

УДК 541(64+183.12):532.77

ПОВЕДЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

*Изумрудов В. А., Харенко О. А., Харенко А. В.,
Гуллева Ж. Г., Касакин В. А., Зезин А. Б.,
Кабанов В. А.*

В работе исследовано поведение водных растворов нестехиометрических полизелектролитных комплексов в присутствии низкомолекулярных электролитов в широком интервале изменения концентраций последних. На примере ряда систем показано, что с увеличением ионной силы раствора наблюдается уменьшение размеров частиц поликомплексов и значений вторых вириальных коэффициентов их растворов. При этом молекулярная масса частиц поликомплексов остается постоянной. При достижении определенной концентрации соли в растворе нестехиометрического поликомплекса наблюдается разделение фаз, причем в концентрированной фазе обнаруживается стехиометрический комплекс. Показано, что величина ионной силы раствора, при которой частицы поликомплекса теряют растворимость, определяется многими факторами, прежде всего химическим строением индивидуальных полизелектролитов, образующих поликомплекс, и его составом. Исследовано влияние природы низкомолекулярных анионов и катионов на фазовое разделение в растворах поликомплексов. Изучено поведение растворов последних при ионной силе $I > 0,4$ и показано, что в этих условиях наблюдается диссоциация комплекса на индивидуальные полизелектролиты; при этом система вновь становится однофазной. Предложена и обсуждается схема физических и химических превращений частиц полизелектролитного комплекса в водных растворах низкомолекулярных солей.

В предыдущих работах нами было показано, что общим свойством нестехиометрических полизелектролитных комплексов (ПЭК) является их способность растворяться в водных средах [1, 2]. Такие водорастворимые ПЭК образуют новый класс полимерных соединений. В работах [3, 4] на основании подробного исследования водных растворов многочисленных представителей этого класса полизелектролитов предложена модель нестехиометрических ПЭК, представляющая частицу поликомплекса как молекулу блок-сополимера, включающую гидрофобные и гидрофильные блоки. Гидрофобный блок состоит из звеньев полизелектролитов, образовавших между собой последовательности солевых связей (самостоятельно поликомплекс), а гидрофильные блоки представляют собой ионизованные звенья полизелектролита, включенного в нестехиометрический ПЭК в избытке. Интересная особенность этих своеобразных блок-сополимеров связана с необычным строением и свойствами гидрофобных блоков, которые возникают в результате обратимой химической реакции между двумя противоположно заряженными полизелектролитами. Так, гидрофобные блоки, например, могут быть разрушены, а следовательно, превращены в гидрофильные при введении в растворы нестехиометрических ПЭК низкомолекулярных солей. Последнее обстоятельство приводит к появлению комплекса необычных свойств у таких соединений в водно-солевых растворах.

Полиметакриловую кислоту (ПМАК), поли-4-винил-N-этилпиридинийбромид (ПВП-alk), поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ПА), 5, 6-ионенбромид (ионен)

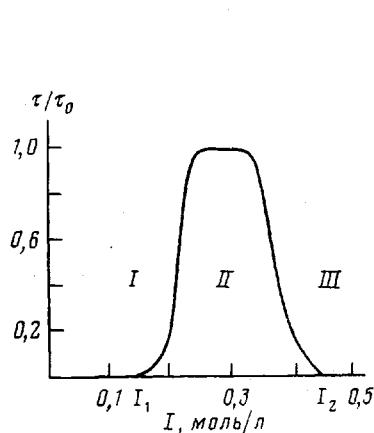


Рис. 1. Зависимости приведенной мутности раствора τ/τ_0 смеси ПМАК и ПВП·alk ($M_w=60\,000$) состава $\phi=0,33$ от ионной силы раствора; $pH\,7,5$

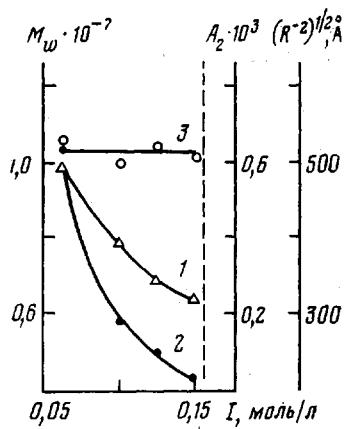


Рис. 2. Молекулярные характеристики частиц поликомплекса ПМАК-ПВП·alk в зависимости от ионной силы раствора: 1 – $(R_g^2)^{1/2}$, 2 – A_2 , 3 – M_w . Пунктирной линией отмечена область фазового разделения. M_w ПВП·alk составляет 60 000; $pH\,7,5$

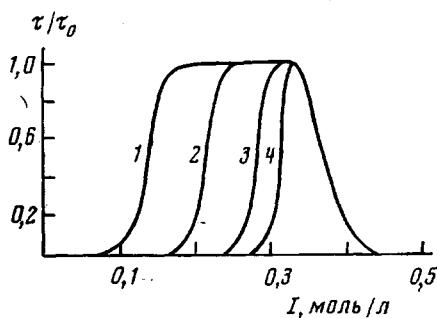


Рис. 3. Зависимость приведенной мутности растворов τ/τ_0 смесей ПМАК-ПВП·alk различных составов от ионной силы раствора; $\phi=0,4$ (1), $0,33$ (2); $0,25$ (3) и $0,2$ (4); $pH\,7,5$

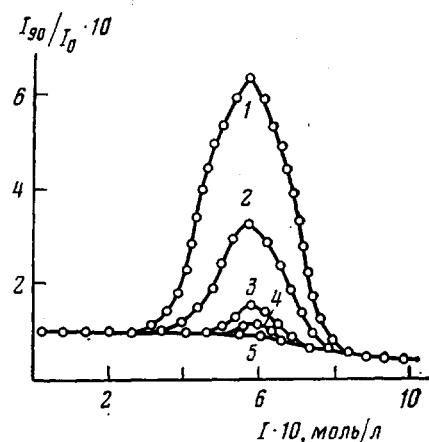


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности рассеянного света I_{90}/I_0 растворов смесей ПА-ПФ различных составов от ионной силы раствора; $\phi=0,33$ (1), $0,25$ (2), $0,2$ (3), $0,16$ (4) и $0,125$ (5); $pH\,4,0$

полиакриловую кислоту (ПАК) и полифосфат натрия (ПФ) синтезировали и фракционировали как описано в работах [1, 4, 5, 6].

Для определения состава нерастворимых полизелектролитных комплексов использовали метод препаративного ультрацентрифугирования. Седиментационные исследования проводили с помощью ультрацентрифуги Spinko-E при скорости вращения ротора 30 000 об./мин и 20°. Содержание компонентов поликомплекса в супернатанте определяли следующим образом: ПВП·alk – спектрофотометрически на приборе *Spectord* (ГДР) по характеристическому поглощению при $\lambda=257$ нм; ПАК, ПМАК, ПА – методом потенциометрического титрования на потенциометре $pH\,340$. Определение концентрации ПФ в присутствии ПА, препятствующего применению описанной в работе [7] методики вследствие образования нерастворимого поликомплекса между солянокислым ПА и отрицательно заряженной гетерополифосформолибденованадиевой кислотой, проводили методом равновесного диялизма. Предварительно аликовитную часть супернатанта гидролизовали в 5%-й азотной кислоте при 60° в течение 24 час. Диялиз проводили в солевых водных растворах ($c_{NaCl}=0,5$ моль/л). Количественное содержание о-фосфата определяли по методике [7].

В дальнейшем, как и ранее, полиэлектролит, включенный в состав нестехиометрического ПЭК в избытке, будем называть лиофилизирующим полиэлектролитом, а второй компонент поликомплекса, входящий в его состав в недостатке,— опорным полиэлектролитом. Ранее нами было показано, что растворимость нестехиометрических ПЭК обусловлена наличием ионизованных групп лиофилизирующего полиэлектролита [1–4]. В данной работе будут рассмотрены лишь ПЭК, в которых степень полимеризации лиофилизирующего полиэлектролита $P_{\text{лпз}}$ существенно выше степени полимеризации опорного полиэлектролита $P_{\text{опз}}$.

Рассмотрим в качестве примера поведение нестехиометрического ПЭК, образованного ПМАК (лиофилизирующий полиэлектролит) и ПВП·alk (опорный полиэлектролит), состава $\varphi=0,33$. Под составом нестехиометрического ПЭК понимается отношение $\varphi=[\text{ОПЭ}]:[\text{ЛПЭ}]$ в частицах поликомплекса. В квадратных скобках даются концентрации звеньев опорного и лиофилизирующего полиэлектролитов соответственно. В условиях эксперимента практически все карбоксильные группы, включенные в ПЭК в избытке, ионизованы. Наглядное представление о поведении нестехиометрических ПЭК в водно-солевых растворах дает кривая турбидиметрического титрования раствора поликомплекса раствором NaBr , приведенная на рис. 1, в виде зависимости мутности нормированной к максимальной мутности системы от ионной силы раствора. Значение ионной силы раствора является суммой значений ионной силы, создаваемой низкомолекулярным электролитом, введенным в раствор, и электролитом, выделившимся в результате межмакромолекулярной реакции. На кривой, представленной на рис. 1, можно выделить три области (I, II, III), следующие друг за другом в порядке увеличения ионной силы раствора. В области I повышение ионной силы раствора не сопровождается изменением фазового состояния — система остается гомогенной. При достижении некоторого значения ионной силы раствора $I=I_1$ наблюдается рост мутности системы, свидетельствующий о разделении раствора на фазы (область II). Дальнейшее увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению мутности системы, и при ионной силе, равной $I=I_2$, система вновь становится гомогенной. Таким образом, при ионной силе раствора нестехиометрического ПЭК $I < I_1$ и $I > I_2$ (области I и III) соответственно система является однофазной, а при ионной силе $I_1 < I < I_2$ (область II) она гетерофазна (в этой области сосуществуют две фазы). Такое поведение характерно для всех изученных в настоящее время растворов нестехиометрических ПЭК и может быть иллюстрировано на примере ПЭК, образованных ПАК и ионеном, ПАК и ПА, ПА и ПФ и т. п. Следует, однако, заметить, что положение границ между областями I и II, II и III (величины I_1 и I_2) сильно зависит от природы полиэлектролитов, образующих ПЭК.

Рассмотрим последовательно изменение состояния нестехиометрических ПЭК в этих областях изменения ионной силы раствора. Рассмотрение проведем на примере ПЭК, образованного ПМАК и ПВП·alk. В первой области ($I < I_1$) раствор нестехиометрического поликомплекса ведет себя аналогично растворам гибкоцепных полионов. Из данных, полученных методом светорассеяния и приведенных на рис. 2, следует, что повышение ионной силы раствора (увеличение концентрации NaBr) сопровождается уменьшением как размеров частиц поликомплекса (радиус инерции $(R_g^2)^{1/2}$, кривая 1), так и второго вириального коэффициента (кривая 2). Существенно, что в этой области ионных сил раствора молекулярная масса частиц поликомплексов \bar{M}_w остается постоянной (кривая 3). Таким образом, изменения радиуса инерции и вторых вириальных коэффициентов отражают конформационные изменения частиц поликомплекса постоянного состава при изменении их средства к растворителю. Иными словами в описанной области изменений ионной силы раствора ($I < I_1$) нестехиометрический ПЭК ведет себя как полимерное соединение с некоторым определенным составом φ и постоянным значением \bar{M}_w . Такое поведение характер-

но для широкого круга нестехиометрических ПЭК в достаточно разбавленных растворах низкомолекулярного электролита.

Как видно из того же рис. 2, в точке $I=I_1, A_2 \rightarrow 0$. В этой точке нестехиометрический ПЭК теряет растворимость, высыпается. Прежде чем рассматривать состояние системы в области II ($I_1 < I < I_2$), заметим, что положение границы между областями I и II, или значение I_1 , определяется многими факторами, прежде всего I_1 при прочих равных условиях зависит от химического строения лиофилизирующего и опорного полиэлектролитов, образующих нестехиометрический ПЭК. Так, поликомплекс из ПМАК и ПВП·alk состава $\phi = 0,33$ при концентрации его в растворе 0,118 г/дл высыпается NaBr при $I = 0,15$ моль/л. ПЭК того же состава и той же концентрации, но образованный ПАК и ионеном, высыпается из раствора при гораздо меньших концентрациях NaBr ($I = 0,05$ моль/л). Заметим, что $R_{\text{ппэ}}$ и $R_{\text{опэ}}$ для обоих систем имеют близкие значения.

Высыпающее действие низкомолекулярных солей сильно зависит и от состава нестехиометрического ПЭК. Это видно из рис. 3 и 4, на которых приведены кривые турбидиметрического титрования растворов нестехиометрических ПЭК различного состава, образованных ПМАК и ПВП·alk (рис. 3) и ПА и ПФ (рис. 4). Можно видеть, что с уменьшением содержания в частицах ПЭК опорного полиэлектролита, т. е. с уменьшением ϕ , для высыпания ПЭК требуется все возрастающее количество соли. И, наконец, когда ϕ становится достаточно малым (для рассматриваемых поликомплексов $\phi = 0,14$ и $0,16$ соответственно), нестехиометрический ПЭК сохраняет растворимость во всем исследованном интервале ионной силы I . Этот результат естествен, так как уменьшение ϕ в соответствии с принятой нами моделью нестехиометрического ПЭК означает возрастание относительного содержания в его частицах гидрофильных блоков, состоящих из ионизированных звеньев лиофилизирующего полиэлектролита, а значит, и гидрофилизацию частиц поликомплекса. Последнее отражается в возрастании A_2 растворов ПЭК при уменьшении ϕ .

При фиксированном составе нестехиометрического ПЭК его устойчивость к высыпанию зависит от способности низкомолекулярных ионов связываться с ионизованными звеньями лиофилизирующего полиэлектролита. Это можно проиллюстрировать на примере поведения ПЭК, сформированного ПАК и ионеном (рис. 5). На рис. 5 *приведены кривые турбидиметрического титрования растворов нестехиометрического поликомплекса состава $\phi = 0,33$ растворами 1,1-валентных низкомолекулярных электролитов. Видно, что природа аниона практически не влияет на величину I_1 . Положение точки, в которой наблюдается разделение фаз, при $\phi = \text{const}$ зависит только от природы катиона. Растворимость нестехиометрических ПЭК в солевых водных растворах возрастает в ряду $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl} < (\text{CH}_3)_4\text{NCl}$. Известно, что в той же последовательности убывают константы связывания низкомолекулярного катиона с карбоксилатионом [8].

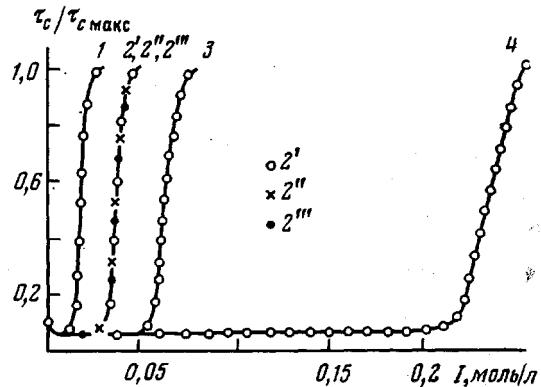


Рис. 5. Кривые турбидиметрического титрования растворов смеси ПАК – ионен состава $\phi = 0,33$ растворами LiCl (1); NaX (2'-2'''), где X=Cl (2'); Br (2''); I (2'''); KCl (3); $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ (4). Концентрация поликомплекса 0,01 вес. %

* Данные получены А. А. Калачевым.

**Результаты анализа состава фаз системы ПА – ПФ
($\bar{P}_{\text{лпэ}}=3200$, pH 4,5)**

Осново-мольный состав смеси ПФ : ПА	$\bar{P}_{\text{ПФ}}$	I , моль/л	Концентрация компонентов в осадке, моль/л		Состав ПЭК в осадке ПФ/ПА
			ПА	ПФ	
0,33	170	0,57	0,0040	0,0035	1
0,29	170	0,57	0,0033	0,0033	1
0,25	170	0,57	0,0029	0,0028	1
0,22	170	0,57	0,0024	0,0025	1
0,20	170	0,57	0,0022	0,0021	1
0,17	170	0,57	0,0015	0,0012	1
0,5	3000	0,85	0,0015	0,0048	1
0,33	3000	0,85	0,0052	0,0047	1
0,25	3000	0,85	0,0052	0,0046	1
0,20	3000	0,85	0,0050	0,0044	1

Положение точки I_1 , в которой наблюдается разделение растворов нестехиометрических ПЭК на две жидкие фазы ($\varphi=\text{const}$), зависит и от концентрации их растворов подобно тому, как это имеет место при высаливании линейных полиэлектролитов, от температуры (при ее повышении растворимость ПЭК увеличивается), от молекулярной массы опорного и лиофилизирующего полиэлектролитов. Подробный анализ влияния этих факторов на фазовые равновесия в растворах подобных ПЭК выходит за рамки данной статьи и составляет предмет дальнейших публикаций. Сказанное выше хорошо согласуется с представлениями о нестехиометрических водорастворимых поликомплексах как о новых макромолекулярных соединениях, поведение которых следует рассматривать с тех же позиций, что и поведение индивидуальных макромолекул.

Поведение нестехиометрических ПЭК во второй области ($(I_1 < I < I_2)$, гетерофазная система) существенно отличается от поведения обычных полимеров. Это ярко проявляется в резком изменении соотношения опорного и лиофилизирующего полиэлектролитов в обеих фазах. Ниже приведены результаты анализа фаз системы ПМАК – ПВП·alk ($I=0,025$ моль/л, pH 7,5).

Осново-мольный состав смеси ПВП·alk:ПМАК	0,33	0,25	0,20
Концентрация компонентов, моль/л:			
ПМАК в смеси *	0,015	0,020	0,025
ПМАК в супернатанте	0,010	0,014	0,021
ПВП·alk в супернатанте	0,0002	0,0001	0,0002
ПВП·alk:ПМАК в осадке	1	1	1

В таблице представлены результаты анализа фаз, на которые делятся растворы ПЭК, образованных ПА и ПФ различного состава ($\bar{P}_{\text{лпэ}}=3200$, pH 4,5).

Видно, что в обеих системах (ПВП·alk:ПМАК и ПА:ПФ) в концентрированной фазе независимо от состава поликомплекса обнаруживается стехиометрический ПЭК ($\varphi=1$). Аналогичная картина наблюдается для всех до сих пор изученных нами растворов нестехиометрических ПЭК различных составов. Априори ясно, что в той области значений ионных сил раствора ($I_1 < I < I_2$) концентрация низкомолекулярного электролита оказывается достаточно высокой, чтобы солевые связи (ионные пары) между звенями опорного и лиофилизирующего полиэлектролитов могли частично диссоциировать в присутствии низкомолекулярного электролита. Эти явления рассмотрены для стехиометрических поликомплексов, образованных парами

* Концентрация ПВП·alk в смеси для всех составов составляет 0,005 моль/л.

сильных [9] и слабых полиэлектролитов, в наших работах [10], в том числе и для некоторых рассматриваемых в этой работе ПЭК. Опираясь на данные этих исследований, можно заключить, что в рассматриваемой области значений ионных сил повышение I должно сопровождаться уменьшением глубины превращения в реакции между лиофилизирующим и опорным полиэлектролитами, или (что то же самое) уменьшением количества солевых связей между звенями полимерных реагентов. Тем не менее количество связанных солевыми связями звеньев опорного и лиофилизирующего полиэлектролитов во второй области остается заметным, о чем свидетельствует наличие концентрированной фазы стехиометричного поликомплекса.

Если химический состав концентрированной фазы оказывается определенным и одним и тем же для широкого круга нестехиометрических ПЭК, то поведение разбавленной фазы, находящейся с ней в равновесии, выглядит значительно сложнее. И хотя анализ поведения этой фазы не является предметом данной статьи, заметим, что здесь может содержаться либо только лиофилизирующий полиэлектролит, включенный в исходный поликомплекс в избытке, либо нестехиометрический ПЭК, состав которого φ_2 отличается от состава исходного ПЭК φ_1 , причем $\varphi_2 < \varphi_1$ и φ_2 уменьшается с ростом ионной силы раствора.

Рассмотренные выше результаты химического анализа фаз обнаруживают интересное и необычное поведение исследуемых макромолекулярных соединений, которое заключается в том, что фазовые переходы в таких системах сопряжены с химическими превращениями (перераспределением солевых связей), приводящими к изменению состава существующих фаз. Это оказывается возможным благодаря обратимости химических реакций, в результате которых образуются новые макромолекулярные соединения — нестехиометрические ПЭК. Можно думать, что главной движущей силой перераспределения солевых связей и (как следствие этого) накопления лиофилизирующего полиэлектролита в разбавленной фазе является увеличение энтропии всей системы в целом, сопровождающее перенос в разбавленную фазу макромолекул лиофилизирующего полиэлектролита, включенных в исходный поликомплекс в избытке.

Рассмотрим, наконец, переход из второй в третью область и состояние системы в области III. Прежде всего отметим, что положение границ между этими областями, или значение I_2 , в отличие от I_1 мало чувствительно к изменению состава смеси полиэлектролитов. Это, по-видимому, можно объяснить поведением стехиометрического поликомплекса, выделяющегося в концентрированную фазу в области II. Как уже отмечалось выше, в области III система вновь становится гомогенией, но теперь это уже обусловлено разрушением стехиометрического ПЭК, о чем свидетельствуют данные скоростной седиментации, представленные на рис. 6, где в качестве примера приведены седиментограммы, полученные при исследовании ПЭК, образованного ПМАК и ПВП·alk состава $\varphi=0,14$. Отметим, что этот поликомплекс растворим во всем исследованном интервале ионных сил. Видно, что в гомогенных растворах вплоть до значений ионных сил $I=0,4$ моль/л частицы нестехиометрических ПЭК сохраняют свою индивидуальность и седimentируют одним пиком. Это свидетельствует о том, что в области гомоген-

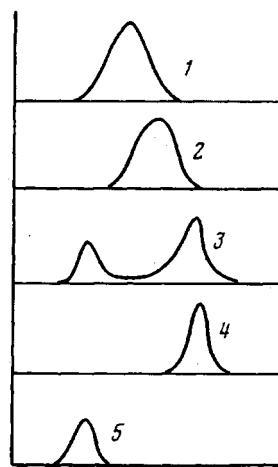
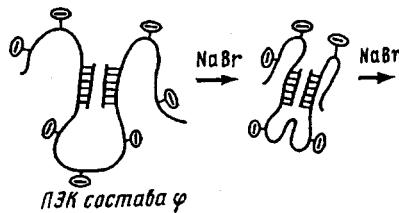


Рис. 6. Седиментограммы растворов смесей ПМАК — ПВП·alk состава $\varphi=0,143$ ионной силы $I=0,2$ (1); $0,35$ (2), $0,48$ моль/л (3), а также натриевых солей ПМАК (4) и ПВП·alk (5); pH 7,5. Скорость вращения ротора $56\,100$ об./мин, время — 1 час

ных растворов не происходит каких-либо перестроек ПЭК, а изменение его состава, наблюдаемое при высаливании поликомплекса из раствора, связано прежде всего с процессами разделения фаз. При ионной силе раствора $I > I_2$ на седиментограммах обнаруживается два пика, коэффициенты седиментации которых находятся в хорошем соответствии с коэффициентами седиментации отдельных полиэлектролитов (рис. 5). При тех же значениях ионной силы раствора $I \geq I_2$ происходит разрушение стехиометрического поликомплекса состава $\varphi = 1$ и разделение его компонентов в пространстве. В области III, так же как и в области II, фазовое состояние системы тесно связано с химическими реакциями между полиэлектролитами, образующими ПЭК. В рассмотренном случае (область III) введение значительных количеств низкомолекулярного электролита в растворы нестехиометрических поликомплексов приводит к практически полному смещению равновесия между полиэлектролитами в сторону образования исходных макромолекулярных реагентов и к разделению их в пространстве. Изученные нами полиэлектролиты при выбранных концентрации и ионной силе раствора не высаливаются в отличие от описанной в литературе пары полистиролсульфонат натрия — политриметилбензилвиниламмонийхлорид [11], поэтому в области III смеси полиэлектролитов удерживаются в растворе.

Рассмотренные выше результаты исследования поведения нестехиометрических ПЭК в водных растворах солей позволяют достаточно подробно проследить эволюцию частиц таких поликомплексов при изменении ионной силы раствора. Отметим, что в общих чертах картина изменения состояния нестехиометрических ПЭК оказывается универсальной и что химические и фазовые превращения, которые претерпевают такие макромолекулярные соединения, обратимы. Схематически они могут быть изображены следующим образом:



- $\xrightarrow{\text{NaBr}}$ { 1. Раствор (лиофилизирующий полиэлектролит или поликомплекс состава $\varphi_2 < \varphi_1$)
2. Осадок (стехиометрический полиэлектролитный комплекс)
 $\downarrow \text{NaBr}$
несвязанные полиэлектролиты

В первой области увеличение ионной силы раствора приводит к ухудшению термодинамического качества растворителя, что сопровождается уменьшением значений вторых вириальных коэффициентов и размеров частиц поликомплекса. Во второй области наблюдается разделение раствора на две фазы, что сопровождается изменением состава нестехиометрического ПЭК. И, наконец, в третьей области поликомплекс разрушается, и индивидуальные полиэлектролиты вновь переходят в раствор.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Изумрудов, В. А. Касаикин, Л. Н. Ермакова, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., А20, 400, 1978.
2. А. Б. Зезин, В. А. Касаикин, В. А. Изумрудов, В. А. Кабанов, Тезисы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Ташкент, 5, 128, 1978.

3. *O. A. Харенко, А. В. Харенко, В. А. Касацкин, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *A21*, 2326, 1979.
 4. *O. A. Харенко, В. А. Изумрудов, А. В. Харенко, В. А. Касацкин, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *A22*, 218, 1980.
 5. *Ж. Г. Гуляева, О. А. Полетаева, А. А. Калачев, В. А. Касацкин, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед.*, *A18*, 2800, 1976.
 6. *А. В. Харенко, Е. А. Старикова, В. В. Луценко, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед.*, *A18*, 1604, 1976.
 7. *T. Rossel*, Z. Analyt. Chem., *196*, 6, 1963.
 8. *U. P. Strauss, I. P. Leung*, J. Amer. Chem. Soc., *87*, 1476, 1965.
 9. *I. Michaely, T. Bejerano*, J. Polymer Sci., C *7*, 909, 1969.
 10. *А. Б. Зезин*, Докторская диссертация, Москва, МГУ, 1976.
 11. *A. Michaels, L. Mir, N. Schneider, I. Phys. Chem.*, *69*, 1447, 1965.
-

BEHAVIOUR OF NON-STOICHIOMETRIC POLYELECTROLYTE COMPLEXES IN AQUEOUS SALTS SOLUTIONS

*Izumrudov V. A., Kharenko O. A., Kharenko A. V., Gulyaeva Zh. G.,
Kasatkin V. A., Zelin A. B., Kabanov V. A.*

Summary

The behaviour of aqueous solutions of non-stoichiometric polyelectrolyte complexes (PEC) has been studied in the presence of low-molecular electrolytes in the wide range of their concentrations. It was shown for the range systems that the dimensions of PEC particles and the values of second virial coefficients of their solutions were decreased with increase of the ionic strength. The molecular mass of PEC particles retains constant. At some concentration of the salt the phase separation was observed with stoichiometric complex being in the concentrated phase. It was shown that the value of ionic strength being critical for the PEC solubility depends on many factors and first of all on the chemical structure and composition of polyelectrolytes forming the polycomplex. The influence of the nature of low-molecular cations and anions on the phase separation in PEC solutions was studied. It was found that at the value of ionic strength being more than 0.4 polycomplex dissociated into the individual polyelectrolytes and the system became homogeneous. The scheme of physical and chemical transformations of PEC particles in aqueous low-molecular salts solutions is suggested and discussed.
