

УДК 541(64+183.12)

**НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ —  
НОВЫЕ ВОДРАСТВОРНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

*Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И.,  
Изумрудов В. А., Касаинин В. А., Зезин А. Б.,  
Кабанов В. А.*

Рассмотрены нестехиометрические полизелектролитные комплексы, являющиеся продуктами завершенных реакций между противоположно заряженными полизелектролитами. Общим свойством этих соединений является их растворимость в водных средах, обусловленная наличием в частицах полизелектролитных комплексов достаточно большого числа ионизованных звеньев, не участвующих в образовании межцепочных соляевых связей. Показано, что общий для всех пар полизелектролитов способ получения нестехиометрических водорасторимых полизелектролитных комплексов заключается в смешении в необходимых пропорциях двух полностью ионизованных полизелектролитов в присутствии низкомолекулярной соли. В случае, когда полизелектролит, включенный в частицы полизелектролитного комплекса в избытке, является слабым, водорасторимые нестехиометрические полизелектролитные комплексы могут быть получены титрованием нестехиометрических продуктов незавершенных реакций кислотой или щелочью до полной ионизации звеньев полизелектролита, включенного в полизелектролитный комплекс в избытке. Исследованы макромолекулярные характеристики частиц водорасторимых полизелектролитных комплексов и показано, что они не зависят от способа их получения; это доказывает равновесность частиц полизелектролитного комплекса.

Известно, что стехиометрические полизелектролитные комплексы эквимольного состава, являющиеся продуктами завершенных реакций между противоположно заряженными полизелектролитами, нерастворимы в воде [1–3]. Это относится ко всем изученным полизелектролитным комплексам (ПЭК), образованным как сильными, так и слабыми полизелектролитами. Неспособность таких соединений растворяться в воде связана с взаимным экранированием зарядов реагирующих макромолекул, обеднением их конформационного набора и повышением гидрофобности продукта реакции между полизелектролитами. Класс полизелектролитных комплексов, однако, не ограничивается соединениями стехиометрического состава. Более того, круг нестехиометрических поликомплексов существенно шире. Эти последние способны растворяться в воде.

До недавнего времени были известны только водорасторимые нестехиометрические ПЭК, в состав которых входили ионены. Такие поликомплексы могут быть легко получены простым смешением водных растворов неэквимольных количеств противоположно заряженных полизелектролитов. Способность этих ПЭК растворяться в воде объясняли особенностями строения ионенов, заряженные группы которых расположены в основной цепи [4–6].

В недавно опубликованных нами работах [7–9] предложен способ получения водорасторимых ПЭК, содержащих ионогенные группы в боковых заместителях. Эти ПЭК содержат в своем составе избыток полимерной

карбоновой кислоты. Поиск новых и расширение существующих способов получения широкого круга водорастворимых ПЭК, образованных различными парами полиэлектролитов, представляет несомненный интерес, поскольку это открывает возможности исследования строения ПЭК классическими методами, обычно применяемыми для изучения макромолекул в растворах. Представляет интерес также сравнение свойств и структуры нестехиометрических ПЭК, полученных различными способами. Последнее тесно связано с вопросом о термодинамической равновесности таких полимерных соединений.

В данной работе рассмотрены способы получения водорастворимых ПЭК и обсуждены результаты исследования нестехиометрических поликомплексов, полученных различными способами.

Поли-N,N'-диметиламиноэтилметакрилат (ПДМАЭМА) получали радикальной полимеризацией N,N'-диметиламиноэтилметакрилата в бензольном растворе (50 : 50 об. %) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (0,26% от веса мономера) при 40°. Полученный образец фракционировали из 5%-ного раствора в бензоле методом дробного осаждения, используя в качестве осадителя гексан. В работе использовали фракции с  $\bar{M}_w=4,3 \cdot 10^5$  и  $5,0 \cdot 10^6$ . Образец ПДМАЭМА с  $\bar{M}_w=6,3 \cdot 10^4$  получали радикальной полимеризацией при концентрации мономера 25 об. %, инициатора – 1% от веса мономера и температуре 60°. Полиакриловую кислоту (ПАК) синтезировали радикальной полимеризацией акриловой кислоты в диоксане (30 об. % мономера) в присутствии 0,5% (от веса мономера) перекиси бензоила. Полученный образец ПАК фракционировали из 3–4%-ного раствора в метаноле этилацетатом. В работе использовали фракции с  $\bar{M}_w=1,5 \cdot 10^5$  и  $9,2 \cdot 10^4$ . В тех же условиях, но с добавлением тетрабромметана (1% от веса мономера) в качестве передатчика цепи получали ПАК с  $\bar{M}_w=1,1 \cdot 10^4$ . Синтез и фракционирование полифосфата натрия (ПФ) описаны в работах [10, 11], молекулярные массы фракций  $\bar{M}_n=2,6 \cdot 10^3$  и  $\bar{M}_w=1,7 \cdot 10^4$ ;  $5,7 \cdot 10^4$ ;  $6,6 \cdot 10^4$  и  $3,0 \cdot 10^5$ . Синтез 5,6-ионенбромида (ионен) с  $\bar{M}_w=1,4 \cdot 10^4$  описан в работах [5, 6]. Получение поли-4-винилпиридинийбромида (ПВП-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br) с  $\bar{M}_w=10^5$  и полиметакриловой кислоты (ПМАК) с  $\bar{M}_w=2,6 \cdot 10^5$  описано в работах [7, 8]. Средневесовые молекулярные массы полиэлектролитов определяли методом светорассеяния, среднечисленные молекулярные массы ПФ – методом потенциометрического титрования [10, 11].

Изучение реакций между полиэлектролитами проводили методами турбидиметрического титрования на автоматическом нефелометре типа «PG-21» фирмы «Shimadzu» (Япония). Седиментационные измерения проводили на автоматической ультрацентрифуге «Spinco» при 20°. Градиент показателя преломления регистрировали с помощью оптической схемы Фильцота – Свенсона с фазовой пластинкой.

Исследование светорассеяния проводили на фотометре рассеянного света типа «CPG-21» фирмы «Shimadzu» (Япония) в неполяризованном свете с длиной волны  $\lambda=4360 \text{ \AA}$ . Термостатирование осуществляли с помощью термостата «U-10» с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Измерения проводили в интервале углов 30–150° при температуре 20°. При исследовании разбавленных растворов ПЭК использовали стандартные цилиндрические кюветы диаметром 35 м.м. Растворы обессыпывали фильтрованием непосредственно в измерительную кювету через стеклянный фильтр G-5 со средним диаметром пор 1,35 м.м. Инкремент показателя преломления измеряли на дифференциальном рефрактометре типа «DR-48» фирмы «Shimadzu» при  $\lambda=4360 \text{ \AA}$ . Измерения проводили в присутствии избытка низкомолекулярного электролита. Во избежание ошибок, обусловленных изменением ионной силы раствора в результате реакции между полиэлектролитами и явлением избирательной сорбции противоионов, определение инкремента показателя преломления проводили после установления дифференциального равновесия между раствором ПЭК и смешанным низкомолекулярным растворителем [12]. Диализ осуществляли в диализаторе, представляющем собой две стеклянные ячейки, разделенные мембраной с диаметром пор  $\sim 100 \text{ \AA}$ . В одну ячейку помещали раствор полиэлектролита, а в другую – низкомолекулярный растворитель. Диализное равновесие устанавливалось в течение 24 час.

В статье рассмотрены нестехиометрические ПЭК, являющиеся продуктами завершенных реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами. Растворимость таких соединений в воде обусловлена наличием в частицах ПЭК достаточно большого числа ионизованных звеньев, не участвующих в образовании межцепных солевых связей. Эти звенья принадлежат цепочкам того полиэлектролита, который включен в ПЭК в избытке. В дальнейшем полимерный компонент, обуславливающий растворимость ПЭК в воде, мы будем называть лиофилизирующим полиэлектролитом (ЛПЭ), а полиэлектролит, включенный в ПЭК в недостатке

практически все заряженные группы которого участвуют в образовании солевых связей с ЛПЭ, будем называть опорным (ОПЭ).

Ранее мы показали [9], что образование водорастворимых нестехиометрических ПЭК наблюдается лишь в случае, когда степень полимеризации ЛПЭ  $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}$  больше или равна степени полимеризации ОПЭ  $\bar{P}_{\text{ОПЭ}}$ . В данной работе будут рассмотрены ПЭК, для которых  $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} > \bar{P}_{\text{ОПЭ}}$ . Еще раз отметим, что речь идет о нестехиометрических ПЭК, являющихся продуктами завершенных реакций, в которых практически все звенья цепочек ОПЭ

Таблица 1

**Способы приготовления нестехиометрических водорастворимых ПЭК из различных пар полиэлектролитов**

Группа	Подгруппа	Электрохимические свойства полиэлектролитов		Примеры полиэлектролитов, образующих ПЭК	Способы приготовления ПЭК *		
		ЛПЭ	ОПЭ		а	б	в
<b>A</b>	1	Сильный	Сильный	ПФ – ионен	+	–	–
	2	»	Слабый	ПФ – ПДМАЭМА	+	–	Не исследовано
	3	Слабый	Сильный	ПАК – ионен	+	+	–
	4	Слабый	Слабый	ПАК – ПВ- $\text{PC}_2\text{H}_5\text{Br}$ ПМАК – ПВП- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	+	+	–
<b>B</b>	1	Сильный	Сильный	Ионен – ПФ	+	–	–
	2	»	Слабый	–	–	–	–
	3	Слабый	Сильный	ПДМАЭМА – ПФ	+	–	+
	4	»	Слабый	ПДМАЭМА – ПАК	+	Не исследовано	+

\* а — Прямое смешение полиэлектролитов в полностью ионизированной форме; б — приготовление нестехиометрического ПЭК в кислой среде и последующее оттитровывание его щелочью; в — приготовление нестехиометрического ПЭК в щелочной области и последующее оттитровывание его кислотой; нестехиометрический ПЭК образуется (+) и не образуется (–).

участвуют в образовании солевых связей с ЛПЭ. Некоторые водорастворимые ПЭК, являющиеся продуктами незавершенных реакций, описаны нами ранее [10, 13].

Исследованные в данной работе поликомплексы можно разделить на две группы. Одну группу образуют ПЭК, в которых ОПЭ является поликатионом, а ЛПЭ — полianiоном (группа А). Очевидно, что частицы таких поликомплексов в водных средах заряжены отрицательно [4—8]. К другой группе относятся впервые описанные в этой статье нестехиометрические ПЭК, в которых ОПЭ — полianiон, а ЛПЭ — поликатион (группа Б); частицы таких ПЭК в растворах несут положительный заряд.

Выбор способов приготовления водных растворов нестехиометрических ПЭК определяется электрохимическими свойствами составляющих полиэлектролитов. В табл. 1 представлены способы получения таких ПЭК. При этом в рамках каждой из двух групп поликомплексов проведено деление на четыре подгруппы: ПЭК, образованные двумя сильными полиэлектролитами, сильным и слабым (два варианта) и, наконец, двумя слабыми полиэлектролитами. Следует отметить, что минимальное отклонение от стехиометрического соотношения полиэлектролитов, при котором ПЭК приобретает способность растворяться, определяется свойствами полиэлектролитов, составляющих ПЭК. Однако, для всех исследованных в настоящее время ПЭК трехкратного избытка звеньев ЛПЭ оказывается достаточно для растворения нестехиометрических поликомплексов. Поэтому в дальнейшем для определенности будем рассматривать ПЭК состава  $\varphi = [\text{ОПЭ}] : [\text{ЛПЭ}] = 0,33$ . В предыдущих работах [6, 8, 9] мы выражали состав нестехиометрических ПЭК в терминах отношений количества звеньев ЛПЭ к

количеству звеньев ОПЭ в частице ПЭК, т. е.  $\varphi = [\text{ЛПЭ}] : [\text{ОПЭ}]$ . Выраженный в этих терминах состав  $\varphi$  изменяется в интервале от  $1 < \varphi < \infty$ ,  $\varphi = 1$  соответствует стехиометричному ПЭК, а  $\varphi < 1$  не имеет смысла при  $P_{\text{ЛПЭ}} > P_{\text{ОПЭ}}$ , так как соответствующие нестехиометрические ПЭК не могут быть получены.

В данной и последующих работах, посвященных нестехиометрическим ПЭК, их состав будет даваться в обратных величинах, т. е.  $\varphi = [\text{ОПЭ}] : [\text{ЛПЭ}]$ . При этом интервал изменения  $\varphi$ :  $0 < \varphi < 1$ . Такой способ выражения состава нестехиометрического ПЭК представляется нам более естественным. Кроме того, в данной работе рассматриваются лишь разбавленные растворы ПЭК, концентрация которых варьирует в пределах от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $4 \cdot 10^{-1} \text{ г}/100 \text{ см}^3$ .

Если обратиться к табл. 1, становится ясно, что существует некоторый общий для всех пар полиэлектролитов способ получения водорастворимых нестехиометрических ПЭК, заключающийся в смешении в необходимых пропорциях растворов двух полностью ионизованных полиэлектролитов. Эту процедуру, однако, следует проводить в растворах, содержащих небольшое количество низкомолекулярного электролита. Следует отметить, что минимальная концентрация низкомолекулярного электролита, при которой наблюдается образование водорастворимых нестехиометрических ПЭК, определяется химической природой макромолекулярных компонентов.

Так, например, в случае ПЭК состава  $\varphi = 0,33$ , образованного ПАК и ионеном, водорастворимые поликомплексы могут быть получены уже при ионной силе раствора  $I \approx 0,002 \text{ моль}/\text{л}$ , а для ПЭК того же состава, но образованного ПМАК и ПВП =  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  — при  $I \approx 0,125 \text{ моль}/\text{л}$ . Еще раз отметим, что при расчете ионной силы раствора ПЭК необходимо принимать во внимание также и низкомолекулярный электролит, выделяющийся в процессе образования солевых связей между ОПЭ и ЛПЭ по схеме



В свою очередь, низкомолекулярный электролит оказывает существенное влияние на процесс образования водорастворимого ПЭК. На рис. 1 для примера показана зависимость состава смеси полиэлектролитов, при котором ПЭК приобретает способность растворяться ( $\varphi^*$ ), от ионной силы раствора. Из рисунка видно, что с увеличением ионной силы раствора  $\varphi^*$  увеличивается.

Таким образом, непосредственным смешением растворов полиэлектролитов в той области pH, где они оба полностью заряжены, можно получить нестехиометрические водорастворимые ПЭК не только для узкого класса полиэлектролитов, содержащих ионогенные группы в основной цепи, как указывалось в работе [4]. Описанный способ является общим способом получения водорастворимых ПЭК независимо от химической природы компонентов.

Получение водорастворимых ПЭК методом непосредственного смешения компонентов может быть осуществлено двумя способами — введением раствора ЛПЭ в раствор ОПЭ (способ  $a'$ ) и, наоборот, введением раствора ОПЭ в раствор ЛПЭ (способ  $a''$ ). В зависимости от выбора способа получения нестехиометрического ПЭК в реакционной смеси наблюдается образование различных промежуточных продуктов. В первом случае вначале образуется нерастворимый в воде стехиометрический поликомплекс, который при введении избытка ЛПЭ переходит в раствор. При втором способе ЛПЭ находится в избытке по отношению к ОПЭ и образование нестехиометрического ПЭК происходит в однофазной системе. Это показано в работе [6] для ПЭК, образованного ПАК и ионеном (группа А, подгруппа 3).

В той же работе методами скоростной седиментации и светорассеяния показано, что ПЭК, полученные этими двумя способами, идентичны. Аналогичная ситуация имеет место и при образовании водорастворимого ПЭК из пары ПДМАЭМА — ПФ (группа Б, подгруппа 3). Здесь также первый способ заключается во введении раствора ПДМАЭМА·HCl (ЛПЭ) при  $\text{pH} < 7,1$  в раствор ПФ (ОПЭ). Из рис. 2, на котором представлена кривая турбидиметрического титрования раствора ПФ раствором ПДМАЭМА·HCl, видно, что вначале происходит образование нерастворимого стехиометрического ПЭК, максимальное значение мутности соответствует экви-

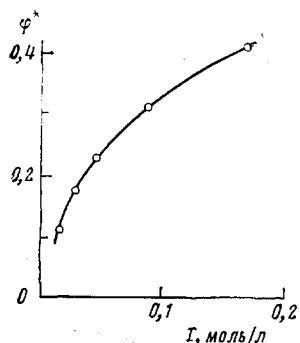


Рис. 1

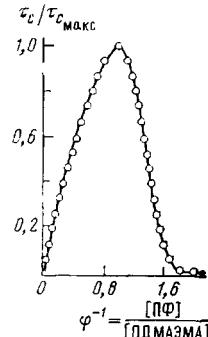


Рис. 2

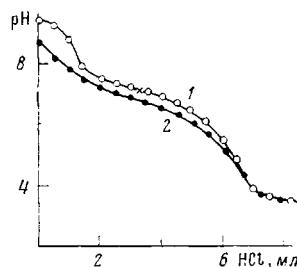


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость состава смеси полиэлектролитов, при котором наблюдается растворение ПЭК, от ионной силы раствора  $I$

Рис. 2. Кривая турбидиметрического титрования раствора ПФ раствором ПДМАЭМА·HCl ( $\varphi^{-1} = [\text{ПФ}] : [\text{ПДМАЭМА}]$ ). Средневесовая молекулярная масса ПФ 17 000, ПДМАЭМА·HCl — 630 000; [ПФ] = 0,002 вес.%; pH 4,0

Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования смеси ПДМАЭМА и ПФ состава  $\varphi = 0,33$  (1) и чистого ПДМАЭМА (2). [ПФ] = 0,003 осново-моль/л, [HCl] = 0,01 моль/л

мольному соотношению полиэлектролитов. Последующее добавление к образовавшемуся стехиометрическому ПЭК раствора ЛПЭ приводит к растворению поликомплекса; полное растворение наблюдается при  $\varphi = 0,59$ . При втором способе, когда раствор ПФ вводится в раствор ПДМАЭМА·HCl при  $\text{pH} < 7,1$ , образование нестехиометрического водорастворимого ПЭК происходит в однофазной системе. Из табл. 2, в которой представлены молекулярные характеристики водорастворимых нестехиометрических ПЭК, полученных различными способами, видно, что их молекулярные массы, размеры частиц, а также вторые виртуальные коэффициенты их растворов оказываются в удовлетворительном согласии.

Интересно, что нестехиометрические водорастворимые ПЭК, относящиеся к подгруппам 3 и 4 обеих групп, могут быть получены еще одним способом. Этот способ основывается на способности слабых полиэлектролитов образовывать нестехиометрические соединения в средах, в которых глубина превращения в реакциях между полиэлектролитами невысока. Так, в работе [5] показано, что реакция между уже рассматривавшейся парой полиэлектролитов ПАК — ионен в кислых средах ( $\text{pH} < 4$ ) приводит к возникновению нерастворимого ПЭК, обогащенного малопонизенным компонентом (ПАК), играющим роль ЛПЭ. Если карбоксильные группы ПАК нейтрализовать щелочью, то в частицах ПЭК завершается реакция образования межцепных солевых связей, а последующее введение щелочи сопровождается ионизацией — COOH-групп, включенных в ПЭК в избытке. По достижении определенной степени нейтрализации частицы такого поликомплекса переходят в раствор. Замечательно, что характеристики ПЭК находятся в хорошем соответствии с таковыми для поликомплекса того же состава ( $\varphi = 0,33$ ), полученного описанными выше двумя способами. По-

добным образом получены и подробно описаны в работе [8] нестехиометрические водорастворимые ПЭК, образованные ПМАК и ПВП- $C_2H_5Br$ , ПАК и ПВП- $C_2H_5Br$  и относящейся к той же подгруппе 3 группы А.

Аналогичный способ был применен нами также для приготовления растворимого поликомплекса ПДМАЭМА — ПФ, относящегося к подгруппе 3 группы Б и имеющего состав  $\varphi=0,33$ . Здесь роль ЛПЭ играет полимерный катион ПДМАЭМА. Эти полиэлектролиты образуют в щелочных средах при  $pH \approx 10$  нестехиометрические водорастворимые ПЭК, обогащенные ПДМАЭМА и являющиеся продуктами незавершенных реакций.

Таблица 2

Влияние способа приготовления на молекулярные характеристики водорастворимых нестехиометрических ПЭК

ПЭК	$\varphi$	Способ приготовления	$I, моль/л$	pH	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$(\bar{R}_g^2)^{1/2}, \text{ Å}$	$A_2 \cdot 10^4$	$S^*, \text{ ед. седим.}$
ПАК — ионен	0,33	a'	0,025	7,2	3,80	300	0,18	—
	0,33	a''	0,025	7,2	3,30	300	0,20	—
	0,33	б	0,025	7,2	3,30	260	0,17	—
ПДМАЭМА — ПФ	0,33	a'	0,100	4,0	7,70	390	2,9	5,8
	0,33	a''	0,100	4,0	7,70	380	3,3	5,4
	0,33	в	0,100	4,0	7,20	370	2,8	5,5
ПФ — ионен	0,33	a'	0,025	7,0	0,77	—	0,16	—
	0,33	a''	0,025	7,0	0,77	—	0,15	—
ПМАК — ПВП- $C_2H_5$	0,25	a'	0,125	7,5	12,50	420	1,1	—
	0,25	в	0,125	7,5	12,50	412	1,3	—
ПДМАЭМА — ПАК	0,33	a'	0,100	4,5	5,60	435	8,6	3,2
	0,33	a''	0,100	4,5	—	—	—	3,3
	0,33	в	0,100	4,5	—	—	—	3,2

\* Коэффициент седиментации определен при концентрации поликомплекса 0,28 вес. %.

Введение кислоты (HCl) в такие растворы приводит к завершению реакции между полиэлектролитами, этому соответствует первая область на кривой титрования (рис. 3), заканчивающаяся первым скачком. В области первого скачка ( $pH \approx 8,5$ ) нестехиометрический ПЭК теряет растворимость. Последующее добавление кислоты сопровождается протонированием аминогрупп ПДМАЭМА, включенного в ПЭК в трехкратном избытке (второй участок кривой потенциометрического титрования). Второй скачок соответствует оттитровыванию этих аминогрупп. При  $pH 7,1$  (помечено крестиком) нестехиометрический ПЭК приобретает способность растворяться благодаря наличию в его частиках значительного количества протонированных аминогрупп. Результаты изучения полученного этим способом ПЭК методами светорассеяния и скоростной седиментации также включены в табл. 2. Видно, что свойства ПЭК, полученных разными способами, практически совпадают.

Принципы получения нестехиометрических водорастворимых ПЭК, относящихся к подгруппе 4 в группах А и Б аналогичны описанным выше для подгруппы 3. Нами были получены такие ПЭК из пары полиэлектролитов ПАК — ПДМАЭМА, причем в одном случае роль ЛПЭ играла ПАК (группа А), а в другом — ПДМАЭМА (группа Б). Изучение поликомплекса ПДМАЭМА — ПАК, полученного различными способами, методом скоростной седиментации указывает на то, что его свойства также не зависят от способа получения (табл. 2).

Итак, в данной работе мы рассмотрели возможные способы получения водорастворимых нестехиометрических ПЭК, являющихся продуктами за-

вершенных реакций, для различных пар полиэлектролитов и показали, что способность нестехиометрических ПЭК, для которых соблюдается условие  $\bar{P}_{\text{ппз}} > \bar{P}_{\text{опз}}$ , растворяться в водных средах является их общим свойством. Макромолекулярные характеристики водорастворимых нестехиометрических ПЭК независимо от того, является ли ЛПЭ полимерным анионом или полимерным катионом, не зависят от способа их получения. Это позволяет рассматривать такие поликомплексы как равновесные образования, являющиеся новыми макромолекулярными соединениями. Растворимость ПЭК, в которых ЛПЭ является слабым полиэлектролитом, существенно зависит от состояния ионизации его групп, уменьшение степени диссоциации их сопровождается потерей растворимости ПЭК.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
23 X 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 3.
2. A. Michaels, R. Miekka, J. Phys. Chem., 65, 1785, 1961.
3. A. Michaels, Encyclopedia of Polymer Science and Technology v. 10, 1969, p. 765.
4. E. Tsuchida, Y. Osada, K. Abe, Makromolek. Chem., 175, 583, 1974.
5. Ж. Г. Гуляева, А. Б. Зезин, Е. Ф. Разводовский, Т. З. Берестецкая, Высокомолек. соед., A16, 1852, 1974.
6. Ж. Г. Гуляева, О. А. Полегаева, А. А. Калачев, В. А. Касаинин, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A18, 2800, 1976.
7. В. А. Изумрудов, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A18, 2488, 1976.
8. В. А. Изумрудов, В. А. Касаинин, Л. Н. Ермакова, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A20, 400, 1978.
9. В. А. Касаинин, О. А. Харенко, А. В. Харенко, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B21, 84, 1979.
10. А. В. Харенко, Е. А. Старикова, В. В. Луценко, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A18, 1604, 1976.
11. А. В. Харенко, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ, 1977.
12. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1975.
13. В. А. Кабанов, А. Б. Зезин, А. В. Харенко, Р. И. Калюжная, Докл. АН СССР, 230, 139, 1976.

---

#### NONSTOICHIOMETRIC POLYELECTROLYTE COMPLEXES, NEW WATER-SOLUBLE MACROMOLECULAR COMPOUNDS

*Kharenko O. A., Kharenko A. V., Kalyuzhnaya R. I.,  
Izumrudov V. A., Kasaikin V. A., Zezin A. B.,  
Kabanov V. A.*

#### Summary

Polyelectrolyte complexes, the products of the complete reactions between opposite charged polyelectrolytes have been considered. The general property of these compounds is their solubility in water due to the presence of large number of ionized units nonparticipating in the formation of the interchain salt bonds. It was shown that the general method of nonstoichiometric water-soluble polyelectrolyte complexes obtaining is the mixing of two completely ionized polyelectrolytes in definite proportions with low-molecular salt. If the polyelectrolyte being in excess (in the polyelectrolyte complex) is a weak one, the water-soluble nonstoichiometric polyelectrolyte complexes can be obtained by the titration of nonstoichiometric products of noncomplete reactions by an acid or an alkali up to the complete ionization of the units of the polyelectrolyte being in excess. The molecular characteristics of the particles of the water-soluble polyelectrolyte complexes were studied. It was shown, that these characteristics do not depend on the method of their obtaining. This fact proves, that these particles are in equilibrio.

---