

УДК 541 (64+183.12)

**СТРОЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

*Харенко О. А., Харенко А. В., Касакин В. А.,
Зезин А. Б., Кабанов В. А.*

Исследованы водные растворы нестехиометричных полиэлектролитных комплексов, т. е. поликомплексов, содержащих избыток одного из полимерных компонентов. Показано, что нестехиометричные водорастворимые полиэлектролитные комплексы следует рассматривать как представители нового класса водорастворимых поинногенных полимеров, которые характеризуются набором фиксированных макромолекулярных характеристик, таких как молекулярная масса, размер частиц, состав поликомплекса. Частицу нестехиометричного поликомплекса можно представить как молекулу своеобразного блок-сополимера, состоящую из гидрофобного (последовательность пар звеньев полиэлектролитов, образующих солевые связи) и гидрофильного (последовательность ионизованных групп полиэлектролита, включенного в поликомплекс в избытке, не участвующих в образовании солевых связей) блоков. Вследствие различной растворимости блоков в растворах исследованных поликомплексов наблюдается внутримолекулярная сегрегация их, что приводит к стабилизации некоторой конформации частиц поликомплексов, более компактной, нежели конформация индивидуальных полиэлектролитов.

Одной из важных проблем в исследовании реакций между макромолекулами является изучение строения продуктов этих реакций, в частности макромолекулярной стехиометрии образующихся частиц. Такие исследования необходимы для построения конкретных моделей поликомплексов и понимания механизмов межмакромолекулярных реакций. К числу наиболее подробно изученных поликомплексов относятся полиэлектролитные комплексы (ПЭК), тем не менее прямых данных о детальном строении ПЭК практически нет. Относительно мало известно также и о механизме реакций между полиэлектролитами на макромолекулярном уровне [1—3]. Это связано в значительной степени с тем, что большинство описанных в настоящее время ПЭК нерастворимы в водных средах [4].

Значительно расширяются возможности изучения структуры ПЭК в связи с обнаружением водорастворимых нестехиометричных полиэлектролитных комплексов [5—10]. Строение таких ПЭК можно изучать методами, используемыми для исследования растворов полимеров, например светорассеянием, вискозиметрией, седиментационным анализом. В предыдущей работе [10] нами описаны различные способы получения водорастворимых нестехиометричных полиэлектролитных комплексов из самых различных пар полиэлектролитов. Нестехиометричные ПЭК представляют собой равновесные образования и их можно рассматривать как особый класс растворимых полимер-полимерных соединений.

Целью данной работы является исследование макромолекулярной организации нестехиометричных ПЭК, являющихся продуктами завершённых реакций. Полиэлектролит, включенный в ПЭК в избытке и обуславливающий растворимость поликомплекса в воде, будем, как и раньше [10], называть лиофилизирующим полиэлектролитом (ЛПЭ). Полиэлектролит, включенный в ПЭК в недостатке, практически все ионогенные группы ко-

того участвуют в образовании солевых связей с ЛПЭ, будем называть опорным полиэлектролитом (ОПЭ). В данной работе рассмотрены ПЭК, для которых степень полимеризации ЛПЭ значительно выше степени полимеризации ОПЭ. Концентрации низкомолекулярных солей (NaCl или NaBr) в растворах ПЭК не менее 10^{-2} моль/л.

Поли-N,N'-диметиламиноэтилметакрилат (ПДМАЭМА) получен радикальной полимеризацией свежеперегнанного N,N'-диметиламиноэтилметакрилата в бензоле с динитрилом азонизомасляной кислоты в качестве инициатора [10]. В работе использованы фракции ПДМАЭМА с $\bar{M}_w=1,3 \cdot 10^5$, $4,3 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5$. Полифосфат натрия (ПФ) синтезирован и фракционирован как описано в работе [1], $\bar{M}_w=1,7 \cdot 10^4$, $5,7 \cdot 10^4$ и $6,6 \cdot 10^4$. Синтез полиакриловой кислоты (ПАК) с $\bar{M}_w=1,1 \cdot 10^4$ и 5,6-ионена (ионен) с $\bar{M}_w=1,4 \cdot 10^4$ описан в работах [5, 9, 10]. Молекулярные массы полиэлектролитов определены методом светорассеяния. Для исследования состава и структуры нестехиометричных водо-

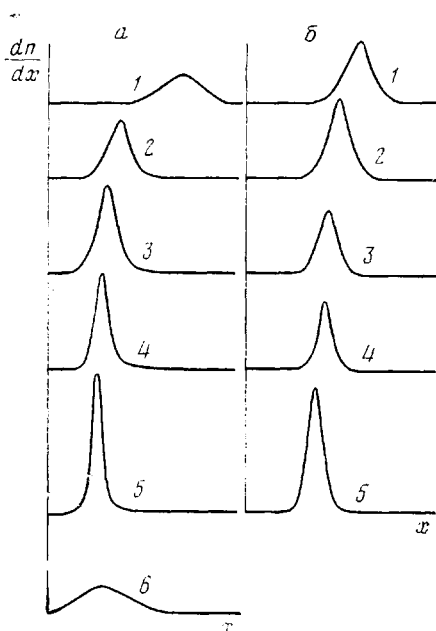


Рис. 1

Рис. 1. Седиментограммы смесей ПДМАЭМА-ПФ (а) и ПДМАЭМА-ПАК (б): а: $\varphi=0,33$ (1); 0,2 (2); 0,1 (3); 0,067 (4); 5 — ПДМАЭМА; 6 — ПФ, рН 4,0; время 60 мин.; б: $\varphi=0,5$ (1); 0,33 (2); 0,2 (3); 0,125 (4); 5 — ПДМАЭМА; рН 5,0, время 100 мин. Концентрации смесей полиэлектролитов и индивидуальных полиэлектролитов 0,35 вес.%, $[\text{NaCl}]=0,1$ моль/л, \bar{M}_w ПАКNa = 14 000, \bar{M}_w ПФ = 17 000, \bar{M}_w ПДМАЭМА-НСl = 630 000; температура 20°, скорость вращения ротора 56 100 об/мин

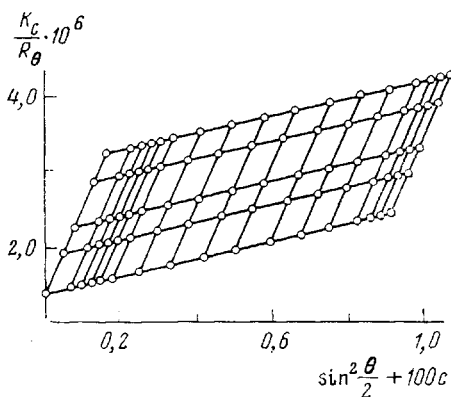


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма Зимма для водного раствора поликомплекса ПДМАЭМА-ПФ состава $\varphi=0,13$, рН 4,0; концентрация NaCl 0,1 моль/л; \bar{M}_w ПДМАЭМА-НСl = 630 000, \bar{M}_w ПФ = 66 000

растворимых ПЭК использованы методы скоростной седиментации и светорассеяния; методики подробно описаны в работе [10].

В данной работе приведены результаты исследования растворов нестехиометрических ПЭК, образованных тремя парами полиэлектролитов: ПДМАЭМА — ПФ, ПДМАЭМА — ПАК, ПФ — ионен. Первым в каждой паре полиэлектролитов указан ЛПЭ. Таким образом, два первые поликомплекса в качестве ЛПЭ включают полимерный катион, и частицы соответствующих ПЭК в растворе заряжены положительно, третий ПЭК включает в качестве ЛПЭ полианион, его частицы несут отрицательный заряд. Состав смесей указанных полиэлектролитов $\varphi=[\text{ОПЭ}]:[\text{ЛПЭ}]$ варьировали в широких пределах: от 0,5 до $6,7 \cdot 10^{-2}$. (В квадратных скобках будем указывать концентрацию полиэлектролитов в основных молях на литр.)

На рис. 1 представлены седиментограммы смесей ПДМАЭМА — ПФ и ПДМАЭМА — ПАК различного состава. Там же приведены седиментограммы растворов отдельных полиэлектролитов солянокислого ПДМАЭМА

(ПДМАЭМА·НСl) и ПФ. Натриевая соль ПАК в условиях опыта не седиментирует. Видно, что во всем исследованном интервале соотношений в соответствующих смесях наблюдается один отчетливо выраженный пик, коэффициент седиментации которого превышает коэффициенты седиментации отдельных компонентов. Отсюда можно сделать вывод о том, что в растворах смесей полиэлектролитов практически отсутствуют свободные компоненты, а седиментирующими частицами являются частицы ПЭК, состав которых совпадает с составом смеси полиэлектролитов. Из

Таблица 1

Молекулярные характеристики ОПЭ, ЛПЭ и ПЭК состава $\varphi=0,33$

Полиэлектролит	$M_w \cdot 10^{-5}$		рН	$I, \text{ моль/л}$	$M_w \cdot 10^{-5}$ ПЭК		$(\bar{R}_g^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	A_2
	ЛПЭ	ОПЭ			экспериментальное значение	расчетное значение		
ПДМАЭМА·НСl – ПФ			4,0	0,1	6,7	6,8	350	$2,9 \cdot 10^{-4}$
ПДМАЭМА·НСl	6,3	0,17	4,0	0,1	5,60	5,60	510	$8,2 \cdot 10^{-4}$
ПДМАЭМА·НСl – ПАК			5,0	0,1			435	$8,6 \cdot 10^{-4}$
ПДМАЭМА·НСl	5,3	0,14	5,0	0,1	0,66	0,85	485	$9,4 \cdot 10^{-4}$
ПФ – ионен			7,0	0,025			—	$1,7 \cdot 10^{-3}$
ПФ	6,6	0,14	7,0	0,025	—	—	$14,3 \cdot 10^{-3}$	

Таблица 2

Влияние молекулярной массы ПДМАЭМА и ПФ на молекулярные характеристики ПДМАЭМА – ПФ состава $\varphi=0,33$ (рН 4,0, $I=0,1$ моль/л NaCl)

$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$			Количество макромолекул в ПЭК		$\bar{R}_g^2 \text{ }^{1/2}, \text{ \AA}$	$A_2 \cdot 10^4$
ПДМАЭМА	ПФ	ПЭК	ПДМАЭМА	ПФ		
1,64	0,17	4,90	1	2	—	2,9
6,30	0,17	6,70	1	7	350	2,9
6,30	0,57	7,37	1	2	380	2,7
6,30	0,66	7,20	1	2	370	2,8

данных скоростной седиментации непосредственно следует, что водные растворы ПЭК можно рассматривать как растворы, содержащие один полимерный компонент – нестехиометричный поликомплекс.

Для измерения молекулярной массы и размеров частиц нестехиометричных ПЭК применяли метод светорассеяния. Данные светорассеяния анализировали методом двойной экстраполяции. Во всех исследованных случаях графики двойной экстраполяции (рис. 2) имеют вид, характерный для молекулярно-дисперсных растворов. Зависимости $(K_c/R_\theta)_0$ от c и $(K_c/R_\theta)_c$ от $\sin^2 \theta/2$ в пределах ошибки эксперимента линейны. Это указывает на то, что во всем исследованном интервале концентраций ПЭК не наблюдается диссоциации его частиц на составные компоненты, а также полиэлектролитного набухания, которое исключали, вводя в раствор NaCl. Результаты светорассеяния для систем ПДМАЭМА – ПФ, ПДМАЭМА – ПАК и ПФ – ионен приведены в табл. 1. Составы ПЭК во всех случаях отвечали $\varphi=0,33$. Молекулярные массы ПЭК рассчитаны в предположении, что частица ПЭК состоит из одной макромолекулы ЛПЭ и соответствующего осново-мольному составу ПЭК ($\varphi=0,33$) количества макромолекул ОПЭ. Иными словами, предполагали равномерное, распределение макромолекул ОПЭ по цепочкам ЛПЭ. При расчете принимали

также во внимание, что образование каждой солевой связи ОПЭ и ЛПЭ сопровождается выделением молекулы низкомолекулярного эклектролита (NaCl или NaBr). Степень превращения в реакции образования ПЭК, рассчитанную по отношению к ОПЭ, полагали равной 100%. Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных значений \bar{M}_w частиц ПЭК свидетельствует о том, что в состав каждой частицы нестехиометричного ПЭК входит только одна макромолекула ЛПЭ.

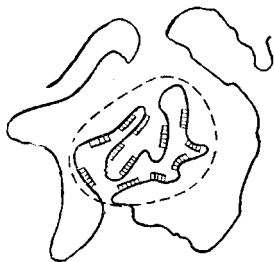
Представляло интерес выяснить, влияет ли молекулярная масса ЛПЭ и ОПЭ на строение частиц нестехиометричных ПЭК. Результаты такого исследования приведены в табл. 2 для ПЭК, образованного ПДМАЭМА и ПФ. Видно, что при соблюдении условия $\bar{P}_{\text{лпэ}} : \bar{P}_{\text{опэ}} > 1$, где \bar{P} — средняя степень полимеризации, изменение молекулярной массы ЛПЭ и ОПЭ в широких пределах не приводит к увеличению содержания первого в частицах ПЭК, если осново-мольный состав смеси не претерпевает изменения ($\varphi = 0,33$). Во всех случаях в частицу ПЭК включается одна макромолекула высокомолекулярного ЛПЭ и соответствующее число макромолекул ОПЭ. Последнее определяется осново-мольным составом ПЭК.

Обратимся теперь к рассмотрению конформационных характеристик частиц ПЭК. Особое внимание обращает на себя относительно небольшое уменьшение размеров частиц ПЭК по сравнению с размерами макромолекул соответствующих высокомолекулярных ЛПЭ (табл. 1). Отсюда следует, что макромолекула ОПЭ взаимодействует с фрагментами макромолекулы ЛПЭ, размеры которых сравнимы с размерами полииона ОПЭ. Макромолекула ОПЭ как бы «распластывается» на цепочке ЛПЭ, при этом солевые связи образуются между близко расположенными по цепи звеньями. В противном случае, т. е. если бы звенья макромолекулы ОПЭ образовывали связи с далеко отстоящими по цепи звеньями ЛПЭ, должна была бы наблюдаться существенно более сильная компактизация частицы ПЭК, как это имеет место в случае необратимых реакций полифункциональных соединений и макромолекул [11]. Причина такого характера взаимодействия ОПЭ с макромолекулами ЛПЭ заключается в том, что рассматриваемые кооперативные реакции между полиэлектролитами являются обратимыми и частицы ПЭК приобретают конформацию, соответствующую минимальному значению свободной энергии, которое при фиксированном числе межмолекулярных контактов в системе отвечает максимальному значению энтропии раствора. Очевидно, последнее достигается именно при указанном способе связывания макромолекул, предполагающем наличие протяженных участков цепочки ЛПЭ, составленных из звеньев, не образовавших химических связей с ОПЭ. Таким образом, частицу нестехиометричного ПЭК можно представить как макромолекулу блок-сополимера, состоящую из гидрофобных (последовательность солевых связей между макромолекулой ОПЭ и фрагментом цепи ЛПЭ) и гидрофильных (последовательность заряженных групп ЛПЭ, не участвующих в образовании солевых связей с ОПЭ) блоков.



В предлагаемой модели не отражено строение участков, которые образованы связанными звеньями. Надо полагать, что они также содержат дефекты большей или меньшей протяженности. Строение этих областей подробно рассматривалось в работах [12, 13], в которых предполагалось чередование последовательностей пар связанных звеньев и разобщенных звеньев, доля которых не превышала 20%. Результаты опытов, приведенные в данной статье, хорошо согласуются с этими представ-

лениями. В изображенной модели они дополнены представлениями о соответствии размеров цепи ОПЭ и участка цепи ЛПЭ, с которым он реагирует. Уменьшение размеров частиц ПЭК по сравнению с размерами макромолекул ЛПЭ обусловлено наличием в частицах ПЭК гидрофобных блоков. По аналогии с растворами блок-сополимеров можно думать, что в растворах нестехиометричных ПЭК вследствие различной растворимости участков цепи ЛПЭ, связанных с ОПЭ солевыми связями, и свободных заряженных звеньев ЛПЭ наблюдается внутримолекулярная сегрегация в частице ПЭК [14]. Это приводит к стабилизации некоторой конформации частицы, более компактной нежели макромолекула ЛПЭ. Такую конформацию можно схематически представить следующим образом:



Частица нестехиометричного ПЭК имеет ядро, состоящее из гидрофобных блоков макромолекул ОПЭ, образовавших последовательности солевых связей с макромолекулой ЛПЭ. Ионизованные звенья ЛПЭ, входящие в ПЭК в избытке, составляют длинные последовательности (петли), находящиеся на периферии частицы и обеспечивающие ее растворимость.

Предложенная модель частицы ПЭК, описывающая ее поведение как макромолекулы блок-сополимера, находящейся в селективном растворителе, предполагает сильную зависимость свойств частиц ПЭК от состава поликомплекса ϕ . Такое исследование проведено на примере ПЭК, образованного ПДМАЭМА и ПФ, результаты представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что в широком интервале изменения ϕ (от 0,5 до $6,7 \cdot 10^{-2}$) частицы ПЭК содержат только одну макромолекулу ЛПЭ — ПДМАЭМА. Напротив, число макромолекул ПФ, связанных с макромолекулой ЛПЭ, увеличивается от 1 до 10 при увеличении ϕ , при этом среднее число макромолекул ПФ \bar{m} , включенное в частицу ПЭК, можно рассчитать по формуле

$$\bar{m} = \phi \bar{P}_{\text{ПДМАЭМА}} / \bar{P}_{\text{ПФ}}$$

Рассчитанные таким образом значения \bar{m} приведены в табл. 3. В той же таблице приведены значения молекулярных масс, рассчитанные в предположении, что частица поликомплекса состоит из одной макромолекулы ПДМАЭМА и \bar{m} макромолекул ПФ. Как видно из таблицы, экспериментальные и расчетные значения M_w , в пределах ошибки эксперимента, совпадают. Последние увеличиваются с ростом ϕ , однако ввиду того, что реакция образования ПЭК сопровождается выделением низкомолекулярного электролита, изменение молекулярной массы невелико. В результате ММ, измеренная методом светорассеяния, в данном случае оказывается характеристикой, мало чувствительной к изменению состава ПЭК.

В то же время, изменение состава приводит к значительным изменениям конформации частиц поликомплекса. С уменьшением ϕ от 0,5 до $6,7 \cdot 10^{-2}$ наблюдается сильное возрастание радиуса инерции $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, и при $\phi = 6,7 \cdot 10^{-2}$ для частиц ПЭК он становится близким к $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ свободного ПДМАЭМА·НСl. При этом число макромолекул ПФ, содержащихся

в частице ПЭК, падает с 10 до 1. Это хорошо согласуется с предложенной моделью нестехиометричного полиэлектролитного комплекса, представляющей частицу ПЭК как макромолекулу блок-сополимера в селективном растворителе. Очевидно, изменение ϕ приводит к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса в частицах ПЭК: с уменьшением ϕ доля звеньев ПДМАЭМА, образующих солевые связи с ОПЭ, падает и соответственно возрастает доля ионизованных групп ЛПЭ, входящих в состав гидрофильных блоков. Это должно приводить к уменьшению внутримолекулярной

Таблица 3

Влияние состава поликомплекса ПДМАЭМА – ПФ на его молекулярные характеристики
(Средневесовая молекулярная масса ПДМАЭМА·НСI 630 000, ПФ – 17 000, $I=0,1$ моль/л NaCl; pH 4,0)

ϕ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$ ПЭК (экспериментальное значение)	Количество макромолекул в ПЭК		$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$ ПЭК (расчетное значение)	$(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, Å	$A_2 \cdot 10^4$	S , ед. седдберга
		ПДМАЭМА	ПФ				
0,5	7,00	1	10	7,00	270	1,05	5,9 *
0,19	7,00	1	8	6,90	300	1,85	—
0,33	6,70	1	6	6,80	350	2,90	6,0 **
0,2	6,75	1	4	6,60	400	4,90	3,7 **
0,13	7,35	1	3	6,50	430	5,15	—
0,10	6,90	1	2	6,40	444	5,90	2,8 **
0,067	7,15	1	1	6,40	477	6,45	2,7 **

ПДМАЭМА·НСI

	6,30		510	8,2	2,5 **
--	------	--	-----	-----	--------

* Коэффициент седиментации определен при [ПЭК]=0,17 вес.%, ** — при [ПЭК]=— [ПДМАЭМА·НСI]=0,35 вес.%.

сегрегации гидрофобных блоков и, следовательно, к возрастанию радиуса инерции частицы ПЭК.

Изменение состава поликомплекса сопровождается изменением термодинамических характеристик растворов нестехиометричных ПЭК. Как видно из табл. 3, второй вириальный коэффициент раствора A_2 возрастает с уменьшением ϕ , приближаясь к значению A_2 для раствора свободного ПДМАЭМА·НСI. Это свидетельствует о том, что основной вклад в исключенный объем частиц ПЭК вносят электростатические силы отталкивания между одноименно заряженными группами ПДМАЭМА·НСI.

Изменение состава ПЭК приводит к значительному изменению гидродинамических характеристик его частиц. Как видно из табл. 3, коэффициент седиментации ПЭК падает с уменьшением ϕ , приближаясь к коэффициенту седиментации свободного ПДМАЭМА·НСI. Очевидно, что при слабой зависимости молекулярной массы частиц ПЭК от состава поликомплекса основным фактором, определяющим поведение коэффициента седиментации частиц ПЭК является размер частицы, который возрастает при уменьшении ϕ вследствие увеличения коэффициента набухания частиц ПЭК, обусловленного электростатическим взаимодействием между заряженными звеньями ПДМАЭМА·НСI, включенными в ПЭК в избытке.

Таким образом, на примере полиэлектролитных комплексов ПДМАЭМА – ПФ мы рассмотрели строение нестехиометричных ПЭК. На основе результатов исследования макромолекулярных характеристик частиц ПЭК предложена модель строения ПЭК как блок-сополимера, состоящего из гидрофильных и гидрофобных блоков. Такая модель является достаточно общей и может быть применена для широкого круга водорастворимых нестехиометричных ПЭК, являющихся продуктами за-

вершенных реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами. В табл. 4 и 5 представлены результаты исследования поликомплексов, образованных ПДМАЭМА и ПАК и ПФ и ионеном. Не останавливаясь подробно на рассмотрении указанных полиэлектролитных комплексов, которое может быть проведено аналогичным образом, отметим лишь, что и в этих случаях частица ПЭК включает одну макромолекулу ЛПЭ,

Таблица 4

Влияние состава поликомплекса ПДМАЭМА – ПАК на его молекулярные характеристики
(Средневесовая молекулярная масса ПАК Na 14 000; $I=0,1$ моль/л NaCl; pH 4,5)

φ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ ПЭК (экспериментальное значение)	Количество макромолекул		$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ ПЭК (расчетное значение)	$(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ Å	$A_2 \cdot 10^{-4}$	S , ед. сведберга
		ПДМАЭМА	ПАК				
0,5	5,6	1	9	5,79	400	7,6	3,3
0,33	5,6	1	6	5,62	435	8,6	2,6
0,2	6,0	1	4	5,50	460	9,0	2,3
0,125	5,5	1	2	5,42	475	9,5	2,1
ПДМАЭМА·НСI							
	5,3			—	485	9,4	2,0

* Коэффициент седиментации определен при [ПЭК] – [ПДМАЭМА·НСI] = 0,35%.

Таблица 5

Влияние состава поликомплекса ПФ – ионен на его молекулярные характеристики
(Средневесовая молекулярная масса ионена 14 000; $I=0,025$ моль/л NaBr)

φ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ ПЭК (экспериментальное значение)	Количество макромолекул в ПЭК		$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ (расчетное значение)	$(\bar{R}_g^2)^{1/2}$	$A_2 \cdot 10^3$	S^* , ед. сведберга
		ПФ	ионен				
0,33	0,66	1	3	0,85	—	1,7	3,4
0,2	0,625	1	2	0,78	—	2,2	2,7
0,125	0,61	1	1	0,73	—	4,8	2,5
Полифосфат натрия							
	0,66					14,3	2,2

* Коэффициент седиментации ПЭК определен при [ПЭК] = 0,35%, ПФ — при [ПФ] – [ПФ] = 0,27%.

и радиус инерции частиц ПЭК, а также значения второго вириального коэффициента их растворов возрастают с падением φ, приближаясь к значениям соответствующих характеристик для свободного ЛПЭ.

Изложенные в статье результаты приводят к представлениям о нестехиометричных ПЭК как о новом типе полимерных ионогенных соединений, которые характеризуются набором фиксированных макромолекулярных характеристик, таких как ММ, размер макромолекулы и др. Реакции между заряженными макромолекулами, взятыми в существенно неэвтомольных соотношениях, приводящие к образованию водорастворимых нестехиометричных ПЭК, следует рассматривать как простой и эффективный путь модификации полиэлектролитов, приводящий к получению блочных макромолекулярных структур. Эти соединения фактически можно рассматривать как блок-сополимеры с чередующимися одנותажными и лестничными участками.

В данной статье мы ограничились рассмотрением водорастворимых ПЭК, для которых сегрегация блоков носила внутримолекулярный характер. Изменение гидрофильно-гидрофобного баланса частиц ПЭК может приводить также к сегрегации гидрофильных и гидрофобных блоков, носящей межмакромолекулярный характер и проявляющейся в образовании ассоциированных частиц поликомплексов. Подробное исследование явлений ассоциации и диссоциации частиц ПЭК составляет предмет следующей публикации.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Харенко, Е. А. Старикова, В. В. Луценко, А. Б. Зезин, *Высокомолек. соед.*, **A18**, 1604, 1976.
2. В. А. Кабанов, А. Б. Зезин, А. В. Харенко, Р. И. Калюжная, *Докл. АН СССР*, **230**, 139, 1976.
3. В. А. Изумрудов, Л. Н. Ермакова, В. А. Касакин, А. Б. Зезин, *Высокомолек. соед.*, **A20**, 400, 1978.
4. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, В сб. *Успехи химии и физики полимеров*, «Химия», 1973, стр. 3.
5. Ж. Г. Гуляева, О. А. Полежаева, А. А. Калачев, В. А. Касакин, А. Б. Зезин, *Высокомолек. соед.*, **A18**, 2800, 1976.
6. Е. Tsuchida, Y. Osada, K. Abe, *Макромолек. Chem.*, **175**, 583, 1974.
7. Е. Tsuchida, Y. Osada, K. Sanada, *J. Polymer Sci.*, **B10**, 3397, 1972.
8. В. А. Изумрудов, А. Б. Зезин, *Высокомолек. соед.*, **A18**, 2488, 1976.
9. Ж. Г. Гуляева, А. В. Зезин, Е. Ф. Разводовский, Т. З. Берестецкая, *Высокомолек. соед.*, **A16**, 1852, 1974.
10. О. А. Харенко, А. В. Харенко, Р. И. Калюжная, В. А. Изумрудов, В. А. Касакин, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов, *Высокомолек. соед.*, **A21**, 1979.
11. И. И. Романцова, Ю. А. Таран, О. В. Ноа, Н. А. Плагэ, *Докл. АН СССР*, **234**, 109, 1977.
12. В. С. Комаров, В. Б. Рогачева, А. А. Беззубов, А. Б. Зезин, *Высокомолек. соед.*, **B18**, 784, 1976.
13. В. В. Луценко, А. А. Лопаткин, А. Б. Зезин, *Высокомолек. соед.*, **A16**, 2429, 1974.
14. Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Advances Coll. Interf. Sci.*, **6**, 201, 1976.

STRUCTURE OF NONSTOICHIOMETRIC WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTE COMPLEXES

*Kharenko O. A., Kharenko A. V., Kasatkina V. A.,
Zezin A. B., Kabanov V. A.*

Summary

Aqueous solutions of the nonstoichiometric polyelectrolyte complexes (polycomplexes containing the excess of one of the polymer components) have been studied. It was shown, that these complexes are to be considered as members of a new type of water-soluble ionogenic polymers being characterized by some definite macromolecular characteristics (molecular mass, size of particles, composition). The particle of the nonstoichiometric polycomplex can be visualized as a molecule of some block copolymer consisting of hydrophobic (a sequence of pairs of polyelectrolytes units forming the salt bonds) and hydrophilic (a sequence of ionized groups of polyelectrolyte being in excess and nonparticipating in the formation of salt bonds) blocks. Due to the different solubility of these blocks one can observe their intramolecular segregation resulting in the stabilization of some conformation of polycomplex particles being more compact than the conformation of initial polyelectrolytes.
