

УДК 541(64+183.12)

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ — ПРОДУКТОВ НЕЗАВЕРШЕННЫХ РЕАКЦИЙ
МЕЖДУ ПОЛИ-*N*, *N*-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ
И СОЛЯМИ ПОЛИФОСФОРНОЙ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ**

*Харенко А. В., Неверова Е. А., Калюжная Р. И.,
Зезин А. Е., Кабанов В. А.*

Изучены полиэлектролитные комплексы, образующиеся при взаимодействии между высокомолекулярным поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом и солями полифосфорной и полиакриловой кислот. Показано, что глубина превращения в реакции между полиэлектролитами является важнейшим параметром, определяющим растворимость, состав, строение и свойства полиэлектролитных комплексов. Предложена модель частицы поликомплекса, включающей двутяжные гидрофобные блоки — последовательности пар звеньев комплементарных макромолекул, образующих друг с другом солевые связи, чередующиеся с гидрофильными блоками, составленными из однотяжных последовательностей разобщенных звеньев того и другого полиэлектролита. Рассмотренная модель предполагает влияние химической природы противоиона полианиона на свойства поликомплексов, в частности на растворимость их в водных средах.

Водорастворимые полиэлектролитные комплексы (ПЭК) представляют собой новый тип полимерных ионогенных соединений [1—6]. Исследование строения и свойств водорастворимых ПЭК с теоретической точки зрения важно для понимания механизма реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами и создания конкретных структурных моделей продуктов таких реакций. С практической точки зрения водорастворимые ПЭК представляют интерес как новые водорастворимые полимерные соединения. Последние, как известно, находят все большее применение в промышленности, например в качестве флокулянтов, стабилизаторов, веществ, снижающих гидродинамическое сопротивление потока, и др.

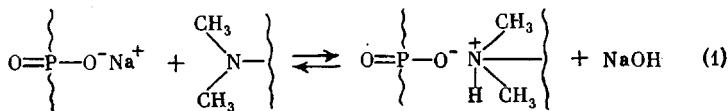
В работах [2—6] были подробно рассмотрены закономерности образования, способы получения, состав, строение и свойства водорастворимых нестехиометрических ПЭК, являющихся продуктами завершенных реакций между полиэлектролитами. Растворимость в воде присуща также и широкому кругу ПЭК, представляющих собой продукты незавершенных реакций [1, 7]. Последнее относится как к стехиометрическим, так и к нестехиометрическим ПЭК. Более того, глубина превращения в реакции между полиэлектролитами оказывается одним из важнейших параметров, определяющих растворимость, состав, строение и свойства ПЭК.

Данная работа посвящена главным образом исследованию влияния глубины превращения в реакции между поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом (ПА) и полифосфатом натрия (ПФ) на строение частиц ПЭК.

Исследование строения и свойств поликомплексов ПА—ПФ проведено для случая, когда степень полимеризации ПА существенно превышает степень полимеризации ПФ ($\bar{P}_{\text{ПА}}=3200$, $\bar{P}_{\text{ПФ}}=170$). Полиэлектролиты,

как правило, вводили в реакции в эквимольных соотношениях в расчете на звено.

Обратимые реакции между ПА и ПФ, протекающие в щелочной среде, описываются схемой [1, 7]:



Очевидно, смещать равновесие реакции (1) вправо можно, нейтрализуя щелочь, выделившуюся в результате реакции. Глубину превращения $\theta = c_k/c_0$ (c_k — концентрация звеньев полизэлектролитов, образовавших солевые связи, c_0 — концентрация звеньев ПА), рассчитывали из данных

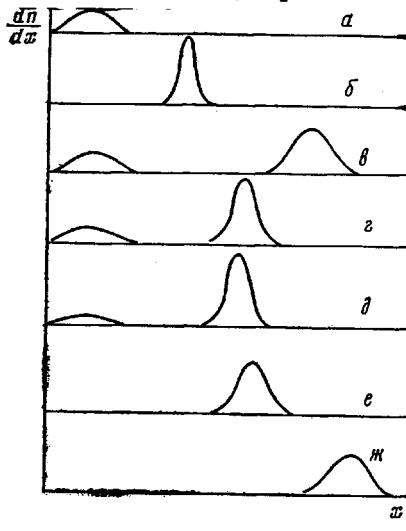


Рис. 1

Рис. 1. Седиментограммы растворов ПФ (α), ПА (β), смесей ПФ–ПА при различных степенях превращения в реакции (θ — x), $\theta=0,01$ (ε); $0,1$ (ζ); $0,2$ (δ); $0,25$ (η) и $0,35$ (η). Концентрация ПА и ПФ $0,15$ осново-моль/л, тетраметиламмонийхлорид — $0,03$ моль/л, время 50 мин; скорость вращения ротора $56\,100$ об/мин; 20°

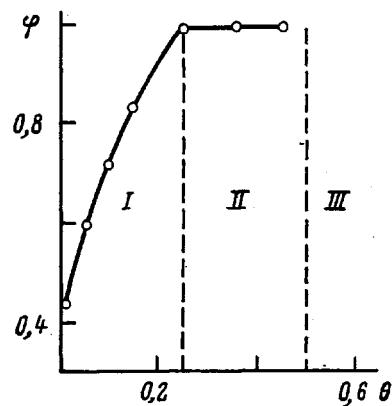


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость состава поликомплекса ПА – ПФ φ от степени превращения θ. Концентрация NaCl $0,01$ моль/л. В области III происходит разделение фаз

потенциометрического титрования [8]; зависимость φ от pH для этой реакции приведена в работе [1].

Состав ПЭК при различных θ определяли методом скоростной седиментации. Данные седиментационного исследования продуктов этой реакции представлены на рис. 1. Медленно седиментирующим компонентом на седиментограммах 1, ε—δ является свободный ПФ, быстро седиментирующим — ПЭК, обогащенный ПА. Существенно, что даже при очень малых глубинах превращения (рис. 1, ε) на седиментограмме отсутствует пик, соответствующий свободному ПА. Отсюда следует, что относительно короткие цепочки ПФ более или менее равномерно распределяются между введенными в реакцию макромолекулами полиоснования. Видно также, что по мере увеличения θ площадь свободного пика ПФ уменьшается, т. е. состав образующихся ПЭК монотонно изменяется. Состав ПЭК φ определяется соотношением звеньев ПФ и ПА в частичках ПЭК, т. е. $\phi = ([\text{ПФ}] : [\text{ПА}])_{\text{пэк}}$; для выбранных нами условий проведения реакций φ можно выразить как $[\text{ПФ}]_{\text{пэк}} : [\text{ПФ}]_0$, где $[\text{ПФ}]_{\text{пэк}}$ —

концентрация ПФ, вошедшего в частицы ПЭК, $[ПФ]_0$ – исходная концентрация ПФ в смеси полиэлектролитов (концентрации выражены в осново-моль/л). Зависимость θ от Φ , рассчитанная из данных скоростной седиментации, приведена на рис. 2, на котором можно выделить две области значений θ . В области I ($0 < \theta < 0,25$) реакция протекает в системе, содержащей два полимерных компонента (свободный ПФ и частицы ПЭК), $\Phi < 1$; она характеризуется монотонным изменением состава ПЭК. В области II ($\theta > 0,25$) в реакционной смеси содержится только один полимерный компонент – стехиометрический ПЭК, $\Phi = 1$. При этом реакция образования межцепочных солевых связей проходит в уже сфор-

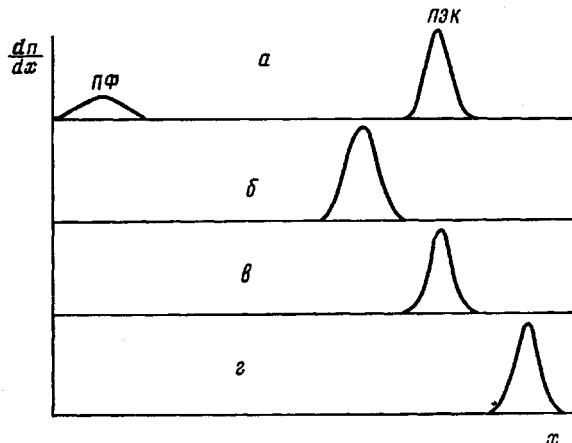
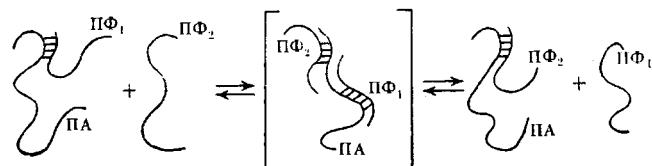


Рис. 3. Седиментограммы смесей ПА и ПФ. Концентрация ПА 0,015 (а, е), 0,024 (б) и 0,006 осново-моль/л (г); скорость вращения ротора 56 100 об/мин; толщина кюветы 12 (а-е) и 30 мм (г); $\Phi=0,63$

мировавшихся частицах ПЭК постоянного состава. Аналогичная картина наблюдается и для реакции между ПА и полиакриловой кислотой (ПАК) [1].

Однако эта проблема может быть сведена к анализу поведения более простой двухкомпонентной системы полимер – растворитель. Переход от систем, содержащих два макромолекулярных компонента (свободный ПФ и нестехиометрический ПЭК), к системам с одним полимерным компонентом (нестехиометрический ПЭК) может быть осуществлен соответствующим изменением состава реакционной смеси. В качестве примера рассмотрим поведение раствора, содержащего эквимольные количества ПФ и ПА при $\theta=0,05$, что соответствует составу ПЭК $\Phi=0,63$. При этом, как видно на седиментограмме (рис. 3, а), в растворе нестехиометрический ПЭК существует со свободным ПФ, количество которого составляет $\frac{1}{3}$ от введенного в реакцию. Если в такой раствор вводить возрастающие количества ПА, практически незаряженного при рассматриваемых условиях, сохраняя θ постоянным, то наблюдается уменьшение площади медленно седimentирующего пика, соответствующего свободному ПФ. Наконец, когда состав смеси полиэлектролитов $[ПФ] : [ПА]$ совпадает с составом ПЭК ($\Phi=0,63$), в растворе отсутствует свободный ПФ и остается только нестехиометрический ПЭК состава $\Phi=0,63$ (рис. 3, б). Существенно, что значительное уменьшение концентрации таких растворов при условии $\theta=\text{const}$ не сопровождается диссоциацией частиц нестехиометрических ПЭК (рис. 3, г). Очевидно, что такое поведение рассматриваемых макромолекулярных соединений не подчиняется закону действующих масс, но хорошо согласуется с представлениями о межмакромолекулярных реакциях, протекающих в поликомплексных частицах определенного состава, названных в работе [9] автономными микро-

реакторами. В то же время сказанное выше не исключает обмена между макромолекулами ПФ, включенными в частицы нестехиометричного ПЭК, и свободными цепочками ПФ для случая, когда состав ПЭК не совпадает с составом смеси полиэлектролитов



Такой обмен может осуществляться благодаря обратимым реакциям возникновения и распада промежуточных соединений, состав которых отличен от среднего значения состава ПЭК при данном значении θ . Подобный механизм обмена рассмотрен в работе [10].

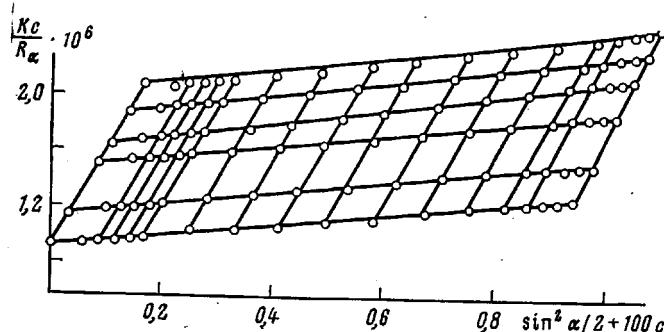


Рис. 4. Диаграмма Зимма для поликомплекса ПА–ПФ при $\theta=0,01$ в 0,01 M NaCl, $\phi=0,46$

Данные светорассеяния анализировали методом двойной экстраполяции. Обычный вид диаграмм Зимма (рис. 4) также свидетельствует о том, что в изученном интервале концентраций частицы ПЭК не диссоциируют на отдельные компоненты и что полиэлектролитное набухание также отсутствует.

Данные светорассеяния представлены в таблице. В граfe \bar{M}_w приведены экспериментальные значения средневесовых молекулярных масс частиц ПЭК, в которые включены одна и две макромолекулы ПА соответственно. При расчете принимали во внимание, что образование межцепной солевой связи сопровождается выделением в раствор щелочи (равновесие (1)). Расчет M_1 и M_2 проводили, предполагая, что относительно короткие цепочки ПФ равномерно распределены между макромолекулами ПА. Молекулярная масса частицы ПЭК, включающей макромолекулы ПА

$$M_n = \bar{P}_{\text{ПА}} \cdot n \cdot M_{\text{зв}}$$

$\bar{P}_{\text{ПА}}$ — средневесовое значение степени полимеризации ПА, $M_{\text{зв}}$ — усредненная молекулярная масса звена ПЭК

$$M_{\text{зв}} = m_{\text{ПА}} + \theta (m_{\text{H}^+} - m_{\text{Na}^+}) + \phi m_{\text{ПФ}},$$

где $m_{\text{ПА}}$ и $m_{\text{ПФ}}$ — молекулярные массы звеньев ПА и ПФ, m_{Na^+} , m_{H^+} — грамм-ионные массы Na^+ , H^+ .

Из сопоставления значений \bar{M}_w с M_1 и M_2 следует, что хорошее согласие экспериментальных данных и расчетных значений молекулярных масс частиц ПЭК достигается, если предположить, что при малых глубинах превращения ($\theta \sim 0,01$) частицы ПЭК ассоциированы и включают две макро-

молекулы ПА и при увеличении θ происходит диссоциация такой частицы, а при $\theta > 0,05$ частица ПЭК включает только одну макромолекулу ПА.

В таблице приведены значения радиусов инерции $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ частиц ПЭК. Видно, что при увеличении θ от 0,05 до 0,25 наблюдается резкое возрастание величины $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ для частиц ПЭК. Поскольку в этом интервале значений θ частица ПЭК включает одну макромолекулу высокомолекулярного ПА, возрастание размеров частицы ПЭК естественно отнести за счет адсорбции отрицательно заряженных цепочек ПФ на макромолекуле ПА, лишенной в этих условиях заряда. Из таблицы видно, что число цепочек ПФ, включенных в частицу ПЭК, возрастает с увеличением θ в указанном интервале изменения θ . Увеличение числа межцепных солевых связей в

Макромолекулярные характеристики поликомплексов ПА – ПФ при различных θ

θ	Ионная сила μ	Φ	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_1 \cdot 10^{-5}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	Число макромолекул ПА в частице ПЭК	$(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ нм	$[\eta]$, дл/г
0,01	0,01	0,46	11,0	6,4	1,3	2	28	0,31
0,05	0,01	0,63	7,8	7,0	1,4	1	32	0,45
0,15	0,01	0,77	9,4	7,4	1,5	1	40	0,78
0,25	0,01	1,00	9,0	8,1	1,6	1	42	0,86
0,35	0,01	1,00	11,0	8,1	1,6	1	38	0,55
0,01	0,02	0,63	11,0	7,0	1,4	2	22	–
0,25	0,02	1,00	7,4	8,1	1,6	1	27	–

области I (рис. 2) обусловлено главным образом адсорбцией все новых заряженных цепочек ПФ на ПА. При этом относительно малая доля функциональных групп цепочки ПФ θ^* (можно показать, что величина $\theta^* = \theta/\varphi$, т. е. доля функциональных групп цепочки ПФ, образующих солевые связи с ПА), образует солевые связи с ПА ($\theta^* < 0,25$). Большая часть звеньев ПФ ($1 - \theta^*$) не участвует в образовании солевых связей с ПА. Такой характер взаимодействия ПФ с малоионизованной макромолекулой полиоснования должен, очевидно, приводить к значительному возрастанию заряда частиц ПЭК в области I и, следовательно, к увеличению коэффициента набухания ПЭК, обусловленному электростатическим взаимодействием между одноименно заряженными звеньями ПФ, не участвующими в образовании межцепных солевых связей с полиоснованием. При этом, как видно из таблицы, увеличение θ сопровождается существенным возрастанием характеристической вязкости растворов ПЭК.

Приведенные выше экспериментальные данные позволяют представить частицу ПЭК как своеобразную макромолекулу блок-сополимера, включающую гидрофильные и гидрофобные блоки. Ниже схематически изображен фрагмент частицы ПЭК.

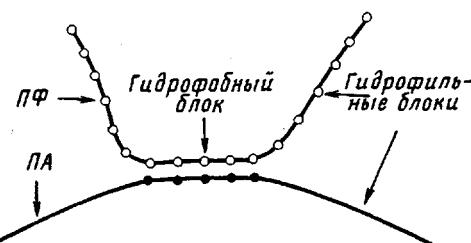
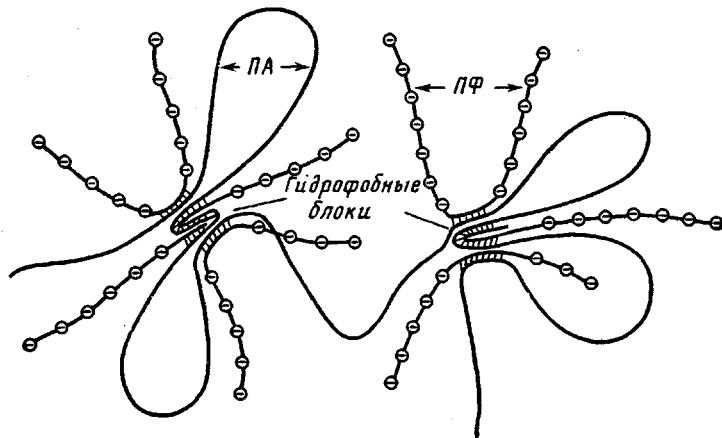


Схема отражает кооперативный характер взаимодействия цепочки ПФ и ПА – межцепные солевые связи образуются между звеньями химически комплементарных макромолекул, близко расположенных по цепи. Соответствующие двутяжные участки представляют собой гидрофобные блоки [4]. Частицы ПЭК включают также однотяжные последовательности, составленные из заряженных звеньев ПФ и незаряженных, но гидрофиль-

ных звеньев ПА; количество звеньев, включенных в эти последовательности, пропорционально соответственно величинам $(1-\theta^*)$ и $(1-\theta)$. Эти участки цепей, по-видимому, представляют собой «петли» и «хвосты» большей или меньшей (в зависимости от значений θ) протяженности — гидрофильные блоки, чередующиеся с гидрофобными блоками. Можно думать, что в растворах таких ПЭК вследствие различной растворимости двутяжных участков и последовательностей, включающих разобщенные звенья ПФ и гидрофильные звенья ПА, должна наблюдаться внутримолекулярная сегрегация блоков. Это отражено в модели частицы ПЭК.



Частица такого ПЭК имеет компактные области, включающие гидрофобные блоки. Гидрофильные блоки имеют развернутые конформации, особенно участки цепей ПФ: они находятся на периферии частицы ПЭК и обеспечивают ее растворимость в воде.

В рамках предложенной модели частицы ПЭК легко понять ее поведение в области относительно больших значений $\theta (>0,25)$, т. е. в области II на рис. 2. Как указывалось выше, увеличение количества межцепенных солевых связей в этой области происходит в частицах ПЭК постоянного эквивалентного состава. Это приводит к увеличению относительного количества звеньев, включенных в гидрофобные блоки. При этом происходит уменьшение размеров петель и свободных участков цепочек ПФ, определяющих размеры частиц ПЭК, а также уменьшение их заряда.

Компактизация частиц ПЭК вследствие прогрессирующей сегрегации гидрофобных блоков и уменьшение их заряда при неизменном количестве макромолекул ПА и ПФ в частице ПЭК объясняют наблюдаемое в области II падение радиуса инерции и характеристической вязкости в растворах ПЭК (таблица). Наконец при достаточно высоких глубинах превращения ($\theta>0,5$) частицы ПЭК теряют растворимость и выделяются из раствора в виде коллоидной фазы. При этом состав ПЭК не претерпевает изменений, поликомплекс остается стехиометричным.

Предложенная модель ПЭК оказывается достаточно общей и может быть применена для описания поведения, например, поликомплексов ПА и полиакрилата натрия (ПАКNa) в широком интервале изменения θ , если $\bar{P}_{\text{ПА}}$ существенно превышает $\bar{P}_{\text{ПАКNa}}$. На это указывают, в частности, данные вискозиметрических исследований этих ПЭК (рис. 5). Как и для рассмотренного выше поликомплекса ПА—ПФ, зависимость приведенной вязкости, ПАК ПА—ПАК от θ носит экстремальный характер. В области I ($\theta<0,25$) $\eta_{\text{пп}}/c$ возрастает с увеличением θ , достигая максимального значения при $\theta=0,25$. Максимум $\eta_{\text{пп}}/c$ соответствует образованию стехиометричного ПЭК. Последующее увеличение θ приводит к падению $\eta_{\text{пп}}/c$, и при $\theta>0,5$ ПЭК выделяется из раствора.

Модель ПЭК, являющегося продуктом незавершенной реакции между полиэлектролитами, следует рассматривать как развитие модели нестехио-

метричного ПЭК — продукта завершенной реакции [4]. В предельном случае, т. е. при $\theta=1$ и максимальной степени ионизации свободных звеньев ПА, не участвующих в образовании солевых связей с полианионом, рассмотренная в данной работе модель совпадает с предложенной ранее [4]. В данной работе в модель ПЭК введены представления об изменяющихся размерах дефектных областей и о зависимости размеров этих областей от глубины превращения в реакции между полиэлектролитами. Рассмотренная модель предполагает сильное влияние химической природы противо-

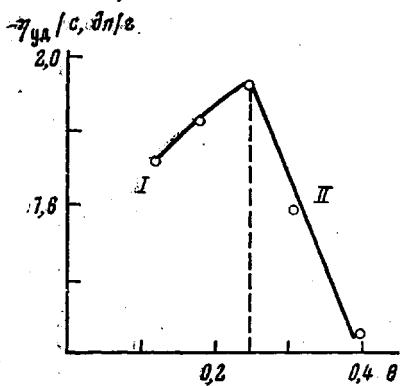


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости раствора поликомплекса ПА — ПФ от степени превращения. Концентрация ПА 0,008 осново-моль/л; концентрация NaCl 0,02 моль/л; 25°

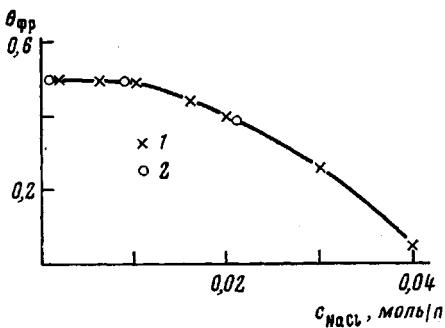
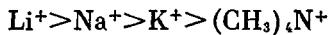


Рис. 6. Зависимость степени превращения $\theta_{\text{пр}}$, соответствующей фазовому разделению в растворе поликомплексов ПА—ПФ (1) и ПА—ПАК (2), от ионной силы раствора

иона полианиона на свойства ПЭК, в частности на их растворимость в водных средах. Можно ожидать значительного влияния химической природы катиона на лиофилизирующую способность отрицательно заряженных свободных звеньев полианиона. Известно, что константы связывания однозарядных ионов с полифосфат(полиакрилат)-анионом убывают в ряду



поэтому замена катиона должна приводить к возрастанию растворимости ПЭК в том же ряду. Действительно, область значений θ , в которой существует растворимый ПЭК ПА—ПАК, заметно расширяется при переходе от поликарилата натрия к поликарилату тетраметиламмония.

Увеличение концентрации низкомолекулярного 1,1-валентного электролита приводит к сужению области значений θ , в которой существует растворимый ПЭК. Это показано на рис. 6. Видно, что при концентрации хлорида натрия, равной 0,06 моль/л, поликомплекс оказывается нерастворимым во всей области изменения θ , и реакция образования ПЭК протекает в гетерофазной системе.

Таким образом, в данной работе мы рассмотрели состав, строение и свойства водорастворимых полиэлектролитных комплексов — продуктов незавершенных реакций. Глубина превращения в реакции между полиэлектролитами, как следует из вышеизложенного, является важнейшим параметром, определяющим растворимость, состав, строение и свойства этих полимер-полимерных соединений. В зависимости от глубины превращения поликомплекс может быть растворим или нерастворим в воде, стехиометрическим или нестехиометрическим, частицы поликомплекса могут включать одну или несколько макромолекул высокомолекулярного полиэлектролита, иметь развернутые или компактные конформации и т. д. Многообразие свойств ПЭК определяется в значительной степени гидрофиль-

но-гидрофобным балансом в частицах поликомплекса; такие полимер-полимерные соединения можно фактически рассматривать как блок-сополимеры с чередующимися однотяжными гидрофильтральными и двутяжными гидрофобными блоками. Рассмотренные в данной работе поликомплексы наряду с водорастворимыми ПЭК — продуктами завершенных реакций — составляют новый класс водорастворимых полимеров — полизелектролитов блочного строения, характеризующихся набором фиксированных макромолекулярных характеристик, таких, как состав, молекулярная масса, размер макромолекулы и других свойств.

ПА получали радикальной полимеризацией свежеперегнанного N,N-диметиламиноэтилметакрилата в бензоле с ДАК в качестве инициатора, $\bar{M}_w=5 \cdot 10^5$. Методики синтеза и фракционирования ПА описаны в работе [3]. Полифосфат натрия синтезировали по методике [7], $\bar{M}_w=1 \cdot 10^4$, ПАК — по методике [3], $\bar{M}_w=8 \cdot 10^4$.

Изучение реакций между полизелектролитами проводили методом потенциометрического титрования на потенциометре pH-121. Заключения о составе ПЭК делали на основании данных скоростной седиментации. Седиментационные исследования проводили на ультрацентрифуге «Spinco» при 20°. Градиент показателя преломления регистрировали с помощью оптической системы Филпота — Свансона с фазовой пластинкой. Скорость вращения ротора составляла 56100 об/мин. Для определения концентрации свободного полианиона (ПФ или ПАК) в смесях полизелектролитов строили калибровочные кривые зависимости площади пика ПФ (ПАК) от концентрации полимерной соли. Площадь пиков на фотоснимках, сделанных с седиментограмм при постоянном увеличении, измеряли полярным планиметром ПП-2К.

Средневесовые молекулярные массы полизелектролитов и ПЭК определяли методом светорассеяния, методика подробно описана в работе [11]. Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре типа ДК-48 фирмы «Shimadzu» (Япония). Определение $\partial n/\partial c$ проводили по данным измерения разности показателей преломления солевого (0,01 моль/л NaCl) раствора полизелектролита относительно раствора соли (0,01 моль/л NaCl). Для серии растворов, концентрацию которых варьировали в интервале от 0,005 до 0,025 осново-моль/л, зависимости Δn от c , как правило, были прямолинейными. Значения инкрементов показателя преломления поликомплекса ПА—ПФ при различных θ и ϕ приведены ниже.

θ	0,01	0,05	0,15	0,25	0,35
$\partial n/\partial c$, мл·г ⁻¹	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12

Как видно, $\partial n/\partial c$ раствора поликомплекса практически не зависит от θ в исследованном интервале степеней превращения, что обуславливает возможность обработки данных рассеяния света растворами ПЭК в том же варианте, что и для растворов индивидуальных полизелектролитов. Вязкость растворов полизелектролитов определяли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде при 20°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Харенко А. В., Калужная Р. И. Водорастворимые полизелектролитные комплексы. — Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 1, с. 139.
2. Касацкин В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Принципы образования водорастворимых полизелектролитных комплексов. — Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 84.
3. Харенко О. А., Харенко А. В., Калужная Р. И., Изумрудов В. А., Касацкин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Нестехиометрические полизелектролитные комплексы — новые водорастворимые макромолекулярные соединения. — Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2719.
4. Харенко О. А., Харенко А. В., Касацкин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Строение нестехиометрических водорастворимых полизелектролитных комплексов. — Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2726.
5. Харенко О. А., Изумрудов В. А., Харенко А. В., Касацкин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Процессы ассоциации — диссоциации в растворах нестехиометрических полизелектролитных комплексов. — Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 218.
6. Изумрудов В. А., Харенко О. А., Гуллева Ж. Г., Харенко А. В., Касацкин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Поведение нестехиометрических полизелектролитных комплексов в водных растворах солей. — Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, с. 692.
7. Харенко А. В., Старикова Е. А., Луценко В. В., Зезин А. Б. Исследование кооперативных реакций олиго- и полифосфатов с полиоснованиями. — Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1604.
8. Зезин А. Б., Луценко В. В., Рогачева В. Б., Алексина О. А., Калужная Р. И., Кабанов В. А., Каргин В. А. Кооперативные взаимодействия синтетических полизелектролитов в водных растворах. — Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 772.

9. Зезин А. Б., Луценко В. В., Изумрудов В. А., Кабанов В. А. Особенности кооперативного взаимодействия в реакциях между полиэлектролитами.– Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 600.
10. Кабанов В. А., Паписов И. М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах.– Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 243.
11. Гуллева Ж. Г., Полегаева О. А., Калачев А. А., Насаукин В. А., Зезин А. Б. Исследование водорастворимых полиэлектролитных комплексов на основе полиакрилата натрия и 5,6-ионенбромида. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2800.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30.VII.1980

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYELECTROLYTE COMPLEXES
BEING PRODUCTS OF UNCOMPLETED REACTIONS BETWEEN
POLY-N, N-DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE
AND SALTS OF POLYPHOSPHORIC AND POLYACRYLIC ACIDS

*Kharenko A. V., Neverova Ye. A., Kalyuzhnaya B. I.,
Zezin A. B., Kabanov V. A.*

S u m m a r y

The polyelectrolyte complexes being formed as a result of the interaction of highmolecular poly-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate and salts of polyphosphoric and polyacrylic acids have been studied. It is shown that the degree of conversion is the most important parameter determining the solubility, composition, structure and properties of polyelectrolyte complexes. The model of the polycomplex particle is proposed including the doubled hydrophobic blocks – sequences of pairs of units of complementary macromolecules forming the intermolecular salt bonds alternating with the hydrophilic blocks consisting of single sequences of separated units of two polyelectrolytes. This model assumes the strong influence of the chemical nature of polyanion counterion on the polycomplex properties, particullary on the solubility in aqueous media.