул на их размеры и форму. В качестве примера рассмотрим изменение приведенной вязкости растворов двух полимерных кислот: «бесструктурной» полиакриловой (ПАК) и структурированной полиметакриловой (ПМАК), от pH раствора. (Больше примеров можно найти в книге «Высокомолекулярные соединения» под ред. А.Б. Зезина, Юрайт, Москва, 2016).

Повышение pH раствора ПАК сначала приводит к заметному возрастанию приведенной вязкости (область I на **рисунке 5-1а**), что связано с диссоциацией карбоксильных групп поликислоты, их взаимному расталкиванию и разворачиванию макромолекул. Дальнейшее повышение pH сопровождается уменьшением приведенной вязкости раствора (область II на **рисунке 5-1а**). В этой области pH суммарный заряд на макромолекуле оказывается настолько высоким, что он способен удерживать внутри полимерного клубка значительную часть малых противоионов. Экранирование заряда макроионов снижает электростатическое отталкивание внутри клубков и способствует сворачиванию (компактизации) макромолекул.

В отличие от этого приведенная вязкость раствора ПМАК в области низких pH остается постоянной (область I на **рисунке 5-1б**), что отражает сохранение компактной структуры макромолекул благодаря гидрофобным контактам метильных групп (см. выше). После разрушения компактной структуры поведение раствора ПМАК не отличается от рассмотренного выше поведения раствора ПАК: такое же резкое увеличение приведенной вязкости с последующим незначительным уменьшением приведенной вязкости по мере роста pH (области I и II на **рисунке 5-1б**).

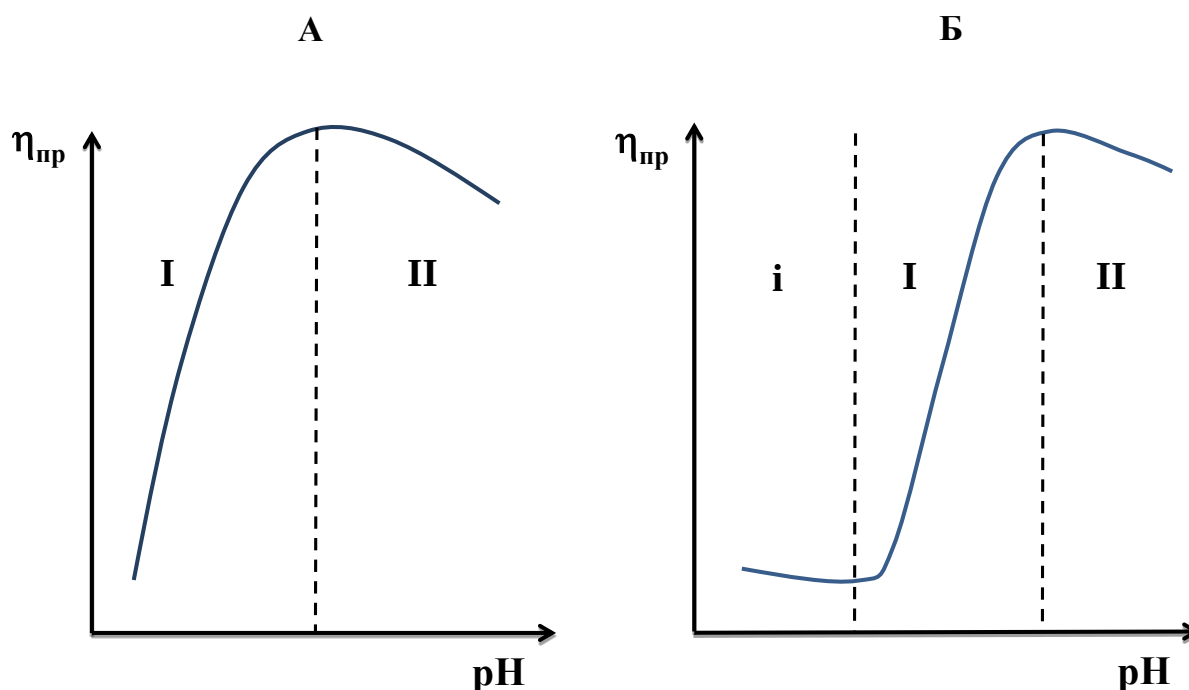


Рисунок 5-1. Зависимость приведенной вязкости водного раствора полиакриловой кислоты (А) и полиметакриловой кислоты (Б) от pH.

Важное отличие растворов полиэлектролитов от растворов неионных полимеров заключается в прогрессивном увеличении **приведенной вязкости** бессолевого водного раствора полиэлектролита при его разбавлении водой (**рисунок 5-2**, кривая 1). Это делает невозможной экстраполяцию зависимости приведенной вязкости к нулевой концентрации ПЭ и, следовательно, определение характеристической вязкости раствора ПЭ. Возрастание приведенной вязкости водного раствора полиэлектролита при разбавлении вызвано так называемым **полиэлектролитным набуханием**, то есть увеличением объема макромолекулярных клубков. При разбавлении раствора полиэлектролита водой несвязанные противоионы распределяются на больший объем. При этом часть связанных противоионов выходит из клубка, уменьшая экранирование собственных зарядов полииона, что вызывает усиление их взаимного отталкивания и набухание полиэлектролитного клубка. Заметим, что **удельная вязкость** раствора полиэлектролита при разбавлении падает. Возрастает именно приведенная вязкость, которая, как и характеристическая, пропорциональна эффективному объему, занимаемому полиионом в растворе.

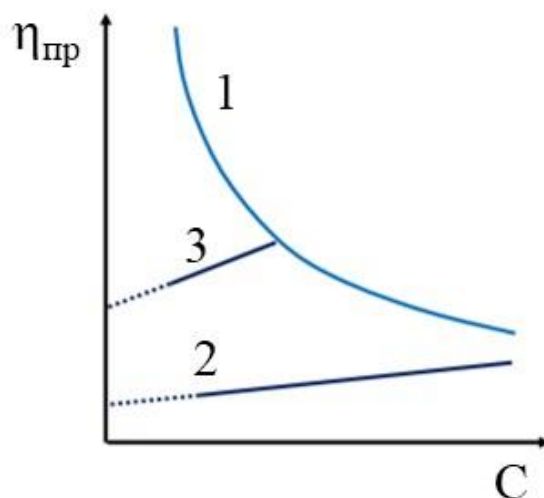


Рисунок 5-2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для бессолевого (1) и солевых (2 и 3) водных растворов полиэлектролита.

Подавить полиэлектролитное набухание можно добавлением в раствор избытка низкомолекулярной соли (**рисунок 5-2**, кривая 2). Избыток соли блокирует выход связанных противоионов из макромолекулярного клубка при разбавлении раствора. Полиэлектролит ведет себя в таком растворе как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно падает с уменьшением концентрации полимера. В таком растворе вискозиметрический метод может быть использован для определения молекулярной массы полиэлектролита.

Полиэлектролитное набухание можно устранить, не прибегая к избыткам соли в растворе. Для этого достаточно в ходе разбавления просто сохранять постоянной ионную силу раствора (**рисунок 5-2**, кривая 3), которая – вообще говоря – может быть и не очень высокой. Подобное разбавление, называемое **изоионным**, позволяет поддерживать на одном уровне концентрации противоионов в растворе и в объеме, занимаемом макромолекулами, и тем самым сохранять размеры полиэлектролитных клубков и линейный характер зависимости приведенной вязкости раствора от концентрации полимера.

6. Амфифильные блок-сополимеры и полиамфолиты

6.1. Амфифильные блок-сополимеры

Амфифильные блок-сополимеры получают путем объединения в одной макромолекуле (1) полиэлектролитной цепи и (2) цепи, состоящей из незаряженных

гидрофобных звеньев. Свойства этих цепей (блоков) определяют поведение сополимеров в водных растворах. Растворение блок-сополимеров в воде сопровождается компактизацией гидрофобного блока с последующим спонтанным формированием компактных частиц (ассоциатов) со структурой «ядро-оболочка», в которой ядро состоит из гидрофобных блоков макромолекул, а оболочка представлена полиэлектролитными блоками. Самоорганизация блок-сополимеров возможна лишь после достижения некоторой критической концентрации ассоциации. Движущая сила такой самоорганизации – минимизация энергетически невыгодных взаимодействий между молекулами воды и гидрофобными блоками. Простейшим случаем самоорганизации является образование сферических блок-сополимерных мицелл выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) (рисунок 6-1).

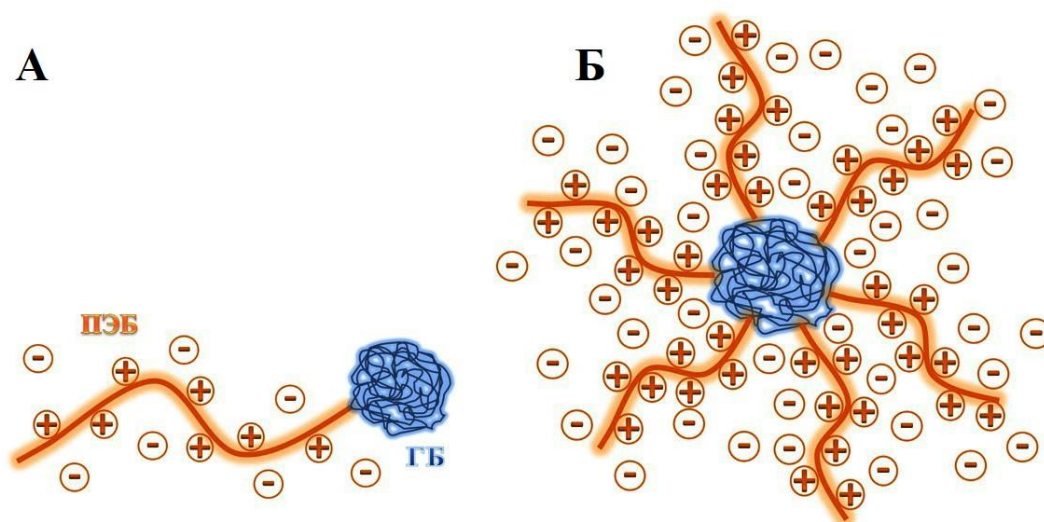


Рисунок 6-1. Схематическое изображение изолированной макромолекулы блок-сополимера (А) и сферической мицеллы (Б) в водном растворе. ПЭБ – полиэлектролитный блок, ГБ – гидрофобный блок.

Образование мицелл происходит в две стадии. На первой быстрой стадии макромолекулы собираются в небольшие квазиравновесные мицеллы, при этом скорость зарождения мицелл превышает скорость их роста. Это обеспечивает практически одновременный рост всех мицелл в растворе и, как следствие, узкое распределение квазиравновесных мицелл по размерам. Первая стадия завершается, когда концентрация свободных макромолекул понижается до ККМ.

На второй относительно медленной (скорость определяющей) стадии происходит превращение квазиравновесных мицелл в равновесные. Этот релаксационный процесс

сопровождается возрастанием размера мицелл и уменьшением их количества. Релаксация может развиваться через переход индивидуальных макромолекул из одной мицеллы в другую и/или путем объединения квазиравновесных мицелл с их последующей перестройкой в равновесные мицеллы.

Для самопроизвольного формирования мицелл необходима достаточная гибкость (сегментальная подвижность) гидрофобного блока. Это условие выполняется для блок-сополимеров с коротким гидрофобным блоком или с относительно длинным, но с низкой температурой стеклования. Такие сополимеры при растворении в воде образуют равновесные мицеллярные растворы.

Макромолекулы с длинными гидрофобными блоками и/или с гидрофобными блоками с высокой температурой стеклования формируют неравновесные агрегаты (мицеллы), которые, однако, могут быть переведены в равновесное состояние путем дополнительных воздействий: повышением температуры, заменой растворителя и др.

Соотношение размеров гидрофобного ядра и гидрофильной короны может варьироваться в широких пределах. Сферические полимерные мицеллы условно делят на две большие группы (**рисунок 6-2**). Для мицелл первой группы толщина короны L больше радиуса ядра R ($L > R$); такие мицеллы получили название звездообразных. Для «стриженных» мицелл второй группы толщина короны меньше диаметра ядра: $L < R$. Суммарный радиус мицеллы равен сумме этих параметров: $D = L + R$; его часто приравнивают к измеряемому экспериментально гидродинамическому радиусу мицеллы.

Еще одна важная характеристика мицеллы – количество формирующих ее макромолекул (число агрегации), которое в зависимости от химического состава блок-сополимера и длины полиэлектролитного и гидрофобного блоков может изменяться от нескольких десятков до нескольких сотен.

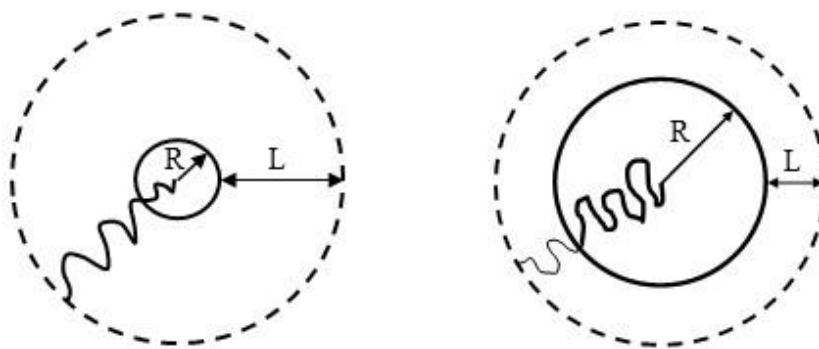


Рисунок 6-2. Схематическое изображение звездообразной (А) и «стриженной» мицелл (Б).

Вода в ядрах блок-сополимерных (амфифильных) мицелл практически отсутствует; ядра представляют собой «капли» гидрофобного полимера, плотность которых близка к плотности того же полимера в твердом состоянии. Формирующий ядро полимерный блок может находиться в стеклообразном или высокоэластичном состоянии. Первый вариант реализуется, если температура стеклования гидрофобного блока выше температуры эксперимента; в этом случае образуются кинетически замороженные (неравновесные) мицеллы с жестким стеклообразным ядром. Второй вариант возможен, если температура стеклования гидрофобного блока ниже температуры эксперимента; это приводит к появлению динамичных мицелл с «мягким» высокоэластичным ядром, способных к перестройке своей структуры и изменению числа агрегации при изменении условий среды (рН, температура и др.).

Помимо сферических мицелл могут формироваться структуры другой морфологии: цилиндрические мицеллы и сферические везикулы. Последние представляют собой заполненные водным раствором частицы, в которых внутренний объем отделен от внешнего раствора бислоевой (реже монослойной) мембраной из полимерных молекул. Полимерная мембрана имеет то же устройство, что и мембрана биологическая: гидрофобные блоки макромолекул образуют внутренний слой мембраны, а полиэлектролитные цепи обращены в окружающий водный раствор. Все три типа надмолекулярных полимерных структур изображены на **рисунке 6-3**.

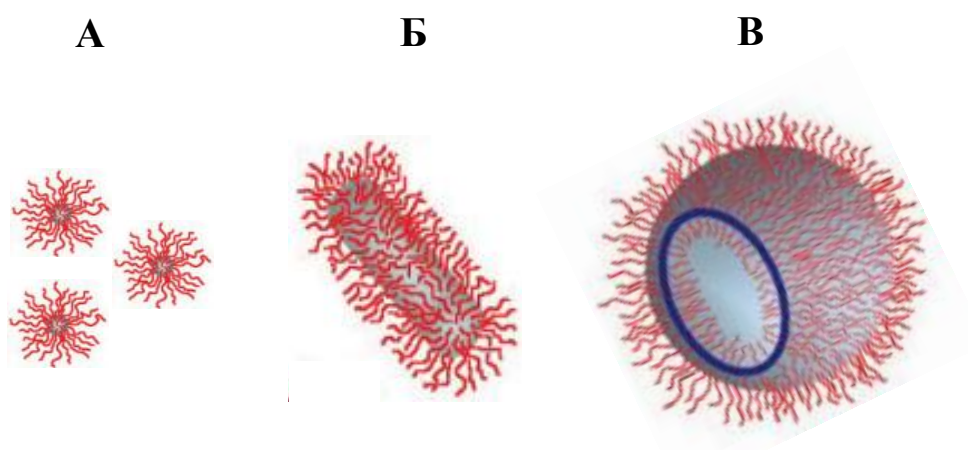


Рисунок 6-3. Сферическая блок-сополимерная мицелла (А), цилиндрическая блок-сополимерная мицелла (Б), блок-сополимерная везикула (В). Красным цветом обозначен растворимый полиэлектролитный блок, серо-голубым цветом – нерастворимый гидрофобный блок.

Сферические мицеллы обычно получают из амфифильных диблок-сополимеров. Использование сополимеров с бóльшим числом блоков заметно расширяет набор структур, образуемых сополимерами в водном окружении.

От линейных полиэлектролитов мицеллярные ПЭ отличаются повышенной объемной концентрацией одноименно заряженных групп и наличием градиента распределения таких групп от ядра к краю полиэлектролитной короны. Из-за высокой плотности заряда короны она удерживает практически все малые противоионы, то есть доля связанных противоионов оказывается близкой к максимальной.

Экспериментально определенные значения ККМ для амфифильных блок-сополимеров в водных растворах лежат в пределах от 10^{-8} до 10^{-5} М, что на несколько порядков ниже значений ККМ для низкомолекулярных амфифильных соединений (ионогенных поверхностно-активных веществ, ПАВ). Величина ККМ и степень агрегации в растворах блок-сополимеров определяется их архитектурой, термодинамическим качеством и селективностью растворителя по отношению к каждому из блоков, а также температурой, рН и ионной силой раствора.

Поведение амфифильных блок-сополимеров, растворимый блок которых представляет собой слабую поликислоту, в водно-солевых растворах напоминает поведение линейных слабых гомополикислот. В качестве примера на **рисунке 6-4** показаны конформационные изменения анионной короны блок-сополимерной мицеллы при изменении рН и ионной силы раствора. В кислом растворе анионные группы короны не заряжены, и составляющие ее цепи находятся в компактной (поджатой) конформации. В щелочном растворе анионные группы диссоциируют, что сопровождается расталкиванием отрицательных зарядов и выпрямлением анионных цепей, при этом толщина короны увеличивается. Добавление низкомолекулярной соли приводит к экранированию отрицательных зарядов анионных цепей и поджатию короны (уменьшению ее толщины).

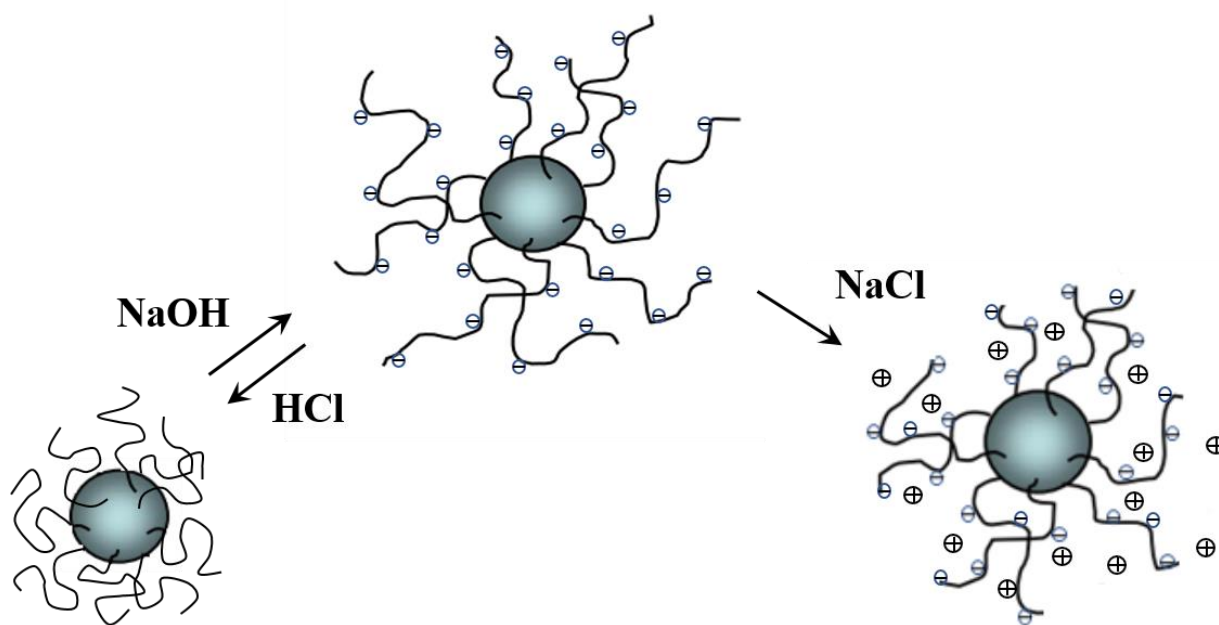


Рисунок 6-4. Конформационные перестройки анионной короны блок-сополимерной мицеллы при изменении pH и ионной силы раствора.

Аналогично мицеллам низкомолекулярных ПАВ блок-сополимерные мицеллы способны солюбилизовать в гидрофобное ядро низкомолекулярные неполярные соединения: бензол, хлороформ, пирен, фенантрен и др. Процесс этот развивается в две стадии. На первой неполярное вещество быстро проникает через корону к поверхности ядра, затем оно медленно поступает в ядро мицеллы. Замена внешнего раствора на воду инициирует обратный процесс – выход солюбилизованного вещества в окружающий раствор, однако часть вещества может необратимо «застывать» в ядре мицеллы. Сама мицелла может при этом сохраниться либо (частично) разрушиться, но ее фрагменты могут продолжать удерживать низкомолекулярное солюбилизованное вещество.

6.2. Полиамфолиты

Полиамфолитами называют полимеры, макромолекулы которых содержат как кислотные, так и основные группы. На степень ионизации полиамфолита решающее влияние оказывает pH раствора. Для каждого полиамфолита существует такое значение pH его водного раствора, при котором суммарный заряд полимера обращается в ноль. Это значение pH получило название **изоэлектрической точки (ИЭТ)**. Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиамфолита и является его важной константой. При $\text{pH} = \text{ИЭТ}$ определяющим становится взаимодействие между противоположно заряженными звеньями,

что приводит к компактизации макромолекул и часто к потере растворимости полимера. При pH выше и ниже ИЭТ полимерная цепь несет избыточный отрицательный или положительный заряд, который обеспечивает разворачивание макромолекул и растворение полимера.

ИЭТ определяется не только зарядами, приносимыми диссоциированными кислотными и основными группами полиамфолита, но и способностью полиамфолита связывать посторонние ионы из раствора. ИЭТ определяют с помощью электрокинетических методов (электрофорез) или по изменению физико-химических свойств растворов (вязкость, электропроводность). Последние принимают минимальные значения в ИЭТ.

В дополнение к этому поведение полиамфолита в водных растворах зависит от способа распределения заряженных мономерных звеньев в полимерной цепи. Полиамфолиты с асимметричным (блочным) распределением зарядов претерпевают резкий переход «клубок-глобула» с потерей растворимости при приближении к ИЭТ вследствие сильного электростатического притяжения между противоположно заряженными звеньями (группами звеньев). Предельный случай асимметричного распределения противоположно заряженных звеньев представлен диблочными полиамфолитами. Полиамфолиты с более симметричным (в пределе – чередующимся) распределением заряженных мономерных звеньев вдоль цепи могут оставаться растворимыми в ИЭТ.

Сказанное выше указывает на способ получения полиамфолитов, сохраняющих растворимость в широком интервале pH. Это полимеры, содержащие в своем составе сильнокислые и слабоосновные звенья или наоборот – сильноосновные и слабокислые звенья. Наличие сильной кислоты или сильного основания в составе полимера (особенно, если они присутствуют в избытке) обеспечит сохранение отрицательного или соответственно положительного заряда на макромолекуле и, следовательно, растворимость полиамфолита как в кислой, так и в щелочности области pH. К числу сильных кислот относятся сульфокислота и фосфорная кислота с $pK_a \sim 2$, к числу сильных оснований – гуанидин с $pK \sim 13$ и кватернизованные аминокислоты.

Водные растворы полиамфолитов чувствительны к присутствию низкомолекулярной соли. Поведение полиамфолитов в солевом растворе отличается от поведения гомополиэлектролитов. Напомним, что добавление соли в раствор гомополиэлектролита приводит к экранированию односторонних (отрицательных или положительных) зарядов полимерной цепи, коллапсу макромолекул и потере растворимости полимера. Добавление соли в раствор полиамфолита поначалу работает на уменьшение электростатического притяжения противоположно заряженных звеньев, что приводит к уменьшению взаимного

экранирования и увеличению растворимости полимера. Однако начиная с некоторой концентрации соли все большее значение приобретает экранирование зарядов цепи, что, в конечном итоге, приводит к осаждению полимера.

Другой способ повышения растворимости полиамфолитов в воде связан с изменением температуры раствора. Для большинства полиамфолитов растворимость увеличивается с повышением температуры (полиамфолиты с верхней критической температурой растворения, ВКТР). Это связано с тем, что с ростом температуры понижается сила электростатического взаимодействия между противоположно заряженными звеньями (фрагментами) в полимерной цепи. Такое поведение характерно, например, для статистических сополимеров диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) и метакриловой кислоты (МАК).

Известны и полиамфолиты с нижней критической температурой растворения (НКТР), например, блок-сополимер с длинными блоками поли-ДМАЭМА и короткими блоками поли-МАК. При $pH = IЭТ$ и выше $IЭТ$ незаряженные звенья поли-ДМАЭМА блока окружены молекулами воды, которые блокируют гидрофобные контакты боковых метильных групп звеньев ДМАЭМА. Нагревание раствора полимера приводит к утрате этих гидратных оболочек, гидрофобному взаимодействию метильных групп, компактизации макромолекулы и в итоге к осаждению полимера. При pH ниже $IЭТ$ звенья поли-ДМАЭМА несут положительные заряды, которые препятствуют развитию гидрофобного взаимодействия и компактизации макромолекулы. Поэтому при $pH < IЭТ$ полимер сохраняет растворимость даже при повышенных температурах.

Приведенные примеры показывают, что свойства амфифильных блок-сополимеров и полиамфолитов отличаются от свойств гомоцепных линейных полиэлектролитов. Образование мицелл и других надмолекулярных образований из макромолекул амфифильных блок-сополимеров приводит к повышению объемной концентрации одноименно заряженных групп и формированию градиента распределения таких групп от ядра к внешней границе полиэлектролитной короны. Высокий заряд короны обеспечивает связывание большей части малых противоионов; гидрофобное ядро мицеллы способно солюбилизовать низкомолекулярные неполярные соединения. Наличие разноименно заряженных групп в цепях полиамфолитов приводит к зависимости свойств таких полимеров, прежде всего растворимости в воде и размера макромолекулярного клубка, от величины $IЭТ$, pH /температуры раствора и способа распределения катионных и анионных звеньев в цепи полиамфолита.

7. Звездообразные, разветвленные и дендримерные полиэлектролиты

Звездообразные ПЭ представляют собой линейные цепи (лучи), расходящиеся из центрального ядра (**рисунок 7-1А**). Разветвленные ПЭ и дендримеры тоже состоят из звеньев, исходящих из центрального ядра, но ПЭ характеризуются неполной разветвленностью (нерегулярной структурой ветвления) (**рисунок 7-1Б**) в отличие от дендримеров с полностью регулярной разветвленной морфологией (**рисунок 7-1В**).

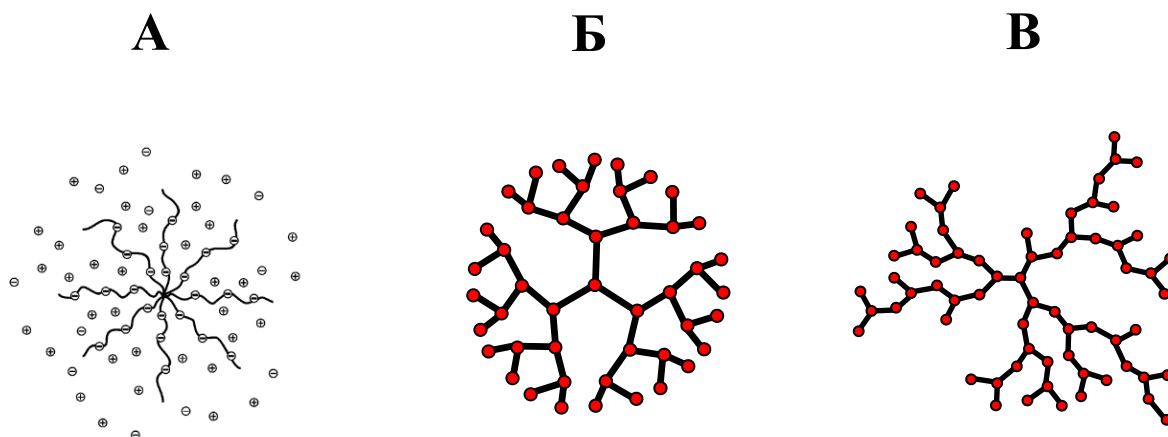


Рисунок 7-1. Схематическое изображение звездообразного (А), дендримерного (Б) и разветвленного (В) полиэлектролитов.

7.1. Звездообразные полиэлектролиты

По данным теоретических исследований свойства звездообразных ПЭ («полиэлектролитных звезд») в бессолевых водных растворах зависят от числа лучей в составе звезды и от степени диссоциации ионогенных групп. При малом количестве лучей большинство малых противоионов переходят из объема, занимаемого полимерной звездой, в окружающий водный раствор, то есть находятся преимущественно в свободном состоянии. Размер макромолекулы определяется балансом между электростатическим отталкиванием диссоциированных звеньев, которое стремится распрямить ПЭ лучи и ориентировать их параллельно друг другу, и потерей в конформационной энтропии при выпрямлении лучей (конформационная эластичность). Это так называемый **полиэлектролитный режим** полимерной звезды в бессолевом растворе. Увеличение числа лучей в макромолекуле и

повышение степени диссоциации переводит систему в **осмотический режим**, когда большая часть противоионов удерживается в объеме звезды. В этих условиях размер звезды определяется взаимосвязью между осмотическим давлением противоионов и конформационной эластичностью лучей. При дальнейшем увеличении числа лучей практически все противоионы удерживаются в объеме, занимаемом звездой, и практически полностью нейтрализуют заряд ПЭ лучей. В этом **квази-нейтральном режиме** определяющими становятся не электростатические, а стерические взаимодействия близко расположенных ПЭ цепей. Размер звезды снова определяется балансом между осмотическим давлением противоионов и конформационной эластичностью лучей.

Таким образом, наиболее важным свойством полиэлектролитных звезд с большим количеством лучей (типичный случай) в разбавленном бессолевом водном растворе является неравномерное распределение противоионов между собственно звездой и водным раствором. Большая часть противоионов оказывается локализованной в объеме, занимаемом звездой. Как следствие, электростатическое отталкивание заряженных ПЭ лучей в значительной степени экранируется даже в разбавленном растворе.

Добавление низкомолекулярной соли в раствор ПЭ звезды приводит к уменьшению размера макромолекулы, хотя детали этого процесса различаются для звезд с высокой степенью диссоциации (например, имеющих в своем составе сильные кислотные группы) и низкой степенью диссоциации (например, содержащих слабые кислотные группы). Для звезды с небольшим количеством лучей, представленных сильной кислотой, добавление соли поначалу не оказывает влияния на ее конформацию ПЭ цепей и размер макромолекул. Только после того, как концентрация низкомолекулярной соли превысит концентрацию противоионов внутри звезды, размер звезды начнет уменьшаться вследствие экранирования кулоновского отталкивания ее заряженных лучей. Чем больше количество лучей в звезде, тем выше концентрация соли, необходимая для сжатия ПЭ звезды.

Теоретические расчеты получили экспериментальное подтверждение. Было показано, что пространственная организация (архитектура) звездообразных ПЭ оказывает заметное влияние на молекулярные характеристики этих полимеров в водных и водно-солевых растворах. Так, размеры ПЭ звезд всегда меньше размеров их линейных аналогов аналогичной молекулярной массы из-за ковалентной «привязки» ПЭ лучей к ядру звезды (см. данные по радиусам инерции в **Таблице 7-1**), а размеры звезд с большим количеством лучей ниже размеров звезд с меньшим количеством лучей из-за более высокой диссоциации последних и, как следствие, большей их вытянутости.

Таблица 7-1. Молекулярные характеристики линейного и звездообразных полиакрилатов натрия.

Тип полимера	$\langle R_g \rangle$, нм ¹⁾	$\langle L_p \rangle$, нм ²⁾	R_g/R_h ³⁾
Линейный ПЭ	18,1	1,87	1,79
ПЭ звезда с 4 лучами	15	2,63	1,72
ПЭ звезда с 6 лучами	13,7	3,21	1,65

¹⁾ Радиус инерции

²⁾ Персистентная длина

³⁾ Отношение радиуса инерции к гидродинамическому радиусу

Помимо этого, персистентная длина, которая является мерой гибкости макромолекул, оказывается бóльшей для ПЭ звезд по сравнению с линейным аналогом, что отражает уменьшение подвижности лучей в ПЭ звезде. Увеличение количества лучей в ПЭ звезде сопровождается дополнительным ростом персистентной длины.

Наконец, в **Таблице 7-1** приведено отношение радиуса инерции к гидродинамическому радиусу R_g/R_h , которое является количественным индикатором конформации (свернутости) макромолекулы. Чем меньше значение этого параметра, тем компактнее частица. Как видно из данных **Таблицы 7-1**, полимерные звезды являются более «плотными» частицами по сравнению с их линейным аналогом.

В главе 5 обсуждалась аномальная зависимость приведенной вязкости бессолевых растворов линейных полиэлектролитов от концентрации раствора: приведенная вязкость нелинейно растет с уменьшением концентрации ПЭ. Возрастание приведенной вязкости при разбавлении раствора водой вызвано полиэлектролитным набуханием, т.е. увеличением объема макромолекулярных клубков из-за усиления электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. Пример такого поведения представлен на **рисунке 7-2** в виде зависимости приведенной вязкости водного раствора линейного полиакрилата натрия (ПАНа) при его разбавлении водой (кривая 1). Замена линейного ПАНа на звездообразный аналог с 4 лучами сохраняет профиль зависимости «вязкость – концентрация полимера», но уменьшает ее крутизну (кривая 2): при одинаковой концентрации вязкость ПЭ звезд почти в 2 раза меньше по сравнению с линейным ПЭ. Это связано с наличием у звезд определенной архитектуры, «сдерживающей» разворачивание полиэлектролитных цепей при разбавлении.

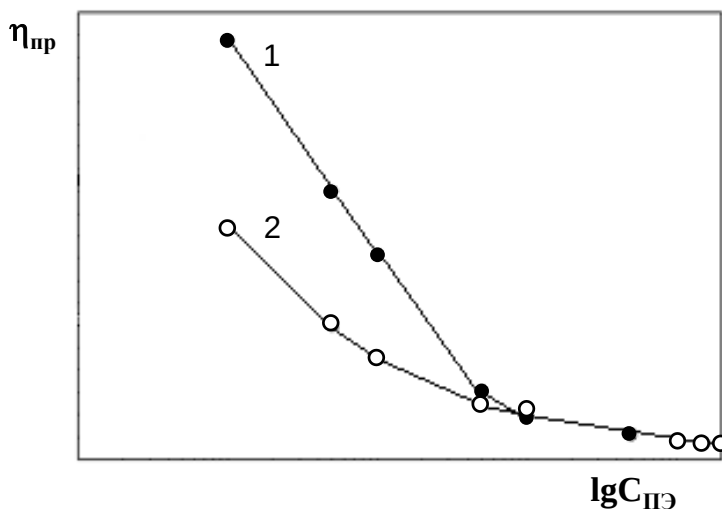


Рисунок 7-2. Зависимость приведенной вязкости линейного ПАНа (1) и звездообразного ПАНа с 4 лучами (2) от концентрации в водном бессолевом растворе.

Выше говорилось о том, что полиэлектролитное набухание линейных ПЭ устраняется в присутствии избытка низкомолекулярной соли или при поддержании постоянной ионной силы при разбавлении ПЭ. Аналогичными приемами можно подавить полиэлектролитное набухание в водном растворе звездообразного ПЭ.

7.2. Разветвленные полиэлектролиты

Поведение разветвленных ПЭ с нерегулярной структурой ветвления в водных растворах во многом напоминает поведение звездообразных полимеров. Причина этого — похожее строение обоих типов полимеров, в котором ключевую роль играют ПЭ цепи (лучи), расходящиеся из центрального ядра (**рисунок 7-1б**).

Размеры разветвленных ПЭ всегда меньше размеров их линейных аналогов аналогичной молекулярной массы. Зависимость размера разветвленных ПЭ от молекулярной массы выходит на постоянное значение при достижении высоких молекулярных масс.

Для разветвленных ПЭ характерно явление полиэлектролитного набухания в водных бессолевых растворах, которое устраняется в концентрированных растворах солей и при изоионном разбавлении раствора полимера. При этом вязкость растворов разветвленных ПЭ слабо зависит от молекулярной массы полимера, причиной чему является компактная конформация разветвленных ПЭ.

7.3. Дендримерные полиэлектролиты

Дендримеры отличаются от линейных и разветвленных полиэлектролитов своей высокой монодисперсностью, задаваемой во время синтеза. Второе отличие заключается в повышенной плотности мономерных звеньев в объеме дендримерной макромолекулы, которая позволяет использовать термин «плотные шары» применительно к конформации таких макромолекул. По этой причине растворы дендримеров обладают гораздо меньшей вязкостью, чем растворы других веществ с такой же молекулярной массой. Кроме того, вязкость растворов дендримеров нелинейно зависит от их поколения (генерации) (**рисунок 7-3**). Сначала характеристическая вязкость растворов дендримеров возрастает, но после 3 генерации выходит на постоянное значение.

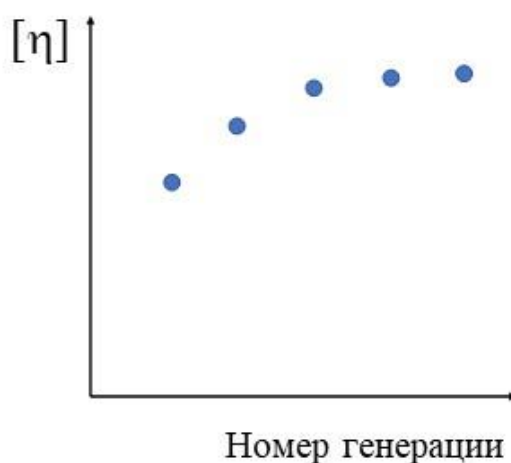


Рисунок 7-3. Зависимость характеристической вязкости полипропилениминовых дендримеров от номера генерации (D_2O , $25^\circ C$).

Наличие большого количества концевых групп в молекулах дендримеров приводит к их значительно большей растворимости и реакционной способности по сравнению с линейными ПЭ аналогичной природы. Внутреннее строение дендримеров позволяет им захватывать и удерживать «гостевые» низкомолекулярные вещества, в том числе красители и лекарства.

Таким образом, свойства звездообразных и разветвленных полиэлектролитов достаточно схожи и определяются устройством этих полимеров, а именно: ковалентной «привязкой» полимерных цепей к центральному ядру макромолекулы. Размеры макромолекул звездообразных и разветвленных полиэлектролитов всегда меньше размеров

макромолекул их линейных аналогов. Вязкость растворов звездообразных и разветвленных полиэлектролитов слабо зависит от молекулярной массы. Дендримеры отличаются от линейных и разветвленных полиэлектролитов своей высокой монодисперсностью, повышенной плотностью мономерных звеньев в объеме дендримерной макромолекулы, заметно меньшей вязкостью водных растворов и нелинейной зависимостью вязкости от номера генерации.

8. Интерполиэлектrolитные комплексы

8.1. Формирование интерполиэлектrolитных комплексов

Смешение водных растворов анионного и катионного полиэлектролитов приводит к электростатическому взаимодействию противоположно заряженных макроионов и формированию интерполиэлектrolитного комплекса (ИПЭК).

На **рисунке 8-1** представлено схематическое изображение реакции взаимодействия (присоединения) двух противоположно заряженных полиионов. В ходе интерполиэлектrolитной реакции происходит высвобождение в раствор большого количества низкомолекулярных противоионов, иммобилизованных (сконденсированных) на исходных полиионах, что приводит к существенному выигрышу в энтропии. Такие реакции, в которых одновременно принимает участие большая часть звеньев полимерных цепей, относятся к числу **кооперативных**.

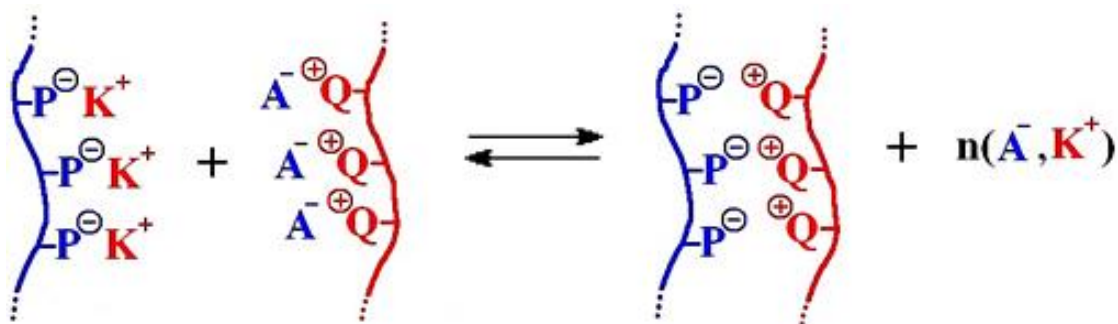


Рисунок 8-1. Схематическое изображение реакции взаимодействия (присоединения) двух противоположно заряженных полиионов.

В зависимости от соотношения анионных и катионных групп в обоих полимерах и их молекулярной массы могут быть получены **нестехиометричные** ИПЭК с избытком одного

из компонентов или **стехиометричные** ИПЭК с равным мольным соотношением звеньев полианиона и поликатиона. В случае образования нестехиометричных водорастворимых ИПЭК в прозрачном растворе не происходит видимых изменений. Образование стехиометричных водонерастворимых комплексов сопровождается фазовым разделением: появлением опалесценции с последующим образованием твердой фазы осадка.

Степень превращения Θ в таких реакциях представляет собой отношение числа солевых связей (ионных пар), образовавшихся между полиионами в данных условиях, к их максимально возможному числу. Сильные полиэлектролиты взаимодействуют друг с другом во всем интервале pH. В случае слабых полиэлектролитов ИПЭК можно получить в равновесных условиях постепенным подкислением или подщелачиванием реакционной смеси, тем самым увеличивая долю заряженных групп в полимерах и «запуская» реакцию образования ИПЭК.

Величину Θ можно рассчитать из данных потенциометрического титрования:

$$\Theta = \frac{m_b / V + [H^+] - \sqrt{K_a c_0}}{c_0} \quad (\text{слабая поликислота}), \quad (8-1)$$

$$\Theta = \frac{m_a / V + [OH^-] - \sqrt{K_b c_0}}{c_0} \quad (\text{слабое полиоснование}), \quad (8-2)$$

где m_a или m_b – количество молей добавленной кислоты или добавленного основания соответственно, V – объем реакционной смеси, K_a и K_b – характеристические константы ионизации поликислоты и полиоснования, и c_0 – концентрация звеньев одного из полиэлектролитов. Типичные профили зависимостей Θ от pH для слабых полиэлектролитов представлены на **рисунке 8-2**.

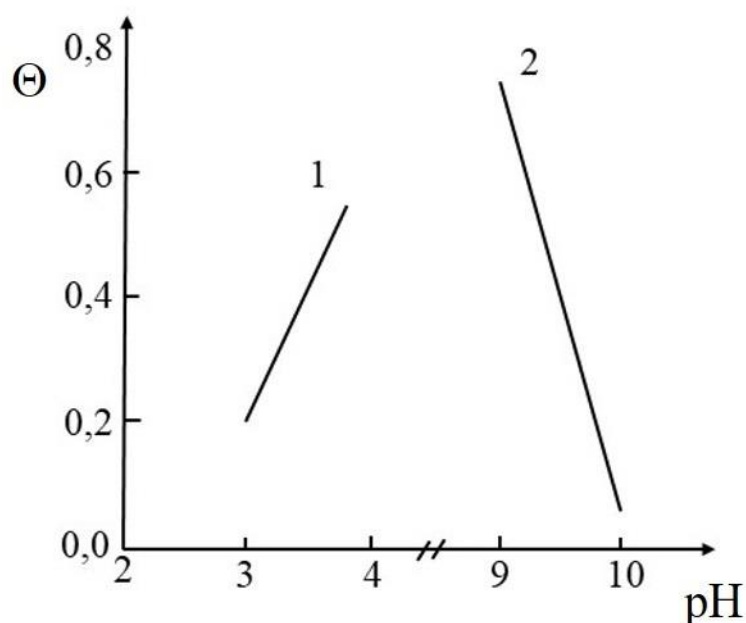


Рисунок 8-2. Зависимости Θ от pH при потенциометрическом титровании (1) слабой поликислоты и (2) слабого полиоснования в присутствии противоположно заряженного полиэлектролита.

При заданной структуре полиэлектролитов способность ИПЭК растворяться или ограниченно набухать в воде зависит от ряда параметров: мольного соотношения противоположно заряженных звеньев обоих полиионов, которое часто обозначается как $Z = [-]/[+]$ или $Z = [+]/[-]$, степени превращения Θ , степеней полимеризации (СП) противоположно заряженных полиионов, а также от состава водной фазы (природы и концентрации низкомолекулярных солей, pH, органических добавок и проч.).

Особый интерес представляют водорастворимые ИПЭК, которые можно получить из разных пар противоположно заряженных ПЭ при соблюдении определенных условий. Рассмотрим случай образования ИПЭК из полиэлектролитов, один из которых является слабым. При эквимольном соотношении компонентов ($Z = 1$) растворимость ИПЭК может быть достигнута лишь при $\Theta < 1$. Тогда свободные звенья сильного ПЭ, не вовлеченные в образование межцепных солевых связей, действуют как гидрофильные фрагменты, удерживающие частицы ИПЭК в растворе.

Водорастворимые ИПЭК можно получить и при значениях Θ , равных или близких к единице, но только при условии, что $Z \neq 1$. В этом случае растворимость обеспечивается звеньями полиэлектролита, взятого в избытке.

Стехиометричные ИПЭК образуются при $Z = 1$ и $\Theta \approx 1$. Такие комплексы не растворимы в воде, но способны ограниченно набухать в ней.

Кинетику типичной реакции полиэлектролитного присоединения можно описать следующим образом. Быстрая стадия реакции характеризуется константой скорости порядка $10^9 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$, что близко к ожидаемой бимолекулярной константе скорости диффузионных столкновений полиэлектролитных клубков в разбавленном растворе. Эти столкновения приводят к ассоциации клубков через установление случайных межцепных солевых связей и образование ИПЭК. В отсутствие соли или при очень низкой ее концентрации перегруппировки случайно связавшихся полиионов путем реакции обмена заторможены. Поэтому образующиеся ассоциаты «замораживаются» в неравновесном состоянии. Однако в присутствии низкомолекулярной соли изначально неравновесные ассоциаты перестраиваются и переходят в равновесные частицы ИПЭК, в которых реализуется максимально возможное число солевых связей между взаимодействующими полиионами.

Помимо реакции присоединения полиэлектролиты вступают в реакции обмена и замещения. Для описания таких реакций вводятся понятия «полиэлектролит-хозяин» (ХПЭ) для полииона с большей СП (этот ПЭ берется в избытке) и «полиэлектролит-гость» (ГПЭ) для полииона с меньшей СП (этот ПЭ берется в недостатке). В ходе реакции обмена происходит переход ГПЭ из поликомплекса ГПЭ-ХПЭ₁ на свободные полиэлектролитные цепи ХПЭ₁ (**рисунок 8-3А**). Иными словами, в реакции полиэлектролитного обмена макромолекулы полиэлектролита-гостя перераспределяются между одинаковыми макромолекулами полиэлектролита-хозяина ХПЭ₁. Если макромолекулы ГПЭ перераспределяются между макромолекулами разного химического состава ХПЭ₁ и ХПЭ₂, то говорят о протекании реакции полиэлектролитного замещения (**рисунок 8-3Б**).

Для растворимых ИПЭК реакции полиионного обмена и замещения, состоящие в переносе одной цепи ГПЭ с ХПЭ₁ на ХПЭ₁ (реакция обмена) или ХПЭ₂ (реакция замещения) в разбавленном растворе, характеризуются вторым кинетическим порядком по концентрациям взаимодействующих ИПЭК и свободного ПЭ-хозяина. Величины констант скоростей не зависят от концентрации реагирующих веществ и от степени полимеризации ХПЭ, однако значительно уменьшаются с увеличением степени полимеризации мигрирующего полимера, ГПЭ. В большинстве описанных случаев величины констант скоростей лежат в интервале $(10^4 \div 10^6) \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$, т.е. они на 3-5 порядков меньше величины константы скорости диффузионных столкновений реагирующих частиц.

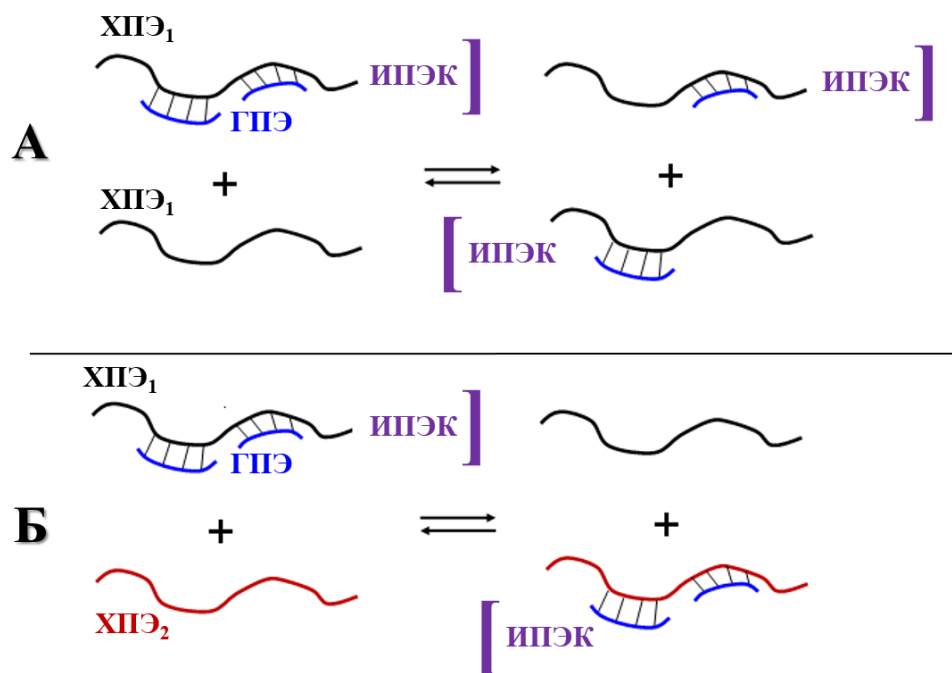


Рисунок 8-3. Схематическое изображение реакции полиэлектролитного обмена (А) и полиэлектролитного замещения (Б).

Детальное исследование механизма реакций полиэлектролитного обмена/замещения показало, что они протекают через формирование промежуточного тройного комплекса (**рисунок 8-4**), образующегося в результате взаимного проникновения цепей исходного ИПЭК и свободного ПЭ-хозяина при их случайных столкновениях в растворе. Этот комплекс играет роль «переходного состояния» в бимакромолекулярной реакции полиионного обмена/замещения. Далеко не все столкновения оказываются продуктивными. На один акт переноса ГПЭ из ИПЭК на макромолекулу ПЭ-хозяина в среднем приходится 10^3 - 10^5 безрезультатных столкновений.



Рисунок 8-4. Механизм реакции полиэлектролитного обмена/замещения (схематическое представление).

Повышение концентрации соли в растворе ускоряет реакции полиэлектролитного обмена и замещения. Причиной этого является ослабление солевых связей в переходном комплексе и облегчение переноса ГПЭ из ИПЭК на цепи свободного ПЭ-хозяина.

В реакциях замещения кинетика и положение равновесия зависит от химической природы реагирующих полиионов. В частности, полианионы с сульфатными или сульфонатными группами (поливинилсульфат, полиэтиленсульфонат, полистиролсульфонат, гепарин и т.п.) обычно замещают поликарбоксилаты (полиакрилат и полиметакрилат) в ИПЭК, содержащих полиаммоний в качестве поликатиона. Движущей силой замещения служит специфическое (в дополнение к кулоновскому) сродство сульфатной и сульфонатной группы к протонированным или четвертичным аминогруппам.

Реакции полиэлектролитного обмена/замещения могут быть затруднены и даже полностью блокированы, если электростатическое притяжение полиионов усилено другими видами сродства: гидрофобным взаимодействием, образованием донорно-акцепторных связей и т.п. Типичным примером служит различное поведение двух весьма похожих нестехиометричных ИПЭК. Оба в качестве ХПЭ содержат одинаковые полианионные компоненты – полиакрилат натрия (ПАНа), однако в первом ИПЭК эти полианионы связаны с поликатионами-гостями линейного полиэтиленimina (ПЭИ), а во втором с поликатионами-гостями поли-трет-бутилазиридина (ПТБА) (**рисунок 8-5**).

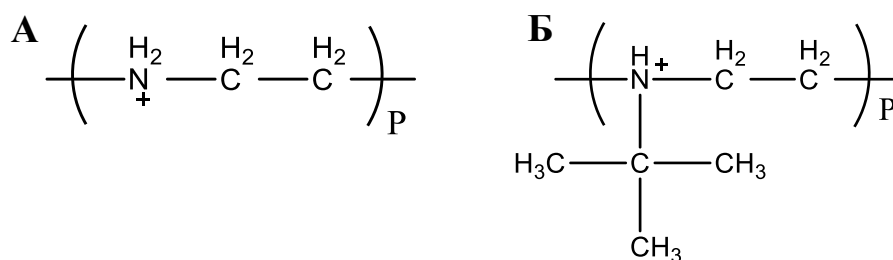


Рисунок 8-5. Химическое строение звена полиэтиленimina (А) и звена поли-трет-бутилазиридина (Б).

При комнатной температуре оба ИПЭК способны обмениваться поликатионами со свободными ПАНа. Повышение температуры до 40-60 °С ускоряет обмен в системе «ПАНа/ПЭИ поликомплекс + ПЭИ», но полностью блокирует обмен в системе «ПАНа/ПТБА поликомплекс + ПТБА». Ингибирование обменной реакции связано с утратой трет-бутильными группами оболочек из структурированной воды с ростом температуры,

усилением гидрофобного взаимодействия трет-бутильных групп и, как следствие, стабилизацией поликомплекса ПАНa/ПТБА.

8.2. Свойства нестехиометричных интерполиэлектrolитных комплексов в растворах

Водорастворимые нестехиометричные ИПЭК, полученные в разбавленных растворах, представляют собой индивидуальные полимерные частицы, размер которых близок размеру исходного клубка находящегося в избытке полиэлектrolита-хозяина. Эти частицы характеризуются высокой композиционной однородностью и узким молекулярно-массовым распределением (оба параметра определяются свойствами ПЭ-хозяина). Нестехиометричные поликомплексы можно получить различными способами: титрованием раствора ХПЭ раствором ГПЭ, обратными титрованием раствора ГПЭ раствором ХПЭ и титрованием смеси ХПЭ и ГПЭ щелочью или кислотой; при этом способ получения комплексов практически не влияет на его основные характеристики: молекулярную массу (M_w), радиус инерции (R_g), второй вириальный коэффициент (A_2) и коэффициент седиментации (S_c).

Однако упомянутые выше характеристики чувствительны к составу ИПЭК. При возрастании отношения $\varphi = \text{ГПЭ}/\text{ХПЭ}$ величины R_g и A_2 уменьшаются, а M_w и S_c увеличивается. Частицы ИПЭК становятся более компактными из-за уменьшения их суммарного заряда и гидрофобизации, вызванной формированием электронейтральных последовательностей ГПЭ/ХПЭ.

При превышении значения φ сверх некоторого критического φ_c гидрофильность избыточных однотяжных участков цепей уже недостаточна, чтобы удержать в растворе частицы ИПЭК, и они агрегируют с образованием мутного раствора или осадка. Для большинства изученных систем значение φ_c лежит в интервале от 0,2 до 0,6. При $\varphi < \varphi_c$ ИПЭК в разбавленном растворе присутствуют в виде индивидуальных («юнимерных») частиц, каждая из которых включает одну цепь ХПЭ, связанную с одной или несколькими цепями ГПЭ.

При приближении к φ_c ситуация существенно меняется. Молекулярная масса растворенных частиц увеличивается, что свидетельствует об агрегации «юнимеров» ИПЭК. Одновременно наблюдается резкое уменьшение второго вириального коэффициента и изменение его знака с положительного на отрицательный, которое указывает на изменение термодинамического качества растворителя – он становится «плохим».

Склонность к агрегации частиц нестехиометричных ИПЭК зависит от химической природы ХПЭ и ГПЭ. Она усиливается с ростом гидрофобности исходных

полиэлектролитов. В качестве примера рассмотрим поведение ИПЭК, образованного ПАНа (ХПЭ) и 5,6-ионен бромидом (ИБ) в роли ГПЭ. Каждое повторяющееся звено катионного ИБ (**рисунок 8-6**) содержит 5,5 метиленовых групп и 2 метильных группы на 1 заряд.

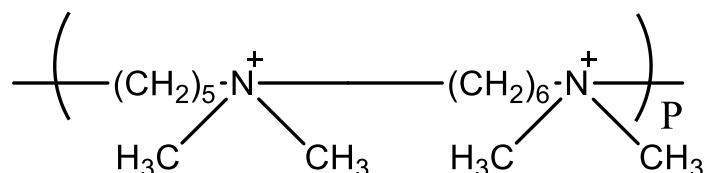


Рисунок 8-6. Химическое строение повторяющегося звена 5,6-ионен бромида.

Исходный ИБ растворим в воде. Связывание ИБ с ПАНа приводит к формированию ИПЭК, частицы которого сохраняют устойчивость в водном растворе при $\varphi = \text{ИБ}/\text{ПАНа} < 0,2$. Дальнейшее повышение содержания ИБ в поликомплексе сопровождается агрегацией частиц вследствие повышенного сродства гидрофобных ИБ-ПА доменов ИПЭК по отношению друг к другу. Замена ИБ на ПЭИ с более короткими последовательностями метиленовых групп позволяет получить ИПЭК, который сохраняет агрегативную стабильность при более высоких значениях φ .

8.3. Превращения интерполиэлектролитных комплексов в солевых растворах

Наглядным способом исследования превращений ИПЭК в водно-солевых растворах является турбидиметрическое титрование, то есть измерение мутности раствора ИПЭК или образующих его полимеров при повышении концентрации низкомолекулярной соли. На **рисунке 8-7** представлена типичная зависимость приведенной мутности раствора, $\tau/\tau_{\text{макс}}$, от ионной силы для нестехиометричной смеси двух противоположно заряженных полимеров. Здесь τ и $\tau_{\text{макс}}$ — текущая и максимальная мутность анализируемого раствора соответственно.

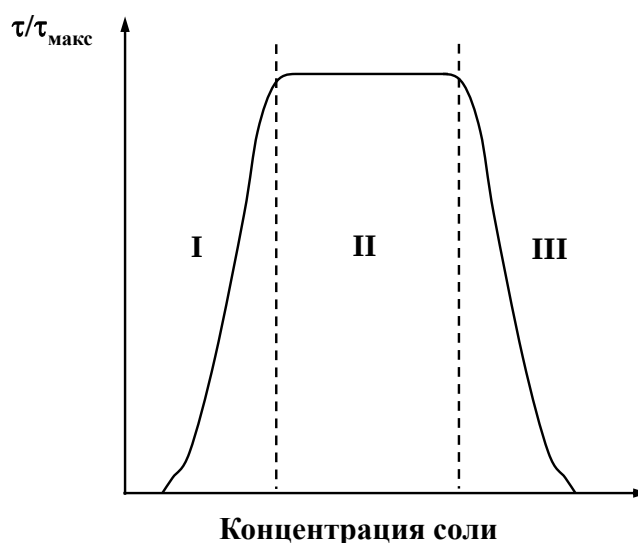


Рисунок 8-7. Зависимость относительной мутности смеси ПМАНa + ПЭВП (поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид) от концентрации соли. $Z = [-]/[+] = 0,4$.

Область I на **рисунке 8-7** соответствует гомогенному оптически прозрачному разбавленному раствору равновесного нестехиометричного ИПЭК. В таком растворе частицы ИПЭК ведут себя аналогично макромолекулам полиэлектролитов. Повышение концентрации соли приводит к экранированию зарядов ПЭ-хозяина и потере растворимости ИПЭК, что сопровождается заметными потерями в конфигурационной энтропии полимерных цепей. Минимизация этих потерь достигается путем перестройки исходного поликомплекса: формированием стехиометричного ИПЭК и нестехиометричного ИПЭК с меньшим содержанием ПЭ-гостя, чем в исходном ИПЭК. Перераспределение цепей ПЭ-гостя между цепями ПЭ-хозяина происходит по описанному выше механизму интерполиэлектrolитного обмена. Образовавшийся в ходе диспропорционирования стехиометричный ИПЭК выделяется в отдельную фазу, что регистрируется по увеличению мутности системы (область II на **рисунке 8-7**), а нестехиометричный ИПЭК обедненного состава остается в растворе. Дальнейшее повышение концентрации соли увеличивает количество нерастворимого стехиометричного ИПЭК, который остается в равновесии с частицами растворимого ИПЭК. При некоторой критической концентрации соли система опять становится гомогенной (область III на **рисунке 8-7**) в результате экранирования зарядов обоих полиионов низкомолекулярными противоионами и диссоциации ИПЭК на исходные компоненты. Схематически изменения в составе ИПЭК с ростом концентрации соли в растворе представлены на **рисунке 8-8**.

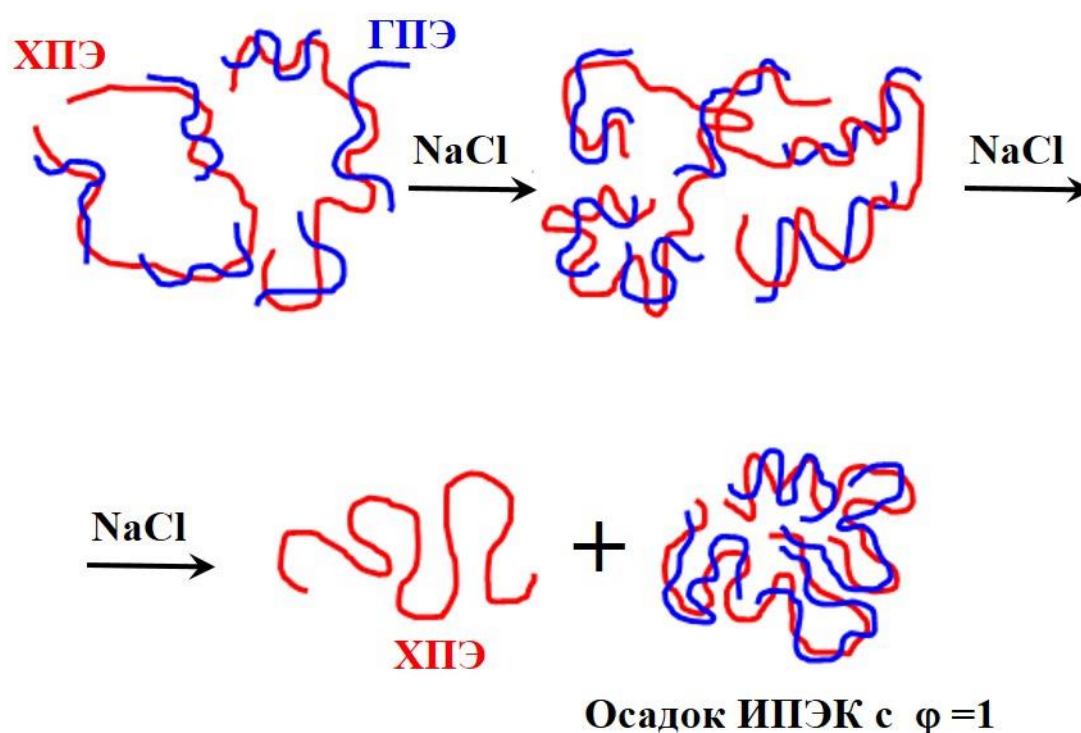


Рисунок 8-8. Схема перестройки нестехиометричного ИПЭК в водно-солевом растворе.

8.4. Структура и механические свойства интерполиэлектrolитных комплексов в твердом состоянии

К настоящему времени общепринятым считается представление об ИПЭК как о полимерных соединениях, в которых между поликатионами и полианионами существуют более или менее протяженные последовательности из контактных ионных пар (спаренных звеньев), сосуществующие с отдельными петлями и хвостами (**рисунок 8-9**). Последние можно рассматривать как структурные дефекты. Доля спаренных звеньев в ИПЭК тем выше, чем больше степень превращения Θ . Доля свободных гидрофильных звеньев, оказавшихся в петлях и хвостах, определяет максимальную степень набухания ИПЭК в воде. Набухание ограничено «сшивками», представленными последовательностями контактных ионных пар, которые в условиях существования ИПЭК стабилизированы кооперативным электростатическим взаимодействием.

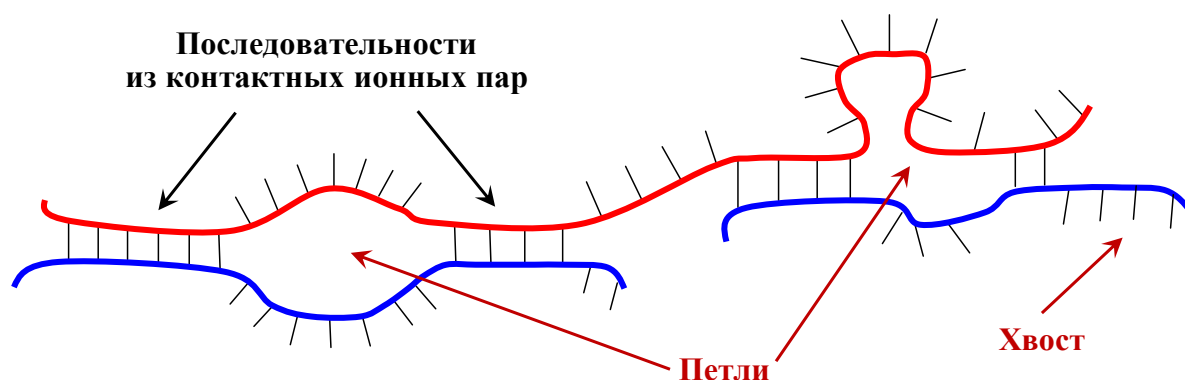


Рисунок 8-9. Строение ИПЭК (схематическое представление).

Нерастворимые стехиометричные ИПЭК, даже полученные в разбавленных водных растворах, агрегируют с образованием компактных глобулярных частиц размером десятков микрон и более. Структурные дефекты в стехиометричных ИПЭК могут возникать при «замораживании» случайных межцепных ионных контактов, возникающих на ранних стадиях быстро протекающей реакции соединения полиионов, в результате которой частицы ИПЭК выделяются в отдельную фазу. В этих условиях перегруппировки полимерных цепей, необходимые для «исправления» дефектов, протекают очень медленно, особенно в бессолеватых растворах. Однако, если причины, приводящие к возникновению неравновесных структур, заранее исключены или сведены к минимуму, то образующиеся продукты могут быть достаточно хорошо упорядочены. Такое наблюдается, например, при получении стехиометричных ИПЭК полимеризацией ионного мономера на противоположно заряженной полиэлектролитной матрице.

Основная причина возникновения структурных дефектов в ИПЭК – стерическое несоответствие между взаимодействующими полиэлектролитными партнерами. Большинство известных ИПЭК представляют собой продукты соединения стерически нерегулярных полиионов; по меньшей мере 20-30% пар противоположно заряженных звеньев в ИПЭК пространственно разделены. В качестве примера можно привести ИПЭК, сформированный из линейного ПЭИ и атактической ПАК. Цепи обоих полимеров характеризуются достаточно хорошим стерическим соответствием, однако данные ИК-спектроскопии указывают на то, что в стехиометричном ИПЭК около 20% карбоксильных и иминогрупп в этом ИПЭК не входят в состав ионных пар, а располагаются в структурных

дефектах. Результаты рентгенографического исследования говорят об аморфном состоянии такого ИПЭК.

Вместе с тем области, образованные контактными ионными парами ПЭИ и ПАК, характеризуются наличием ближнего порядка. При нагревании сухой пленки поликомплекса ионные пары, образованные звеньями обоих полимеров – ПЭИ и ПА, количественно превращаются в ковалентные амидные связи, организованные в виде лестничной структуры как это показано на **рисунке 8-10**. Аминогруппы и карбоксильные группы, локализованные в структурных дефектах, межцепных амидных связей не образуют.

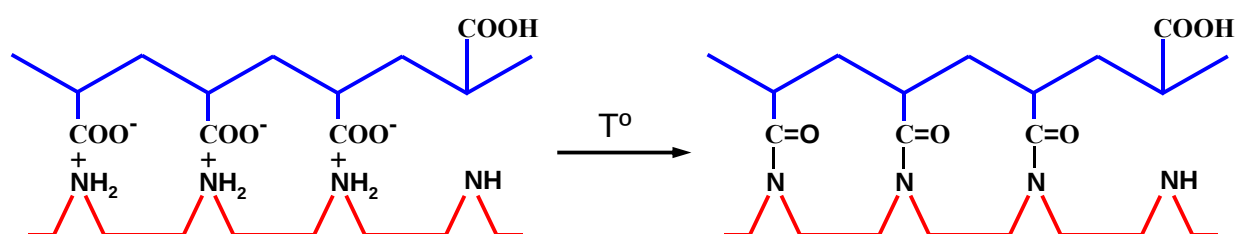


Рисунок 8-10. Химическая реакция в пленке поликомплекса ПЭИ-ПАК при нагревании.

Сказанное выше не означает, что кристаллические ИПЭК нельзя получить путем прямого смешения противоположно заряженных полиэлектролитов. ИПЭК с высокой степенью кристалличности получают, например, при взаимодействии катионного ионена – продукта 1,4-полимеризации 4-винилпиридина (химическое строение звена изображено на **рисунке 8-11**) и изотактических полианионов – натриевой соли полиакриловой кислоты и натриевой соли полифосфорной кислоты. Эти примеры показывают, что для кристаллизации ИПЭК необходимо выполнение как минимум двух условий: стереорегулярности каждого из полимеров и их стерического соответствия друг другу.

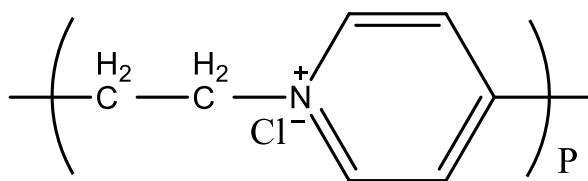


Рисунок 8-11. Химическое строение звена катионного ионена.

8.5. Взаимодействие амфифильных блок-сополимеров с линейными полиэлектролитами

Самоорганизация амфифильных блок-сополимерных полиэлектролитов в мицеллы и другие наноструктуры описана в главе 6. В данном разделе остановимся подробнее на реакциях между макромолекулами линейного полиэлектролита и противоположно заряженными мицеллами из ионогенного амфифильного блок-сополимера.

В целом можно заключить, что мицеллярная структура блок-сополимера не оказывает заметного влияния на механизм и термодинамику таких реакций, однако приводит к значительному понижению скорости интерполиэлектролитной реакции по сравнению со скоростью характерной для реакций с участием линейных полиэлектролитов. Причина наблюдаемого замедления реакции связана с особенностями строения полимерной мицеллы, которые обеспечивают более высокую плотность заряда в короне мицеллы по сравнению с плотностью заряда в клубке линейного ПЭ. В короне мицеллы заряды принудительно сконцентрированы на стадии синтеза блок-сополимера и формирования мицеллы, в то время как линейный полиэлектролит может принимать конформацию максимально набухшего клубка с минимальной объемной плотностью заряда. Увеличение содержания заряженных звеньев в короне мицеллы усиливает электростатические взаимодействия в ИПЭК, которые, в свою очередь, приводят к возрастанию активационных барьеров, которые нужно преодолеть для перегруппировок заряженных сегментов ПЭ и перехода неравновесных ассоциатов в равновесные частицы ИПЭК.

Аналогично линейным ПЭ, противоположно заряженные линейный ПЭ и мицеллярный ПЭ образуют как нерастворимые в воде стехиометричные ИПЭК, так и водорастворимые нестехиометричные ИПЭК. Строение таких комплексов можно представить в виде трехслойной частицы, внутренний слой которой состоит из ядра, сформированного гидрофобными блоками мицеллярного блок-сополимера, средний слой представлен ИПЭК с взаимно компенсированными зарядами обоих полимеров, и внешний слой образован из лучей короны мицеллярного ПЭ, если речь идет об ИПЭК, полученном в избытке блок-сополимера (**рисунки 8-12А**) или цепей линейного ПЭ для комплекса, полученного в избытке линейного ПЭ (**рисунки 8-12Б**). Таким образом, морфология мицеллярного ПЭ определяет строение ИПЭК этого полимера с линейным ПЭ.

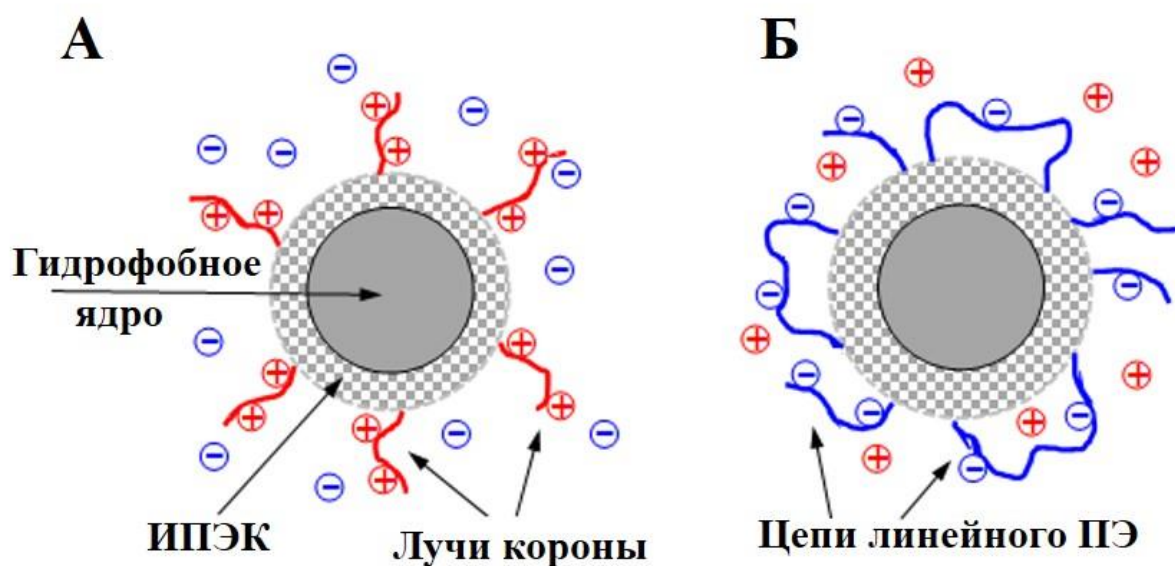


Рисунок 8-12. Схема строения нестехиометричного ИПЭК из ионного блок-сополимера и линейного ПЭ в избытке блок-сополимера (А) и в избытке линейного ПЭ (Б). [Е. Lysenko et al., J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 33, 12352].

Такие ИПЭК объединяют свойства составляющих его компонентов – мицеллярного блок-сополимера и линейного ПЭ: они обладают ККМ, как и мицеллы исходных блок-сополимерных ПЭ, а их размеры чувствительны к рН и ионной силе раствора, как и размеры поликомплексов с участием линейных ПЭ.

Подчеркнем сказанное выше. Кооперативные реакции противоположно заряженных полиэлектролитов сопровождаются повышением энтропии системы за счет высвобождения в раствор большого числа малых противоионов. В зависимости от соотношения анионных и катионных групп в обоих полимерах и их молекулярной массы могут быть получены водорастворимые нестехиометричные ИПЭК с избытком одного из компонентов или водонерастворимые стехиометричные ИПЭК с равным мольным соотношением звеньев полианиона и поликатиона. Кинетика типичной интерполиэлектrolитной реакции определяется концентрацией низкомолекулярной соли, в отсутствие соли образуются неравновесные ассоциаты из макромолекул противоположно заряженных ПЭ. Водорастворимые нестехиометричные ИПЭК представляют собой индивидуальные полимерные частицы, размер которых близок размеру исходного клубка находящегося в избытке полиэлектролита-хозяина. Такие частицы характеризуются высокой композиционной однородностью и узким молекулярно-массовым распределением. Нерастворимые стехиометричные ИПЭК агрегируют с образованием компактных глобулярных частиц, размер которых составляет десятки и сотни микрон.

9 Полимер-коллоидные комплексы

Под термином полимер-коллоидные комплексы объединяют ряд объектов, которые получаются в результате взаимодействия синтетических или природных полимеров с коллоидными частицами различного происхождения: мицеллами, полимерными микросферами, неорганическими частицами, углеродными нанотрубками, биокolloидами (нативными или фиксированными клетками, белковыми агрегатами, липидными везикулами) и проч.

В этом разделе мы рассмотрим основные способы получения и свойства объектов, которые получают при взаимодействии линейных ПЭ и мицелл из противоположно заряженных низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Многие свойства таких объектов являются общими для всего класса полимер-коллоидных комплексов.

9-1. Взаимодействие линейных полиэлектролитов с ПАВ

Напомним, что молекула поверхностно активного вещества (ПАВ) состоит из полярной гидрофильной головной части («головки») и неполярного гидрофобного фрагмента («хвоста»). В качестве примера на **рисунке 9-1** приведена структурная формула додецилтриметиламмоний бромид (ДДТМАБ).

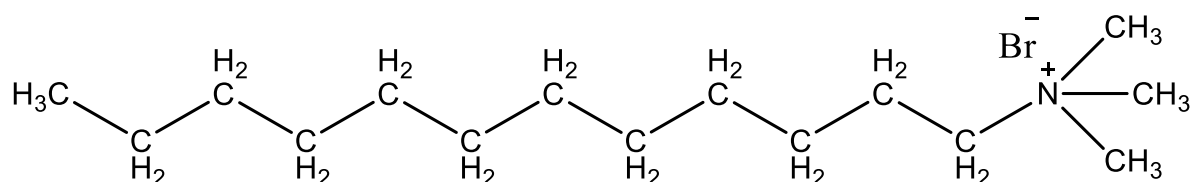


Рисунок 9-1. Структурная формула додецилтриметиламмоний бромид (ДДТМАБ).

В зависимости от природы головной части молекулы ПАВ бывают анионными, катионными и неионными. В водном растворе молекулы ПАВ образуют различные структуры, формы которых зависят от концентрации ПАВ. При низкой концентрации в растворе присутствуют изолированные молекулы ПАВ (иногда называемые «юнимерами»). Повышение концентрации ПАВ сверх некоторой концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), сопровождается объединением молекул в сферические мицеллы с ядром из гидрофобных хвостов и внешней опушки из ионных или

неионных гидрофильных головок. При еще более высокой концентрации сферические мицеллы переходят в цилиндрические. Описаны и другие формы мицелл.

Примерно 60-70% малых противоионов электростатически связаны с поверхностью мицеллы, что приводит к значительному ослаблению электростатического отталкивания одноименно заряженных ионных головок молекул ПАВ и стабилизации мицеллы.

Важная характеристика мицелл – число агрегации, т.е. число молекул ПАВ, включенных в мицеллу; этот параметр можно рассматривать как аналог степени полимеризации (количества мономерных звеньев в молекуле полимера). Число агрегации увеличивается с ростом длины гидрофобного хвоста в молекуле ПАВ и концентрации низкомолекулярной соли в растворе, но уменьшается с повышением температуры.

Смешение растворов линейного ПЭ и противоположно заряженного мицеллообразующего ПАВ приводит к формированию комплексов ПЭ-ПАВ (**рисунок 9-2**). Основные движущие силы комплексообразования – электростатические взаимодействия между заряженными звеньями ПЭ и головными группами ПАВ и гидрофобные взаимодействия углеводородных фрагментов молекул ПАВ. При комплексообразовании макромолекулярные клубки теряют низкомолекулярные противоионы, которые до взаимодействия с ПАВ были связаны с полимерной цепью. Поэтому связывание ПЭ с ПАВ сопровождается энтропийным выигрышем за счет высвобождения в раствор малых ионов.

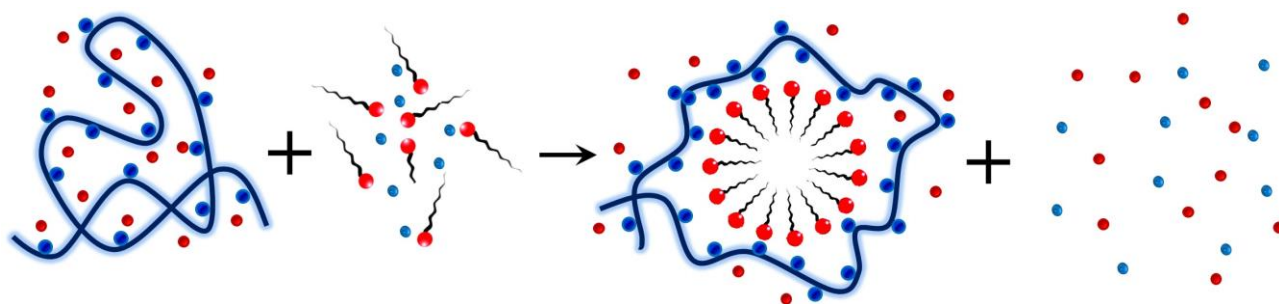


Рисунок 9-2. Схематическое изображение реакции образования комплекса ПЭ-ПАВ.

На **рисунке 9-3** представлена типичная изотерма связывания ионов мицеллообразующих ПАВ противоположно заряженным полиэлектролитом. Такая кривая может быть получена различными способами, например, потенциометрическим титрованием раствора ПЭ раствором ПАВ при фиксированной температуре с использованием ПАВ-селективного электрода. Взаимодействие начинается с некоторой пороговой концентрации ПАВ, которая называется критической концентрацией агрегатообразования (ККА) (не путать

с ККМ, описывающей формирование мицелл ПАВ в отсутствие ПЭ!). Начиная с ККА степень связывания β (молярная доля звеньев ПЭ, связанных с ионами ПАВ) резко возрастает с ростом концентрации ПАВ и быстро достигает максимального значения.

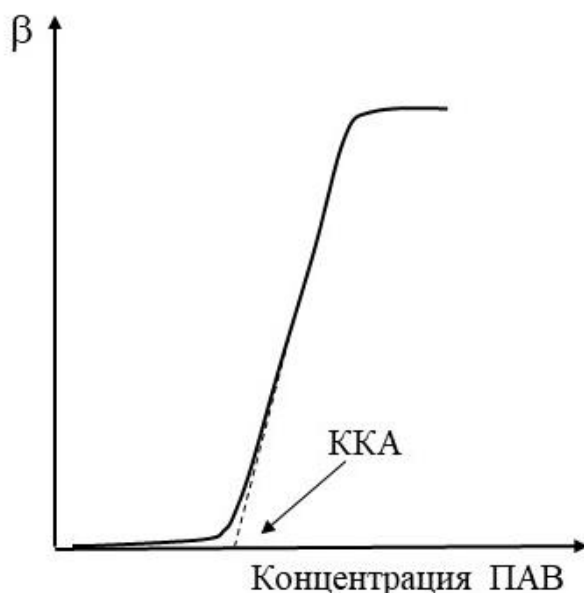


Рисунок 9-3. Изотерма связывания ионов мицеллообразующего ПАВ противоположно заряженным полиэлектролитом.

Таким образом, взаимодействие в системе ПЭ + ПАВ развивается кооперативно, в узком интервале изменения концентрации ПАВ. Интересно, что значение ККА, определяемое из данных **рисунка 9-3**, оказывается на 1-4 порядка меньше значения ККМ для того же ПАВ, но в отсутствие ПЭ. Таким образом, ПЭ «навязывает» молекулам ПАВ формирование «внутренних мицелл» (агрегатов) в условиях, когда молекулы ПАВ не способны к самостоятельному (спонтанному) их образованию. Такое оказывается возможным по двум причинам. Первая – нейтрализация зарядов молекул ПАВ многозарядным ионом ПЭ, что уменьшает отталкивание одноименно заряженных головок ПАВ; вторая – гидрофобные взаимодействия хвостов молекул ПАВ, стабилизирующие «внутреннюю мицеллу» на ПЭ цепи.

Формирование мицеллярной фазы может быть зарегистрировано методом флуоресценции с использованием флуоресцентного красителя, способного растворяться в воде и в масле. Ниже ККА краситель растворяется в воде, полученный раствор характеризуется некоторой интенсивностью флуоресценции. Появление «внутренних

мицелл» сопровождается перераспределением молекул красителя между водой и мицеллярной фазой и изменением интенсивности (а часто и спектра) его флуоресценции. Таким образом можно определить значение ККА (и ККМ).

На величину ККА влияют те же факторы, которые определяют формирование мицелл ПАВ в отсутствие ПЭ. Количественное выражение способности молекул ПАВ к спонтанному мицеллообразованию представлено значением ККМ. Обе величины – ККМ и ККА – уменьшаются с ростом длины углеводородного хвоста и возрастают с повышением температуры. При этом увеличение концентрации низкомолекулярной соли оказывает противоположное влияние на ККМ и ККА. Если первая уменьшается вследствие экранирования зарядов ПАВ, то вторая наоборот увеличивается. Возрастание ККА отражает экранирование зарядов обоих компонентов комплекса в присутствии низкомолекулярной соли и разрушение комплекса при высоких ее концентрациях.

Важной характеристикой водных растворов ПАВ является кооперативность мицеллообразования, этот параметр можно качественно оценить по крутизне подъема кривой на **рисунке 9-3**. Чем круче этот подъем, то есть чем уже интервал концентраций ПАВ, в пределах которого значения β возрастают до своих максимальных значений, тем выше кооперативность комплексообразования. Эту ситуацию иллюстрирует **рисунок 9-4**, на котором изображены изотермы связывания катионных мицеллообразующих ПАВ, додецилпиридиний бромида (ДДПХ) и цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), анионными полисахаридами: к-каррагинаном с одной сульфогруппой, ι-каррагинаном с двумя сульфогруппами и λ-каррагинаном с тремя сульфогруппами. Увеличение количества метиленовых групп с 11 в ДДПХ до 15 в ЦПХ сопровождается уменьшением ККА; увеличение количества сульфогрупп в каррагинане приводит к повышению кооперативности процесса комплексообразования.

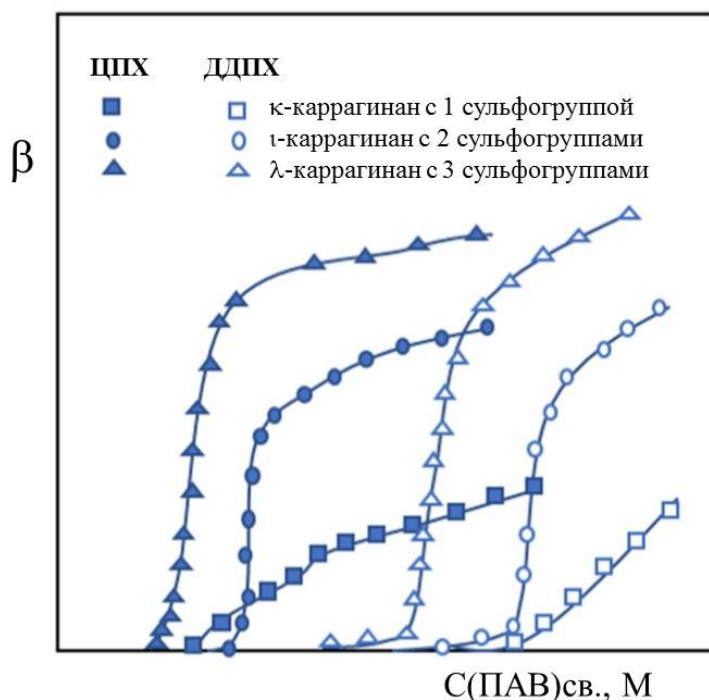


Рисунок 9-4. Изотермы связывания ЦПХ и ДПХ с κ -, ι - и λ -каррагинанами. [К. Kogej, Acta Chim. Slov. 2007, 54, 469] $C(\text{ПAB})_{\text{св}}$ – концентрация свободного ПАВ.

9.2. Нестехиометричные и стехиометричные комплексы ПЭ-ПАВ

Для описания состава комплексов ПЭ-ПАВ нам понадобятся соотношения, которые были использованы ранее для описания состава интерполимерных комплексов (ИПЭК), образованных линейными полиэлектролитами (см. главу 8): состав смеси $Z = [+]/[-] = [\text{ПАВ}]/[\text{ПЭ}]$, где $[\text{ПАВ}]$ и $[\text{ПЭ}]$ – мольные концентрации ПАВ и звеньев ПЭ в смеси, и состав комплекса $\phi = [\text{ПАВ}_{\text{связ}}]/[\text{ПЭ}]$, где $[\text{ПАВ}_{\text{связ}}]$ – число ионов ПАВ в комплексе ПЭ-ПАВ и $[\text{ПЭ}]$ – количество мономерных звеньев ПЭ в частице комплекса.

Как и в случае ИПЭК, взаимодействие ПАВ с ПЭ приводит к образованию комплексов двух типов: нестехиометричных с $\phi < 1$, в которых присутствуют свободные (несвязанные с ионами ПАВ) заряженные группы ПЭ, и стехиометричные с $\phi = 1$, в которых все заряженные группы ПЭ связаны с ионами ПАВ. Нестехиометричные комплексы до определенного состава $\phi_{\text{пред}}$ растворяются в воде за счет свободных групп ПЭ. Величина $\phi_{\text{пред}}$ зависит от гидрофобности углеводородного фрагмента (хвоста) ПАВ и практически не зависит от молекулярной массы ПЭ. В общем виде схема образования комплексов ПЭ-ПАВ приведена на **рисунке 9-5**.

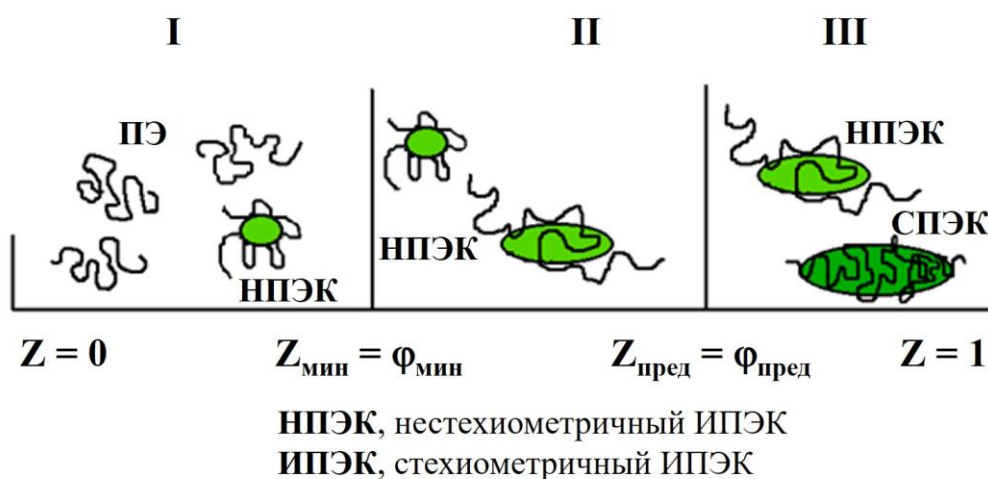


Рисунок 9-5. Схема образования комплексов ПЭ-ПАВ. [V. Kasaikin, J. Zakharova, Coll. & Surf., 1999, 147, 107].

В зависимости от соотношения компонентов в системе $Z = [\text{ПАВ}]/[\text{ПЭ}]$ выделяют три области.

В первой области составов $0 < Z < Z_{\min}$ концентрация ПАВ в системе недостаточна для образования мицелл минимального размера (с минимальным числом агрегации) на каждой макромолекуле. Молекулы ПАВ перераспределяются между молекулами ПЭ, что приводит к формированию двух типов частиц: растворимого комплекса минимального состава $\varphi_{\min}$ с мицеллами ПАВ и минимального для данных условий размера, и свободных молекул ПЭ. Увеличение концентрации ПАВ приводит лишь к изменению соотношения между количеством этих частиц в сторону увеличения доли комплекса минимального состава. При $Z = Z_{\min}$ все макромолекулы оказываются связанными в комплекс состава $\varphi_{\min} = Z_{\min}$.

Во второй области $Z_{\min} < Z < Z_{\text{пред}}$ добавляемые молекулы ПАВ равномерно распределяются по всем комплексным частицам так, что в растворе при каждой концентрации ПАВ присутствуют растворимые комплексы, состав которых совпадает с составом реакционной смеси. Область существования растворимых комплексов ограничена предельным составом $\varphi_{\text{пред}} = Z_{\text{пред}}$.

В третьей области равномерное распределение вновь добавленных молекул ПАВ по свободным участкам полимерных цепей приводило бы к утрате растворимости всех комплексных частиц. Для минимизации энтропийных потерь в системе происходит образование нерастворимого комплекса предельного состава, близкого к заряд-зарядовой

стехиометрии $\phi_{\text{пред}} \approx 1$. Увеличение концентрации ПАВ приводит к повышению доли нерастворимого комплекса. В конечном итоге при $Z = 1$ оба компонента – ПАВ и ПЭ оказываются связаны в нерастворимый комплекс состава $\phi_{\text{пред}} \approx 1$.

9.3. Взаимодействие блок-сополимерных ПЭ с ПАВ

Взаимодействие блок-сополимерных ПЭ с мицеллообразующими ПАВ отличается от рассмотренных выше случаев тем, что оба компонента способны формировать мицеллы и для образования комплексов они должны подстраиваться друг под друга. Аналогично комплексам ионных блок-сополимеров с противоположно заряженными линейными ПЭ, блок-сополимерные ПЭ образуют нестехиометричные водорастворимые и нерастворимые в воде стехиометричные комплексы ПЭ-ПАВ.

В случае нестехиометричного комплекса (**рисунок 9-6А**) мицеллярная фаза ПАВ образуется на поверхности ядра блок-сополимерной мицеллы, а свободные от ПАВ лучи короны блок-сополимерной мицеллы обеспечивают растворимость в воде частиц комплекса. Такие частицы можно рассматривать как структуры типа «мицелла на мицелле», для которых характерно сочетание большой степени агрегации ПАВ (до 1000 ионов) с компактностью (относительно небольшим размером) и сферической морфологией. В случае же стехиометричного комплекса (**рисунок 9-6Б**) ионы ПАВ образуют мицеллоподобный комплекс со всеми лучами короны. Это приводит к утрате растворимости комплекса и его осаждению.

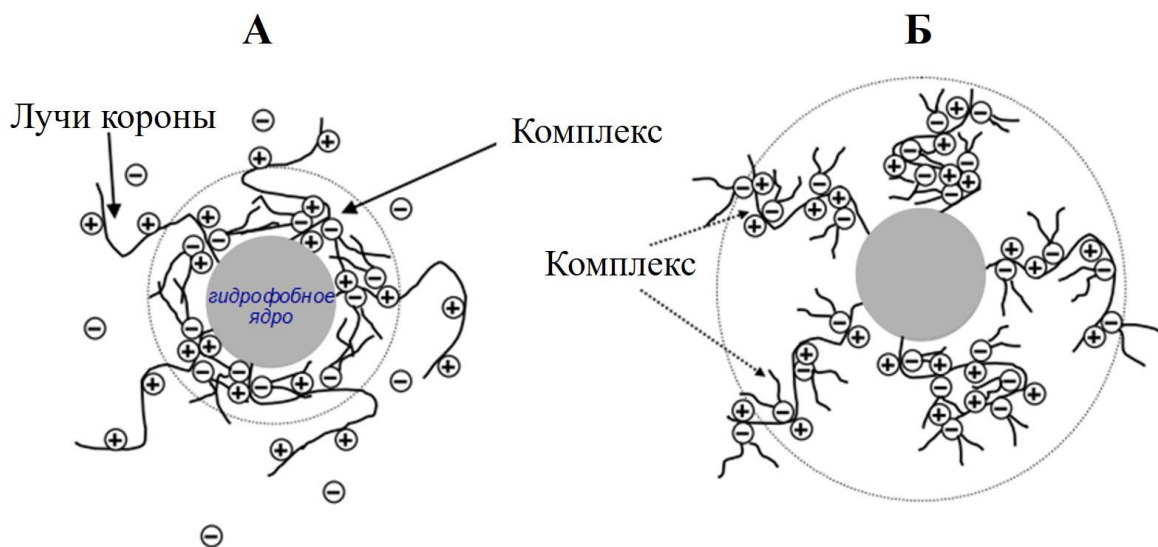


Рисунок 9-6. Схематичное изображение комплексов блок-сополимерного ПЭ с противоположно заряженным ПАВ: нестехиометричного водорастворимого (А) и стехиометричного водонерастворимого (Б). [Е. Lysenko et al., *Macromolecules*, 2002, 35, 16, 6351; *Macromolecules*, 1998, 31, 14, 4516].

Пара «блок-сополимерный ПЭ + мицеллообразующий ПАВ» может формировать и довольно необычный тип нестехиометричных и в то же время нерастворимых комплексов переменного состава. Такие комплексы образуются, если плотная упаковка алифатических радикалов ПАВ не может быть реализована в рамках сферической мицеллы блок-сополимера. В этом случае ПАВ может «навязать» агрегативное поведение полиэлектролитным мицеллам. Если ПАВ склонен к образованию ламеллярных структур (таким свойством обладает, например, цетилпиридиний бромид), то его добавление в раствор блок-сополимерного ПЭ приводит к полному переходу сополимера в нерастворимую фазу уже при составе исходной смеси, далеко от стехиометрии.

Такое разнообразие фазового поведения в смешанном растворе, содержащем блок-сополимеры и противоположно заряженный ПАВ, связано с необходимостью структурной подстройки обоих компонентов в частицах образующегося комплекса. Мицеллярная форма полимерных молекул в водном растворе задается их блочной структурой, а основной способ организации молекул ПАВ – образование мицеллоподобных структур с ядром из алифатических радикалов. Образование растворимых или нерастворимых комплексов отвечает наилучшей взаимной «подгонке» двух мицеллярных структур из блок-сополимерных макромолекул и молекул ПАВ.

Итак, взаимодействие линейного ПЭ и противоположно заряженного мицеллообразующего ПАВ приводит к формированию комплексов ПЭ-ПАВ. Основные движущие силы комплексообразования – электростатические взаимодействия между заряженными звеньями ПЭ и головными группами ПАВ и гидрофобные взаимодействия углеводородных фрагментов молекул ПАВ. Связывание ПЭ с ПАВ сопровождается энтропийным выигрышем за счет высвобождения в раствор малых ионов; оно развивается кооперативно, в узком интервале изменения концентрации ПАВ. Значение ККА на 1-4 порядка ниже значения КKM для того же ПАВ в отсутствие ПЭ. Обе величины – КKM и ККА – уменьшаются с ростом длины углеводородного фрагмента и возрастают с повышением температуры. Увеличение концентрации низкомолекулярной соли оказывает противоположное влияние на КKM и ККА: первая уменьшается – мицеллы легче собрать из-за отсутствия электростатического расталкивания молекул ПАВ, вторая наоборот увеличивается – экранирование зарядов молекул ПАВ и ПЭ подавляет их взаимодействие и формирование комплекса. Взаимодействие ПАВ с ПЭ приводит к образованию комплексов двух типов: нестехиометричных, в которых присутствуют свободные (несвязанные с ионами ПАВ) заряженные группы ПЭ, и стехиометричных, в которых все заряженные группы ПЭ

связаны с ионами ПАВ. Нестехиометричные комплексы до определенного состава растворяются в воде за счет свободных групп ПЭ.

10. Полиэлектrolитные гели и поликомплексы с их участием

10.1. Получение и свойства гидрогелей

Гидрогели обычно получают путем полимеризации в водном растворе мономера и сшивающего агента. Гелеобразный продукт переносят в воду, где он подвергается очистке – освобождается от низкомолекулярных примесей (неизрасходованных мономера, сшивателя и др.). Другой способ получения гидрогелей – химическое (ковалентное) сшивание линейных макромолекул с функциональными группами. Типичный макроразмерный образец гидрогеля, полученный полимеризационным способом, представлен на **рисунке 10-1**.



Рисунок 10-1. Образец гидрогеля, полученный радикальной полимеризацией акриловой кислоты.

Важнейшей характеристикой гидрогеля, определяющей его способность взаимодействовать с другими низкомолекулярными и полимерными объектами, является равновесная степень набухания: $H = (m_n - m_c) / m_c$, где m_n – масса равновесно набухшего образца и m_c – масса сухого образца.

Для слабосшитых гидрогелей (1 сшивка на 100-200 звеньев) степень набухания находится в интервале от 200 до 1500 в зависимости от химической природы компонентов геля. Концентрация заряженных групп в максимально набухом образце геля равна примерно 10^{-2} М.

10.2. Поликомплексы с участием макрогелей

Реакции с участием слабо сшитых полиэлектролитных гидрогелей в основном контролируются теми же факторами, что и реакции с участием линейных полиионов. В литературе описаны комплексы гидрогелей с ПЭ различной архитектуры – линейными и разветвленными полиионами, амфифильными блок-сополимерами, биополимерами (ДНК, белками и полисахаридами).

За интерполиэлектролитной реакцией между гидрогелем и противоположно заряженным ПЭ можно следить, контролируя убыль концентрации полиионов в окружающем гель растворе и/или уменьшение массы сетчатого образца в результате коллапса геля. Движущая сила, определяющая переход ПЭ из раствора в противоположно заряженный гидрогель и образование поликомплекса, – энтропийный выигрыш за счет высвобождения в раствор малых ионов, изначально связанных с гидрогелем и ПЭ. Взаимодействие компонентов начинается на внешней границе гель/раствор и приводит к формированию сетки межцепных солевых связей с участием ионных групп обоих компонентов реакции (**рисунок 10-2**). Максимальное количество полиионов, сорбируемых противоположно заряженным гидрогелем, соответствует эквимольному соотношению противоположно заряженных групп сетки и полииона в поликомплексе.

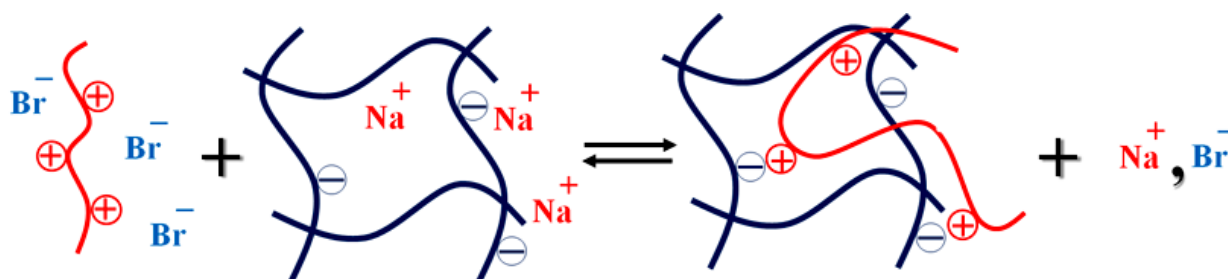


Рисунок 10-2. Схематическое изображение присоединения полииона к полимерному макрогелю.

Вслед за первой стадией интерполиэлектролитной реакции начинается вторая, представляющая собой «эстафетный» перенос сегментов полииона от одного фрагмента сетки к другому (исходно вакантному). Процесс развивается от периферии к центру гидрогелевого образца и проявляется в виде макроскопически неравномерного распределения полиионов в объеме геля. При недостаточном количестве полиионов образцы гидрогеля представляют собой двухфазные системы, в которых слабо набухающий

наружный слой сетчатого интерполиэлектролитного поликомплекса (#ИПЭК) сосуществует с внутренней частью сильно набухшего исходного гидрогеля. Такое распределение полиионов в образце геля отвечает термодинамически равновесному состоянию системы. Резкая граница между слоями сохраняется в течение всего процесса превращения исходного сильно набухшего гидрогеля в слабо набухающий компактный #ИПЭК. Добавление в окружающую среду новых порций линейных полиионов приводит к увеличению толщины наружного слоя #ИПЭК и соответственно к уменьшению свободного (не занятого полимером) объема. Фактически процесс сорбции протекает как фронтально распространяющаяся гетерогенная реакция.

Если взять окрашенный ПЭ, то его транспорт внутрь гидрогеля можно контролировать визуально. В качестве такого ПЭ может быть использован природный полиэлектролит белок цитохром с красного цвета. На **рисунке 10-3** представлена фотография среза микрогеля сшитой полиакриловой кислоты с внешним слоем, заполненным абсорбированным белком. На фотографии видна четкая граница между слоем поликомплекса красного цвета и бесцветной внутренней частью свободного гидрогеля.

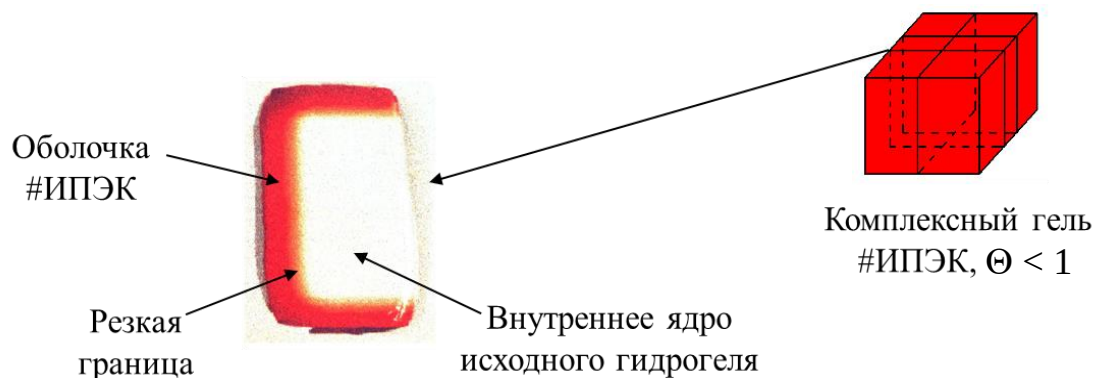


Рисунок 10-3. Фотография микрогеля сшитой полиакриловой кислоты с внешним слоем, заполненным абсорбированным белком.

Процесс последовательного заполнения гидрогеля цитохромом *c*, а равно и другими полиионами, схематически представлен на **рисунке 10-4**. Обращает на себя внимание резкое сокращение объема геля (коллапс геля) в ходе его заполнения полиионами. По своей сути это процесс аналогичен компактизации ИПЭК, образованного двумя линейными ПЭ. По мере продвижения полииона вглубь макрогеля увеличивается доля объема гидрогеля,

вовлеченного в образование #ИПЭК, и одновременно уменьшается размер гидрогелевой частицы.

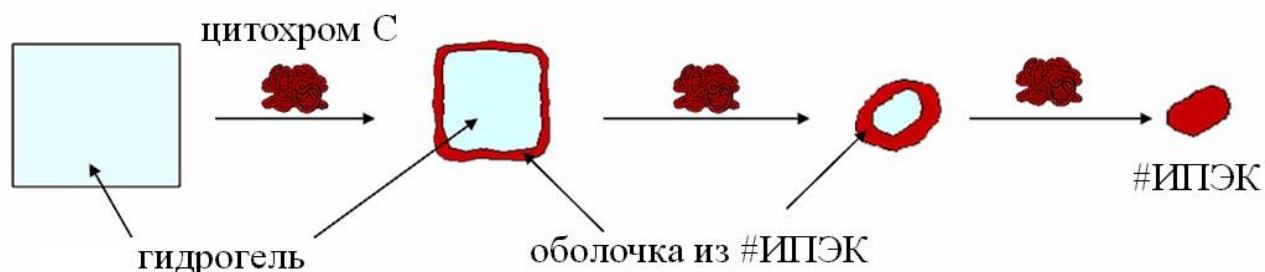


Рисунок 10-4. Схематическое изображение «эстафетного» механизма транспорта полииона вглубь макрогеля.

«Эстафетный» механизм позволяет получать многослойные композиции, содержащие различные белки (полиионы), при этом можно контролировать толщину и цвет каждого слоя. Для этого гидрогель выдерживают в растворе первого белка, затем переносят в раствор второго белка и т.д. Важно, что связывание белков не сопровождается перемешиванием слоев и дает в итоге композицию с четко очерченными границами каждого сорбированного белка.

Сорбция полиионов слабосшитыми макрогелями с типичным размером $1\text{см} \times 1\text{см} \times 1\text{см}$ развивается довольно медленно и завершается через несколько часов (рисунок 10-5).

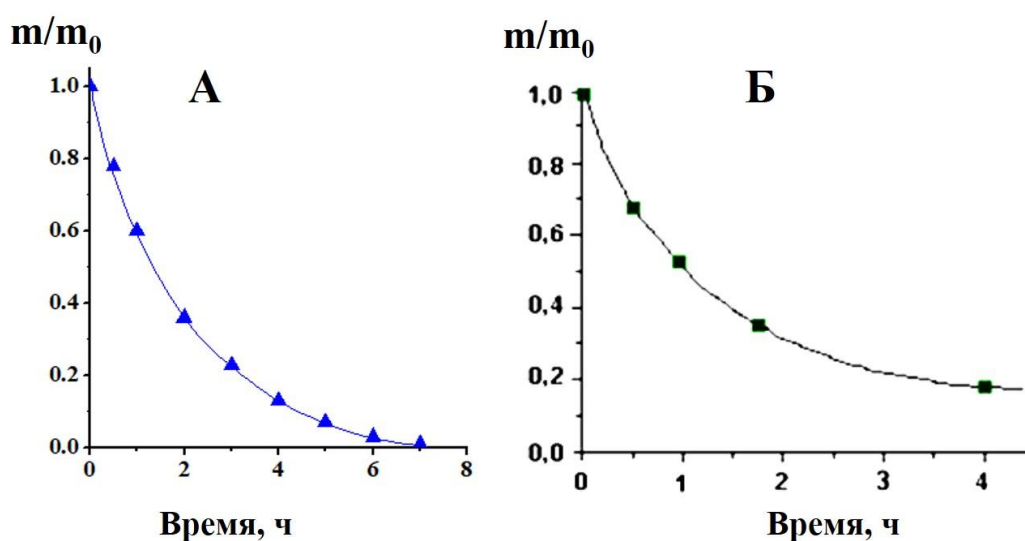


Рисунок 10-5. Кинетика сорбции кватернизованного поли-4-винилпиридина (А) и цитохрома С (Б) противоположно заряженными макро-гидрогелями. m и m_0 – текущая масса образца и масса исходного гидрогеля.

Коллапс полиэлектролитных гелей, сопровождающий их взаимодействие с противоположно заряженными полиионами, обратим. Добавление низкомолекулярной соли в окружающий гель раствор вызывает экранирование зарядов обоих макроионов и диссоциацию ИПЭК (**рисунок 10-6**), при этом несшитый компонент (линейный полиион, белок) количественно выделяется в окружающую среду, а освободившийся гидрогель восстанавливает свой размер до размера исходного гидрогеля.

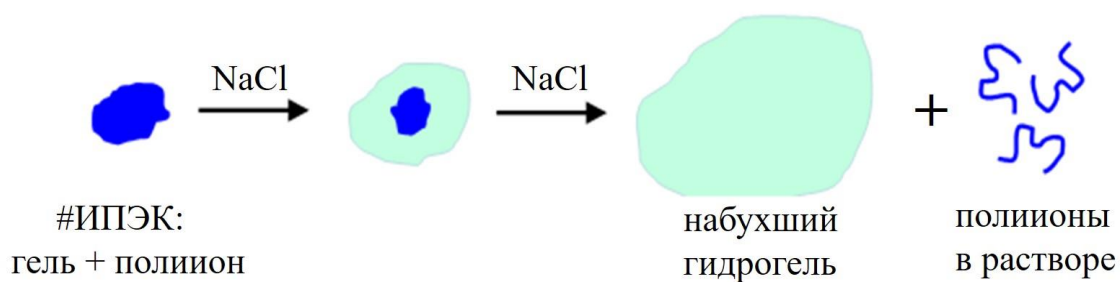


Рисунок 10-6. Схематичное изображение диссоциации #ИПЭК в присутствии низкомолекулярной соли.

Гидрогели могут сорбировать не только линейные полиионы и белки, но и заряженные объекты иной морфологии, например, мицеллы ионных блок-сополимеров. Аналогично описанному выше случаю с линейным полиионом, полимерные мицеллы вначале адсорбируются на поверхности (внешней границе) макрогеля и затем проникают внутрь гидрогеля. Однако скорость транспорта блок-сополимерных макромолекул намного ниже скорости сорбции линейных полиионов (близких по химической природе и степени полимеризации) из-за необходимости многократной перестройки гидрофобных ядер мицелл для осуществления эстафетного переноса в объеме геля.

Низкомолекулярные ионные ПАВ также проникают в противоположно заряженные ПЭ гидрогели. Мицеллы из низкомолекулярных ПАВ гораздо лабильнее мицелл из блок-сополимеров, и это сказывается на поведении комплексов низкомолекулярных ПАВ с гидрогелями:

1) Ионы низкомолекулярных ПАВ, включенные в комплекс, находятся в динамическом равновесии с окружающим раствором, при этом скорость обмена молекулами ПАВ с окружающим раствором сопоставима со скоростью образования поликомплекса;

2) Последовательно добавляемые в систему ионы ПАВ, близкие по коллоидно-химическим свойствам, способны перемешиваться и равномерно распределяться в фазе комплекса;

3) В системе, содержащей несколько видов ПАВ, значительно различающихся по своим коллоидно-химическим характеристикам, наблюдается избирательная сорбция ионов ПАВ и преимущественное образование поликомплексов одной химической природы;

4) Поликомплексы представляют собой систему заряженных ламелей ионов ПАВ, электростатически связанных с противоположно заряженным сетчатым полиэлектролитом;

5) Продвижение резкой границы поликомплекса внутрь образца геля представляет собой прорастание ламелей поликомплекса от периферии к центру образца;

6) Заполнение гидрогеля происходит путем переноса отдельных ионов ПАВ и их присоединения к растущей грани на границе раздела между наружным слоем поликомплекса и внутренней частью непревращенного геля.

10.3. Получение и свойства микроразмерных гидрогелей

Обычно к микроразмерным гидрогелям относят набухшие в воде частицы, средний размер (диаметр) которых лежит в интервале от 100 нм до 100 мкм. Для получения полиэлектролитных микрогелей используют те же методы, что и получения макроразмерных гелей: полимеризацию ионного мономера в присутствии сшивателя и ковалентное сшивание линейных макромолекул с функциональными группами. Кроме того, микрогели можно получить по методу «ионного сшивания», когда линейные макромолекулы формируют межцепные солевые связи с противоположно заряженными двух- или трехвалентными ионами, или из макрогеля при его механическом измельчении.

Микрогели демонстрируют коллоидную стабильность в водных растворах. Визуально суспензия слабо сшитых и сильно набухших микрогелей выглядит как прозрачная жидкость, поскольку показатель преломления сильно набухшей частицы микрогеля близок к показателю преломления воды. В отличие от этого суспензия слабо набухших микрогелей – похожая на разбавленное молоко опалесцирующая жидкость, что говорит о присутствии в ней плотных рассеивающих свет частиц.

Общее свойство полиэлектролитных микро- и макро-размерных гидрогелей – способность к набуханию в воде до определенного объема, определяемого количеством сшивателя, совместимостью полимерных цепей с водой и плотностью заряженных групп на цепях гидрогеля. Однако малый размер микрогелевых частиц придает им ряд новых свойств:

1) высокую текучесть суспензиям в широком интервале концентрации микрогеля с сохранением структуры микрогелевых частиц;

2) быстрый отклик на внешний стимул (температуру, pH раствора, концентрацию соли и др.) благодаря быстрому массопереносу в частицах малого размера;

3) возможность использовать стандартные методы коллоидной химии для исследования частиц: светорассеяние, электрофорез, седиментацию и др.

Полиэлектролитные микрогели вступают в реакции с противоположно заряженными веществами: низкомолекулярными и полимерными (белками), ПАВами, наночастицами различной природы. Эти реакции протекают так же как реакции с участием макрогелей. На **рисунке 10-7** представлены изображения 70 мкм анионного микрогеля в растворе положительно заряженного белка лизоцима, полученные с помощью оптического микроскопа.

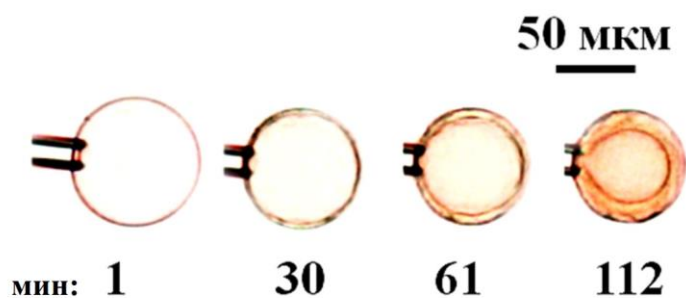


Рисунок 10-7. Фотографии 70 мкм микрогеля из слабо сшитой полистиролсульфокислоты в растворе белка лизоцима. [M. Andersson & P. Hansson, Gels 2018, 4, 9].

Из рисунка видно, что по мере развития реакции тонкая граница поликомплекса утолщается и движется к центру частицы микрогеля так, как это происходит и при взаимодействии макрогелей с противоположно заряженными линейными ПЭ и белками (**рисунки 10-3 и 10-4**), что указывает на одинаковый механизм образования и внутригелевого транспорта полимера/белка в обоих случаях.

Мы видим, что реакции с участием слабо сшитых полиэлектролитных гидрогелей контролируются теми же факторами, что и реакции с участием линейных полиионов. Движущая сила перехода ПЭ из раствора в противоположно заряженный гидрогель – энтропийный выигрыш за счет высвобождения в раствор малых ионов, изначально связанных с гидрогелем и ПЭ. Взаимодействие компонентов начинается на внешней границе гель/раствор и приводит к формированию сетки межцепных солевых связей с участием

ионных групп обоих компонентов реакции. Затем начинается «эстафетный» перенос сегментов полииона от одного фрагмента сетки к другому (исходно вакантному). Сорбция полиионов слабосшитыми гидрогелями с типичным размером 1 см^3 завершается через несколько часов и сопровождается коллапсом полиэлектролитного геля. Добавление низкомолекулярной соли в окружающий раствор вызывает экранирование зарядов обоих макроионов и диссоциацию поликомплекса, при этом ПЭ количественно выделяется в окружающую среду, а освободившийся гидрогель полностью восстанавливает свой размер. Гидрогели могут сорбировать не только линейные полиионы, но и заряженные объекты иной морфологии: белки, мицеллы ионных блок-сополимеров и ионы ПАВ.

11. ДНК и поликомплексы с ее участием

11.1. Свойства ДНК в водных растворах

С химической точки зрения дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) – длинная полимерная молекула, состоящая из повторяющихся звеньев – нуклеотидов. Каждый нуклеотид состоит из азотистого основания, сахара (дезоксирибозы) и фосфатной группы. Связи между нуклеотидами в цепи образуются за счет дезоксирибозы и фосфатной группы (фосфодиэфирные связи). В подавляющем большинстве случаев макромолекула ДНК состоит из двух цепей, ориентированных азотистыми основаниями друг к другу. В водном растворе фосфатные группы молекулы ДНК диссоциируют, придавая полииону ДНК отрицательный заряд.

Большое количество отрицательных зарядов заставляет молекулу ДНК в водном растворе принимать конформацию развернутого клубка. В клетках ДНК свернута в компактные (глобулярные) структуры; компактизация достигается взаимодействием ДНК с положительно заряженными белками клеточных ядер – гистонами. Свернуть ДНК в частицы меньшего размера можно через ее взаимодействие с другими катионными молекулами – спермидином, спермином и путресцином. Изображение бактериофага Т2 (вируса бактерий), «выбросившего» ДНК, представлено на **рисунке 11-1**. Оно дает представление о размере клубка, занимаемого неструктурированной молекулой ДНК в растворе.

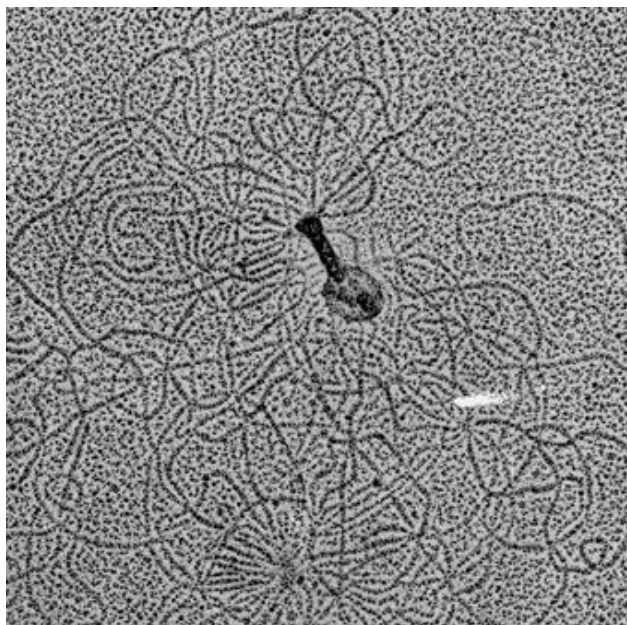


Рисунок 11-1. Микрофотография бактериофага Т2, выбросившего ДНК.

Разрушение системы водородных связей в молекуле ДНК приводит к расплетанию двойной спирали и переходу макромолекулы в новое состояние с двумя изолированными цепями в виде хаотических клубков (**рисунок 11-2**). Такое разрушение (денатурацию) можно вызвать изменением температуры или pH раствора, или же добавлением химических агентов, разрушающих водородные связи, – мочевины, формамида и формальдегида. Комплементарные цепи ДНК, разделенные при термо- или pH-инициированной денатурации, при определенных условиях можно снова соединить в двойную спираль. Этот процесс называется ренатурацией.

Денатурацию ДНК можно легко зарегистрировать методом спектрофотометрии. Спектр раствора нативной ДНК представлен синей кривой на **рисунке 11-3А** с максимумом при 260 нм. Нагревание раствора до 50 °С не меняет формы кривой. Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному увеличению оптической плотности при 260 нм (**рисунок 11-3Б**); этот рост становится особенно заметным, когда температура поднимается до 65 °С, и практически затухает при достижении 80 °С. Спектр прогретого до 80 °С раствора ДНК описывается красной кривой на **рисунке 11-3А**. Эти изменения отражают «плавление» ДНК, то есть переход в денатурированное (расплетенное) состояние. Температуру, отвечающую середине линейного участка кривой плавления, называют температурой плавления ДНК. Таким образом, макромолекулы ДНК плавятся не в точке (при фиксированной температуре), а в интервале температур.

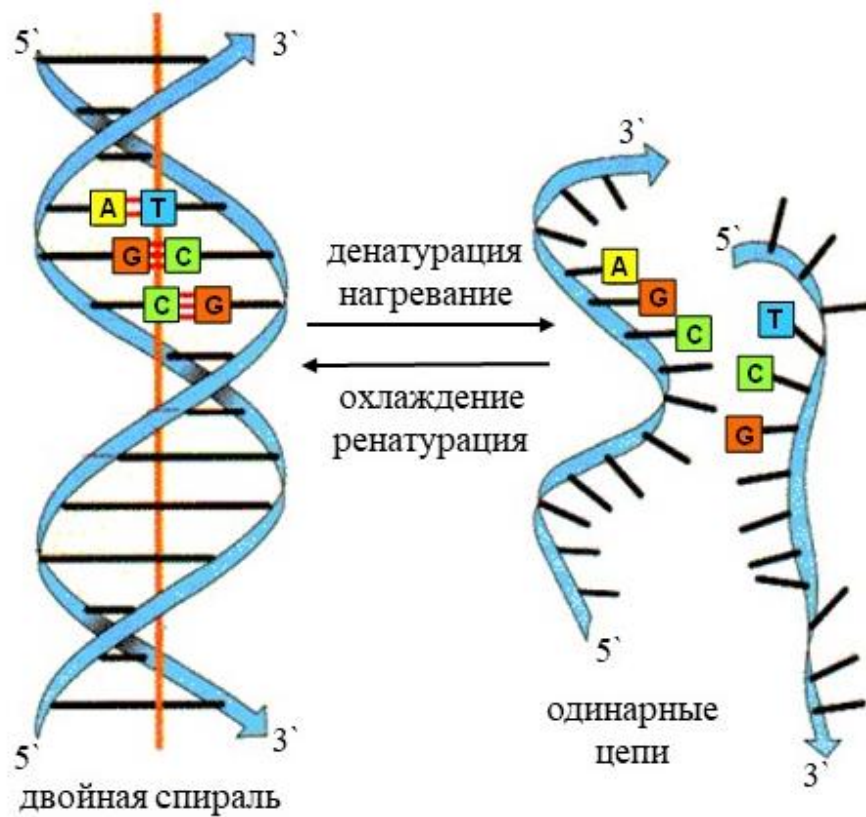


Рисунок 11-2. Схематическое изображение обратимой денатурации-ренатурации двойной спирали ДНК.

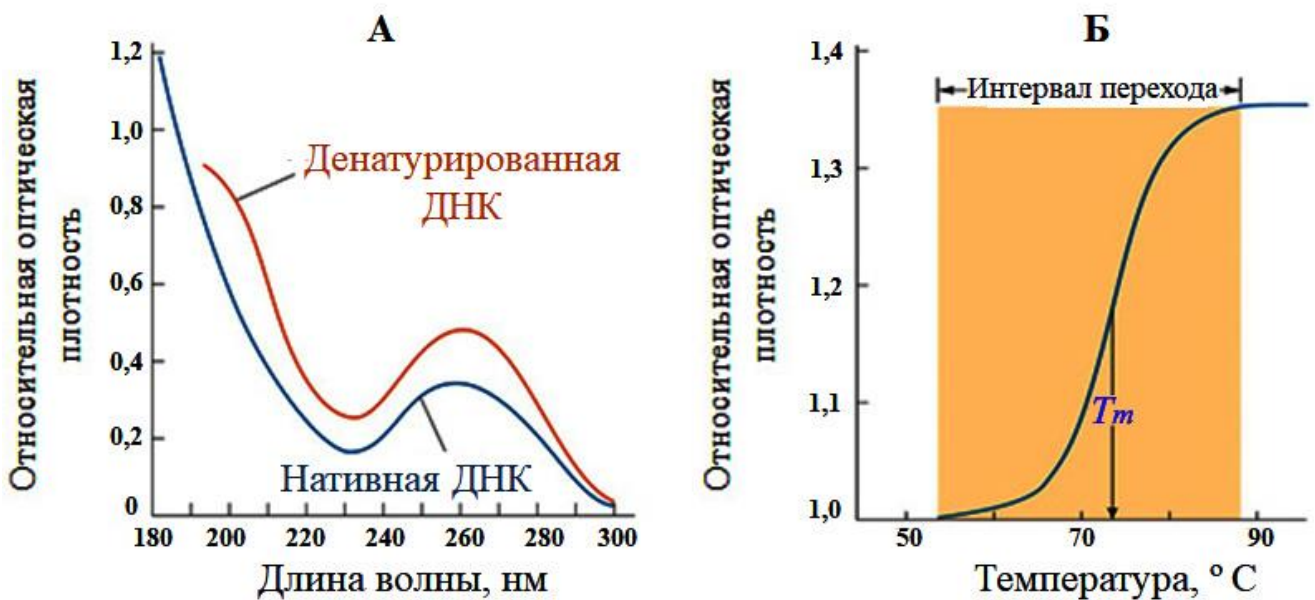


Рисунок 11-3. УФ-спектры нативной и денатурированной ДНК (А), зависимость относительной оптической плотности ДНК при 260 нм от температуры (кривая плавления ДНК) (Б).

11.2. Полиэлектrolитные комплексы с участием ДНК

Взаимодействие ДНК с противоположно заряженными полиэлектролитами и ПАВ в основном подчиняется описанными выше закономерностями для взаимодействия линейных синтетических ПЭ с теми же объектами, однако в силу своего строения характеризуется некоторыми особенностями, на которых мы ниже остановимся.

Первый пример касается связывания двух форм ДНК – двутижевой спиральной (нативной) и однтижевой (денатурированной) с катионным макроразмерным гидрогелем. Обе формы адсорбируются на поверхности гидрогеля, формируя на его поверхности слой поликомплекса, стабилизированного множественными ионными связями ДНК и полимерной сетки. В дальнейшем денатурированная ДНК проникает внутрь гидрогеля по эстафетному механизму, подробно описанному в главе 10, в то время как комплекс с участием нативной ДНК остается на поверхности гидрогеля (**рисунки 11-4**).

Причина такого различия в поведении двух форм ДНК заключается в жесткости адсорбированных макромолекул. Адсорбированный полимер проникает внутрь геля, постоянно меняя одни ионные контакты на другие; напротив, участки сетчатого полимера не меняют своего положения относительно друг друга. Для перемещения полимер должен обладать известной гибкостью, чтобы его звенья (короткие последовательности звеньев) имели возможность переходить с одних участков полимерной сетки на другие. Нативная ДНК – жесткий полимер, который не может менять свою конформацию и подстраиваться под морфологию сетчатого полимера. Поэтому нативная двутижевая ДНК способна сформировать поликомплекс на поверхности гидрогеля, но не способна перемещаться внутрь гидрогеля. В отличие от этого, денатурированная однтижевая ДНК обладает достаточной гибкостью, которая позволяет ей после адсорбции на поверхности гидрогеля перемещаться внутрь образца, как это делают другие гибкоцепные ПЭ. Таким образом, можно сказать, что гидрогель способен «распознавать» конформацию ДНК – нативную или денатурированную.

Добавление соли в раствор, окружающий гидрогель со связанной ДНК, разрушает поликомплекс. Нативная ДНК десорбируется с поверхности гидрогеля в окружающий раствор. Денатурированная ДНК, освободившаяся от электростатического связывания с полимерной сеткой, постепенно диффундирует из объема геля и также в итоге оказывается в окружающем растворе. Самым интересным оказывается поведение денатурированной ДНК, проникшей внутрь гидрогеля и после этого возвращенной в двутижевое состояние. Для рН-денатурированной ДНК возврат к нативному состоянию можно реализовать, понижая рН в окружающем растворе (а значит, и в объеме геля) до нейтрального значения. Такая

ренатурированная в объеме геля ДНК, вновь приобретшая присущую ей жесткость, не выходит из геля в окружающий раствор.

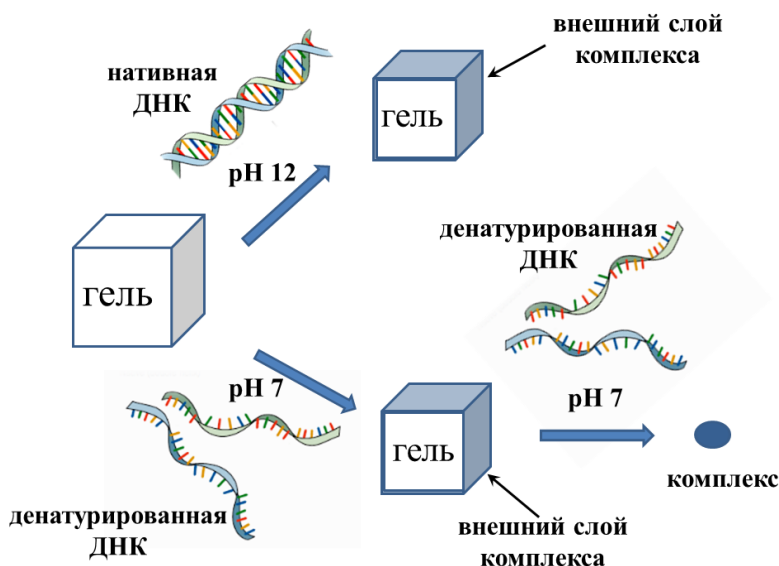


Рисунок 11-4. Схематическое представление взаимодействия нативной (А) и денатурированной ДНК (Б) с катионным макрогидрогелем.

Другой пример – комплексообразование в системе «нативная ДНК + катионный дендример». Анионная ДНК электростатически связывается с дендримерами различных поколений – с первой до пятой (их схематическое изображение показано на **рисунке 11-5**). Однако доля звеньев дендримера, формирующих солевые связи с фосфатными группами ДНК, зависит от номера поколения дендримера. В дендримерах низших поколений – от 1 до 3 – все катионные группы принимают участие в образовании солевых связей с фосфатными группами ДНК. В дендримерах 4-ой и 5-ой поколений только поверхностные катионные группы участвуют в комплексообразовании с ДНК.

Гибкоцепные анионные полиэлектролиты, например, полиакриловая кислота и полистиролсульфокислота, в контакте с катионными дендримерами ведут себя иначе. В этом случае дендримеры всех поколений – от 1-ой до 5-ой – предоставляют 100% своих заряженных групп для электростатического связывания с полианионом. Иными словами, гибкоцепные полианионы взаимодействуют не только с поверхностными группами дендримеров, но и проникают внутрь дендримерных частиц и таким образом нейтрализуют заряд всех катионных групп в дендримере. Жесткая ДНК образует солевые связи только с поверхностными группами дендримеров, внутренние группы дендримеров для нее

недоступны. ДНК в контакте с дендримерами высших генераций ведет себя так же, как при связывании с макроразмерным гидрогелем: ее перемещение внутри частиц ограничено (практически заблокировано) большим количеством сшивок и ветвлений.

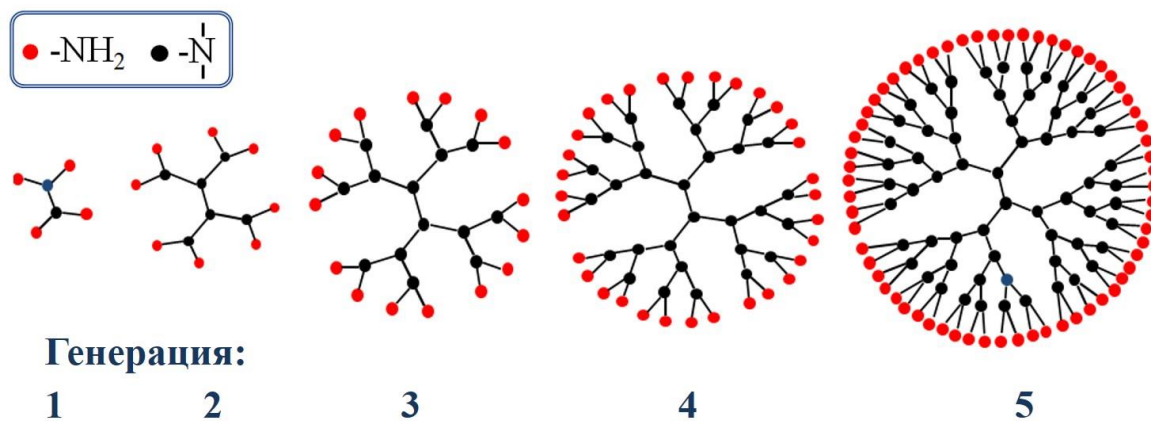


Рисунок 11-5. Схематическое изображение катионных полипропилениминовых дендримеров различных генераций (от 1 до 5).

Третий пример связан с поведением комплексов ДНК с противоположно заряженными ПАВ. В водном растворе ДНК, так же как и другие полианионы, связывается с катионным ПАВ с образованием компактных структур (глобулярных частиц). Стехиометричные комплексы с равным содержанием ионных групп обоих компонентов нерастворимы в воде и выделяются в виде осадка или – при малых концентрациях полимера и ПАВ – приводят к появлению опалесценции.

Различия в поведении стехиометричных комплексов проявляются при их переносе из водного окружения в малополярный органический растворитель (хлороформ, гептан, циклогексан). Комплекс с участием гибкоцепного полииона и ПАВ растворяется в хлороформе, переходя из конформации компактной глобулы в конформацию развернутого клубка (**рисунок 11-6**). При этом меняется взаимное расположение компонентов в комплексе. В воде ядро комплекса составляют молекулы ПАВ, полиион расположен на внешней границе комплекса. В хлороформе комплекс «выворачивается», так что на внешней границе оказываются гидрофобные хвосты молекул ПАВ, экранируя полиион от контакта с органической фазой.



Рисунок 11-6. Схематическое изображение электростатического комплекса гибкого полииона с ПАВ в воде и органическом растворителе.

Связывание жесткой двуцепочечной ДНК с катионным ПАВ в воде сопровождается образованием компактных тороидальных частиц комплекса ДНК-ПАВ (**рисунок 11-7А**). Диаметр тора составляет $0,15 \pm 0,05$ мкм, каждый тор содержит в среднем 10 молекул ДНК.

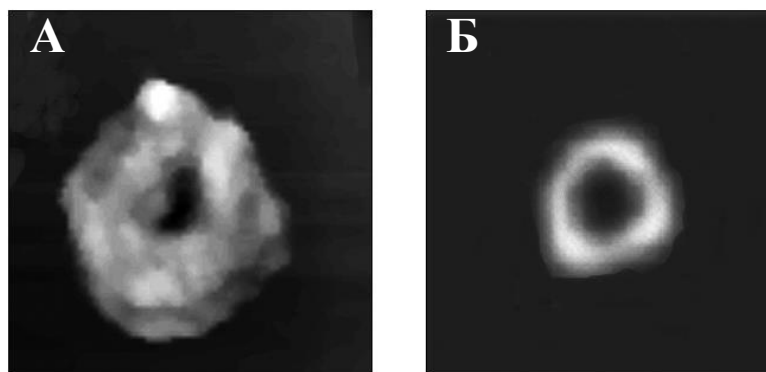


Рисунок 11-7. Микрофотография стехиометрического комплекса ДНК-катионный ПАВ. Комплекс получен в водном растворе (А), затем перенесен в хлороформ (Б) (размер кадра $0,35 \times 0,35$ мкм). [V. Sergeyev et al., Langmuir, 1999, 15, 4434].

Частицы комплекса ДНК-ПАВ растворяются в хлороформе, при этом они сохраняют тороидальную структуру (**рисунок 11-7Б**). Такое поведение необычно для комплексов анионных полиионов с катионным ПАВ. Компактные комплексы с линейными гибкоцепными полиионами, растворяясь в хлороформе, разворачиваются таким образом, чтобы экспонировать хвосты молекул ПАВ в органический растворитель. В отличие от этого, комплексы жесткой ДНК с ПАВ не меняют своей конфигурации при замене воды на хлороформ. По-видимому, причина сохранения компактной структуры заключается в стремлении молекулы ДНК, представляющей собой «эластичный стержень», принять максимально компактную форму, что удастся реализовать при нейтрализации

отрицательных зарядов макромолекулы положительным зарядами молекул ПАВ. Обнаруженный факт может быть использован для «мягкой» (нехимической) компактизации двуляжевой ДНК с целью перевода ее в органическую среду и последующей химической модификации. Известно, что органическая химия предлагает более широкий выбор синтетических возможностей в органической среде по сравнению с таковым для водных растворов.

Взаимодействие ДНК (нативной и денатурированной) с противоположно заряженными полиэлектролитами и ПАВ в основном подчиняется тем же закономерностям, что и взаимодействие линейных синтетических ПЭ с теми же объектами, однако имеет и свои особенности. Обе формы ДНК – нативная (двуляжевая спиральная) и денатурированная (однотяжевая) электростатически адсорбируются на поверхности катионного гидрогеля. В дальнейшем менее жесткая денатурированная ДНК проникает внутрь гидрогеля по «эстафетному» механизму, в то время как комплекс с участием более жесткой нативной ДНК остается на поверхности гидрогеля. Нативная ДНК электростатически связывается с катионными дендимерами различных генераций – с первой до пятой; однако доля звеньев дендимера, формирующих солевые связи с фосфатными группами ДНК, прогрессивно уменьшается по мере роста номера генерации дендимера. Наконец, комплекс нативной ДНК с катионным ПАВ при растворении в хлороформе сохраняет свою компактную тороидальную конформацию в отличие от комплексов гибкоцепных полианионом с ДНК, которые в хлороформе переходят из конформации компактной глобулы в конформацию развернутого клубка.

12 Свойства белков, пептидов и полисахаридов в растворах

Белки – это высокомолекулярные природные полимеры, содержащие остатки аминокислот, соединенных друг с другом амидной (пептидной) связью (**рисунок 12-1**). Белки классифицируют на простые, которые содержат только остатки аминокислот, и сложные. Последние могут включать иона металла (металлопротеины), пигменты (хромопротеины), образовывать комплексы с липидами (липопротеины), нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеины), а также ковалентно связывать остаток фосфорной кислоты (фосфопротеины), углевода (гликопротеины) или нуклеиновой кислоты (геномы некоторых вирусов).

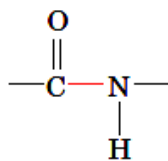


Рисунок 12-1. Амидная связь.

Каждый из белков содержит свою уникальную последовательность α -аминокислот. В белках α -аминокислоты играют роль структурных элементов, из которых состоит макромолекула (**рисунок 12-2**).

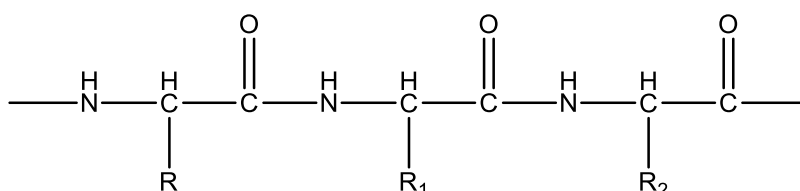


Рисунок 12-2. Структурная формула белка, где R, R₁ и R₂ — боковые заместители в α -положении, содержащие кислотные, основные, алифатические, ароматические и другие группы.

Молекулярная масса белков варьируется в широких пределах: от 6000 (инсулин, гормон поджелудочной железы) до миллиона (глутаматдегидрогеназа, фермент печени). Принимая среднюю молекулярную массу аминокислоты равной 110, это соответствует «средней степени полимеризации» белка от 55 до 9100. Сравнительно небольшие молекулы белковой природы (с молекулярной массой условно до 5000) называются **пептидами**. К пептидам также относятся синтетические аналоги белков (**рисунок 12-3**), а также олигомерные и полимерные продукты расщепления белков.

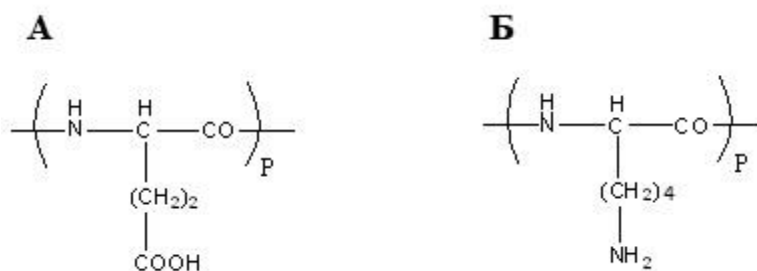


Рисунок 12-3. Структурные формулы анионной полиглутаминовой кислоты (А) и катионного полилизина (Б).

Длина $\text{C}=\text{O}$ в пептидной связи составляет 1,24 Å, длина связи $\text{C}-\text{N}$ – 1,32 Å.

Пептидная связь имеет примерно на 40% характер двойной связи, что обуславливает плоскую конформацию амидной группы. Кроме того, амидная группа имеет транс-конфигурацию. Таким образом, полипептидная цепь состоит из ряда плоских амидных групп, каждая из которых может вращаться относительно соседней вокруг $\text{C}-\text{N}$ связи или $\text{C}-\text{C}(\alpha)$ связи.

Полипептиды в растворах находятся в неупорядоченной конформации статистического клубка либо в упорядоченной конформации: в виде α -спирали или β -структуры. Стабильность упорядоченных конформаций обусловлена возможностью образования водородных связей с участием пептидных групп (**рисунок 12-4**). Наиболее распространена спиральная конформация известная как правая α -спираль Полинга-Кори. На одном витке этой спирали умещается 3,6 аминокислотных остатка. Степень спиральности различных белков может значительно различаться: в миоглобине и гемоглобине степень α -спиральности приблизительно 75%, в лизоциме около 40%, в химотрипсине около 3%.

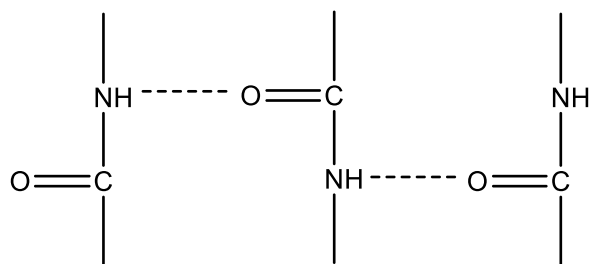


Рисунок 12-4. Водородные связи между пептидными группами.

Участки полипептидной цепи длиной от 3 до 10 аминокислот могут принимать вытянутую, практически линейную конформацию. Эти участки могут связываться друг с другом водородными связями, формируя β -структуру. В образовавшийся «лист» входят как минимум две цепочки полипептида; это могут быть и фрагменты одной длинной полипептидной молекулы.

В настоящее время различают четыре уровня организации белков: первичную – последовательность остатков аминокислот в полипептидной цепи, вторичную – способ укладки полипептидных цепей, третичную – расположение полипептидной цепи белка в пространстве и четвертичную – взаимное расположение ковалентно не связанных между

собой белковых субъединиц (касается белков, в состав которых входит несколько полипептидных цепей) (**рисунок 12-5**).

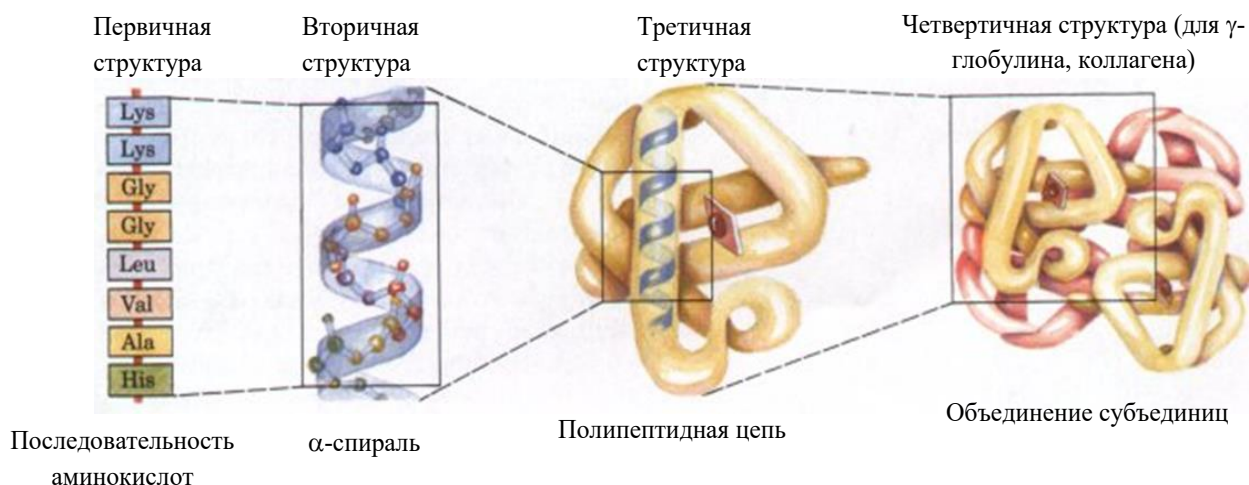


Рисунок 12-5. Формы организации белковых макромолекул.

Практически любое заметное изменение внешних условий, например, нагревание или существенное изменение pH, приводит к разрушению внутримолекулярных связей в белках и пептидах и изменению конформации макромолекул. Разрушение можно также инициировать действием сильных кислот и щелочей, солей тяжелых металлов, некоторых растворителей (спирт), радиации и др. Переход белков и полипептидов из упорядоченного состояния в неупорядоченное и обратно можно исследовать различными методами, конечным результатом является оценка степени спиральности, то есть доли аминокислотных звеньев в α -спиральной конформации.

Термо-инициированный переход α -спираль $\leftrightarrow$ статистический клубок для большинства белков наблюдается в интервале от 20 до 50 °C. В pH-зависимых переходах интервал, где происходит денатурация белка, определяется соотношением анионных и катионных групп (и рядом других факторов). Более простой случай – денатурация анионного (или катионного) гомополипептида. В качестве примера на **рисунке 12-6** приведена кривая «плавления» (разупорядочивания) синтетического полипептида, поли-L-глутаминовой кислоты. На вертикальной оси отложен параметр $-b_0$, который пропорционален степени спиральности; он изменяется от -630 для конформации спирали до 0 для статистического клубка. В кислых растворах полимер находится в форме α -спирали. Дестабилизация спиральной конформации полипептида начинается после того, как pH достигает значения 5,

и полностью завершается при pH 5,5. Именно в этом интервале pH 5-5,5 происходит депротонирование (диссоциация) карбоксильных групп полипептида и разрушение системы водородных связей, стабилизирующих спиральную конформацию полимера. Важно отметить, что денатурация развивается в узком интервале изменения внешнего параметра, например, температуры или pH, что указывает на кооперативность этого процесса.

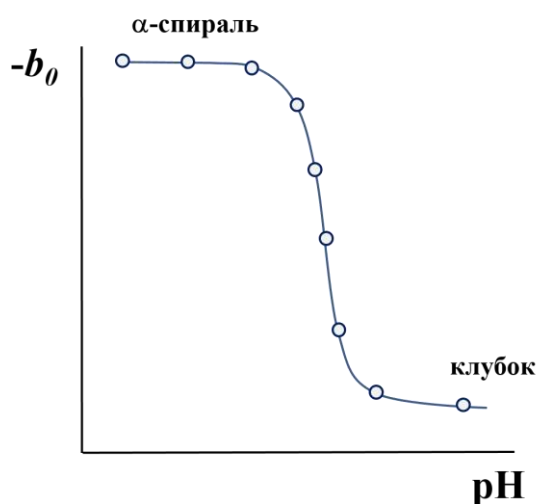


Рисунок 12-6. Зависимость степени спиральности полиглутаминовой кислоты от pH раствора.

Выше упоминалось о том, что белковые молекулы содержат в своем составе аминокислоты с боковыми анионными и катионными группами, то есть являются полиамфолитами. В зависимости от pH раствора представленное на **рисунке 12-7** равновесие смещается влево (в кислой среде) или вправо (в щелочной среде), поэтому в кислых растворах белки будут заряжены положительно, а щелочных отрицательно. Точное значение pH раствора, при котором суммарный заряд белка равен нулю, определяется балансом анионных и катионных групп в молекуле белка и получило название изоэлектрической точки (ИЭТ) (см. подробности в главе 6). ИЭТ находится в интервале от 1,1 для пепсина до 11,0 для лизоцима, хотя для большинства белков ИЭТ лежит в пределах более узкого интервала от 4 до 7. Белки с избытком анионных аминокислот (глутаминовой, аспарагиновой) называются кислыми, белки с избытком катионных аминокислот (лизина, аргинина, гистидина) основными.

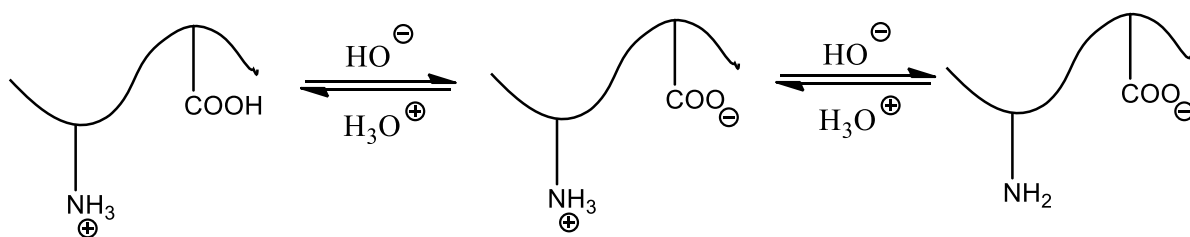


Рисунок 12-7. Ионизация анионных и катионных групп в молекуле белка.

Конформация полипептидной молекулы и занимаемый ею объем зависят от pH раствора. В свою очередь, размер макромолекул определяет вязкость их растворов. В ИЭТ полипептидная цепь принимает свернутую конформацию в результате взаимного притяжения присутствующих в равном количестве противоположно заряженных групп, что соответствует минимальному значению удельной вязкости раствора η (**рисунок 12-8**, кривая 1). Правее и левее ИЭТ полипептидная цепь приобретает суммарный отрицательный или положительный заряд соответственно, что приводит к ее разворачиванию и росту вязкости. Дополнительное смещение от ИЭТ сопровождается незначительным уменьшением вязкости из-за конденсации противоионов на макромолекуле с высокой долей ионизованных групп. Добавление низкомолекулярной соли в раствор полипептида приводит к экранированию электростатических взаимодействий внутри полипептидного клубка, что приводит к изменению вида зависимости η от pH (кривая 2 на **рисунке 12-8**).

Полисахариды – высокомолекулярные углеводы, полимеры моносахаридов, иначе называемые гликанами. Молекулы полисахаридов представляют собой длинные линейные или разветвленные цепочки моносахаридных остатков, соединенных гликозидной связью. Общая формула большинства полисахаридов $C_x(H_2O)_y$, где x обычно лежит между 200 и 2500, но может достигать и до 30000.

В рамках курса полиэлектролитов интерес представляют водорастворимые полисахариды с ионными группами. Такие полисахариды могут быть получены двумя способами – экстракцией ионного полимера из природных источников либо химической модификацией природного сырья.

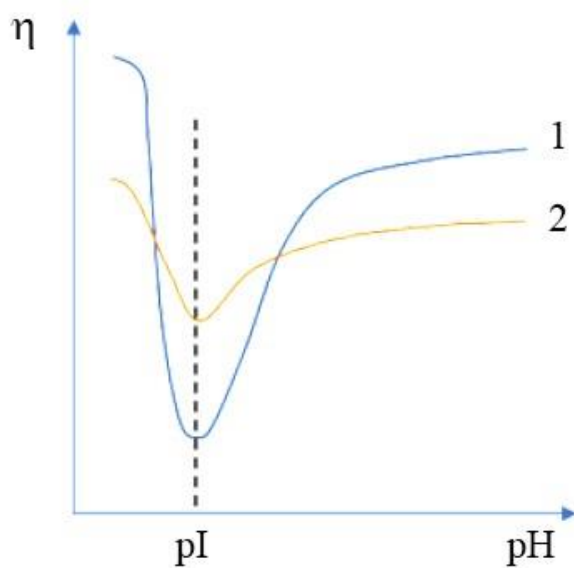


Рисунок 12-8. Зависимость вязкости раствора полипептида от pH. Растворитель: вода (1) и водный раствор соли (2).

Ниже приводятся химические формулы нескольких часто используемых ионных полисахаридов (**рисунок 12-9**).

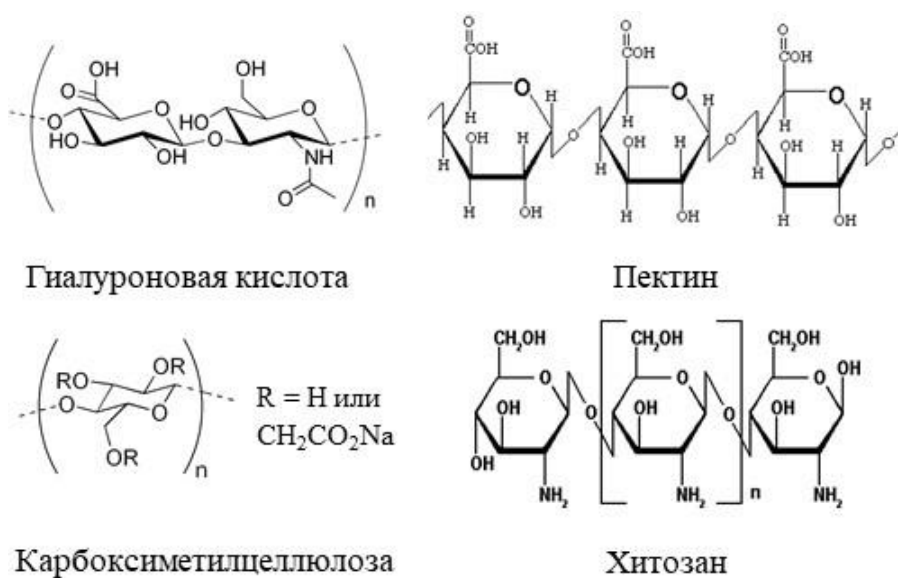


Рисунок 12-9. Химические формулы часто используемых ионных полисахаридов.

Гиалуроновая кислота – природный анионный полимер, входящий в состав соединительной, эпителиальной и нервной тканей. Один из основных компонентов внеклеточного матрикса, основной компонент биологической смазки.

Пектины (пектиновые вещества) – природные анионные полимеры, присутствующие во всех высших растениях, особенно во фруктах, и в некоторых водных растениях. Основной структурный элемент растительных тканей.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – искусственный анионный полимер, который получают химической модификацией целлюлозы, главной составной части клеточных оболочек всех высших растений.

Хитозан – искусственный катионный полимер, который получают химический модификацией хитина, основного компонента экзоскелета (внешнего «панциря») членистоногих и ряда других беспозвоночных.

Ионные полисахариды проявляют все свойства характерные для синтетических полиэлектролитов. Полисахариды растворимы в воде или в водных растворах с кислым и щелочным значением pH. Титрование раствора анионного полисахарида щелочью и катионного полисахарида кислотой сопровождается увеличением суммарного заряда полимерной цепи, ростом размера макромолекулярных клубков и повышением вязкости раствора. Добавление раствора низкомолекулярной соли (NaCl) приводит к экранированию зарядов полимерных звеньев и компактизации макромолекул. Полисахариды образуют комплексы с противоположно заряженными полимерами и ПАВ, устойчивость которых к диссоциации чувствительна к концентрации низкомолекулярной соли и pH раствора. Эти же факторы влияют на агрегативную (коллоидную) устойчивость комплексов; помимо них, устойчивость зависит от состава комплекса (соотношения положительно и отрицательно заряженных групп в нем), присутствия гидрофобных фрагментов в полисахариде и концентрации полимеров.

«Традиционное» поведение полисахаридов дополняется новыми свойствами, прежде всего высокой вязкостью растворов полисахаридов, которая связана с высокой молекулярной массой полимеров, наличием большого количества заряженных групп в макромолекулах и конформационной жесткостью полимерных цепей. Повышает вязкость растворов полисахаридов и их способность к образованию межцепных водородных связей. Для разрушения системы водородных связей растворы подкисляют или подщелачивают в зависимости от того какой полисахарид – катионный или анионный – используют для приготовления раствора. Часто это единственный способ обеспечить растворение полисахарида. Еще одна особенность полисахаридов – способность разрушать до

олигомеров и мономеров под действием ферментов, «настроенных» на гидролиз гликозидных связей.

13. Применение полиэлектролитов

13.1. Контейнеры для доставки лекарственных веществ

Одно из направлений практического использования ПЭ – доставка лекарственных препаратов и генетического материала в клетки. Полимер, используемый в качестве средства доставки, и продукты его деградации должны отвечать некоторым требованиям, среди которых выделяются следующие: растворимость в воде, нетоксичность, неиммуногенность, безопасность для организма на всех стадиях процесса доставки, включая безопасное выведение полимера из организма. Если полимер не является биоразлагаемым, то есть не подвергается ферментативному разложению (к числу таких полимеров относятся, например, полиакриловая кислота и ее производные), то их молекулярная масса не должна превышать некую предельную величину, которая обеспечивает их выведение из организма с жидкостью через почки.

Для повышения эффективности доставки лекарства и его высвобождения в требуемой области организма выбирают полимеры, способные менять свои свойства в ответ на изменение внешнего стимула. Таким свойством может быть конформация макромолекулы, размер макромолекулярного клубка, растворимость и др. К числу наиболее важных стимулов относится pH окружающего раствора; эта величина сильно отличается для разных тканей/областей организма (**Таблица 13-1**).

Изменения pH вдоль желудочно-кишечного тракта от кислого pH в желудке до щелочного в кишечнике используют для пероральной доставки лекарственных средств. В качестве примера можно привести таблеточную лекарственную форму, представляющую собой смесь двух полимеров, полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля, в которой равномерно распределено лекарственное вещество. Полимеры в кислой среде формируют поликомплекс, стабилизированный водородными связями $-\text{O}=\text{C}-\text{OH} \dots \text{O} <$, что позволяет таблетке сохранять свою форму и удерживать лекарство, когда она попадает в желудок с pH = 1-3. Перемещение таблетки в кишечник с pH 6-8 сопровождается разрушением системы водородных связей и растворением таблетки. Высвободившееся лекарство проникает через стенки кишечника и распределяется по организму.

Таблица 13-1. Значения pH различных систем человеческого организма.

Ткань/отделение клетки	pH
Кровь	7,35-7,45
Желудок	1,0-3,0
Двенадцатиперстная кишка	4,8-8,2
Толстая кишка	7,0-7,5
Ранняя эндосома ¹	6,0-6,5
Поздняя эндосома ¹	5,0-6,0
Лизосома ¹	4,5-5,0
Аппарат Гольджи ¹	6,4
Опухоль	7,2-6,5

¹)Мембранная клеточная органелла

Менее заметные различия в величинах pH между отделами (компартаментами) клетки используют для контролируемого высвобождения лекарственных средств и генетического материала при внутриклеточной доставке. pH тканей опухолей и воспаленных/поврежденных тканей смещается в область слабокислых/кислых pH по сравнению с pH 7,4 для здоровой ткани. Полимеры попадают в клетку по механизму эндоцитоза – через формирование и поглощение нанометровых мембранных везикул (эндосом) с полимерным раствором. Эволюция эндосом от «ранних» до «поздних» (разные варианты мембранных везикул) сопровождается прогрессивным снижением pH их внутреннего раствора до 5-5,5. Понижение pH меняет заряд инкапсулированного полиэлектролита и его конформацию, что приводит к дестабилизации эндосомальной мембраны и выходу лекарства. Тот же механизм используется для внутриклеточной доставки нуклеиновых кислот (НК). НК проникает в эндосомы в составе интерполиэлектролитного комплекса с катионным полимером. Депротонирование поликатиона (потеря им положительного заряда) и последующая диссоциация поликомплеса запускает разрушение эндосомальной мембраны и высвобождение НК во внутренний объем клетки.

Другим важным стимулом является температура. Для использования этого стимула выбирают полимеры, меняющие свою конформацию при повышении температуры. Типичным примером такого термочувствительного полимера является полиакриламид (ПААм). При низких температурах звенья ПААм формируют водородные связи с молекулами воды, что обеспечивает совместимость ПААм с водой (растворимость ПААм в

воде). В практике часто используют не линейные макромолекулы ПААм, а ковалентно сшитые сополимеры, одним из компонентов которых является акриламид. Такие сополимеры ограничено набухают в воде, формируя микроразмерные гидрогели. Внутри макромолекулярного клубка (микрогеля) может находиться лекарственное вещество, связанное с полимерной матрицей водородными или координационными связями. Повышение температуры приводит к разрушению системы водородных связей, усилению гидрофобных контактов полимерных звеньев и сжатию (коллапсу) макромолекулы/микрогеля, что в итоге приводит к высвобождению инкапсулированного лекарства.

Для доставки лекарств (генетического материала) в опухолевые клетки разработаны два подхода. Так называемое «пассивное нацеливание» (**Рисунок 13-1**) основано на том, что размеры пор в кровеносных капиллярах опухоли заметно превышают размеры пор в здоровых капиллярах. Микроразмерные частицы полимера с иммобилизованным лекарством не могут пройти через нанометровые поры в капиллярах, пронизывающих здоровые ткани, но способны пройти через крупные поры и атаковать опухоль. Кроме того, лимфатический дренаж в ткани опухоли часто ослаблен, что способствует удержанию лекарств в таких клетках.

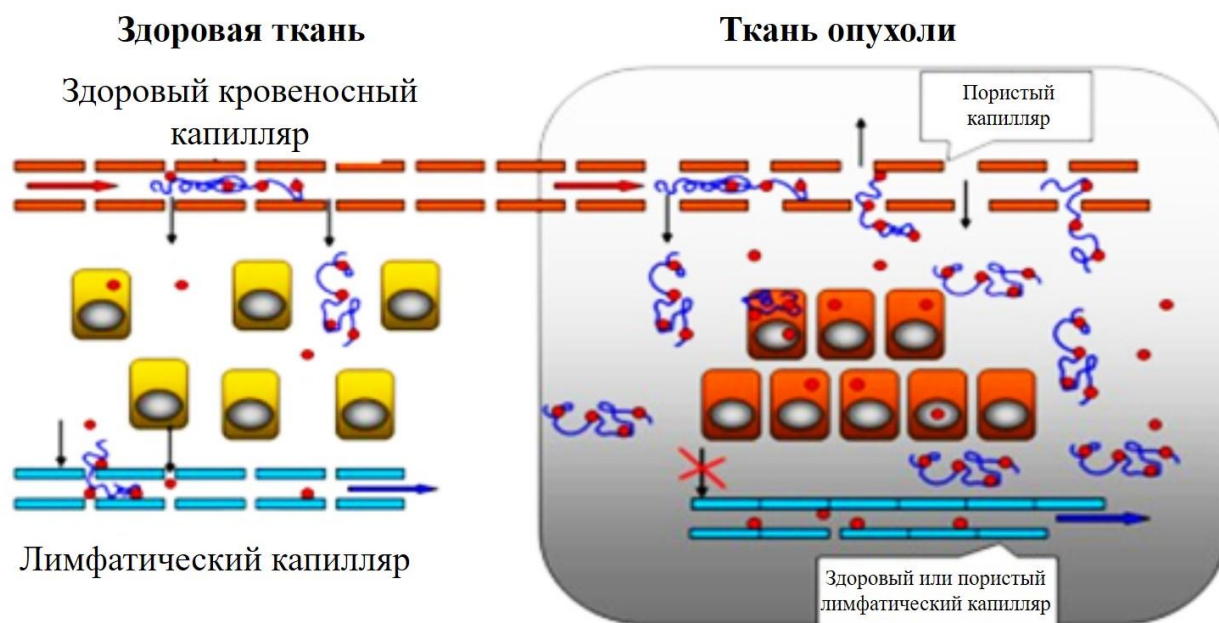


Рисунок 13-1. Пассивное нацеливание конъюгатов полимер-лекарство на опухолевые клетки. [K. Ulbrich et al., Chem. Rev. 2016, 116, 5338].

Второй подход заключается в ковалентной модификации комплекса полимер-лекарство молекулой-вектором, специфически взаимодействующей с «узнающим элементом» (рецептором) на поверхности клетки (**Рисунок 13-2**). Организованный таким образом «активный транспорт» позволяет доставлять лекарство к целевым клеткам в многокомпонентном биологическом окружении.

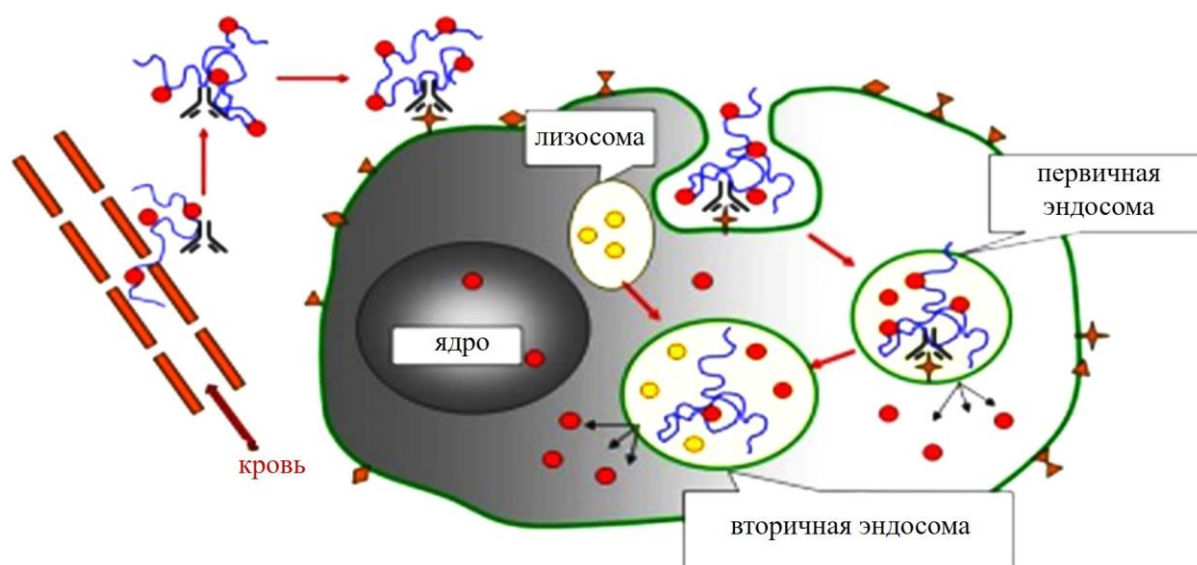


Рисунок 13-2. Активный транспорт конъюгатов полимер-лекарство в опухолевые клетки. [K. Ulbrich et al., Chem. Rev. 2016, 116, 5338].

В роли векторов выступают вещества вирусной и невирусной природы. Примерно в 70% клинических испытаний новых конъюгатов векторная доставка обеспечивается вирусами – ретровирусами, аденовирусами и т.д. Основные недостатки вирусных векторов – иммуногенность, инициирование канцерогенеза и отсутствие способности компактизировать макромолекулы нуклеиновых кислот. Векторы невирусной природы позволяют обойти указанные недостатки, однако к ним предъявляется ряд дополнительных требований, включая простоту синтеза, устойчивость в сыворотке, способность проникать в ядра клеток и др.

Катионные полимеры широко используют для доставки лекарственных препаратов и генетического материала. Поликатионы прочно связывают многие низкомолекулярные лекарственные вещества и образуют с нуклеиновыми кислотами интерполиэлектrolитные комплексы, способствуя компактизации НК. Протонирование аминогрупп катионных

полимеров при закислении раствора стимулирует структурные перестройки в эндосомальных мембранах и высвобождение поликатиона и связанного с ним лекарства в внутриклеточный объем. Пока эффективность поликатионных агентов доставки ниже эффективности вирусных агентов, и поликатионы уступают другим векторам по части токсичности.

13.2. Биоцидные покрытия

Материалы, созданные рукой человека, обычно не защищены от роста на них микроорганизмов – бактерий и грибов. Микробные клетки, прикрепившиеся к любой поверхности, выживают и размножаются во влажной окружающей среде. Увеличение количества клеток приводит в конечном итоге к их тесному взаимодействию и формированию сплошной биопленки, которая состоит из полисахаридной матрицы с внедренными в нее клетками. Примеры биопленок представлены на **Рисунке 13-3**.

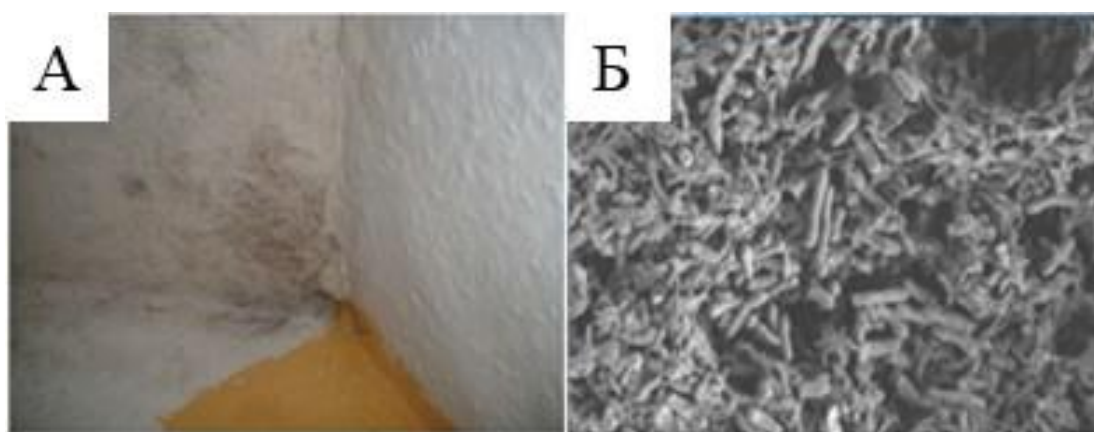


Рисунок 13-3. Типичные биопленки: (А)плесневой грибок в жилых помещениях, (Б)бактериальная биопленка на катетере. [F. Siedenbiedel & J. Tiller, *Polymers*, 2012, 4, 46].

Такие биопленки позволяют клеткам выживать в жестких условиях: внедренные в них клетки заметно более устойчивы при действии большинства антибиотиков и других противомикробных веществ (биоцидов). Выделяемые биопленками токсины делают их патогенными, а клетки в составе биопленки способны обмениваться генами, что приводит к образованию мультирезистентных, то есть устойчивых к разным биоцидам бактериальных штаммов. Таким образом, контроль образования микробных пленок на поверхностях представляет собой важную задачу в медицине и науке о материалах.

Один из способов защиты поверхности от микробного загрязнения состоит в поддержании стерильности поверхности с помощью традиционных дезинфицирующих средств: этилового спирта, гипохлорита натрия, перекиси водорода, солей четвертичного аммония и др. Однако стерильное состояние трудно сохранять в течение длительного времени, а частое использование дезинфицирующих средств загрязняет окружающую среду и вызывает появление устойчивых штаммов микробов.

Другой способ борьбы с распространением биопленок заключается в создании на поверхности противомикробного покрытия, которое убивает или переводит в неактивное состояние адсорбированные микроорганизмы. Такие покрытия могут быть получены из полимеров с противомикробными свойствами. Известны три типа таких полимеров (**Рисунок 13-4**). Первые содержат биоцидные группы, ковалентно связанные с инертной полимерной матрицей. Вторые представляют собой депо малых биоцидных молекул, которые постепенно высвобождаются и атакуют микробные клетки. Третьи обладают собственной биоцидной активностью.

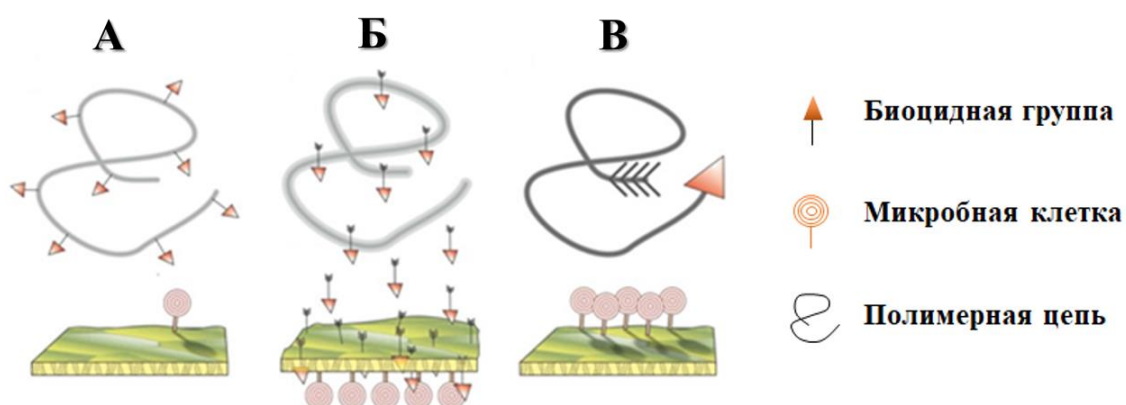


Рисунок 13-4. Основные типы полимерных биоцидов: (А) с биоцидными группами, (Б) с биоцидными молекулами, конъюгированными с полимерной матрицей, (В) с собственной биоцидной активностью. [F. Siedenbiedel & J. Tiller, *Polymers*, 2012, 4, 46].

Наиболее простой вариант создания биоцидного покрытия – использование полимера с катионными группами, которые придают полимеру собственную биоцидную активность. Механизм действия покрытия из катионного полимера заключается в следующем. Поверхность микробных клеток несет суммарный отрицательный заряд, который создается мембранными белками, фосфатными группами тейхоевой кислоты в клеточной стенке грамположительных бактерий и анионными фосфолипидами во внешней мембране грамотрицательных бактерий. Поэтому клетки электростатически связываются с катионной

поверхностью; это взаимодействие сопровождается изменением морфологии клетки, структурными перестройками в клеточной стенке и липидной мембране, формированием пор и в итоге разрушением клетки.

К настоящему времени описаны противомикробные поликатионы с четвертичными аммонийными, фосфониевыми, сульфониевыми и гуанидиниевыми группами. Первым коммерческим полимерным дезинфицирующим средством стал поли(гексаметиленбигуанидиний гидрохлорид), позднее к нему были добавлены поли(4-винил-N-алкилпиридиний иодиды) и полидиаллилдиметиламмоний хлорид.

Наконец, можно создавать покрытия, которые будут препятствовать прикреплению микробов к поверхности. Этого можно добиться, создавая на поверхности слой из электронейтрального полимерного гидрогеля, либо высокую плотность отрицательного заряда, либо придавая поверхности сверхгидрофобные свойства.

13.3. Стабилизаторы почв и грунтов

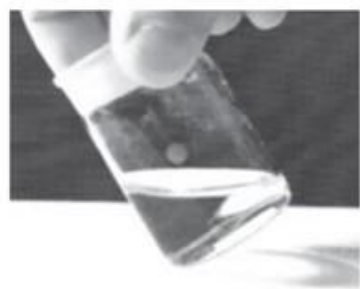
Эрозия почвы – деструкция и деградация ее поверхностного слоя – является постоянно растущей мировой проблемой. Для минимизации эрозионных процессов предложено использовать водные рецептуры на основе коммерчески доступных синтетических полиэлектролитов. Мировым стандартом для решения подобных задач считается полиакриламид; под этим термином обычно понимают сополимеры с разным соотношением акриламида и соли акриловой кислоты. Наряду с полиакриламидом хорошие стабилизирующие свойства демонстрируют интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), продукты взаимодействия двух противоположно заряженных полиэлектролитов, катионного и анионного.

Первыми в качестве структурообразователей были использованы стехиометричные комплексы. Такие комплексы нерастворимы в воде, для их нанесения на поверхность почвы были разработаны два подхода. Первый «двухрастворный» заключается в последовательной обработке почвы водными растворами катионного и анионного полимеров в эквимольном соотношении. ИПЭК образуется в момент нанесения второго раствора на поверхность почвы, предварительно пропитанную первым раствором. При высыхании образуется защитный слой, состоящий из частиц почвы и ИПЭК. Однако при таком способе трудно равномерно нанести оба полимерных компонента и, следовательно, регулировать состав и свойства ИПЭК, образующегося в поверхностном слое почвы.

Использование «однорастворной» рецептуры позволяет упростить процедуру нанесения связующего. В качестве растворяющей ИПЭК добавки используются соли

щелочного металла или аммония. Принцип действия таких добавок основан на их «экранирующем» действии, благодаря которому блокируется взаимодействие противоположно заряженных полиионов и формирование нерастворимого стехиометричного ИПЭК. По сути дела однорастворная рецептура представляет собой водный раствор невзаимодействующих друг с другом катионного и анионного полимеров, который и наносится на поверхность почвы. Вымывание соли атмосферными осадками или в ходе искусственного орошения (ирригации) инициирует образование полимерно-почвенного защитного слоя. Стадии получения связующего из однорастворной полимерной рецептуры показаны на **Рисунке 13-5**. Однорастворный способ обеспечивает равномерное распределение полимеров по поверхности почвы, но приводит к ее засолению.

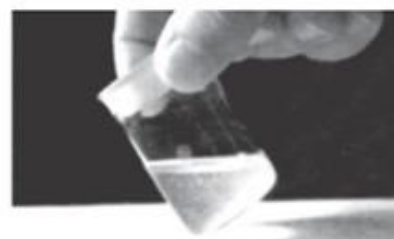
Недавно в качестве стабилизаторов почвы были предложены нестехиометричные интерполиэлектrolитные комплексы (НПЭК). Такие поликомплексы, несущие избыточный положительный либо отрицательный заряд, растворимы в воде и водно-солевых растворах. НПЭК образуются в присутствии минимальной концентрации соли (порядка 10^{-3} М), что практически не отражается на водно-солевом балансе почвы. В дополнение к этому, водные растворы НПЭК могут быть равномерно распределены по поверхности почвы, что позволят получать прочные защитные покрытия.



водно-солевой раствор
смеси полиэлектролитов



добавление воды



образование осадка
поликомплекса

Рисунок 13-5. Стадии получения связующего из однорастворной полимерной рецептуры.

Механизм стабилизирующего действия поликомплексов заключается в следующем. На поверхности почвенных частиц присутствуют участки различной аффинности. ИПЭК представляет собой блок-сополимер, в составе которого есть гидрофобные и гидрофильные области. Первые представлены двутяжевыми последовательностями поликатиона и

полианиона, вторые разобщенными звеньями обоих полимеров (**Рисунок 13-6**). Амфифильное строение ИПЭК позволяет им связываться с частицами почвы различной формы и устройства поверхности. Гидрофильные блоки поликомплексов связываются с противоположно заряженными областями на поверхности частиц почвы и склеивают их (**Рисунок 13-7**). Гидрофобные блоки вызывают тот же эффект, но только в отношении гидрофобных участков склеивающихся частиц (последние в большом количестве присутствуют на поверхности многих почвенных частиц).

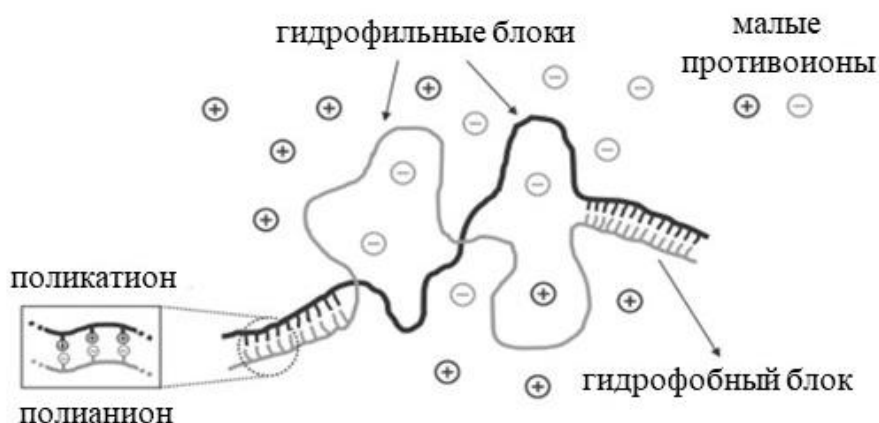


Рисунок 13-6. Строение интерполимерного комплекса (схематическое изображение).



Рисунок 13-7. Связывание интерполимерного комплекса с частицами почвы (схематическое изображение).

После обработки почвы раствором поликомплекса ИПЭК почвенные частицы «склеиваются» полимерными макромолекулами и формируют крупные агрегаты (**Рисунок 13-8**). При этом между частицами остается свободное пространство (поры), которое обеспечивает проникновение в почву воды и воздуха. Свободный водо- и воздухообмен поддерживает, а в некоторых случаях ускоряет всхожесть семян травы и сельскохозяйственных растений. Стимулирующее действие защитного покрытия обусловлено медленным испарением воды и повышением температуры в верхнем слое почвы за счет микропарникового эффекта.

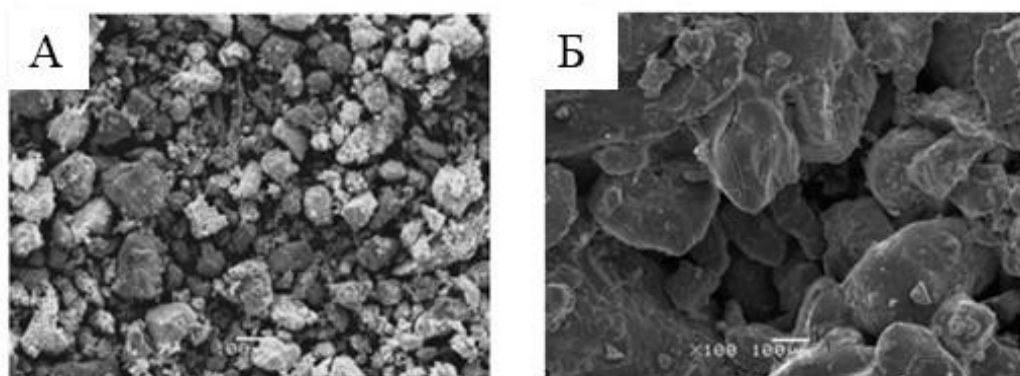


Рисунок 13-8. Микрофотографии исходной почвы (А) и почвы (Б), обработанной водным раствором поликомплекса. [I. Rapova et al., Geoderma 307 (2017) 91].

13.4. Очистка сточных и бытовых вод

Полиэлектролиты для очистки воды применяют уже несколько десятилетий. Добавление полимеров в загрязненную воду вызывает слипание диспергированных в воде частиц (коагуляцию) и последующее образование хлопьевидного осадка (флокуляцию). Взаимодействие ПЭ с диспергированными частицами развивается по двум механизмам. Первый заключается в связывании частиц через полимерные «мостики», второй – в нейтрализации заряда частиц противоположно заряженным полиэлектролитом.

Оба процесса разворачиваются после адсорбции макромолекул ПЭ на поверхности диспергированных частиц. Адсорбция может быть инициирована электростатическими и координационными взаимодействиями, а также образованием водородных и «ионных» связей. Электростатические взаимодействия определяют связывание ПЭ на противоположно заряженных частицах, координационные – адсорбцию ПЭ на поверхности металлов и оксидов металлов. Водородные связи встречаются в системах с участием оксидных частиц с

гидроксильными группами на поверхности. В ряде случаев анионные ПЭ способны связываться с отрицательно заряженной поверхностью через «ионные мостики» из двухвалентных катионов.

Характерная особенность адсорбции полимеров – участие в ней многих центров на поверхности частиц и многих мономерных звеньев полимера. Это повышает силу взаимодействия компонентов, делая ее практически необратимой. В адсорбированной макромолекуле выделяют три категории сегментов (**Рисунок 13-9**): (1) связанные с поверхностью звенья полимера, (2) экспонированные в раствор «хвосты» из концевых звеньев макромолекулы и (3) экспонированные в раствор «петли», расположенные между связанными с поверхностью участками полимерной цепи.



Рисунок 13-9. Общепринятая модель адсорбированной полимерной цепи.

Эта модель представляет равновесную конформацию адсорбированной макромолекулы, которая достигается через некоторое время после первого контакта полимерной цепи с поверхностью частицы. Скорость достижения равновесия оценить трудно, однако времена в несколько секунд для длинноцепных полимеров являются разумными.

Петли и хвосты, образованные адсорбированными длинноцепными полимерами, могут присоединяться к другим частицам, соединяя их друг с другом полимерными «мостиками» (**Рисунок 13-10А**). Основное требование для флокуляции по механизму мостикообразования – достаточное количество незанятой поверхности на частице для присоединения сегментов цепей ПЭ, адсорбированных на других частицах. При слишком большой доле занятой поверхности происходит разрушение агрегата и рестабиллизация (повторная стабилизация) частиц цепями адсорбированного ПЭ (**Рисунок 13-10Б**). С другой стороны, доля занятой поверхности не может быть слишком низкой – это не позволит

образоваться необходимому количеству «мостиковых» контактов. Эти рассуждения приводят к выводу об «оптимальной загрузке» диспергированных частиц для развития эффективной флокуляции по механизму мостикообразования. На практике для успешной флокуляции используют концентрации порядка 1 мг полимера на 1 г диспергированных твердых частиц.

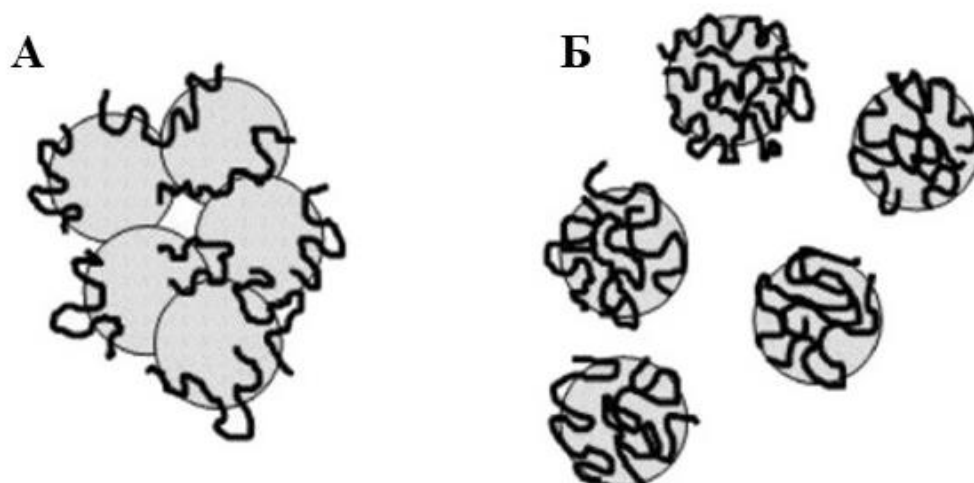


Рисунок 13-10. Схематическое изображение процесса флокуляции по механизму образования «мостиков» (А) и процесса рестаблизации частиц адсорбированными полимерными цепями (Б).

Другой механизм флокуляции заключается в нейтрализации заряда диспергированных частиц противоположно заряженным полимером. На практике частицы часто несут отрицательные заряды, поэтому они флокулируют под действием катионных ПЭ. Электростатические взаимодействия многозарядных компонентов приводят к эффективному связыванию ПЭ на поверхности частиц, что приводит к нейтрализации поверхностного заряда частиц и перезарядке частиц в избытке поликатиона. По мере нейтрализации заряда частиц они утрачивают стабильность и агрегируют (флокулируют). Наиболее эффективно флокуляция развивается в области полной нейтрализации поверхности частиц адсорбированным ПЭ.

Процессы, протекающие при добавлении полимерного флокулянта в суспензию частиц, иллюстрируются схемой, представленной на **Рисунке 13-11**. На первой стадии добавленный полимер равномерно распределяется по объему суспензии. Неравномерное распределение полимера между частицами может привести к рестаблизации частиц

избытком адсорбированного полимера и/или неполной флокуляции частиц, что отразится на эффективности очистки воды. В лабораторных условиях равномерное распределение достигается через несколько секунд после смешения растворов; на производстве это время сильно зависит от гидродинамических условий при и сразу после добавления полимерного флокулянта.

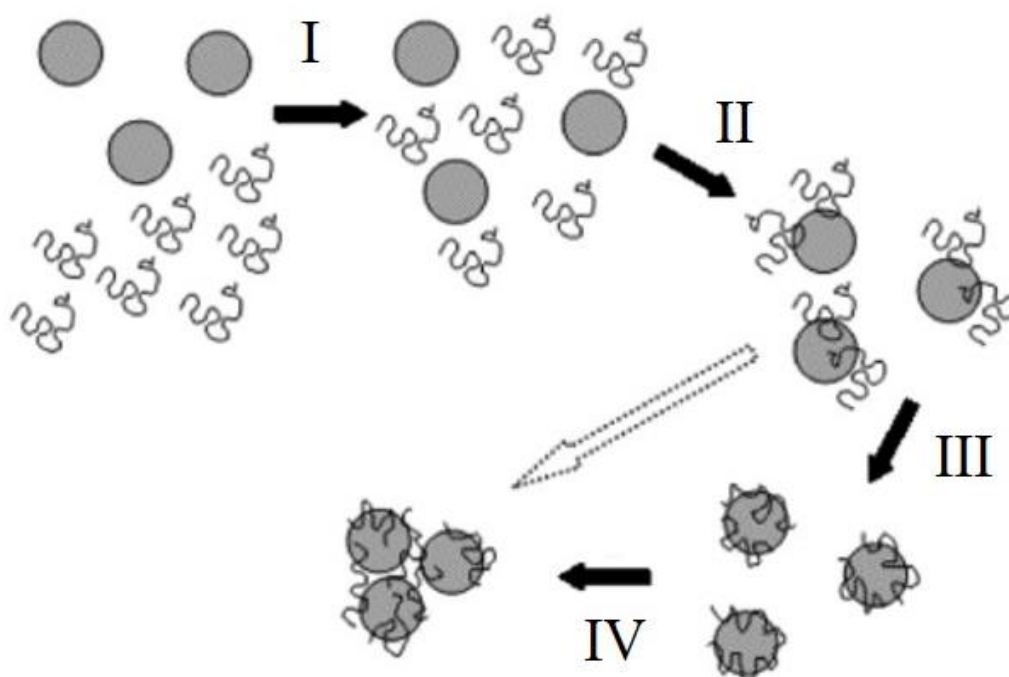


Рисунок 13-11. Схема флокуляции диспергированных частиц под действием полиэлектролитов.

На второй стадии происходит «первичное» связывание ПЭ на диспергированных частицах. Скорость этого процесса определяется концентрацией компонентов и условиями перемешивания системы. При концентрациях частиц порядка нескольких процентов адсорбция полимера завершается за время менее 1 секунды.

На третьей стадии закрепившиеся на частицах макромолекулы меняют свою конформацию, в результате чего устанавливается равновесное состояние адсорбционного слоя с характерным для данной пары полимер-частица распределением присоединенных участков полимерной цепи, петель и хвостов.

Как только частицы адсорбируют количество полимера достаточное для их дестабилизации, их столкновения приведут к флокуляции (четвертая стадия) либо по механизму мостикообразования, либо в результате нейтрализации заряда частиц адсорбированным полимером.

Конкретное техническое решение по очистке воды (тип ПЭ, его концентрация, способ добавления и проч.) определяется многими факторами: концентрацией соли, концентрацией диспергированных частиц, природой загрязняющих веществ и др.

Рекомендуемая литература

Книги

1. Высокомолекулярные соединения, А.Б. Зезин (ред.), © Юрайт, Москва, 2016.
2. M. Nagasawa, Physical chemistry of polyelectrolyte solutions: advances in chemical physics, 158, 1st ed., © John Wiley & Sons, Inc., 2015.
3. Polyelectrolytes: thermodynamics and rheology, engineering materials, P.M. Visakh, O. Bayraktar, G.A. Picó (eds.), © Springer International Publishing, Switzerland, 2014.
4. J. Koetz, S. Kosmella, Polyelectrolytes and nanoparticles, Springer Laboratory, © Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
5. Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state I, principles and theory, M. Müller (ed.), © Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014.
6. Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state II, application aspects, M. Müller (ed.), © Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014.
7. Polyelectrolytes with defined molecular architecture I: advances in chemical physics, 165, M. Schmidt (ed.), © Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004.
8. Polyelectrolytes with defined molecular architecture II: advances in chemical physics, 166, M. Schmidt (ed.), © Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004.
9. W.-M. Kulicke, C. Clasen, Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes, Springer Laboratory, © Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004.
10. Dendrimers and other dendritic polymers, J.M.J. Frechet, D.A. Tomalia (ed.), © John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
11. F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, Dendrimer chemistry, © Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, 2009.
12. S.E. Kudaibergenov, Polyampholytes: synthesis, characterization and application, © Springer Science @ Business Media, New York, 2002.
13. Self organized nanostructures of amphiphilic block copolymers I, A.H.E. Müller, O. Borisov (ed.), Advances in chemical physics, 241, © Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.
14. Self organized nanostructures of amphiphilic block copolymers I, A.H.E. Müller, O. Borisov (ed.), Advances in chemical physics, 242, © Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.
15. DNA interactions with polymers and surfactants, R. Dias, B. Lindmann (ed.), © John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008
16. S.K.H. Syed, S. Al-Assaf, G.O. Phillips, Hydrogels: methods of preparation, characterization and applications. In: Progress in molecular and environmental bioengineering – from analysis and modeling to technology applications, Ch. 5, A. Carpi (ed.), ISBN: 978-953-307-268-5, InTech.
17. Amphiphilic block copolymers: self-assembly and applications, P. Alexandridis, B. Lindman (ed.), Studies in surface science and catalysis, 1st ed., © Elsevier Science, 2000.

18. Hydrogels (Gels horizons: from science to smart materials), 1st ed., V.K. Thakur, M.K. Thakur (ed.), © Springer, 2018.
19. Hydrogels: design, synthesis and application in drug delivery and regenerative medicine, T.R. Raj Singh, G. Laverty, R. Donnelly (ed.), © CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018.
20. Nano hydrogels, physico-chemical properties and recent advances in structural designing (Gels horizons: from science to smart materials), J. Jiya, T.S. Thaku, V. Kumar (ed.), © Springer, 2021.
21. Hydrogel micro and nanoparticles, L.A. Lyon, M.J. Serpe (ed.), © Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co., KGaA, 2012.
22. Microgel suspensions, A. Fernandez-Nieves, H.M. Wyss, J. Mattsson, D.A. Weitz (ed.), © Wiley-VCH, Verlag & Co., KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2011.
23. R.H. Garrett, C.M. Grisham, Biochemistry, 4th ed., © Brooks/Cole, Cengage Learning, 2010
24. Encyclopedia of polymer science and technology, M. Rinaudo, R. Auzely, K. Mazeau, 11, Polysaccharides, ©, John Wiley & Sons, Inc., 2004.

Обзоры и оригинальные статьи

1. Е.А. Литманович, В.А. Касаикин, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов, «Влияние концентрационного режима раствора поли(N,N'-диаллилдиметиламмоний)хлорида в процессе самоорганизации в его смесях с додецилсульфатом натрия», Докл. физ. химии, 373, 350, 2000.
2. K. Inoue, «Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers», Prog. Polym. Sci., 25, 453, 2000.
3. В.Г. Сергеев, О.А. Новоскольцева, А.А. Зинченко, О.А. Пышкина, А.Б. Зезин, К. Йошикава, В.А. Кабанов, «Вторичная структура определяет характер взаимодействия ДНК со слабосшитым катионным гидрогелем», Докл. РАН, 379, 788, 2001.
4. G.M. Dykes, «Dendrimers: a review of their appeal and applications», J. Chem. Technol. Biotechnol., 76, 903, 2001.
5. В.Б. Скобелева, А.В. Зинченко, В.Б. Рогачева, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов, «Взаимодействие гидрогелей сополимеров акриловой кислоты и акриламида с цитохромом С», Высокомолек. соед., 43, 505, 2001.
6. J. Kotz, S. Kosmella, T. Beitz, «Self-assembled polyelectrolyte systems», Prog. Polym. Sci., 26, 1199, 2001.
7. М.В. Отдельнова, Ю.А. Захарова, Е.М. Ивлева, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов, «Степень полимеризации поли-N-этил-4-винилпиридиния критическим образом влияет на молекулярную организацию его комплексов с додецилсульфатом в водном растворе», Докл. РАН, 387, 65, 2002.
8. A.F. Thunemann, «Polyelectrolyte-surfactant complexes (synthesis, structure and material aspects)», Prog. Polym. Sci., 27, 1473, 2002.

9. П.С. Челушкин, Е.А. Лысенко, Т.К. Бронич, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов, «Интерполиэлектrolитные комплексы с мицеллярной структурой», Докл. РАН, 395, 74, 2004.
10. J. Rude, M. Ballauf, M. Biesalski, P. Dziezok, F. Grohn, D. Johannsmann, N. Houbenov, N. Hugenberg, R. Konradi, S. Minko, M. Motornov, R. Netz, M. Schmidt, C. Seidel, M. Stamm, T. Stepan, D. Usov, H. Zhang, «Polyelectrolyte brushes», Adv. Polym. Sci., 165, 79, 2004.
11. Т.В. Панова, Е.В. Быкова, В.Б. Рогачева, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов, «Взаимодействие полипропиленовых дендримеров с полианионными гидрогелями», Высокомолек. соедин., 46, 783, 2004.
12. Кабанов В.А., «От синтетических полиэлектролитов к полимер-субъединичным вакцинам», Высокомолек. соедин., 46, 759, 2004.
13. Кабанов В.А., «Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе», Успехи химии, 74, 5, 2005.
14. D.V. Pack, A.S. Hoffman, S. Pun, P.S. Stayton, «Design and development of polymers for gene delivery», Nature reviews, Drug discovery, 4, 581, 2005.
15. D. Schmaljohann, «Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery», Adv. Drug. Del. Rev., 58, 1655, 2006.
16. Д.В. Пергушов, Е.В. Ремизова, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов, «Интерполиэлектrolитное комплексообразование возможно и в малополярных органических средах», Докл. РАН, 406, 642, 2006.
17. B. Bolto, J. Gregory, «Organic polyelectrolytes in water treatment», Water Research, 41, 2301, 2007.
18. B.R. Saunders, N. Laajam, E. Daly, S. Teow, X. Hu, R. Stepto, «Microgels: from responsive polymer colloids to biomaterials», Adv. Colloid Int. Sci., 147, 251, 2009.
19. I. Gibas, H. Janik, «Review: synthetic polymer hydrogels for biomedical applications», Chem. Technol., 4, 297, 2010.
20. L. Timofeeva, N. Kleshcheva, «Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications», Appl. Microbiol. Biotechnol., 89, 475, 2011.
21. F. Siedenbiedel, J.C. Tiller, «Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: overview and functional principles», Polymers, 4, 46, 2012.
22. H. Yin, R.L. Kanasty, A.A. Eltoukhly, A.J. Vegas, J.R. Dorkin, D.G. Anderson, «Non-viral vectors for gene-based therapy», Nature reviews, Genetics, 15, 541, 2014.
23. Y. Jiang, J. Chen, C. Deng, E.J. Suuronen, Z. Zhong, «Click hydrogels, microgels and nanogels: emerging platforms for drug delivery and tissue engineering», Biomaterials, 35, 4969, 2014.
24. K. Ulbrich, K. Hola, V. Subr, A. Bakandritsos, J. Tucek, R. Zboril, «Targeted drug delivery with polymers and magnetic nanoparticles: covalent and noncovalent approaches, release control, and clinical studies», Chem. Rev., 116, 5338, 2016.
25. J.M. Ren, T.G. McKenzie, Q. Fu, E.H.H. Wong, J. Xu, Z. An, S. Shanmugam, T.P. Davis, C. Boyer, G.G. Qiao, «Star Polymers», Chem. Rev., 116, 6743, 2016.

26. I. Chang, J. Im, G.-C. Cho, «Introduction of microbial biopolymers in soil treatment for future environmentally-friendly and sustainable geotechnical engineering», *Sustainability*, 8, 251, 2016.
27. Y.B. Hamzah, S. Hashim, W.A.W.A. Rahman, «Synthesis of polymeric nano/microgels: a review», *J. Polym. Res.*, 24, 134, 2017.
28. I.G. Panova, A.V. Sybachin, V.V. Spiridonov, K. Kydralieva, S. Jorobekova, A.B. Zezin, A.A. Yaroslavov, «Non-stoichiometric interpolyelectrolyte complexes: promising candidates for protection of soils», *Geoderma*, 307, 91, 2017.
29. E.M. Wilts, J. Herzberger, T.E. Long, «Addressing water scarcity: cationic polyelectrolytes in water treatment and purification», *Polym. Int.*, 67, 799, 2018.
30. T. Zhu, Y. Sha, J. Yan, P. Pageni, M.A. Rahman, Y. Yan, C. Tang, «Metallo-polyelectrolytes as a class of ionic macromolecules for functional materials», *Nat. Commun.*, 9, 4329, 2018.
31. L.D. Blackman, P.A. Gunatillake, P. Cass, K.E.S. Locock, «An introduction to zwitterionic polymer behavior and applications in solution and at surfaces», *Chem. Soc. Rev.*, 48, 757, 2019.
32. M. Ishihara, S. Kishimoto, S. Nakamura, Y. Sato, H. Hattori, «Polyelectrolyte complexes of natural polymers and their biomedical applications», *Polymers*, 11, 672, 2019.