

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541 (64 + 183.12)

### МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В.А. Изумрудов, Сан Хюн Лим

(кафедра высокомолекулярных соединений)

**Изучено поведение водорастворимых нестехиометричных полиэлектролитных комплексов (НПЭК), включающих лиофилизующий полиметакрилатный анион и блокирующие поли-N-этил-4-винилпиридиниевые катионы в растворах хлористого натрия. Обнаружено, что уменьшение степени полимеризации поликатиона препятствует компактизации комплексных частиц и фазовому разделению. Предложен и обсужден механизм фазового разделения в водно-солевых растворах НПЭК.**

В настоящее время создана обширная база данных о поведении и свойствах водорастворимых нестехиометричных полиэлектролитных комплексов (НПЭК), а также развиты подходы к исследованию их растворов [1].

Тем не менее многие важные вопросы, имеющие не только фундаментальное, но и прикладное значение, остаются невыясненными. Так, одно из интереснейших и необычных явлений – фазовое разделение в растворах НПЭК, протекающее обратимо и количественно при весьма незначительном изменении концентрации вводимых простых солей, получило, на наш взгляд, далеко не полное объяснение.

Между тем это свойство растворов НПЭК наряду с их способностью претерпевать обратимое и количественное фазовое разделение в очень узких интервалах изменения pH или состава смеси взаимодействующих полиионов позволяет отнести НПЭК к так называемым «умным» («smart» или «intelligent») полимерам, интерес к которым неуклонно растет [2].

Перспективность использования этих уникальных свойств растворов НПЭК в биотехнологии и медицине очевидна. Так, фазовое разделение в водно-солевых растворах НПЭК было положено в основу разработки саморегулируемой ферментативной системы [3]. Этот же процесс, вызываемый изменением pH, был использован для получения обратимо-растворимых иммобилизованных ферментов с контролируемой активностью и стабильностью [4].

Корректная интерпретация фазовых переходов в растворах НПЭК является фундаментальной проблемой, от решения которой во многом зависит дальнейшее

продвижение в создании единой теории интерполиэлектролитных реакций. Не менее важен и прикладной аспект этой проблемы, так как общий подход к получению растворов НПЭК с заданными параметрами фазового разделения невозможен без выявления движущих сил и факторов, влияющих на него.

Решению этой задачи применительно к фазовому разделению в водно-солевых растворах НПЭК и посвящена данная работа.

Исследовали НПЭК, образованный флуоресцентно меченным полиметакрилатным (ПМА\*) анионом (лиофилизующий полиэлектролит, ЛПЭ) и поли-N-этил-4-винилпиридиниевыми (ПЭВП) катионами (блокирующий полиэлектролит, БПЭ).

Образец ПМА\*, полученный взаимодействием пиренилдиазометана с узкой фракцией полиметакриловой кислоты по методике [5], имел измеренную светорассеянием средневесовую степень полимеризации  $P_w=1800$  и содержал в среднем одну пиренильную группу на 400 метакрилатных звеньев.

Поликатионы ПЭВП получали алкилированием узких фракций поли-4-винилпиридина бромистым этилом [6]. Рассчитанная из ИК-спектров [7] степень алкилирования всех образцов превышала 90%. Использовали ПЭВП с  $P_w=100, 250, 350, 550, 900$  и 1600, а также фракцию ПЭВП с измеренной эбуллиоскопией среднечисловой степенью полимеризации  $P_n=40$ .

НПЭК заданного состава  $\phi = [\text{БПЭ}] / [\text{ЛПЭ}] = [\text{ПЭВП}] / [\text{ПМА*}]$  (в квадратных скобках указаны молярные концентрации звеньев полиэлектролитов, включенных в НПЭК) готовили по методике, описанной в [8]. Так как все эксперименты проводили в

0.01M ТРИС-буфере (рН 9.5), практически все карбоксильные группы ПМА\* были ионизованы и находились в виде отрицательно заряженных карбоксилатных анионов. Алкилированные пиридиниевые группы ПЭВП независимо от рН раствора были заряжены положительно.

Пиридиниевые группы поликатионов являются эффективными тушителями флуоресценции пиреновых меток ПМА\*. Это позволяет исследовать конформационное состояние частиц НПЭК [8] и их диссоциацию [9] в водно-солевых растворах методом флуориметрического титрования. Для этого в кювету с раствором НПЭК последовательно (через каждые 3 мин) добавляли порции титранта (4M NaCl), регистрируя с помощью спектрофлуориметра «*Jobin Yvon-3CS*» (Франция) интенсивность флуоресценции  $I$  при длине волны возбуждения 342 нм и эмиссии 395 нм. Все измерения проводили при непрерывном перемешивании растворов и температуре 25°. Данные представляли в виде зависимости относительной интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  ( $I_0$  – интенсивность флуоресценции раствора ПМА\* в тех же условиях) от концентрации соли.

Турбидиметрическое титрование растворов НПЭК проводили одновременно с их флуориметрическим титрованием, но при длине волны регистрации 342 нм. Подобный прием позволяет следить за образованием больших частиц, рассеивающих свет. Результаты титрования были представлены в виде зависимостей интенсивности рассеянного света  $\tau$  или его нормированного значения  $\tau/\tau_{\text{макс}}$  (где  $\tau_{\text{макс}}$  – максимальное значение интенсивности, достигаемое в процессе титрования) от концентрации титранта.

Седиментационные измерения осуществляли с помощью сканирующей аналитической ультрацентрифуги «Beckman-E» (США) при температуре 23°. Распределение частиц по ячейке регистрировали измеряя оптическую плотность растворов попеременным сканированием при длинах волн 260 и 345 нм, соответствующих оптическому поглощению звеньев ПЭВП и меток ПМА\* (из-за незначительной концентрации меток ПМА\* их вклад в поглощение света при 260 нм пренебрежимо мал). Во всех случаях полимерные частицы седиментировали единым фронтом, т.е. представляли собой НПЭК, состав которых совпадал с составом исходной смеси полиэлектролитов. В дальнейшем в опытах по седиментации сканирование проводили при длине волны 345 нм. Из полученных седиментограмм рассчитывали коэффициент седиментации частиц  $S_c$  (Св). Данные были представлены в виде зависимости  $S_c$  от концентрации соли.

Концентрация карбоксилатных групп ПМА\* во всех

растворах, изученных всеми перечисленными методами, была одинаковой и составляла  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Суммируя накопленные к настоящему времени результаты исследования фазового разделения в водно-солевых растворах НПЭК, можно сделать следующие выводы.

1. Фазовое разделение наступает только в том случае, если вводимый низкомолекулярный электролит содержит в качестве одного из компонентов сильно связывающийся с ЛПЭ противоион, и чем выше его аффинность к ЛПЭ, тем при меньшей концентрации соли система становится гетерофазной [10]. Иными словами, именно взаимодействие ЛПЭ–противоион ответственно за фазовое разделение в растворах НПЭК.

2. Фазовому разделению предшествует ярко выраженный коллапс частиц НПЭК без изменения их молекулярной массы, что свидетельствует о петлеобразовании свободных участков ЛПЭ под действием вводимой соли [11].

3. Увеличение относительного содержания БПЭ в НПЭК, т.е. рост состава  $\phi = [\text{БПЭ}] / [\text{ЛПЭ}]$ , сопровождается коллапсом частиц НПЭК и приводит к уменьшению критического значения концентрации соли, при котором начинается фазовое разделение [12].

4. Осуществление точечной сшивки полимерных компонентов предотвращает как коллапс НПЭК, так и фазовое разделение в их водно-солевых растворах [13].

5. Ни заметного коллапса, ни фазового разделения не наблюдается и при введении в растворы НПЭК простых солей, диссоциирующих в воде на высокоаффинные противоионы к БПЭ и противоионы, относительно слабо связывающиеся с ЛПЭ [10].

Эти экспериментальные данные свидетельствуют о связи петлеобразования участков цепей ЛПЭ в коллапсирующих комплексных частицах с фазовым разделением в водно-солевых растворах НПЭК. Более того, они позволяют полагать, что именно коллапс НПЭК является причиной фазового перехода, вызывая кардинальную перестройку системы. Как известно [1], при фазовом разделении наблюдается диспропорционирование на два типа комплексов различного состава – растворимые НПЭК, обедненные БПЭ и нерастворимые стехиометричные ( $\phi = 1$ ) полиэлектролитные комплексы (СПЭК).

В самом деле, коллапс частицы НПЭК в водно-солевом растворе, осуществляющийся путем петлеобразования участков ЛПЭ, неминуемо должен сопровождаться концентрированием заряженных групп ЛПЭ и их противоионов в объеме, занимаемом частицей НПЭК, т.е. возрастанием ионной силы вблизи двутяж-

ных участков собственно интерполиэлектролитного комплекса – фрагментов БПЭ и ЛПЭ, связанных кооперативной системой интерполимерных солевых связей, что должно приводить к уменьшению числа последних.

Таким образом, вводимые в раствор НПЭК низкомолекулярные ионы могут оказывать на состояние двутяжных участков комплекса двойное воздействие – прямое и опосредованное. Если первое обусловлено увеличением общей ионной силы раствора, то второе, целиком определяемое коллапсом НПЭК, проявляется только в масштабах отдельной комплексной частицы. Оба они приводят к одному результату – уменьшению числа солевых связей в НПЭК.

Иными словами, компактизация частиц НПЭК вызывает дополнительное снижение числа контактов между полиионами. При введении простой соли, способствующей коллапсу частиц НПЭК [11], вклад опосредованного воздействия должен возрастать. Поэтому можно полагать, что фазовое разделение в растворах НПЭК, наступающее при достижении определенной концентрации соли, – это ответ системы на накапливающиеся напряжения. Не исключено, что при этом локальная ионная сила становится сравнимой с теми критическими значениями  $[NaCl]_{кр}$ , при которых из-за глубокого разрушения последовательностей солевых связей должен происходить отрыв цепи БПЭ от НПЭК [9].

В таких растворах в условиях быстрого и непрерывного обмена макромолекул БПЭ частицами НПЭК [15] устранение возмущающего фактора реализуется через диспропорционирование системы. У одних частиц уничтожение петель происходит путем исчерпывающего заполнения свободных участков ЛПЭ цепями БПЭ, переходящими с других НПЭК. В результате образуются СПЭК, выделяющиеся в осадок, где достигается максимально возможная в этих условиях степень превращения. Однако перевод макромолекул в осадок энтропийно невыгоден, так как сопровождается уменьшением общего числа частиц в системе. Поэтому частицы нерастворимого СПЭК сосуществуют с водорастворимыми НПЭК, у которых «сбрасывание» петель ЛПЭ осуществляется путем ухода части их БПЭ в осадок. По-видимому, этот уход БПЭ, вызывающий «деколлапс» [12] исходных НПЭК состава  $\phi_0$ , происходит до тех пор, пока локальная ионная сила в частицах не снизится до значений, позволяющих НПЭК нового состава  $\phi < \phi_0$  существовать в растворе с этой концентрацией соли. Совместное действие указанных факторов приводит к установлению равновесного состояния, отвечающего минимуму свободной

энергии системы в данных условиях.

Результаты проведенного нами исследования влияния длины цепи блокирующего поликатиона на фазовое разделение в водно-солевых растворах НПЭК согласуются с предложенным выше механизмом его протекания.

На рис.1 приведены кривые турбидиметрического титрования растворов НПЭК(ПМА\*–ПЭВП) состава  $\phi = [ПЭВП] / [ПМА*] = 0.4$ , включающим в себя ПЭВП различной степени полимеризации, раствором NaCl. Растворы НПЭК, образованные ПМА\* и относительно длинными поликатионами ( $P_{ПЭВП} \geq 350$ ), ведут себя таким же образом, как и изученные ранее системы. Введение в них соли до некоторой критической концентрации  $[NaCl]^*$  приводит к фазовому разделению (левые ветви кривых 3–6), а дальнейшее ее добавление сопровождается растворением образовавшихся осадков (правые ветви тех же кривых), которое полностью завершается при другой характеристической концентрации,  $[NaCl]^{**}$ . Значения  $[NaCl]^*$  и  $[NaCl]^{**}$ , определенные из зависимостей  $\tau/\tau_{макс}$  от концентрации соли, приведены в таблице.

С уменьшением степени полимеризации ПЭВП интервал ионной силы раствора, при котором система гетерофазна, закономерно сужается. Наблюдаемое при

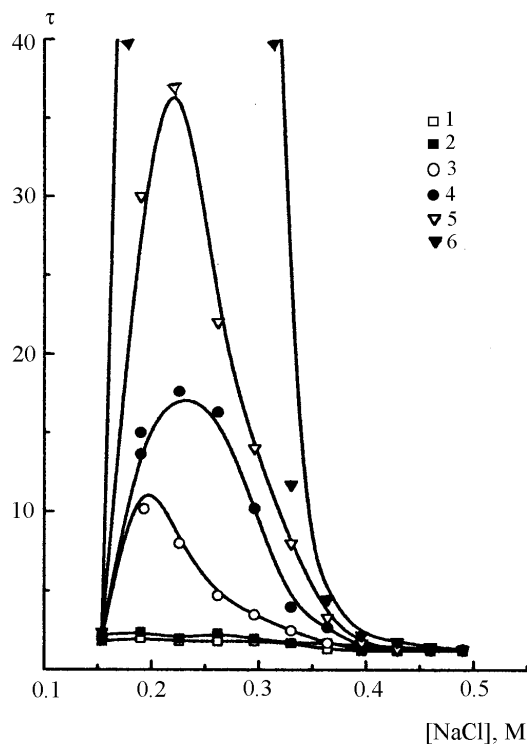


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования растворов НПЭК(ПМА\*–ПЭВП), включающих поликатионы различной степени полимеризации: 100(1), 250(2), 350(3), 550(4), 900(5) и 1600 (6). Состав НПЭК  $\phi=0.4$

**Значения характеристических концентраций соли, соответствующих началу фазового разделения  $[NaCl]^*$ , полному растворению  $[NaCl]^{**}$  и началу диссоциации комплексных частиц  $[NaCl]_{кр}$  в растворах НПЭК(ПМА\*–ПЭВП), включающих различные ПЭВП.  $\phi=0.4$**

$P_{ПЭВП}$	$[NaCl]^*$ , М	$[NaCl]^{**}$ , М	$[NaCl]_{кр}$ , М
1600	0.15	0.38	0.38
900	0.15	0.37	0.37
550	0.15	0.36	0.37
350	0.15	0.33	0.35
250	–	–	0.34
100	–	–	0.32
40	–	–	0.30

этом уменьшение значений  $[NaCl]^{**}$  объясняется тем, что при относительно высоких концентрациях соли осуществляется глубокое разрушение системы внутримолекулярных солевых связей и переход нерастворимых комплексных частиц в раствор [14]. Значение  $[NaCl]^{**}$  зависит от числа разрушенных межмакромолекулярных контактов и определяется устойчивостью комплексных частиц в водно-солевых средах, которая в свою очередь понижается с уменьшением длины цепи БПЭ [9]. Последнее следует также из приведенных в таблице величин  $[NaCl]_{кр}$ , которые определяли из кривых флуориметрического титрования растворов НПЭК(ПМА\*–ПЭВП), как это описано в [9].

Обращает на себя внимание отсутствие фазового разделения в водно-солевых растворах НПЭК, содержащих короткие цепи ПЭВП с  $P_{ПЭВП} = 100$  (рис.1, кривая 1) и 250 (кривая 2). Такое поведение нельзя объяснить разрушением НПЭК при концентрации соли, соответствующей фазовому разделению. Как следует из таблицы, отрыв первой цепи ПЭВП от НПЭК осуществляется при более высоких значениях  $[NaCl]_{кр}$  (0.32 и 0.34М). Таким образом, несмотря на то, что такие НПЭК оказываются вполне устойчивыми, их водно-солевые растворы не претерпевают фазового разделения\*.

Для того чтобы понять причины столь необычного поведения, мы провели седиментационный анализ растворов НПЭК в условиях, предшествующих фазовому разделению. На рис. 2 представлены зависимости  $S_c$  макромолекул ПМА\* и частиц НПЭК (ПМА\*–ПЭВП) состава  $\phi = 0.25$  от концентрации соли. Видно, что в случае  $P_{ПЭВП} \geq 350$  значения  $S_c$  комплексных частиц существенно возрастают с ростом ионной силы раствора, причем темп этого прироста заметно опережает темп прироста  $S_c$  макромолекул ПМА\* аниона (сравни угол наклона кривых 5–7 и кривой 1 на рис. 2). Это свидетельствует о значительном коллапсе частиц НПЭК.

По-другому ведут себя НПЭК с поликатионами  $P_{ПЭВП} \leq 250$  (кривые 2–4), т.е. те НПЭК, в водно-солевых растворах которых не наблюдается фазового

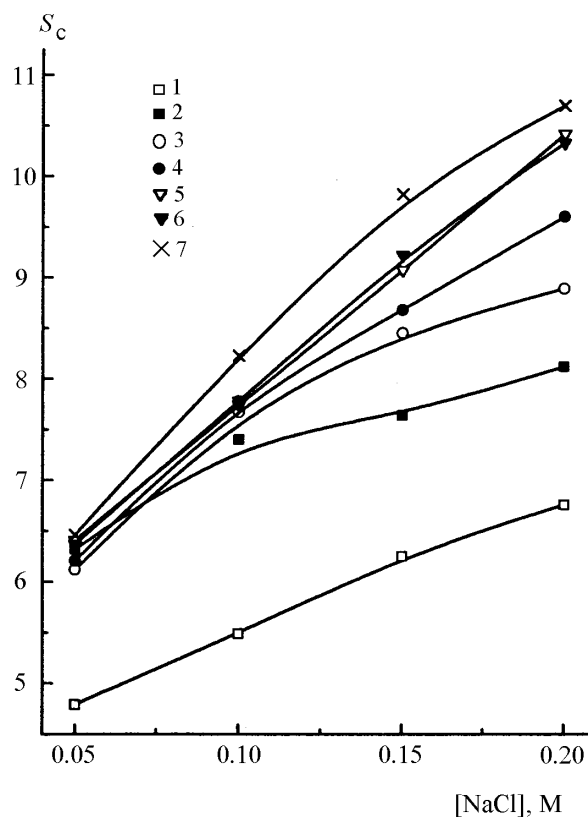


Рис. 2. Зависимость коэффициента седиментации ПМА\*(1) и НПЭК(ПМА\*–ПЭВП), включающих ПЭВП с различными степенями полимеризации  $P_{ПЭВП}$  (2–7), от концентрации соли.  $P_{ПЭВП} = 40(2)$ , 100(3), 250(4), 350(5), 550(6) и 900(7).  $\phi=0.25$

\* Этот эффект был впервые обнаружен Д.В.Пергушовым, Химфак МГУ.

разделения (рис.1, кривые 1 и 2). Их частицы проявляют тенденцию к замедлению роста  $S_c$  с ростом концентрации соли. Особенно ярко это выражено для НПЭК с цепями  $P_{\text{ПЭВП}} = 40$  (рис. 2, кривая 2). Этот факт отражает уменьшающуюся склонность таких НПЭК к коллапсу, а в случае совсем коротких цепей БПЭ даже сбрасывание петель ЛПЭ. Последнее следует из сравнения угла наклона участков кривых 2 и 1 при  $[\text{NaCl}] \geq 0.1\text{M}$ , который заметно меньше в случае НПЭК (кривая 2).

Для того, чтобы объяснить наблюдаемые изменения конформационного состояния комплексных частиц в водно-солевых средах, рассмотрим их движущую силу и факторы, которые могут способствовать или препятствовать коллапсу НПЭК.

На наш взгляд, петлеобразование ЛПЭ в коллапсирующей частице НПЭК является естественным следствием интерполиэлектrolитной реакции обмена, осуществляющейся в пределах одной частицы НПЭК.

В самом деле, известно, что в водно-солевых растворах частицы НПЭК непрерывно обмениваются цепями БПЭ. Этот процесс имеет энтропийную природу, его движущей силой является перебор комбинаций с заменой одних солевых связей на другие, а сам обмен можно рассматривать как форму теплового движения в растворах противоположно заряженных полиионов [15]. Обмен осуществляется через столкновение двух одноименно заряженных клубков НПЭК, взаимопenetрирование их друг в друга с образованием объединенного клубка, переход БПЭ на соседнюю частицу НПЭК и разделение клубков НПЭК нового состава в пространстве. Переход БПЭ на другой НПЭК носит сугубо вероятностный характер и определяется тем, произойдет ли за время жизни объединенного клубка перебор более половины звеньев цепи БПЭ с одного ЛПЭ на другой. Так как время жизни объединенных клубков весьма мало, а сегментальная подвижность полиионов относительно невелика, результативность столкновений оказывается низкой, а объединенные клубки присутствуют в растворе в столь незначительных количествах, что не обнаруживаются экспериментально [15].

Такой же процесс должен происходить в каждой отдельно взятой частице НПЭК. Однако в этом случае он протекает в объеме с постоянной высокой локальной концентрацией сегментов ЛПЭ, которая определяет гораздо более высокую частоту их столкновений, а значит, и существенно большее число актов переброса части звеньев цепи БПЭ с одного сегмента ЛПЭ на другой. А именно такой перебор и приводит к возникновению петли ЛПЭ.

На компактизацию НПЭК влияют следующие факторы:

а) *эффективный заряд свободных участков ЛПЭ*. Когда он велик, петлеобразование затруднено, так как возникающие петли ПМА\* небольшого размера должны быть сильно напряжены из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных карбоксилатных групп. Компенсация избыточного заряда ПМА\* аниона вводимыми катионами  $\text{Na}^+$  уменьшает это противодействие и тем самым способствует образованию петель ЛПЭ;

б) *дефектность структуры двутяжных участков комплекса*. В отсутствие соли или на самых первых этапах ее добавления в раствор НПЭК глубина превращения в интерполиэлектrolитной реакции близка к максимальной. Взаимодействие комплементарных молекул ПМА\* и ПЭВП (расстояние между зарядами в обеих цепях практически одинаково и в проекции на ось составляет  $2.5 \text{ \AA}$ ) должно приводить к преимущественному образованию протяженных кооперативных последовательностей солевых связей с малым числом дефектов. Цепь БПЭ оккупирует сравнительно неболь-

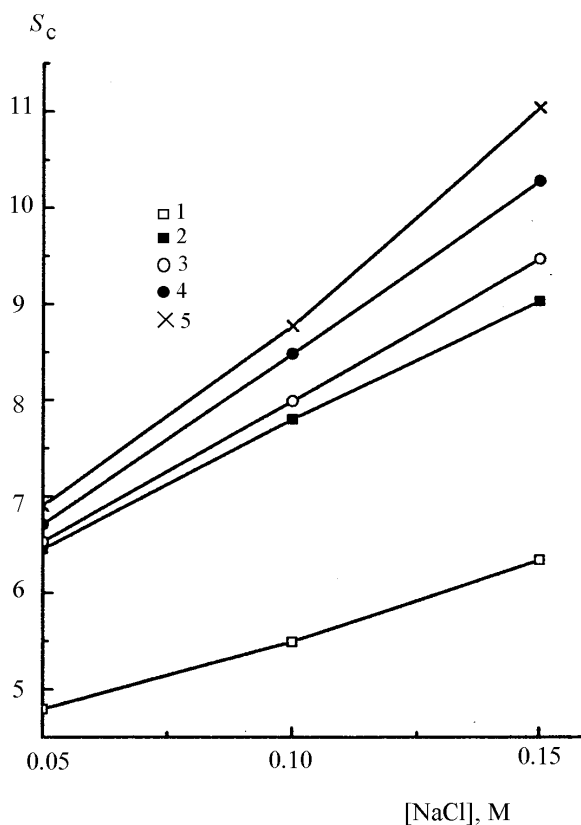


Рис. 3. Зависимость коэффициента седиментации ПМА\*(1) и НПЭК(ПМА\*-ПЭВП), включающих ПЭВП с различными степенями полимеризации  $P_{\text{ПЭВП}}$  (2-5) от концентрации соли.  $P_{\text{ПЭВП}} = 100(2)$ , 250(3), 350(4) и 900(5).  $\phi=0.4$

шой участок макромолекулы ЛПЭ, связываясь с ним по механизму «застегивания молнии». При этом подвижность ее сегментов и звеньев резко ограничивается, что препятствует их взаимодействию с отдаленными участками ЛПЭ и тем самым затрудняет образование петель. По мере разрушения интерполимерных солевых связей вводимыми противоионами число дефектов в двутяжных участках комплекса, а значит, и подвижность БПЭ увеличивается – вероятность петлеобразования возрастает (схема 1):

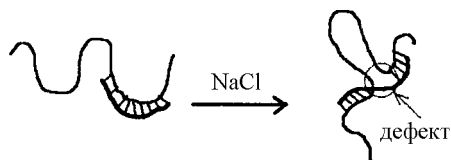


Схема 1

Петлеобразование ЛПЭ при добавлении соли

в) гидрофобность двутяжных участков комплекса. Гидрофобное взаимодействие двутяжных участков комплекса друг с другом, приводящее к сегрегации блоков БПЭ–ЛПЭ в водной среде [12], должно, в принципе, способствовать петлеобразованию, так как вклад этого дополнительного взаимодействия может в значительной мере компенсировать проигрыш в свободной энергии Гиббса при образовании напряженных петель ЛПЭ (схема 2)

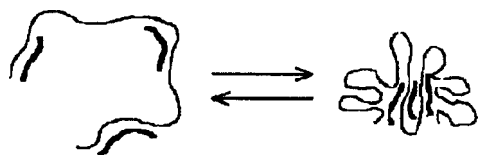


Схема 2

Петлеобразование как результат гидрофобного взаимодействия блоков БПЭ–ЛПЭ в комплексной частице

Это означает, что в условиях, когда гидрофобное взаимодействие велико, «разрезание» БПЭ на более короткие цепи не должно приводить к заметному изменению размеров частицы НПЭК, так как слияние двутяжных блоков в гидрофобную «каплю» или «ядро» способствует самопроизвольному восстановлению ее конформации. По-видимому, именно этим обусловлены весьма небольшие различия в значениях  $S_c$  всех изученных НПЭК в 0.05 М NaCl (рис. 2).

При разрушении солевых связей НПЭК вводимым хлористым натрием и ослаблении гидрофобного взаимодействия двутяжных блоков может превалировать

противоположная тенденция – стремление системы реализовать энтропийно выгодное равномерное распределение цепей БПЭ по макромолекуле ЛПЭ (схема 2, левая часть рисунка). Эта тенденция должна усиливаться с ростом числа цепей БПЭ в частице НПЭК, т. е. проявляться более ярко для коротких ПЭВП при прочих равных условиях и постоянном составе ф.

При дроблении гидрофобной «капли» и разбегании БПЭ по частице НПЭК петля ЛПЭ вынуждена закрепляться на единичной цепи БПЭ. Для коротких БПЭ, длина цепи которых диктует величину петли ЛПЭ, а значит, и ее напряженность это должно еще более снижать вероятность петлеобразования, что, по-видимому, и находит свое отражение в значительном замедлении темпа прироста  $S_c$  частиц таких НПЭК при титровании (рис. 2. кривые 3, 4). По-видимому, каждой конкретной концентрации соли должна соответствовать своя степень полимеризации БПЭ, ниже которой петлеобразование ЛПЭ на этой цепи уже невозможно. Хорошим подтверждением тому служит поведение НПЭК, образованного цепями  $P_{ПЭВП} = 40$  (рис. 2. кривая 2), частицы которого при  $[NaCl] \geq 0.1$  М даже сбрасывают петли ЛПЭ.

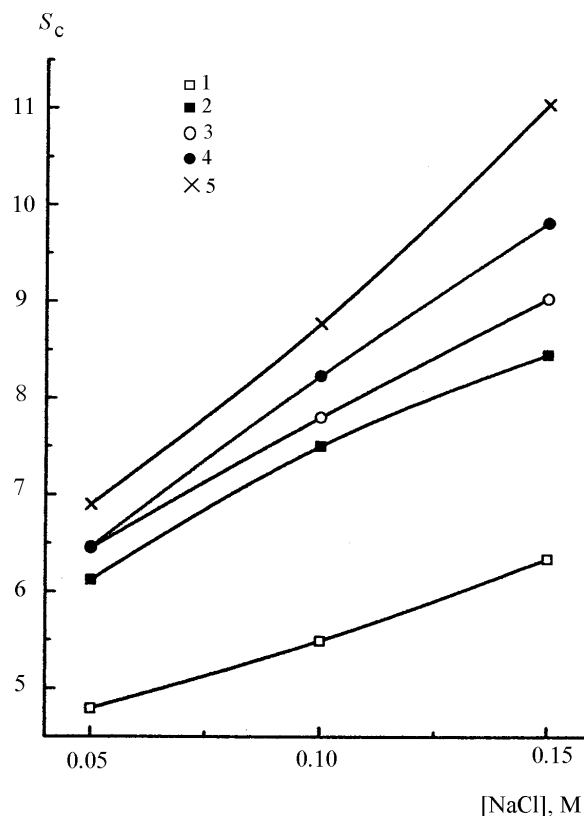


Рис. 4. Зависимость коэффициента седиментации ПМА\*(1) и НПЭК(ПМА\*–ПЭВП), включающих ПЭВП со степенями полимеризации 100 (2, 3) и 900 (4, 5), от концентрации соли.  $\phi=0.25$  (2, 4) и 0.4 (3, 5)

Увеличение степени заполнения макромолекулы ЛПЭ цепями БПЭ приводит, как это уже отмечалось, к дальнейшему коллапсу НПЭК. Это также следует из более высоких значений  $S_c$  частиц НПЭК (ПМА\*–ПЭВП) состава  $\phi = 0.4$  (рис. 3) по сравнению с частицами НПЭК состава  $\phi = 0.25$  (рис. 2). В растворе  $0.05M NaCl$  наблюдаемый при этом рост значений  $S_c$  оказывается приблизительно одинаковым для всех НПЭК и составляет в среднем  $0.5 Sv$ , что свидетельствует об отсутствии заметного влияния степени полимеризации поликатиона на изменение конформационного состояния частиц НПЭК с изменением их состава. Этот фактор начинает проявляться по мере нарастания концентрации хлорида натрия. Так, в  $0.15M NaCl$  разница в значениях  $S_c$  соответствующих НПЭК, включающих длинные цепи поликатиона с  $P_{ПЭВП} \geq 350$ , превышает  $1.2 Sv$ . То же увеличение состава от  $\phi = 0.25$  до  $\phi = 0.4$  в случае

НПЭК с короткими цепями  $P_{ПЭВП} \leq 250$  вызывает рост  $\phi$  в среднем лишь на  $0.7 Sv$ . Это отчетливо видно из рис. 4, на котором в одном масштабе сведены кривые, полученные для НПЭК составов  $\phi = 0.25$  и  $\phi = 0.4$ , содержащих поликатионы с  $P_{ПЭВП} = 100$  и  $P_{ПЭВП} = 900$ .

Таким образом, коллапс частиц НПЭК в растворах соли оказывается тесно связанным с длиной цепи БПЭ. Особенно ярко эта зависимость проявляется при переходе к достаточно коротким цепям, что в исследованной системе соответствует  $P_{ПЭВП} \leq 250$ . Для таких НПЭК состава  $\phi = 0.4$  по мере добавления соли действие факторов, препятствующих компактизации, становится столь заметным, что вызываемое ими сбрасывание петель ЛПЭ устраняет накапливающиеся возмущения и предохраняет систему от фазового разделения во всем интервале изменения  $[NaCl]$  вплоть до диссоциации комплексных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, код проекта 99-03-33399а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1994. **36**. С. 183.
2. Галаев И.Ю. // Усп. хим. 1995. **64**. С. 505.
3. Марголин А.Л., Шерстюк С.Ф., Изумрудов В.А., Шведас В.К., Зезин А.Б., Кабанов В.А., Березин И.В. // ДАН. 1980. **253**. С. 1508.
4. Margolin A.L., Sherstiuk S.F., Izumrudov V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Eur. J. Biochem. 1985. **146**. P. 625.
5. Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. 1969. **11**. С. 2499.
6. Fuoss R.M., Strauss V.P. // J. Polym. Sci. 1948. 3. P. 246.
7. Starodubtzev S.G., Kirsh Yu.E., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1977. **10**. P. 739.
8. Бакеев К.Н., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1987. **29**. С. 424.
9. Пергушов Д.В., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1995. **37**. С. 1.
10. Пергушов Д.В., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1993. **35**. С. 844.
11. Изумрудов В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Гуляева Ж.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1980. **22**. С. 692.
12. Харенко О.А., Харенко А.В., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1979. **21**. С. 2726.
13. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Изумрудов В.А., Рыжиков С.В. // ДАН. 1982. **262**. С. 1419.
14. Гуляева Ж.Г., Алдошина И.В., Зансохова М.Ф., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1990. **32**. С. 776.
15. Bakeev K.N., Izumrudov V.A., Kuchanov S.I., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1992. **25**. P. 4249.

Поступила в редакцию 24.06.97