

УДК 541(49+64):542.952

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ: ТОТ СЛУЧАЙ, КОГДА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ СИНТЕЗА ВЛИЯЕТ НА СВОЙСТВА

© 2024 г. П. А. Фетин^{а,*}, А. Е. Минов^а, И. М. Зорин^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет.

Институт химии 199034

Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

*e-mail: p.fetin@spbu.ru

Поступила в редакцию 18.03.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята в печать 06.05.2024 г.

Рассмотрены возможности целенаправленного получения интерполиэлектrolитных комплексов с упорядоченной надмолекулярной структурой — полимеризация в составе полиэлектролит-коллоидных комплексов различного состава, прямое смещение полиэлектролитов в растворе, реакция полиэлектролитов на межфазных границах. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния продемонстрированы различия в структуре интерполиэлектrolитных комплексов, обусловленные синтезом. Показаны способы синтеза дисперсий интерполиэлектrolитных комплексов с контролируемым радиусом частиц, особенности стабильности таких дисперсий к диссоциации на индивидуальные компоненты, а также некоторые практические аспекты их применения с лабораторным тестированием потенциала.

DOI: 10.31857/S2308114724010095, EDN: MFPNIE

Изучение продуктов взаимодействия противоположно заряженных коллоидных частиц (в основном это природные полимеры с низкой плотностью заряда) началось еще в начале XX века [1]. Ученые наблюдали фазовое разделение в растворе при приближении к изоэлектрическим условиям. До настоящего времени для продуктов взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов использовали различную нomenclатуру. В случае комплекса, полученного на основе синтетических полиэлектролитов, обычно используют термин “интерполиэлектrolитный комплекс” (ИПЭК) [2].

Впервые синтез ИПЭК был осуществлен в 1949 году R. Fuoss и H. Sadek [3] по реакции между полиакрилатом натрия и поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромидом. Авторы установили, что при низком соотношении заряженных мономерных звеньев ($\phi = n(\text{полиэлектролит-1})/n(\text{полиэлектролит-2})$, $\phi < 0.1$) образуется стабильная коллоидная дисперсия, которая претерпевает фазовое разделение лишь при приближении к стехиометрическому составу ($\phi = 1$). Исследование надосадочного раствора позволило предположить, что осадок сформирован из пар противоположно заряженных мономерных звеньев

полиэлектролитов, а движущей силой образования ИПЭК являлось высвобождение низкомолекулярных противоионов исходных полиэлектролитов, т.е. увеличение энтропии системы.

Позже в 1961 году с помощью калориметрических измерений A.S. Michaels с соавторами [4] подтвердили это предположение количественно для другой пары полиэлектролитов (поливинилбензилтриметиламмоний хлорид и полистиролсульфонат натрия). Было установлено, что образование ИПЭК протекает в основном без изменения энтальпии системы. Осадок комплекса являлся метастабильным продуктом полиэлектrolитного взаимодействия, стехиометрия осадка (1 : 1) была обусловлена геометрической комплементарностью заряженных групп полиэлектролитов.

ОСОБЕННОСТИ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И КЛАССИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

На данный момент движущей силой образования ИПЭК общепринято считать увеличение энтропии системы [1, 5]. Вывод A.S. Michaels об

изоэнтальпическом взаимодействии полиэлектролитов подтвердился и для других систем [6, 7], однако в особых случаях гидрофобные взаимодействия, а также водородное связывание и ван-дер-ваальсовы силы могут оказывать влияние на комплексообразование [8]. Следует отметить, что в отличие от полиэлектролит-коллоидных комплексов, ИПЭК в конденсированном состоянии практически нерастворимы в большинстве растворителей. Осадки ИПЭК лишь незначительно набухают за счет наличия дефектов связывания (мономерные звенья полиэлектролитов, не участвующие в комплексообразовании) [9]. Нулевое изменение энтальпии при образовании ИПЭК указывает на возможное отсутствие в структуре комплекса дальнего порядка [5]. Этот факт находит подтверждение в литературе. Для большинства ИПЭК характерны лишь зачатки лестничной структуры, в основном же комплекс аморфный, для его структуры в литературе часто применяется термин “яичница-болтунья” (scrambled eggs) [8].

В некоторых работах сообщается о стабилизации синтетическим полиэлектролитом вторичной структуры полипептидов при образовании ИПЭК [10]. В этом плане особенно интересна работа [11], авторы которой утверждают, что конформация поли(L-глутаминовой кислоты) в комплексе зависит от структуры полиоснования. В комплексе с поливиниламином сохраняется конформация α -спирали, в случае использования поли(N,N-диметиламиноэтилмеркаптана) наблюдается разрушение вторичной структуры поликислоты.

Формирование ИПЭК представляет собой процесс ионной самосборки, который может быть реализован так же, как и синтез полиэлектролит-коллоидных комплексов — смешением растворов полимерных компонентов. Традиционным растворителем для синтеза ИПЭК является водно-солевой раствор [1], что, по всей видимости, обусловлено низкой растворимостью полиэлектролитов в других растворителях. Только в работе [12] авторы сообщили о синтезе ИПЭК в хлороформе: в этом случае полиэлектролиты реагировали в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса (ПЭКК), и осадок ИПЭК образовывался за счет высвобождения ПАВ — противоионов.

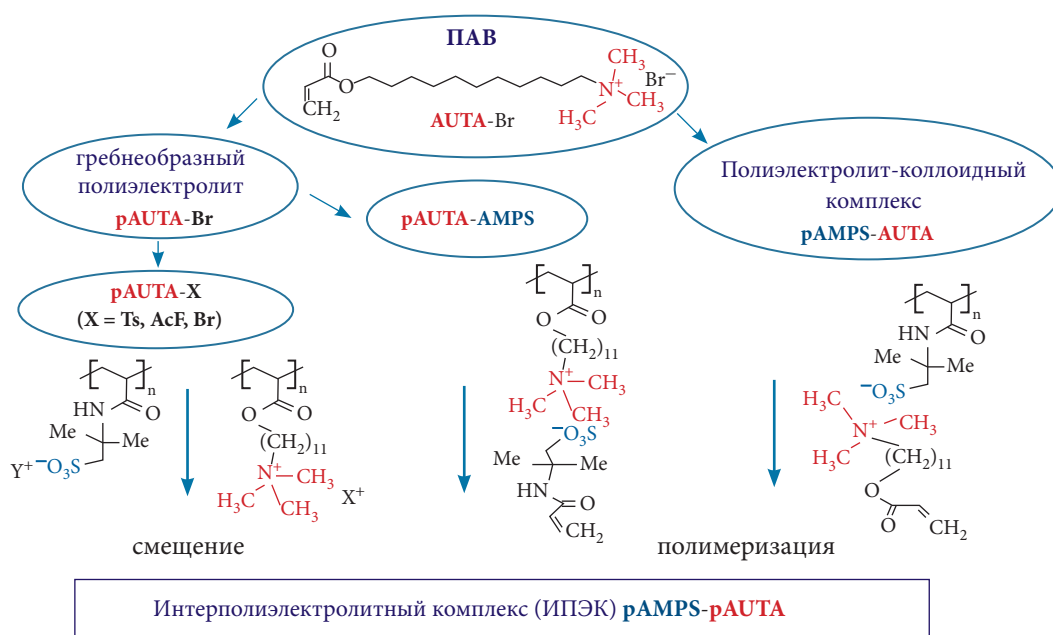
Известны и другие способы получения ИПЭК, например с помощью темплатной полимеризации ионных мономеров на противоположно заряженных полимерных матрицах [13]. Данным способом можно добиться полимеризации мономеров, которые без полимера-матрицы полимеризации не подвергаются. Взаимодействие растущей полимерной цепи с матрицей

смещает полимеризационно-деполимеризационное равновесие в сторону образования полимера [9]. Так, D. Ganeva с соавторами пытались получить ИПЭК, обладающий упорядоченной структурой, полимеризацией ионных ПАВ в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса [14, 15]. Авторы ожидали, что упорядоченная ламеллярная структура ПЭКК в конденсированном состоянии сохранится. Однако при радиационной полимеризации из-за низкой подвижности ПАВ в пленках ИПЭК, полимеризация проходила только при высоких дозах облучения, приводящих к химической деструкции пленки. Лишь использование реакции полиприсоединения в пленках ПЭКК, набухших в нонандитиоле, позволило получить ИПЭК обладающий ламеллярной структурой [14].

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Особый интерес представляет случай интерполиэлектролитного комплекса, образованного полимерами сложной архитектуры. Подходящим примером таких полиэлектролитов могут служить полимерные ионные ПАВ. Под этим термином заложена целая серия полимерных объектов [16]. В настоящей публикации под полимерными ПАВ мы понимаем гребнеобразные полиэлектролиты, получающиеся полимеризацией поверхностно-активных мономеров с полимеризуемой группой в гидрофобном хвосте [17, 18]. Для создания интерполиэлектролитных комплексов из таких полимеров можно использовать как минимум три синтетических подхода формально приводящих к ИПЭК одного и того же брутто-состава. Ниже показана схема синтеза интерполиэлектролитных комплексов на основе поверхностно-активного мономера 11-акрилоилоксиундецилтриметиламмоний бромида (AUTA-Br) [19] (схема 1):

Осадки интерполиэлектролитных комплексов могли быть получены смешением растворов предварительно синтезированных полиэлектролитов, а также полимеризацией мономерного компонента в присутствии второго полимерного компонента комплекса. Во всех трех случаях интерполиэлектролитный комплекс был образован за счет ионных связей сульфогрупп $r\text{AMPS-Na}$ и триметиламмонийной группы $r\text{AUTA-Br}$. Осадки комплексов, полученных смешением растворов полиэлектролитов, обладали элементами гексагональной упаковки согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния $q_1 : q_2 : q_3 = 1 : 2^{0,5} : 4^{0,5}$ [21] (рис. 1а).



Было выдвинуто предположение, что формирование осадка ИПЭК происходит при кинетическом контроле интерполиэлектrolитной реакции и наличие гексагональной упорядоченности — это следствие исходной самоорганизации гребнеобразного полиэлектrolита в растворе. Известно, что концентрированные растворы низкомолекулярных ПАВ способны образовывать гексагональные, ламеллярные и иные

фазы [22]. Полимерные ПАВ за счет ковалентного связывания амфифильных мономерных звеньев в полимерную цепь, по всей видимости, способны к этому и в разбавленных растворах. Косвенно это нашло достоверное подтверждение в работе [20], где самоупорядоченность гребнеобразного полиэлектrolита pAUTA-Br в виде пленок подверглась детальному анализу. Оказалось, что замещая бромид анион на противоион

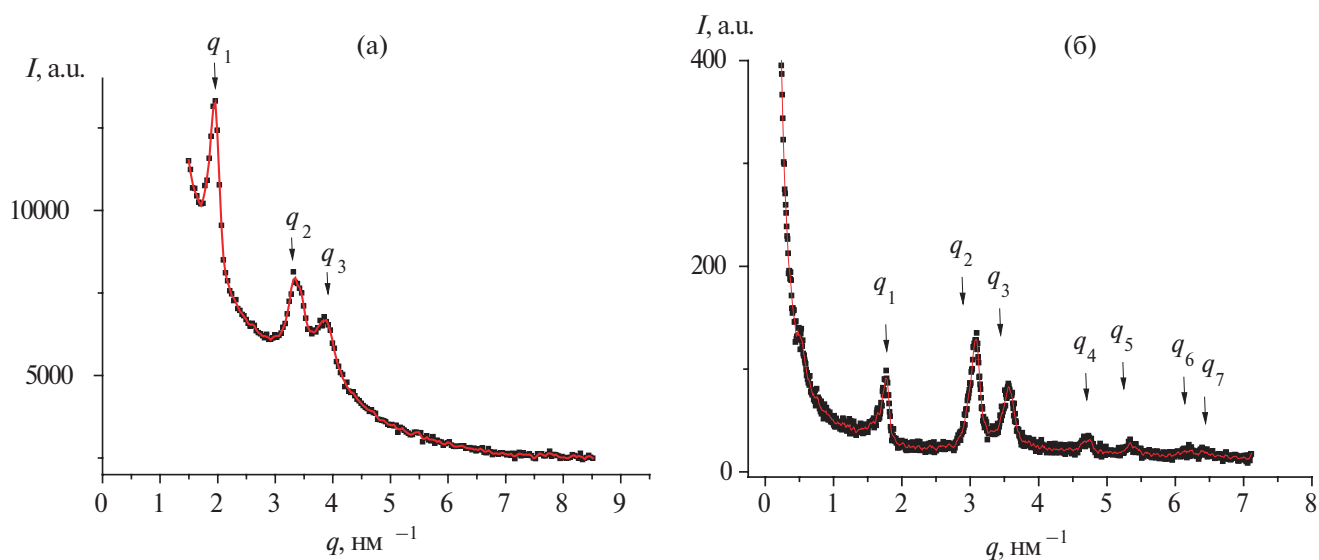


Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от волнового вектора для ИПЭК состава pAMPS—pAUTA, полученного смещением полиэлектrolитов в этаноле (а), и пленки гребнеобразного полиэлектrolита pAUTA-C4 (C4 — бутират), отлитой из раствора в метаноле (б) [20].

алифатических кислот (ацетат, бутират) можно было получать пленки этого полимера с выраженной гексагональной упаковкой $q_1 : q_2 : q_3 : q_4 : q_5 = 1 : 2^{0.5} : 4^{0.5} : 7^{0.5} : 9^{0.5} : 12^{0.5}$ [21] (рис. 1б).

Использование гексаноат противоиона приводило к разрушению упорядоченности, дальнейшее увеличение длины гидрофобного хвоста противоиона вызывало образование ламеллярной упаковки этого полиэлектролита [20]. Способы получения ИПЭК на основе полимеризации (см. схему выше) должны приводить к осадкам с большей долей ионных связей между макромолекулами полиэлектролитов. Судя по анализу дифрактограмм малоуглового рентгеновского рассеяния [19], осадок ИПЭК содержит домены с гексагональной упорядоченностью, при этом объемная доля упорядоченных фрагментов сопоставима с таковой в комплексах, полученных смешением растворов полимеров. Кажется, что осадки ИПЭК на основе этих двух полиэлектролитов всегда должны обладать некой гексагональной упорядоченностью. Однако если разрушить предварительную ассоциацию гребнеобразного полиэлектролита в растворе, то осадок такого ИПЭК должен иметь элементы с другой структурой или упорядоченность будет отсутствовать вовсе (структура классического омета).

Так, авторы работы [19] предлагают осуществить интерполиэлектролитную реакцию на межфазной границе хлороформ–вода. Гребнеобразный полиэлектролит рАУТА с противоионом толуолсульфонат при этом был растворен

в воде (хлороформ для него является плохим растворителем). Анионный полиэлектролит рАМПС (в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса с додециламином) был растворен в хлороформе (для этого полимера вода служила плохим растворителем). Интенсивное перемешивание такой смеси приводило к моментальному формированию стехиометрического осадка ИПЭК. В растворе оставалась низкомолекулярная соль — толуолсульфонат додециламмония в стехиометрическом составе. Полученный в межфазных условиях ИПЭК имел кубическую упаковку согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния $q_1 : q_2 : q_3 : q_4 : q_5 = 1 : (4/3)^{0.5} : (8/3)^{0.5} : (11/3)^{0.5} : (12/3)^{0.5} : (16/3)^{0.5}$ [21] (рис. 2). Очевидно, что на межфазной границе вода–хлороформ, где, видимо, и происходила интерполиэлектролитная реакция, были созданы термодинамически плохие условия для каждого из полимеров, и гексагональная ориентация гребнеобразного полиэлектролита разрушалась.

Таким образом, утверждение об отсутствии упорядоченности в осадках ИПЭК является не всегда верным, и использование полиэлектролитов сложной архитектуры может приводить к формированию осадков ИПЭК с фрагментами гексагональной и кубической упаковки. Данная упорядоченность в совокупности с отсутствием растворимости в водно-солевых растворах умеренной ионной силы делает осадки ИПЭК перспективными для получения различных

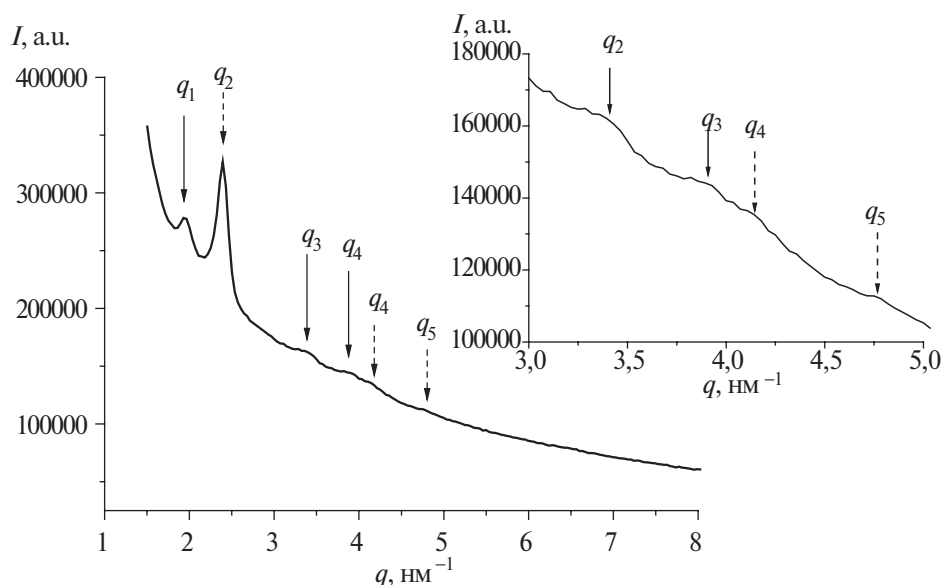


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от волнового вектора для рАМПС–рАУТА, полученного в гетерогенных условиях на межфазной границе вода–хлороформ из рАУТА-Тs и рАМПС–ДДА. На вставке — увеличенный фрагмент.

мембран для препаративного разделения жидкостей и газов или для создания сенсорных устройств.

ОСОБЕННОСТИ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

Большое внимание исследователей было уделено изучению дисперсий интерполиэлектродитных комплексов. В работе [23] А.В. Zezin с сотрудниками показали, что только в случае нестехиометрических комплексов ($\phi < 1$) возможно образование дисперсий ИПЭК, когда избыточный полиэлектролит (лиофилизирующий компонент) имеет большую по сравнению со вторым (олигомерным) компонентом степень полимеризации. В ином случае, образуется ИПЭК стехиометрического состава ($\phi = 1$), который выделяется в форме осадка. Под величиной ϕ в этих рассуждениях обычно принято определять отношение числа заряженных звеньев первого и второго полиэлектролита. К подобному выводу также пришел Е. Tsuchida [24], исследуя другие полиэлектролитные объекты. V.A. Kabanov с сотрудниками [25] установил, что нестехиометрические ИПЭК по своему поведению в растворе напоминают блок-сополимеры, построенные из гидрофобных блоков (фрагменты ИПЭК, образованные ионными связями между полимерами), и гидрофильных блоков (фрагменты ИПЭК, образованные “свободными” участками лиофилизирующего полиэлектролита). Поэтому для ИПЭК можно определять молекулярную массу обычными методами исследования полимеров. Подобный анализ позволил установить, что нестехиометрические ИПЭК склонны к агрегатообразованию в растворе при увеличении количества гидрофобных блоков. Для большого числа полимерных систем (рАА-На и 5,6-ионенбромид, рDMAEMA и полифосфат (PP), рМАА-На и рVP-Br) было показано, что при увеличении соотношения заряженных мономерных звеньев (увеличении концентрации олигомерного компонента) наблюдается агрегирование ИПЭК, частицы комплекса состоят из нескольких макромолекул лиофилизирующих полиэлектролитов [26]. При уменьшении ϕ , вызванного увеличением концентрации лиофилизирующего компонента, агрегаты разрушаются.

Большинство исследователей наблюдало фазовое разделение в дисперсиях ИПЭК при малых значениях ϕ ($\phi \ll 1$) в случае увеличения ионной силы раствора [5, 27]. Обычно в современных работах это явление связывают с агрегацией первоначально сформированных нестехиометрических частиц ИПЭК в крупные конгломераты,

что вызывает фазовое разделение. Однако возможно и другое объяснение. Увеличение ионной силы приводит к быстрому диспропорционированию ИПЭК на комплекс стехиометрического состава ($\phi = 1$) и нестехиометрического ($\phi < 1$), также возможно высвобождение несвязанного полиэлектролита, взятого в избытке; образование стехиометрического ИПЭК приводит к фазовому разделению. В работе [28] V.A. Kabanov с сотрудниками полностью доказали это предположение на примере рАА и полиэтиленimina. Замена части ионных связей в ИПЭК на ковалентные – амидные, позволила исключить миграцию олигомерного полиэлектролита (полиэтиленimina) в полученном “сшитом ИПЭК”. Комплекс был стабилен при увеличении концентрации низкомолекулярного электролита вплоть до концентрации, при которой несшитый ИПЭК полностью диссоциирует на составляющие компоненты. Авторы были убеждены, что нестехиометрический ИПЭК может существовать только в растворе, а наличие фазового разделения в дисперсии ИПЭК – достаточный критерий для образования стехиометрического комплекса [23]. В теоретической работе [29] было исследовано поведение нестехиометрических ИПЭК в дисперсии в зависимости от ионной силы раствора и степени полимеризации, а также теоретически обосновано наличие фазового разделения при увеличении концентрации NaCl в таких системах. Теоретическое описание формирования ионных комплексов достаточно хорошо представлено в литературе с помощью относительно простых моделей ионного взаимодействия, а также моделей, учитывающих и некие специфические аспекты в образовании ИПЭК [30, 31].

Увеличение концентрации низкомолекулярного полиэлектролита может оказывать и более сложное влияние на устойчивость дисперсий ИПЭК. Было показано, что в зависимости от порядка прибавления полимерных компонентов ионная сила может как уменьшать устойчивость ИПЭК, так и практически не оказывать никакого влияния. Авторы работы [5] объясняют это явление различным распределением противоионов в двойном электрическом слое ИПЭК. Хлорид анион сильнее связан с положительно заряженной частицей ИПЭК, чем катион натрия с отрицательно заряженной.

Следует отметить, что при больших значениях ионной силы раствора (концентрация соли больше 1 моль/л) дисперсия ИПЭК полностью диссоциирует на индивидуальные компоненты за счет экранирования электростатических взаимодействий [32].

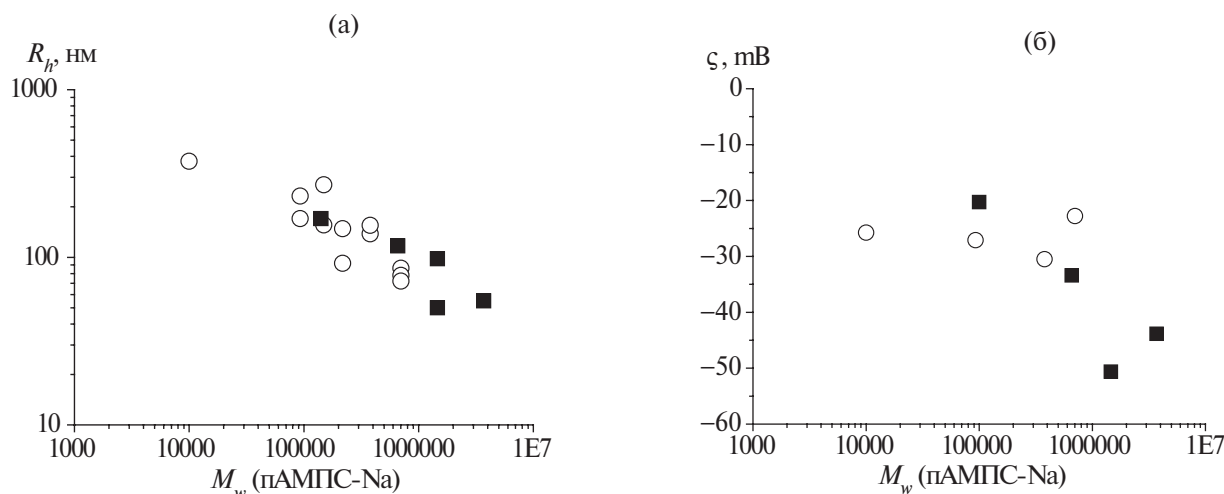


Рис. 3. Зависимости гидродинамического радиуса R_h ассоциатов частиц ИПЭК (а) и ζ -потенциала дисперсии (б) от молекулярной массы исходного полиэлектролита M_w (рАМПС-На). Частицы ИПЭК получены полимеризацией молекул АУТА⁺: 1 – фракции рАМПС-На ($\bar{D} < 1.4$), 2 – дисперсные образцы рАМПС-На ($\bar{D} > 2.5$). Каждая точка на графике – отдельный синтез.

Из изложенного выше может показаться, что практически невозможно получить дисперсию нестехиометрического ИПЭК в случае, когда лиофилизующий и олигомерный компонент имеют близкую степень полимеризации. Данный тезис абсолютно верен при получении дисперсий ИПЭК методом смешения, однако использование полиэлектролитов более сложной архитектуры или применение не совсем классических способов синтеза ИПЭК позволяют увидеть немного отличающиеся результаты. Методом полимеризации мономера АУТА в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса с анионным полиэлектролитом рАМПС удается получить стабильные дисперсии ИПЭК с контролируемым гидродинамическим радиусом [33, 34] (рис. 3).

Очевидно, что в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса рАМПС–АУТА в воде подвижность и способность миграции молекул мономера от одной внутримолекулярной мицеллы к другой значительно ограничена, ведь помимо гидрофобных взаимодействий боковых хвостов АУТА молекулы объединены вместе ионными связями с макроанионом. Полимеризация в таких системах осуществляется при тщательной дегазации раствора, после синтеза изначально прозрачный раствор становится опалесцирующим. Стабилизирует такую частицу анионный полиэлектролит рАМПС. При низкой молекулярной массе стабилизирующего полиэлектролита частицы ИПЭК склонны к агрегации и обладают низкой стабильностью. Используя узкодисперсные фракции анионного полиэлектролита рАМПС, авторы работы показали, что с

ростом молекулярной массы рАМПС гидродинамический радиус частиц ИПЭК уменьшается (рис. 3).

Одной из особенностей метода динамического рассеяния света является его низкая чувствительность к частицам малых размеров, если в системе присутствуют крупные частицы. Приведенные на рис. 4 гидродинамические радиусы соответствуют ассоциатам частиц ИПЭК, полученных полимеризацией. Склонность к ассоциации возрастает с уменьшением молекулярной массы лиофилизующего полиэлектролита. Метод АСМ позволяет визуализировать и маленькие частицы ИПЭК, не подверженные ассоциации (рис. 4, точки 1). Стоит учитывать, что здесь представлены частицы ИПЭК, сорбированные на слюду, и их радиус может не соответствовать гидродинамическому радиусу частиц в растворе. Видно, что ассоциаты ИПЭК (точки 2) имеют кластерную структуру и состоят из отдельных частиц ИПЭК.

Гидродинамический радиус частиц ИПЭК, полученных полимеризацией, оказывается чувствительным к изменению ионной силы раствора, как и свойственно классическим частицам ИПЭК (рис. 5). Анализ подобных графиков удобно проводить, выделив три концентрационные области согласно устойчивости дисперсии в течение 24 ч:

- Начальная область. $0 < C_{\text{NaCl}} < C_1$ – дисперсия ИПЭК устойчива, через 24 ч гидродинамический радиус частиц ИПЭК не изменяется.
- Переходная область. $C_1 < C_{\text{NaCl}} < C_2$ – дисперсия ИПЭК претерпевает фазовое разделение

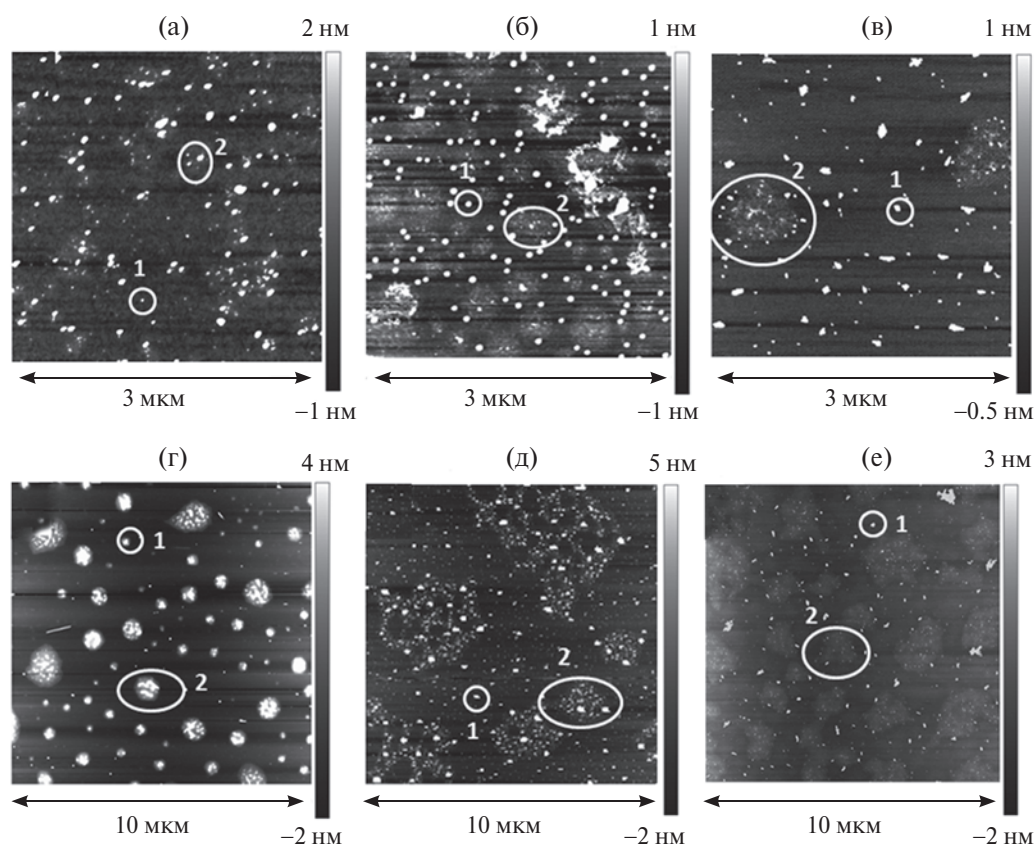


Рис. 4. АСМ-изображения дисперсий ИПЭК рАМПС–рАУТА на слюде. Низкомолекулярные соли удалены диализом. M_w ($\bar{D}$) исходного полиэлектролита рАМПС–Na: (а) – 3800×10^3 (3.0), (б) – 1460×10^3 (3.6), (в) – 702×10^3 (1.4), (г) – 660×10^3 (4.4), (д) – 379×10^3 (1.4), (е) – 149×10^3 (1.3).

с образованием осадка, через 24 ч в растворе не обнаружено каких-либо объектов, интенсивность светорассеяния сравнима с интенсивностью рассеяния от растворителя.

• Конечная область. $C_{\text{NaCl}} > C_2$ – фазовое разделение с образованием осадка отсутствует, в растворе наличие частиц с гидродинамическим радиусом 15 нм. Значения критической

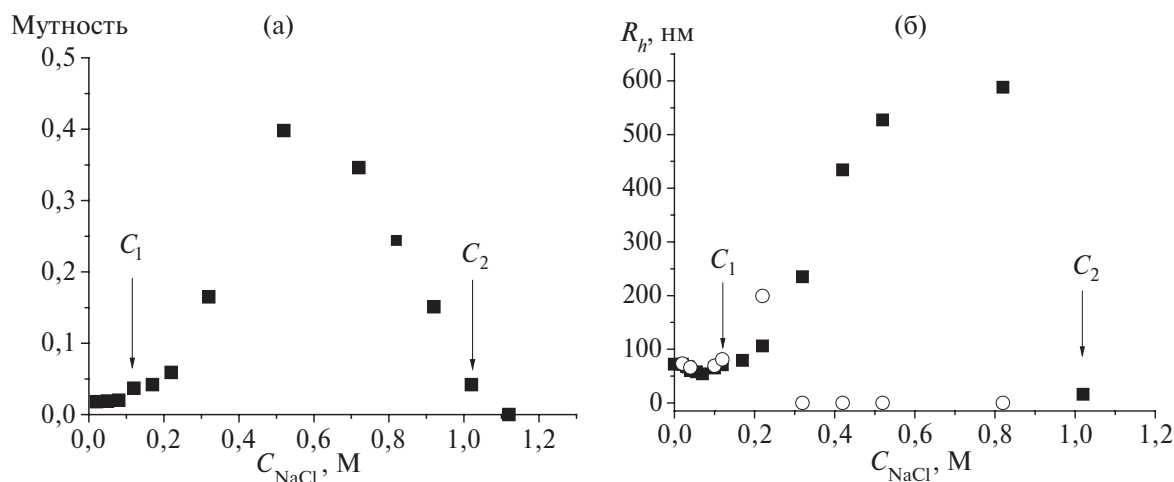


Рис. 5. Зависимости мутности дисперсий рАМПС–рАУТА (а) и гидродинамического радиуса (б) от концентрации добавленной соли M_w (рАМПС–Na) = 702×10^3 , $\bar{D} = 1.3$. Измерение выполнено через 20 мин (1) и 24 ч (2) после приготовления дисперсии.

концентрации C_1 и C_2 для дисперсий ИПЭК, полученных на основе рАМPS ($M_w = 702 \times 10^3$), равны 0.12 и 1.0 моль/л соответственно.

В начальной области в зависимости от молекулярной массы лиофилизующего полиэлектролита наблюдается незначительное изменение гидродинамического радиуса частиц ИПЭК, вызванное в основном коллапсом стабилизирующих частицу свободных от взаимодействия с рАУТА⁺ звеньев анионного полиэлектролита. Дальнейшее увеличение концентрации NaCl (выше C_1) вызывает перестройку ассоциатов ИПЭК за счет ослабления ионных взаимодействий, комплекс диспропорционирует с образованием стехиометричного ИПЭК, который выпадает в осадок через 24 ч. При концентрации NaCl больше, чем C_2 прослеживается экранирование взаимодействий между звеньями поликатиона и полианиона, и ИПЭК полностью разрушается, в растворе остаются частицы с гидродинамическим радиусом 15–20 нм, соответствующие единичным макромолекулам в конформации Гауссов клубок.

Таким образом, дисперсии ИПЭК, полученные полимеризацией молекул АУТА⁺ в составе полиэлектролит-коллоидного комплекса, по устойчивости к увеличению концентрации NaCl напоминают поведение частиц нестехиометричных дисперсий ИПЭК [29].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В начале 90-х годов XX века в научной литературе впервые появился термин полиэлектролитные мультислои — объекты, синтезируемые послойным осаждением противоположно заряженных полиэлектролитов [35]. Используя метод послойной сборки, можно получать ИПЭК со слоистой структурой заданной толщины с определенными функциональными свойствами [36]. Полученные послойной сборкой наноструктурированные ИПЭК могут быть использованы в качестве мембран для пермеации, нанофильтрации, а также материалов для топливных элементов [37]. ИПЭК обладают большой водопроницаемостью, что позволяет применять послойную сборку ИПЭК на стенках имплантированных кровеносных сосудов при лечении атеросклероза [38]. Недавно было показано, что полиэлектролитные мультислои способны к молекулярному распознаванию [39, 40]. В настоящее время материалы на основе ИПЭК нашли применение в конструировании систем для доставки лекарственных средств [41]. Образование комплексов полиэлектролитов с

биомолекулами, такими как ДНК и РНК, может быть использовано для невирусной трансфекции генов в клетку [42, 43]. В литературе имеются сообщения о встраивании в стабильную структуру ИПЭК селективных белков (трипсин, α -химотрипсин [44]) и других биологически-активных молекул (пенициллин [45]) при помощи химической и физической иммобилизации. Авторы сообщают об отсутствии потери активности использованных соединений в структуре ИПЭК.

Одно из применений ИПЭК основано на способности этих объектов к фазовому разделению в концентрированных солевых растворах при разбавлении. Такие ИПЭК характеризуют как безопасные для окружающей среды связующие для почвы и песка, а также их применяли для предотвращения распространения радионуклидов (в результате эрозии почв зараженных участков водой и ветром) во время Чернобыльской аварии [9, 46].

ТЕСТИРОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ОБЕСПЫЛИВАНИИ ГРУНТОВЫХ ДОРОГ

Способность ИПЭК предотвращать эрозию почв не потеряла своей актуальности и в настоящее время. Рецептуры на основе ИПЭК могут быть использованы для борьбы с пылью на грунтовой дороге. В настоящей работе решено было сравнить их эффективность со стандартными реагентами для обеспыливания. Обычно обеспыливание грунтовых дорог основано на относительно простой химии. Для этих целей применяют водный раствор хлорида кальция. За счет образования кристаллогидрата хлористый кальций связывает воду и мешает ей испаряться в знойный день, частицы грунта остаются увлажненными, и грунтовая дорога не пылит. Только, к сожалению, после дождя такую дорогу необходимо заново обрабатывать реагентом. Использование интерполиэлектролитных комплексов для решения этой проблемы могло бы улучшить современные рецептуры.

Для демонстрации преимуществ ИПЭК в сравнении с рецептурами на основе хлористого кальция провели следующий модельный эксперимент. Для анализа отобрали грунт в Ленинградской области (тер. Порзолово) и обезвожили его до постоянной массы. Полученный образец грунта обработали водой (10 мл), водным раствором хлористого кальция (10 мл, $C = 55$ г/л), раствором полиакрилата натрия (рАА-Na, $M_w = 50.7 \times 10^3$; “Акремон D-1 Оргполимерсинтез” [47]) и полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (pDADMAC, технический) в 0.5 моль/л NaCl

Таблица 1. Результаты модельного эксперимента по обеспыливанию грунта в лабораторных условиях

Образец	Масса обдува, г		Потеря массы, %
	до	после	
Вода	30.34	18.28	39.8
	31.21	17.83	42.9
	30.94	20.03	35.3
	30.78	16.46	46.5
CaCl ₂ № 1	33.57	29.15	13.2
	30.82	26.99	12.4
ИПЭК	34.50	33.32	3.4
	32.41	30.53	5.8
	34.27	33.06	3.5
	31.69	29.94	5.5

Примечание. Образцы вода – повторение эксперимента при обработке грунта водой; CaCl₂ – обработка грунта раствором хлорида кальция; ИПЭК – обработка грунта раствором рАА-Na и рDADMAC в 0.5 моль/л NaCl.

($V = 10$ мл, $C_{\text{pAA-Na}} = 20$ г/л, $C_{\text{pDADMAC}} = 35$ г/л). Для этих полиэлектролитов подобной концентрации NaCl достаточно для предотвращения образования осадка ИПЭК при их смешении. Далее грунт сушили в течение 24 ч при комнатной температуре. После чего высушенные образцы почвы обрабатывали 15 мл воды (для имитации природных осадков), сушили еще 24 ч, а затем подвергали обдуву из фена в идентичных условиях в течение 2 мин. Данные потери массы грунта сведены в табл. 1. Результаты свидетельствуют, что на основе ИПЭК можно получать эффективные (согласно лабораторным экспериментам) рецептуры для обеспыливания грунтовых дорог, снижая частоту обработки дорожного полотна.

Таким образом, можно сделать вывод, что разработки, направленные на поиск новых способов получения соединений на основе ИПЭК, расширяющих диапазон полезных свойств, а также область их применения, до сих пор актуальны.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 21-73-10132.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pergushov D.V., Müller A.H.E., Schacher F.H. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 6888.
2. Zezin A.B., Izumrudov V.A., Kabanov V.A. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 26. P. 249.

3. Fuoss R., Sadek H. // Science. 1949. V. 110. № 2865. P. 552.
4. Michaels A.S., Miekka R.G., Michaels A.S., Miekka R.G. // Phys. Chem. 1961. V. 65. № 10. P. 1765.
5. Požar J., Kovačević D. // Soft Matter. 2014. V. 10. № 34. P. 6530.
6. Bharadwaj S., Montazeri R., Haynie D.T. // Langmuir. 2006. V. 22. № 14. P. 6093.
7. Feng X., Leduc M., Pelton R. // Coll. Surf. A. 2008. V. 317. № 1–3. P. 535.
8. Pergushov D.V., Muller A.H.E., Schacher F.H. // Chem. Soc. Rev. The Royal Soc. Chem. 2012. V. 41. № 21. P. 6888.
9. Kabanov V.A. // Usp. Khim. 2005. V. 74. № 1. P. 3.
10. Rogacheva V.B., Zezin A.B., Kargin V.A. // Biophysics (Oxf). 1970. V. 15. № 3. P. 389.
11. Aleksina O.L., Zezin A.B., Papisov I.M. // Biophysics (Oxf). 1973. V. 18. № 5. P. 788.
12. Penott-Chang E.K., Pergushov D.V., Zezin A.V., Muller A.H.E. // Langmuir. 2010. V. 26. № 11. P. 7813.
13. Kabanov V.A., Kargina O.V., Petrovskaya V.A. // Polymer Science A. 1971. V. 13. № 2. P. 394.
14. Ganeva D., Faul C.F.J., Gotz C., Sanderson R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 8. P. 2862.
15. Dreja M., Lennartz W. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3528.
16. Raffa P., Wever D.A.Z., Picchioni F., Broekhuis A.A. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 16. P. 8504.
17. Shi H., Zhao Y., Dong X., Zhou Y., Wang D. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 5. P. 2075.
18. Zorin I.M., Zorina N.A., Fetin P.A. // Polymer Science C. 2022. V. 64. № 2. P. 123.
19. Fetin P.A., Zorin I.M., Mechtaeva E.V., Voeiko D.A., Zorina N.A., Gavrilova D.A., Bilibin A.Yu. // Eur. Polym. J. 2019. V. 116. № 2. P. 562.
20. Fetin P.A., Brevnov O.N., Kadnikov M.V., Fetina V.I., Bilibin A.Yu., Zorin I.M. // Eur. Polym. J. 2021. V. 152. № 4. P. 110468.
21. Hamley I.W., Castelletto V. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 9. P. 909.
22. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. New Jersey: Wiley, 2004.
23. Zezin A.B., Kasaikin V.A., Kabanov N.M., Kharenko O.A., Kabanov V.A. // Polymer Science A. 1984. V. 26. № 7. P. 1702.
24. Tsuchida E., Abe K., Honma M. // Macromolecules. 1968. V. 9. P. 112.
25. Kabanov V.A., Papisov I.M. // Polymer Science A. 1979. V. 21. № 2. P. 261.
26. Kharenko O.A., Izumrudov V.A., Kharenko A.V., Kasaikin V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Polymer Science A. 1980. V. 22. № 1. P. 227.
27. Etrych T., Leclercq L., Boustta M., Vert M. // Eur. J. Pharm. Sci. 2005. V. 25. № 2–3. P. 281.

28. Rogacheva V.B., Ryzhikov S.V., Shcnors T.V., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Polymer Science A*. 1984. V. 26. № 11. P. 2708.
29. Machinskaya A.E., Leclercq L., Boustta M., Vert M., Vasilevskaya V.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2016. V. 54. № 17. P. 1717.
30. Overbeek J.T., Voorn M.J. // *J. Cell. Physiol. Suppl.* 1957. V. 49. № Suppl 1. P. 7.
31. Oskolkov N.N., Potemkin I.I. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 10. P. 3648.
32. Rogacheva V.B., Ryzhikov S.V., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Polymer Science A*. 1984. V. 26. № 8. P. 1872.
33. Tsvetkov N.V., Fetin P.A., Lezov A.A., Gubarev A.S., Lezova A.A., Zorin I.M., Bilibin A.Yu. // *Coll. Polym. Sci.* 2018. V. 296. № 2. P. 285.
34. Tsvetkov N.V., Fetin P.A., Lezov A.A., Gubarev A.S., Achmadeeva L.I., Lezova A.A., Zorin I.M., Bilibin A.Yu. // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 211. P. 239.
35. Decher G., Hong J.D., Schmitt J. // *Thin Solid Films*. 1992. V. 210–211. № PART 2. P. 831.
36. Gelissen A.P.H., Schmid A.J., Plamper F.A., Pergushov D.V., Richtering W. // *Polymer*. 2014. V. 55. № 8. P. 1991.
37. Zhao Q., An Q.F., Ji Y., Qian J., Gao C. // *J. Memb. Sci.* 2011. V. 379. № 1–2. P. 19.
38. Kerdjoudj H., Berthelemy N., Boulmedais F., Stoltz J.-F., Menu P., Voegel J.C. // *Rev. Soc. Chem.* 2010. V. 6. № 16. P. 3722.
39. Harada A., Kataoka K. // *Science*. 1999. V. 283. № 5398. P. 65.
40. Izumrudov V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Russ. Chem. Rev.* 1991. V. 60. № 7. P. 792.
41. Lee Y., Kataoka K. // *Soft Matter*. 2009. V. 5. № 20–21. P. 3810.
42. Bronich T.K., Nguyen H.K., Eisenberg A., Kabanov A.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 35. P. 8339.
43. Katayose S., Kataoka K. // *Bioconjug. Chem.* 1997. V. 8. № 5. P. 702.
44. Dautzenberg H., Karibyants N., Zuitsev S.Y. // *Macromol. Rapid Commun.* 1997. V. 18. № 2. P. 175.
45. Margolin A.L., Izumrudov V.A., Svedas V.K., Beregin I.V., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Biochim. Biophys. Acta – Proteins Proteomics*. 1981. V. 660. № 2. P. 359.
46. Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Yaroslavov A.A., Topchiev D.A. // *Russ. Chem. Rev.* 1991. V. 60. № 3. P. 288.
47. Mechtaeva E.V., Zorin I.M., Gavrilova D.A., Fetin P.A., Zorina N.A., Bilibin A.Yu. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 293. P. 111418.