

УДК 541(64+183.12)

О ДВУХ ТИПАХ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В РЕАКЦИЯХ МЕЖДУ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

*Харенко А.В., Калюжная Р.Н., Зезин А.Б.,
Габанов В.А.*

Проведено независимое изучение равновесий реакций между высокомолекулярным поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом и олиго- и полифосфатами, описывающих обратимую ассоциацию химически комплементарных макромолекул (равновесие I) и обратимую химическую реакцию между звеньями разноименно заряженных полиэлектролитов (равновесие II). Обнаружено, что олиго- и полифосфаты однородно распределяются между макромолекулами поликатиона. Показано, что реакции между химически комплементарными макромолекулами, имеющими высокие степени полимеризации ($P \sim 1000$), удовлетворительно описываются в терминах только равновесия II и их следует рассматривать как химические превращения, протекающие в комплексных частицах. Взаимодействие олигомерных молекул ($P \sim 4-10$) с высокомолекулярными цепочками могут быть описаны в терминах равновесия I, т. е. они осуществляются путем последовательного присоединения отдельных молекул олигомера к высокомолекулярной цепи, причем практически все звенья олигомерной частицы образуют с последней химические связи. Полный анализ равновесий межмакромолекулярных реакций опирается на совместное рассмотрение обоих типов указанных равновесий.

Изучение равновесий химических реакций между полиэлектролитами является одним из важнейших путей для создания общей теории межмакромолекулярных реакций. Двойственная природа макромолекулярных реагентов определяет два существенно различных подхода к анализу этих реакций. Такая особенность межмакромолекулярных реагентов ярко проявляется при исследовании реакций с участием олигомерных цепочек [1-3].

В настоящей работе изучены равновесия реакций между полиоснованием, имеющим высокую ММ, и олигомерными и полимерными фосфатами различных степеней полимеризации.

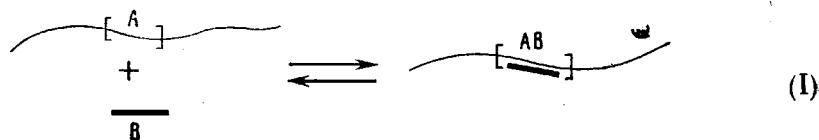
Олигофосфаты (ОФ) со степенью полимеризации $P_{\text{OF}}=4$ (ОФ-4), 7 (ОФ-7), 19 (ОФ-19), 26 (ОФ-26) синтезировали и характеризовали по методике работы [4]. Полифосфаты (ПФ) со степенью полимеризации $P_{\text{PF}}=170$ (ПФ-170) и 3000 (ПФ-3000) синтезировали и характеризовали по методике работы [5].

Поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилат (ПА) получали фотополимеризацией *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата в массе [4]. Молекулярная масса, определенная методом светорассеяния, $\bar{M}_w=10^6$.

Изучение реакций между полиэлектролитами проводили методом потенциометрического титрования на потенциометре pH-121. Седиментационные исследования проводили по методике работы [6]; для определения концентрации свободного ОФ или ПФ аликовитную часть после осаждения поликомплекса гидролизовали до *o*-фосфата в растворе 20%-ной азотной кислоты при 60° в течение 24 ч. По методике работы [7] готовили раствор гетерополифосформолибденованадиевой кислоты. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре «Спеккорд» (ГДР) при $\lambda=380$ нм. Концентрацию *o*-фосфата определяли по калибровочному графику.

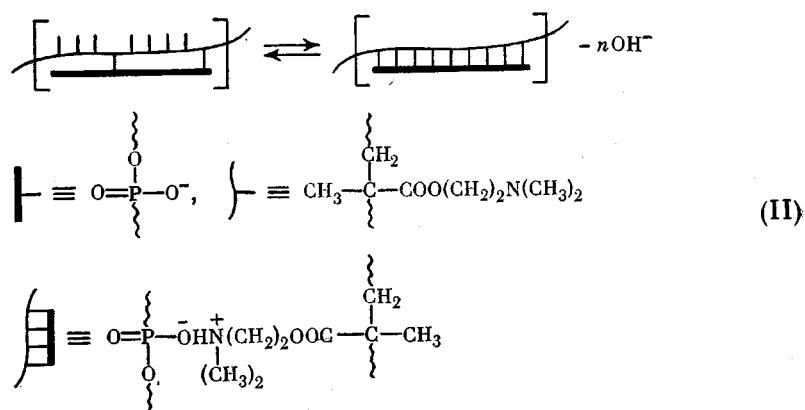
Двойственная природа макромолекулярных реагентов приводит к представлению о двух типах равновесий реакций между ними. Равновесие (I)

описывает обратимую реакцию, приводящую к образованию частицы полимерно-ионного комплекса (ПЭК).



Для удобства в дальнейшем эту реакцию будем называть обратимой ассоциацией химически комплементарных макромолекул А, имеющих высокую молекулярную массу, и олигомерных молекул В, где А=ПА, а В= =ОФ, причем $P_A \gg P_V$. Квадратными скобками выделен фрагмент макромолекулы А, способный ассоциировать с молекулой В. При этом состояние остальной части макромолекулы А не определено: эта часть цепи может быть либо свободной, либо оккупированной другими макромолекулами олигомера В. Таким образом, равновесие (I) определяет соотношение связанных с цепочкой А и свободных олигомерных молекул В. В терминах этого равновесия количество связей, образованных олигомерной цепочкой В с высокомолекулярной цепочкой А, вообще говоря, принимается несущественным; поэтому для изучения равновесия (I) достаточно воспользоваться методом, позволяющим отличить свободные частицы В от частиц В, включенных в макромолекулярное соединение АВ. Такую возможность, в частности, дает метод скоростной седиментации, который и был использован в данной работе. Применение этого метода основано на существенных различиях в коэффициентах седиментации свободной частицы В и частицы В, включенной в комплекс. В терминах равновесия (I) олигомерная частица В, которая по существу является полифункциональным соединением, рассматривается как единичная реакционная частица, свойством которой является способность ассоциировать с частицей А.

В противоположность этому равновесие



описывает поведение макромолекулы А и олигомера В как полифункциональных соединений, т. е. обратимую реакцию между отдельными звеньями А и В. В этом случае следует различать связанные и несвязанные состояния пар звеньев цепочек А и В. Звенья А и В мы считаем связанными, если они образуют ионную пару (солевую связь). В рассматриваемых реакциях образование каждой солевой связи приводит к выделению гидроксила-иона, поэтому для изучения равновесия (II) использовали метод потенциометрического титрования. Таким образом, при анализе равновесия (II) в качестве единичных реакционных частиц рассматривали пары звеньев, принадлежащих цепочкам А и В, где каждое звено является монофункциональным реагентом.

Очевидно, что полный анализ равновесий в межмакромолекулярных реакциях должен опираться на совместное рассмотрение обоих типов указанных равновесий с общих позиций. До сих пор, однако, в литературе используют лишь частичные подходы, т. е. описывают межмакромолекулярные реакции в терминах либо равновесия (I), либо равновесия (II). В частности, в работах [1, 3, 8, 9] рассмотрение таких реакций проводили в терминах равновесия (I), причем в работе [8] описаны реакции, приводящие к образованию ПЭК, а в работах [1, 3] реакции, приводящие к образованию поликомплексов, стабилизированных водородными связями. При этом было постулировано, что молекулы олигомера образуют с высо-

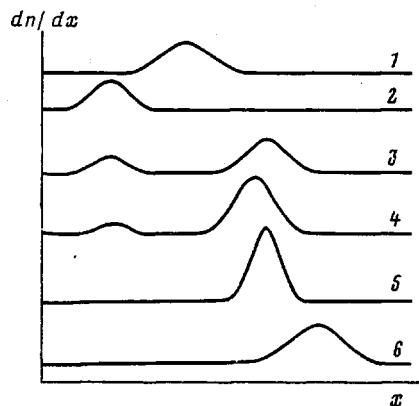
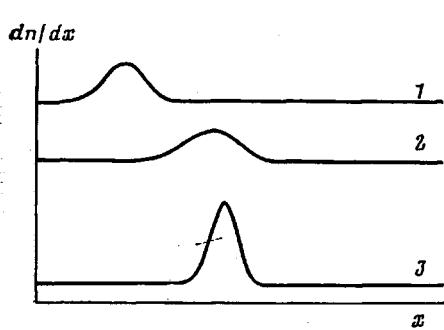


Рис. 1. Седиментограммы ПА (1), эквимольных смесей ПА и ОФ-19 (2, 3). pH 9,2 (1, 2), 9,0 (3); время 36 мин; 56 100 об/мин; [ПА]=[ОФ]=0,015 моль/л. Здесь и на рис. 2-7 [NaCl]=0,01 моль/л

Рис. 2. Седиментограммы ПА (1), ПФ-170 (2), эквимольных смесей ПА и ПФ-170 (3-6) при pH 9,5 (1-3); 9,35 (4); 9,25 (5); 9,10 (6); [ПА]=[ПФ]=0,015 моль/л

комолекулярной цепочкой максимальное или некоторое постоянное (достаточно большое) число связей независимо от глубины превращения в реакции (I), т. е. предполагается, что равновесие реакции (II) полностью или почти полностью смешено вправо. Хотя в этих работах не приводится количественного измерения числа связей, образованных цепочкой олигомера, такие априорные посылки следует считать разумными для выбранных авторами объектов и (или) условий, в которых осуществляется реакция.

Другой подход, опирающийся на рассмотрение равновесия реакции (II) использован в работах [10-14], в которых изучены реакции между полизлектролитами. Справедливость такого подхода основана на том, что уже при малых глубинах превращения в реакции (II) макромолекулы обоих компонентов включены в частицы ПЭК, т. е. равновесие (I) полностью смешено вправо. Такая ситуация характерна для реакций, в которых оба реагирующих полизлектролита имеют достаточно высокие ММ, что и имело место в этих экспериментах. Тем не менее в одной из цитированных работ [12] уже отмечалась необходимость комплексного подхода при анализе межмакромолекулярных реакций. Такой подход перспективен при рассмотрении реакций олигомерных электролитов [4], хотя авторы этой работы ограничились формальным анализом таких реакций в терминах равновесия (II).

В данной работе проведено независимое изучение равновесий (I) и (II) реакций между высокомолекулярным ПА и олиго- и полифосфатами.

Равновесие указанных реакций можно в принципе смещать различными способами. Один из них заключается в изменении активности ОФ и ПФ в растворе, что должно приводить к смещению вправо как равновесия

(I), так и равновесия (II). Однако ввиду неопределенности понятия активности ионогенного полифункционального соединения, а также наблюдаемых в эксперименте особенностей поведения таких систем, описанных в работе [15], нами был использован другой способ. Этот способ заключается в последовательном понижении pH раствора, содержащего эквимольные количества реагирующих соединений. При этом происходит увеличение эффективного заряда (протонирование) высокомолекулярного ПА, что в свою очередь сопровождается увеличением его сродства к ОФ и ПФ и соответствующим смещением равновесий (I) и (II) вправо.

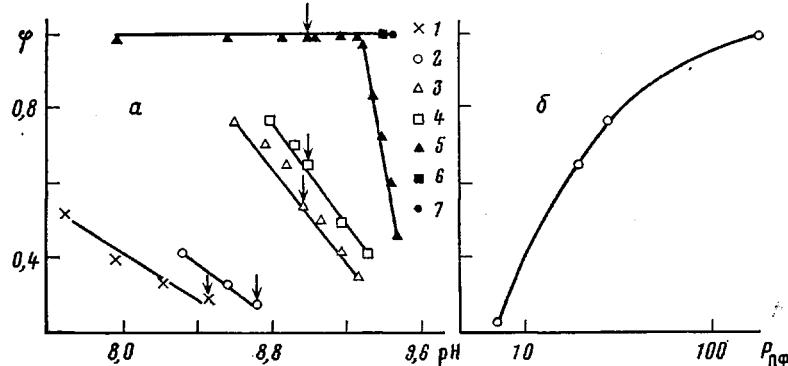


Рис. 3. Зависимость ϕ от pH для реакции ПА с ОФ и ПФ различных степеней полимеризации (a) и от степени полимеризации ОФ и ПФ при pH 8,8 (б). Здесь и на рис. 4-7: 1 – ОФ-4, 2 – ОФ-7, 3 – ОФ-19, 4 – ОФ-26, 5 – ПФ-170, 6 – ПФ-3000, 7 – ПАК-14 000. Здесь и на рис. 4-7 [ПА] = [ПФ] = [ОФ] = [ПАК] = 0,015 моль/л. Шкала абсцисс – логарифмическая (б)

Равновесие (I) изучали методом скоростной седиментации. Распределение ОФ и ПФ, связанных с ПА и свободных, устанавливали измерением концентрации свободного ОФ или ПФ в супернатанте после отделения соответствующих ПЭК в препаративной центрифуге (для ОФ) или из анализа седиментограмм, полученных с помощью аналитической ультрацентрифуги (для ПФ). Если в результате реакции образовывались нерастворимые ПЭК, то исследование проводили, используя ротор Ti-50 при скорости вращения 30 000 об/мин в течение 2–3 ч. Если же образовывались растворимые ПЭК, то коэффициенты их седиментации определяли при помощи аналитической ультрацентрифуги, а затем использовали эти данные для выбора условий осаждения растворимых ПЭК в препаративной ультрацентрифуге.

Для целей нашего исследования отделение растворимого ПЭК проводили, используя ротор 68 при 60 000 об/мин в течение 10 ч [16]. Из анализа седиментограмм видно, что олигофосфаты в условиях опыта не седimentируют. В супернатантах после отделения ПЭК во всех случаях не удается обнаружить свободного ПА. Чувствительным тестом на содержание ПА в растворе является образование осадка при взаимодействии следовых количеств ПА с гетерополифосформолибденованадиевой кислотой. Свободный ОФ в растворе определяли по методике, описанной в экспериментальной части.

Из рассмотренных седиментограмм растворимых ПЭК, образованных ОФ и ПА, введенных в реакцию в эквимольных соотношениях, можно сделать заключение о характере распределения молекул ОФ между макромолекулами ПА. Поскольку $P_{\text{ПА}}/P_{\text{ОФ}} > 100$, нет оснований ожидать отклонения от статистического распределения молекул ОФ между макромолекулами ПА, которое может возникать при образовании ПЭК из полиэлектролитов, имеющих соизмеримые степени полимеризации. Приведенные в качестве примера на рис. 1 седиментограммы ПЭК ОФ-19 и ПА пока-

зывают, что коэффициенты седиментации ПЭК $S_{\text{ПЭК}}$ существенно отличаются от $S_{\text{ПА}}$: $S_{\text{ПЭК}}=9,0$ при pH 9,2 (седиментограмма 2), $S_{\text{ПЭК}}=9,9$ при pH 9,0 (седиментограмма 3), $S_{\text{ПА}}=6,0$ при pH 9,2 (седиментограмма 1) ($S_{\text{ПА}}$ практически не зависит от pH в интервале pH 9,0–9,5). Как отмечено выше, ОФ-19 в этих условиях не седиментирует. Из сравнения $S_{\text{ПЭК}}$ и $S_{\text{ПА}}$ следует, что в условиях эксперимента не обнаружен свободный ПА и, следовательно, ОФ распределяется по всем макромолекулам ПА. Седиментационные пики, соответствующие ПЭК, симметричны; это свидетельствует об отсутствии значительной композиционной неоднородности частиц ПЭК или (что то же) о достаточно однородном распределении ОФ среди ПА.

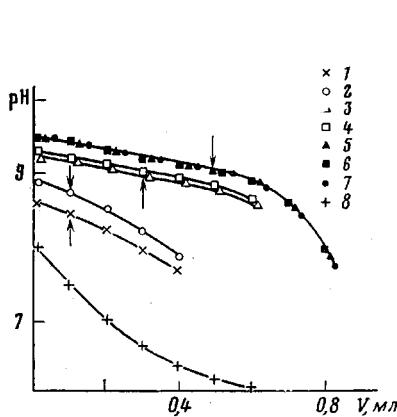


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования ПА (8) и эквимольных смесей ПА с ОФ и ПФ различных степеней полимеризации и ПАК

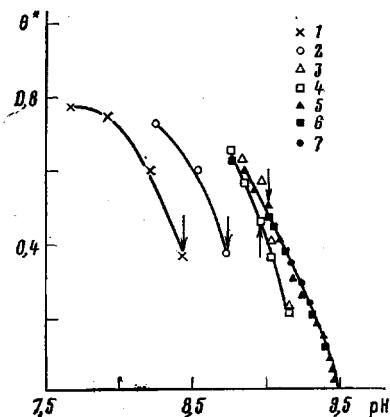


Рис. 5. Зависимость θ^* от pH для реакции ПА с ОФ и ПФ различных степеней полимеризации и ПАК

Аналогичный характер распределения макромолекул ПФ среди цепочек ПА сохраняется и при более высоких степенях полимеризации полианиона, когда $P_{\text{ПА}}/P_{\text{ПФ}} > 10$. Это видно из рис. 2, на котором приведены седиментограммы эквимольных смесей ПФ-170 и ПА при различных pH. Здесь также ПЭК седиментирует одним пиком (быстро седиментирующий пик на седиментограммах 3–6), $S_{\text{ПЭК}}$ заметно отличается от $S_{\text{ПА}}$ (седиментограмма 1). В отличие от рис. 1 на седиментограммах смесей полиэлектролитов (рис. 2, седиментограммы 3, 4) наблюдали медленно седиментирующий пик, соответствующий свободному ПФ (седиментограмма 2). Видно, что по мере уменьшения pH раствора площадь пика ПФ закономерно уменьшается. Количество свободного ПФ оценивали, измеряя площади соответствующих пиков [6].

Результаты экспериментального анализа распределения свободного ОФ (и ПФ) и связанного макромолекулами ПА, приведены на рис. 3, а. Данные представлены в терминах зависимости доли молекул ОФ (и ПФ), ассоциированных с макромолекулами ПА, ϕ от pH раствора. Если принять во внимание однородное распределение молекул ОФ и ПФ по макромолекулам ПА, то ϕ должно совпадать с составом частиц ПЭК, выраженным отношением количества звеньев ОФ (и ПФ) к количеству звеньев ПА, включенных в частицу ПЭК. Этот параметр был введен ранее для определения состава ПЭК [6, 17]. Из рис. 3, а следует, что доля молекул ОФ (и ПФ), связанных с макромолекулами ПА, возрастает с уменьшением pH, т. е. с увеличением эффективного заряда ПА. Видно также, что способность цепочек ОФ (и ПФ) ассоциировать с цепочкой ПА заметно усиливается при увеличении степени полимеризации ОФ (и ПФ). Это видно из рис. 3, б, на котором представлена зависимость ϕ от степени полимеризации ОФ (и ПФ) при фиксированном значении

pH, равном 8,8. Формально это означает, что константа равновесия реакции (I) возрастает как при увеличении степени полимеризации олигомеров, так и при уменьшении pH. Следует подчеркнуть, что при реакции сравнительно высокомолекулярного ПФ-170 и ПА ($P_{\text{ПА}}/P_{\text{ПФ}}=30$) состав ПЭК достигает эквимольного (соответствующего составу исходной смеси) уже при достаточно высоких значениях pH, т. е. при условиях, когда количество связей, образованных макромолекулами друг с другом, мало. Особенно отчетливо это выражено при возрастании степени полимеризации ПФ (кривая, соответствующая ПФ-3000). Аналогично ведет себя и высокомолекулярная ПАК-14 000 в реакции с ПА. Видно, что в реакции

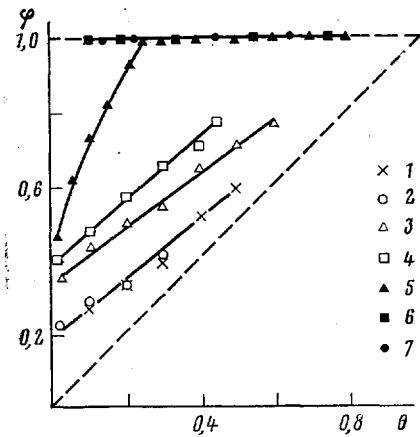


Рис. 6. Зависимость ϕ от θ для реакции ПА с ОФ и ПФ различных степеней полимеризации и ПАК

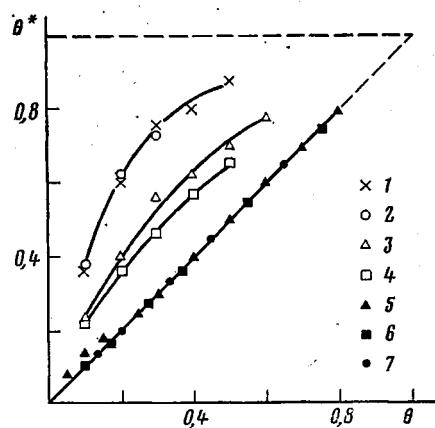


Рис. 7. Зависимость θ^* от θ для реакции ПА с ОФ и ПФ различных степеней полимеризации и ПАК

высокомолекулярных ПФ и ПАК с ПА состав ПЭК достигает предельного ($\phi=1$) в очень узком интервале изменения pH, при этом количество связей между макромолекулами не превышает 5% от максимально возможного.

Обратимся теперь к равновесию (II). Это равновесие изучали методом потенциометрического титрования смесей ОФ (и ПФ) с ПА эквимольного состава. На рис. 4 приведены кривые потенциометрического титрования этих смесей соляной кислотой. Видно, что реакции сопровождаются выделением в раствор OH-ионов, соответственно кривые потенциометрического титрования смесей полиэлектролитов расположены выше по шкале pH кривой потенциометрического титрования свободного ПА. Используя анализ данных потенциометрического титрования, предложенный в ранних работах, например в работе [11], рассчитывали глубину превращения θ^* в реакциях (II) по уравнению

$$\theta^* = c_k/c_0 \varphi,$$

где c_k — определяемая из данных потенциометрического титрования концентрация межмакромолекулярных солевых связей; c_0 — исходная концентрация полиэлектролитов; φ — доля молекул ОФ (и ПФ), включенных в частицу ПЭК.

Таким образом, θ^* отражает долю функциональных групп ОФ (или ПФ), образовавших солевые связи с макромолекулой ПА, для тех молекул ОФ (или ПФ), которые включены в частицу ПЭК. Профили реакций, выраженные в терминах зависимости θ^* от pH, приведены на рис. 5. Видно, что профили реакций существенно зависят от степени полимеризации выбранного ОФ (или ПФ). Реакции с участием высокомолекулярных ПФ и ПАК характеризуются крутым профилем, вид которого практически не зависит от степени полимеризации полианиона при достаточно высоких

степенях полимеризации (при этом значения θ^* пробегают весь интервал возможных значений). Профили реакций, соответствующие низшим из изученных нами полимергомологов (ОФ-4) и ОФ-7 приближаются к профилю, соответствующему ситуации, когда молекула олигомера, ассоциируя с макромолекулой ПА по реакции (I), образует с ней максимальное число связей (реакция II). Для олигомеров, имеющих более высокие значения степеней полимеризации (ОФ-19, ОФ-26), вид профилей реакции оказывается промежуточным между рассмотренными предельными случаями. Профили реакций, соответствующих этим олигомерам, лежат в области сравнительно больших значений θ^* , т. е. в отличие от высокомолекулярных соединений достаточно большая часть функциональных групп олигомера, ассоциированного с химически комплементарными цепочками ПА, образует с ними солевые связи.

Особенно наглядно влияние длины полимерной цепи на равновесие реакции между макромолекулами демонстрируют рис. 6 и 7. Они отличаются от рис. 3 и 5 тем, что в качестве абсциссы вместо измеряемого в опыте pH выбран нормированный к единице параметр θ . θ в отличие от определенного ранее параметра θ^* представляет собой отношение концентраций солевых связей, образованных звеньями реагирующих макромолекул к исходной концентрации любого из полимерных реагентов, введенных в реакцию в эквимольных количествах. Иначе говоря, θ указывает, какая часть звеньев высокомолекулярной цепочки — ПА оккупирована звеньями второго компонента — олигофосфата. Очевидно, что на графиках $\varphi(\theta)$ и $\theta^*(\theta)$ область разрешенных значений представляется треугольником, сторонами которого являются прямые $\varphi=1$, $\theta=0$, $\varphi=\theta$ и соответственно $\theta^*=1$, $\theta=0$, $\theta^*=\theta$. На рис. 6 и 7 стороны этих треугольников представлены штриховыми линиями. Ясно, что для реакции, протекающей внутри частиц комплекса, образованных заранее, соответствующие зависимости должны изображаться прямыми $\varphi=1$ (рис. 6) и $\theta^*=\theta$ (рис. 7). Видно, что экспериментальные данные, соответствующие реакциям между высокомолекулярными электролитами, практически удовлетворяют этим уравнениям.

Уравнения $\varphi=\theta$ (рис. 6) и $\theta^*=1$ (рис. 7) удовлетворяют условию, когда образование поликомплекса осуществляется путем последовательного присоединения коротких цепочек олигомера к очень длинной химически комплементарной макромолекуле. При этом предполагается, что все реакционноспособные звенья короткой цепи образуют связи со звеньями комплементарной макромолекулы. Ясно, что этим условиям должна в точности удовлетворять реакция присоединения низкомолекулярных монофункциональных частиц к длинной полимерной цепи. Из рассмотрения рис. 6 и 7 следует, что экспериментальные данные, полученные при изучении реакций низших членов полимергомологического ряда (ОФ-4 и ОФ-7) с ПА, лучше согласуются именно с такими представлениями о протекании реакции.

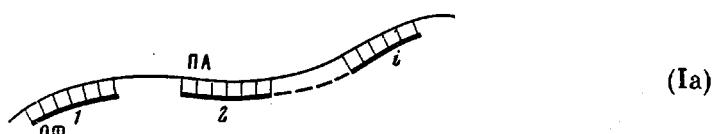
Таким образом, совместное рассмотрение экспериментальных результатов, полученных при изучении равновесий (I) и (II), позволяет выделить два предельных случая взаимодействия химически комплементарных молекул, в частности разноименно заряженных полизэлектролитов. Один отвечает взаимодействию макромолекул, имеющих высокие степени полимеризации. Реакции между ними, как видно из рис. 6 и 7, могут быть описаны как химические превращения, осуществляемые в комплексной частице. В терминах рассмотренных реакций это значит, что уже при очень малых глубинах превращения в реакции (II), которые могут составлять 0,1, введенные в реакцию макромолекулы образуют частицы поликомплекса некоторого фиксированного состава, который не претерпевает изменения при увеличении глубины превращения в реакции. Таким образом, в этом случае рассмотрение равновесия реакции сводится к рассмотрению частичного равновесия (II). Выше было показано, что такой подход был использован для описания реакций между полизэлектролитами в ра-

ботах [10–14]. Характерной чертой этих реакций является высокая кооперативность, которая отражается в резко выраженной крутизне профилей реакций.

Существенно иначе обстоит дело в другом предельном случае, когда рассматриваются реакции между олигомерными частицами с малыми степенями полимеризации и высокомолекулярной химически комплементарной макромолекулой. Из рис. 6 и 7 следует, что реакция с участием низших членов полимергомологического ряда (ОФ-4 и ОФ-7) осуществляется путем присоединения отдельных олигомерных молекул как целого к макромолекуле ПА. При этом доля звеньев, θ^* , молекулы олигомера, образующих с химически комплементарной макромолекулой ПА солевые связи, оказывается значительной даже при малых степенях заполнения ϕ макромолекул ПА частицами ОФ. Таким образом, реакция между низшими полимергомологами и химически комплементарными высокомолекулярными цепочками в пределе действительно может быть описана в терминах равновесия (I). Кооперативный характер взаимодействия единичной олигомерной частицы с макромолекулой проявляется в том, что практически все звенья молекулы олигомера, ассоциированного с макромолекулой, образуют химические связи с последней.

При рассмотрении таких реакций возникает также вопрос о характере распределения олигомерных молекул между высокомолекулярными цепочками. Ассоциация олигомерных молекул с макромолекулой может носить кооперативный характер, и тогда это приводит к неоднородному распределению олигомерных частиц между макромолекулами, что находит свое выражение в диспропорционировании, описанном в работах [3, 18]. Заполнение макромолекул олигомерными частицами может и не носить кооперативного характера. Этот случай рассмотрен в данной работе, и также описан в работе [18].

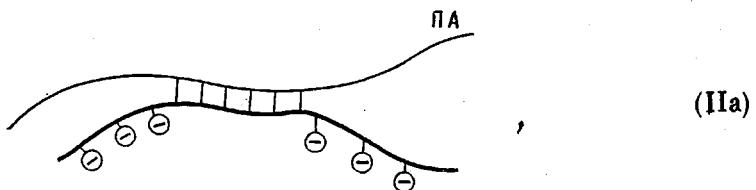
Особенности реакций макромолекул с химически комплементарными макромолекулами с изменяющейся степенью полимеризации находят отражение в характере фазовых превращений, которые наблюдаются в смесях реагирующих компонентов. Причины фазовых разделений, сопровождающих реакции между рассмотренными в работе соединениями, становятся понятными, если рассмотреть строение фрагментов ПЭК, образованных в результате реакций, описанных либо в терминах равновесия (I), либо в терминах равновесия (II). Схема (Ia) изображает фрагмент частицы ПЭК, образующейся в результате присоединения к макромолекуле ПА нескольких молекул ОФ, имеющих малую степень полимеризации.



где гидрофильный блок ПА, гидрофобный блок ПЭК.

Как показано выше, эта реакция описывается равновесием (I). Из схемы (Ia) и из анализа таких реакций следует, что частицу ПЭК можно представить как своеобразный блок-сополимер, в котором гидрофильные блоки, представляющие собой последовательность свободных неионизованных звеньев цепочек ПА, чередуются с гидрофобными двутяжными блоками, представляющими собой фрагменты цепочек ПА, образовавшие солевые связи с молекулами ОФ. Очевидно, что увеличение доли звеньев ПА, включенных в гидрофобные блоки, должно приводить к ухудшению растворимости продукта реакции ПЭК. На рис. 3, a, 4 и 5 точки, соответ-

ствующие выделению ПЭК в осадок, помечены стрелками. Из анализа значений pH , ϕ , θ^* , при которых происходит выделение ПЭК в отдельную фазу, видно, что для низших членов полимергомологического ряда ПФ частицы ПЭК теряют растворимость уже при малых заполнениях ϕ . По мере увеличения степени полимеризации олигофосфатов значения ϕ , при которых наблюдалось осаждение ПЭК, возрастают, достигая для ПФ, имеющих степень полимеризации 170 и выше, $\phi=1$. В то же время значение θ^* , соответствующее осаждению ПЭК, не претерпевает заметных изменений при возрастании степени полимеризации ОФ. В предельном случае для высокомолекулярных ПФ-170 и ПА, значение θ^* достигает $\sim 0,5$. Такое поведение хорошо объясняется в терминах рассмотренного выше механизма реакции, ведущего к установлению равновесия (II). Строение фрагмента частицы ПЭК, образованного двумя высокомолекулярными полиэлектролитами, схематически показано ниже



где — фрагмент макромолекулы ПФ, не образовавший при

данном θ связей с цепочкой ПА. Обозначения прежние и по сравнению со схемой (Ia) схема (IIa) дополнена фрагментами макромолекулы ПФ, включающими свободные ионизованные звенья полианиона. Очевидно, что при малых значениях θ^* и соответствующих этому значениюю $\phi=1$ доля последних велика. Ясно, что это — гидрофильные фрагменты, играющие роль солубилизирующего компонента частицы ПЭК. В области малых значений θ^* растворимость ПЭК может быть даже выше, чем исходного ПА. Увеличение θ^* при неизменном составе частиц ПЭК приводит к увеличению доли звеньев того и другого компонента, заключенных в гидрофобные блоки, и снижению растворимости ПЭК. Факторы, влияющие на растворимость частиц, образующихся в рассмотренных выше реакциях (I) и (II), определяют поведение ПЭК, образованных ПА и олигофосфатами промежуточных степеней полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед., А, 1972, т. 14, № 4, с. 941.
2. Харенко А. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977, 129 с.
3. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед., А, 1979, т. 21, № 2, с. 243.
4. Харенко А. В., Старикова Е. А., Луценко В. В., Зезин А. Б. Высокомолек. соед., А, 1976, т. 18, № 7, с. 1604.
5. Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Изумрудов В. А., Касаинин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед., А, 1979, т. 21, № 12, с. 2719.
6. Харенко А. В., Неверова Е. А., Калюжная Р. И., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед., А, 1981, т. 23, № 9, с. 2083.
7. Rossel T. Z. Analyt. Chem., 1963, B, 196, N 1, S. 6.
8. Tsuchida E., Osada Y. Macromolec. Chem., 1974, v. 175, N 2, p. 593.
9. Latt S. A., Sober H. A. Biochemistry, 1967, v. 6, N 10, p. 3293.
10. Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Каргин В. А. Высокомолек. соед., Б, 1970, т. 12, № 11, с. 826.
11. Зезин А. Б., Луценко В. В., Рогачева В. Б., Алексина О. А., Калюжная Р. И., Кабанов В. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед., А, 1972, т. 14, № 4, с. 772.
12. Зезин А. Б., Луценко В. В., Изумрудов В. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед., А, 1974, т. 16, № 3, с. 600.

13. Луценко В. В., Зезин А. Б., Калюжная Р. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2411.
14. Гуляева Ж. Г., Зезин А. Б., Разводовский Е. Ф., Берестецкая Т. З. Высокомолек. соед., А, 1974, т. 16, № 8, с. 1852.
15. Калюжная Р. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975, 122 с.
16. Боузн Т. Введение в ультрацентрифугирование. М.: Наука, 1973, с. 197.
17. Харенко О. А., Харенко А. В., Зезин А. Б., Касаукин В. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2726.
18. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Черняк В. Я., Антипина А. Д., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 6, с. 1364.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20.VI.1980

**ON TWO TYPES OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN REACTIONS
BETWEEN POLYELECTROLYTES**

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

S u m m a r y

The equilibria of reactions between highmolecular poly-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate and oligo- and polyphosphates describing the reversible association of chemically complementary macromolecules (equilibrium I) and reversible chemical reaction between unlikely charged polyelectrolytes (equilibrium II) have been independently studied. The homogeneous distribution of oligo- and polyphosphates between polycation macromolecules was found. It is shown that reactions between chemically complementary macromolecules with high polymerization degree ($P \sim 1000$) are satisfactory described only in terms of equilibrium II and could be interpreted as chemical transformations proceeding in complex particles. The interaction of oligomer molecules ($P \sim 4-10$) with highmolecular chains can be described in terms of equilibrium I, i.e. it includes the successive additions of oligomer molecules to the highmolecular chain with the formation of chemical bonds between the chain and practically all the units of the oligomer particle. The complete analysis of the equilibria in intermacromolecular reactions includes the simultaneous consideration of both types of mentioned equilibria.