

УДК 541(181.3+64)

## РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*Изумрудов В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А.*

Изучены межмакромолекулярные реакции в растворах нестехиометрических полиэлектролитных комплексов, сопровождающихся изменением их состава. В результате таких реакций образуются нестехиометрические полиэлектролитные комплексы, характеризующиеся равномерным распределением цепочек полиэлектролитов по частиям поликомплексов, состав которых совпадает с результатирующим составом смеси полиэлектролитов. Механизм этих реакций основан на представлениях о наличии значительного количества дефектов (петель) в структуре полиэлектролитных комплексов. Этот механизм предполагает стадию образования промежуточных продуктов, которые, однако, не удается обнаружить экспериментально из-за высоких скоростей исследованных реакций.

В наших предыдущих работах [4–6] подробно рассмотрены строение и свойства водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК) — продуктов завершенных реакций между противоположно заряженными полиэлектролитами. Предпринятое в работе [3] изучение растворов НПЭК методом светорассеяния показало, что макромолекулярные характеристики частиц НПЭК не зависят от способа получения. Это привело к представлению о НПЭК, как о новых макромолекулярных соединениях. Такие соединения относятся к классу полиэлектролитов и являются равновесными системами.

Данная работа посвящена изучению реакций с участием НПЭК, сопровождающихся изменением состава этих растворимых макромолекулярных соединений.

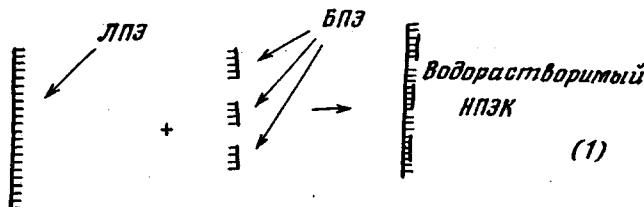
Для обозначения полиэлектролитов, образующих НПЭК, будет использована та же терминология, что и в работах [2–7]. Так, полиэлектролит, включенный в НПЭК в избытке и обусловливающий его растворимость, будем называть лиофилизирующими полиэлектролитом (ЛПЭ). Полиэлектролит, включенный в НПЭК в недостаточном количестве, будем называть блокирующим полиэлектролитом (БПЭ). В качестве ЛПЭ использовали высокомолекулярные полииониды, а в качестве БПЭ — поликатионы, удовлетворяющие условию  $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} > \bar{P}_{\text{БПЭ}}$ , где  $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}$  и  $\bar{P}_{\text{БПЭ}}$  — средние значения степеней полимеризации соответствующих полиэлектролитов.

Полиметакриловую кислоту и поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПВП) получали и фракционировали, как описано в работе [1]. Использовали натриевую соль полиметакриловой кислоты (ПМАНа) с  $M_w = 2,6 \cdot 10^5$ , ПВП с  $M_w = 6 \cdot 10^4$ . Определение  $M_w$  полиэлектролитов проводили методом светорассеяния, как подробно описано в работе [3]. Модифицированный ПВП (МПВП), содержащий в цепи реакционноспособные OH-группы, получали нагреванием в течение 20 мин при 60° раствора поли-4-винилпиридиния в метиловом спирте (концентрация 1 моль/л) в присутствии трехкратного избытка (в расчете на функциональные группы полимера) этиленбромгидрина. Полимер из раствора осаждали в эфир и сушили. Степень алкилирования полимера β, определенная из данных УФ- и ИК-спектроскопии [8], составила 45%. Затем проводили исчерпывающее алкилирование полимера бромистым этилом при 60° в течение 10 ч, получая МПВП с  $\beta = 95\%$ .

Сedimentационные исследования растворов полиэлектролитов осуществляли с помощью ультрацентрифуги «Beckman-E» при скорости вращения ротора  $5,6 \cdot 10^4$  об./мин и 20°. Изучение распределения полимерных реагентов проводили методом скоростной седиментации в сканирующем варианте на ультрацентрифуге «Beckman-E» с УФ-оптикой при длине волны 270 нм.

В работе [3] отмечалось, что наиболее простой и общий способ получения НПЭК состоит в непосредственном смешении растворов полиэлектролитов в той области pH, где они оба полностью заряжены, в присутствии небольших количеств низкомолекулярного электролита. Этую

реакцию схематически можно изобразить следующим образом:



Существенно, что равновесие реакции (1) в этих условиях полностью смещено вправо. Многочисленные данные седиментационного анализа, полученные для различных НПЭК, свидетельствуют об отсутствии в их растворах как свободного ЛПЭ, так и БПЭ. Так, например, в работе [7] с помощью сканирующей центрифуги показано, что в растворах НПЭК,

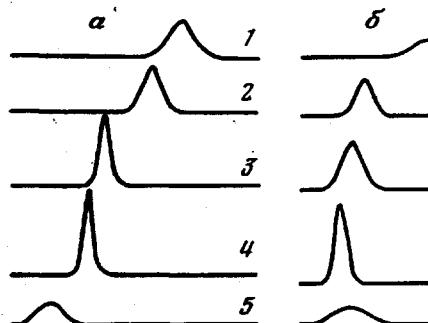


Рис. 1

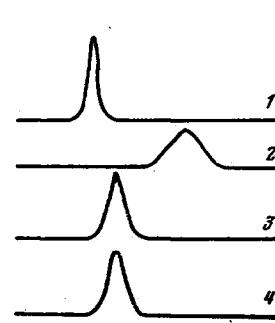


Рис. 2

Рис. 1. Седиментограммы смесей ПМАНа - ПВП (а) и ПДМАЭМА - ПФ (б). а:  $\phi = 0,45$  (1), 0,33 (2), 0,2 (3), ПМАНа (4), ПВП (5); рН 7,5; время 90 мин;  $[NaCl] = 0,05$  моль/л; б:  $\phi = 0,33$  (1), 0,2 (2), 0,1 (3), ПДМАЭМА (4), ПФ (5); рН 4,0; время 60 мин;  $[NaCl] = 0,1$  моль/л.  $M_w \text{ ПФ} = 1,7 \cdot 10^4$ ,  $M_w \text{ ПДМАЭМА} \cdot HCl = 6,3 \cdot 10^5$ ; скорость вращения ротора  $5,6 \cdot 10^4$  об/мин;  $20^\circ$

Рис. 2. Седиментограммы НПЭК ПМАНа - ПВП, ПМАНа и их смеси: ПМАНа (1); НПЭК ( $\phi = 0,45$ ) (2); смесь [(1)+(2)] (3); НПЭК ( $\phi = 0,23$ ) (4). Условия те же, что на рис. 1, а

образованных ПМАНа (ЛПЭ) и ПВП (БПЭ), отсутствует свободный ПВП. Тем не менее в результате реакции (1) устанавливается некоторое равновесное равномерное распределение относительно коротких цепочек БПЭ среди длинных цепей ЛПЭ. Об этом свидетельствует вид седиментограмм растворов НПЭК различного состава  $\phi = [\text{БПЭ}] : [\text{ЛПЭ}] ([\text{БПЭ}] + [\text{ЛПЭ}]$  — концентрации звеньев соответствующих полиэлектролитов в частицах НПЭК). В качестве примера на рис. 1 приведены седиментограммы НПЭК ПМАНа - ПВП (здесь и в дальнейшем первым из полиэлектролитов в паре, образующей НПЭК, указывается ЛПЭ), а также НПЭК соляно-кислый поли-NN'-диметиламиноэтилметакрилат (ПДМАЭМА · HCl) — полифосфат (ПФ) различного состава; последние заимствованы из нашей работы [4].

Седиментограммы характеризуются наличием единственного пика, отвечающего НПЭК. Пик достаточно узок и симметричен, а коэффициент седиментации НПЭК монотонно растет при обогащении НПЭК блокирующим полиэлектролитом, т. е. при возрастании  $\phi$ .

Замечательно, что установление равновесного распределения в таких системах достигается быстро. Во всяком случае, настолько быстро, что визуально не удается наблюдать хотя бы временного помутнения раствора ЛПЭ при добавлении к нему раствора БПЭ, если результатирующий валовый состав НПЭК заметно отличается от характеристического, т. е.  $\phi < \phi_{\text{кр}}$ . Величина  $\phi_{\text{кр}}$  совпадает с максимальным значением  $\phi$ , при котором НПЭК еще сохраняет растворимость. Если бы равновесное распределение достигалось в течение длительного времени, при таком способе

приготовления НПЭК вследствие неизбежных локальных пресыщений должны были образовываться частицы ПЭК, имеющие состав  $\phi > \phi_{\text{хар}}$ . Такие ПЭК не способны растворяться и должны выделяться из раствора [1–3]. Установление равномерного распределения предполагает перенос цепей БПЭ из частиц НПЭК, обогащенных этим компонентом, на частицы НПЭК\*, в которых он содержится в недостаточном количестве.

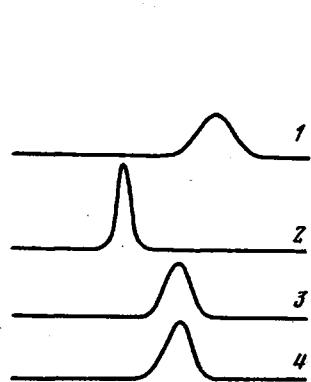


Рис. 3

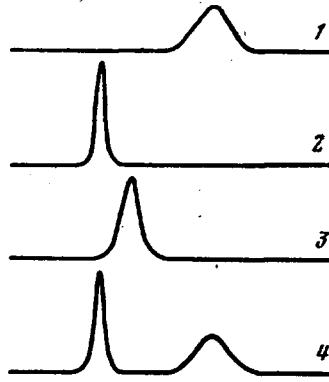
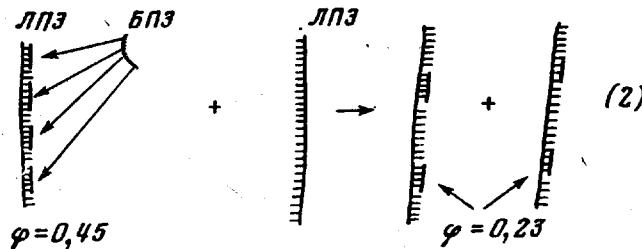


Рис. 4

Рис. 3. Седиментограммы НПЭК ПМАNa – ПВП и их смеси: НПЭК ( $\phi = 0,45$ ) (1); НПЭК ( $\phi = 0,2$ ) (2); смесь [(1)+(2)] (3); НПЭК ( $\phi = 0,33$ ) (4). Условия те же, что на рис. 1, а

Рис. 4. Седиментограммы НПЭК ПМАNa – ПВП, «спилых» НПЭК\* в их смесях с ПМАНа: НПЭК ( $\phi = 0,45$ ) (1); ПМАНа (2); смесь НПЭК ( $\phi = 0,45$ ) + ПМАНа (3); смесь НПЭК\* ( $\phi = 0,45$ ) + ПМАНа (4). Условия те же, что на рис. 1, а, ПМАНа = 0,35 вес. %

Вообще говоря, такой процесс можно осуществить специально. Так, нами изучена реакция, протекающая между НПЭК и свободным ЛПЭ. Результаты седиментационных исследований свидетельствуют о том, что происходит перенос макромолекул БПЭ из НПЭК на свободные полионы ЛПЭ и в результате образуется новый НПЭК, состав которого совпадает с составом результирующей смеси полизелектролитов

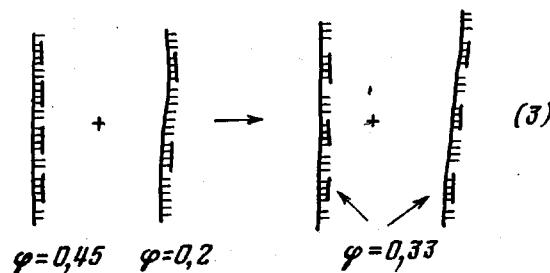


В качестве объектов такого исследования выбраны НПЭК ПМАНа – ПВП состава  $\phi = 0,45$  и ЛПЭ ПМАНа. Смешивали равные объемы растворов НПЭК и ЛПЭ, содержащих одинаковые количества ПМАНа, так что в результате реакции (2) должен был образовываться НПЭК состава  $\phi = 0,23$ . На рис. 2 приведены седиментограммы ЛПЭ, НПЭК ( $\phi = 0,45$ ), раствора смеси НПЭК ( $\phi = 0,45$ ) и ЛПЭ, а также НПЭК ( $\phi = 0,23$ ), полученного специально путем смешения соответствующих количеств растворов ЛПЭ и БПЭ в кислых средах с последующим переводом системы в растворимое состояние введением щелочи до pH 7,5. Из сопоставления седиментограмм следует, что в растворе смеси НПЭК и ЛПЭ обнаруживается единственный компонент НПЭК\*, коэффициент седиментации которого  $S_{c, \text{НПЭК}^*} = 4,0$  оказывается больше  $S_{c, \text{БПЭ}} = 1,6$  и,  $S_{c, \text{ЛПЭ}} = 3,1$  и меньше  $S_{c, \text{НПЭК}} = 7,0$ . Это объясняется протеканием реакции (2), которая приводит к образованию нового НПЭК, состав которого отличается от  $\phi = 0,45$ . Сравнение седиментограмм показывает, что коэффициент седиментации вновь образовавшегося НПЭК\* такой же, как для полученного специально

НПЭК ( $\phi=0,23$ ), совпадают также площади пиков этих двух седиментограмм (концентрация ЛПЭ в этих растворах одна и та же). Последнее убедительно свидетельствует о том, что реакция (2) полностью завершается.

Вполне аналогичные явления наблюдаются и при смешении растворов НПЭК, образованных одной и той же парой полиэлектролитов, но имеющих разные составы. Нами изучена реакция между НПЭК ПМАНа — ПВП составов  $\phi=0,45$  и  $\phi=0,2$ . На рис. 3 приведены седиментограммы исходных НПЭК состава  $\phi=0,45$  и  $\phi=0,2$ , смеси равных количеств этих растворов, содержащих ЛПЭ в одинаковых концентрациях, а также раствора НПЭК состава  $\phi=0,33$ , полученного смешением полимерных реагентов в кислых средах с последующим переводом системы в растворимое состояние введением NaOH. НПЭК получены из тех же полиэлектролитов ПМАНа и ПВП, что и использованные в предыдущих опытах.

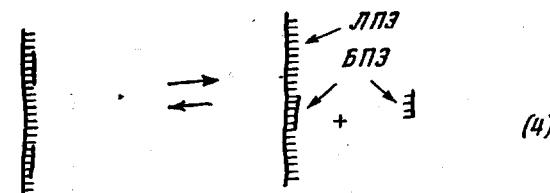
Из сравнения седиментограмм, приведенных на рис. 3, следует, что в смеси НПЭК протекает реакция



Единственный компонент на седиментограмме смеси характеризуется значением  $S_{c, \text{нпэк}}$ , удовлетворяющим соотношению  $S_{c, \text{нпэк}}(\phi=0,2) < S_{c, \text{нпэк}}(\phi=0,45)$  и  $S_{c, \text{нпэк}} = S_{c, \text{нпэк}}(\phi=0,33)$ . Площади пиков седиментограмм (3) и (4) на рис. 3 совпадают, что свидетельствует об исчерпывающем протекании реакции (3).

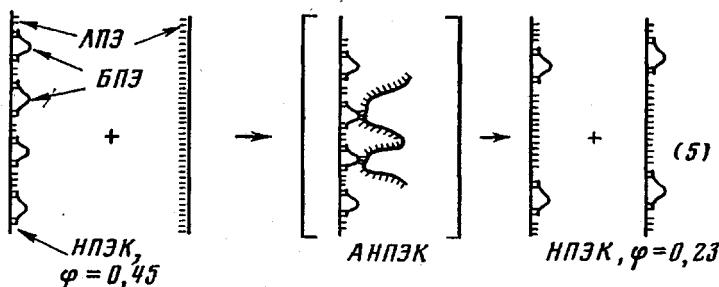
Итак, рассмотренные выше реакции (1), (2) и (3) приводят к возникновению НПЭК, характеризующихся равномерным распределением цепочек БПЭ по частицам НПЭК, состав которых совпадает с результатирующим составом смеси полиэлектролитов. Это существенно отличает изученные нами реакции от реакции между линейными полиэлектролитами и глобулярными белками [9–11], а также от реакций между полиметакриловой кислотой и полиэтиленгликолем или поли-N-винилпирролидоном [12], в которых ярко проявляются явления диспропорционирования, т. е. существенно неравномерного распределения одного из макромолекулярных компонентов среди частиц соответствующих поликомплексов.

Специальный интерес представляет изучение механизма переноса цепей БПЭ с одних цепей ЛПЭ на другие. Поскольку, как показано, например, в работе [7], в растворах исследованных НПЭК не удается обнаружить свободные полиэлектролиты, при рассмотрении переноса цепочек БПЭ из одних частиц НПЭК на другие стадию диссоциации НПЭК



по-видимому, следует исключить. Альтернативный механизм реакции должен предполагать возникновение промежуточных продуктов, образующихся в результате ассоциации макромолекулярных реагентов, например реак-

ции (2). Это можно проиллюстрировать следующей схемой:

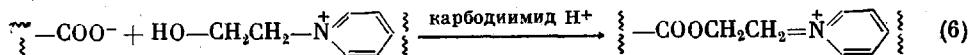


Этот механизм широко распространен для различных макромолекулярных систем. Ранее представление об образовании промежуточных соединений, обозначенных нами как ассоциированные поликомплексы (АНПЭК), было использовано при анализе межмакромолекулярных реакций замещения полиэтиленгликоля поли-N-винилпирролидоном в стехиометрических поликомплексах, образованных полиметакриловой кислотой с первым из них [13, 14]. Именно этот механизм, по-видимому, лежит в основе конкурентной адсорбции макромолекул на межфазных границах [15]. В изученных нами реакциях возникновение промежуточных АНПЭК оказывается возможным благодаря наличию дефектов в структуре ПЭК. Такие дефекты могут быть представлены в виде петель, составленных из последовательностей разобщенных звеньев обоих полизелектролитов, образующих ПЭК. Эти дефекты и могут служить участками, которые способны взаимодействовать либо с другими частицами НПЭК, либо с полионами свободного ЛПЭ, как показано на схеме (5). Существенно, что размер дефектов и их количество возрастают по мере увеличения концентрации в окружающей среде низкомолекулярных солей [16]. В то же время соли экранируют электростатическое отталкивание между одноименно заряженными реагирующими частицами, знак заряда которых определяется зарядом ЛПЭ, а величина заряда составом реагирующих частиц; этим объясняется необходимость введения в реакционные системы низкомолекулярных солей [3–7].

Как указано выше, изученные нами реакции протекают с высокими скоростями. На высокие скорости молекулярных реакций замещения указывается в работе [17], в которой изучена радикальная матричная полимеризация метакриловой кислоты в присутствии поликомплекса, образованного полиакриловой кислотой и полиэтиленгликолем. Замещение полиакриловой кислоты в этом комплексе на полиметакриловую кислоту осуществляется за времена, сравнимые с временем прорастания цепи, которое в изученных условиях не превышает 1 с. Авторы работы [18] исследовали кинетику межмакромолекулярных реакций обмена, подобных рассматриваемым в данной работе, но протекающим в поликомплексах, стабилизованных водородными связями. Они показали, что реакции «обмена» меченых люминесцентной меткой и обычных макромолекул полиакриловой или полиметакриловой кислот в поликомплексах, образованных этими поликислотами и высокомолекулярными полиэтиленгликолем или поли-N-винилпирролидоном, также протекают с высокими скоростями. По-видимому, именно высокие скорости протекания реакций в растворах НПЭК – причина того, что нам не удалось методом седиментации обнаружить в реакционных смесях промежуточных продуктов – АНПЭК.

Важную информацию о механизме межмакромолекулярных реакций можно получить при изучении систем, содержащих водорастворимые «сшитые» НПЭК. Нами синтезированы модифицированные НПЭК\*, в которых часть солевых межмакромолекулярных связей заменена на ковалентные, не способные в отличие от первых обратимо диссоциировать. НПЭК\* приготавливали из ПМАНа и МПВП, 45% звеньев которого квaternизировали этиленбромгидрином, а остальные звенья затем исчерпывающе алкилировали бромистым этилом. При введении в растворы НПЭК ПМАНа – МПВП карбодиимида происходит конденсация групп  $-\text{COO}^-$

полиметакриловой кислоты и ОН-групп МПВП [19, 20]



Выход в реакции (6) специально не контролировали, убеждались только в том, что ковалентные связи образуются и количество их достаточно, чтобы все цепочки БПЭ были необратимо связаны с цепями ЛПЭ. Об этом свидетельствуют результаты изучения НПЭК\* в водных средах, содержащих большие количества низкомолекулярных солей. Так, НПЭК\* не диссоциировали на отдельные компоненты даже при концентрации NaBr в растворе более 2 моль/л, в то время как соответствующие НПЭК ПМАНа — ПВП начинали распадаться уже при введении в их водные растворы 0,4 моль/л NaBr.

Обратимся теперь к поведению смешанных систем, аналогичных описанным выше, но отличающихся тем, что в качестве одного из макромолекулярных компонентов выбран модифицированный НПЭК\*. На рис. 4 приведены седimentограммы раствора НПЭК ПМАНа — ПВП состава  $\phi=0,45$  (1), свободного ЛПЭ ПМАНа (2), их смеси (3), а также смеси НПЭК\* того же состава  $\phi=0,45$  и ПМАНа (4). Смеси приготавливали из равных количеств соответствующих растворов, концентрация ПМАНа в которых одинакова. Поведение смеси (3) разумно описывается в предположении, что между компонентами протекает реакция (2), в результате которой образуется новый НПЭК состава  $\phi=0,23$ . Иначе выглядит седimentограмма (4), на которой обнаруживаются два хорошо разрешенных пика, причем коэффициент седиментации пика I (медленно седimentирующий компонент)  $S_{c_1}$  практически совпадает с  $S_{c_{\text{пмана}}}$ , а  $S_{c_{12}}$  (быстро седimentирующий компонент) близок к  $S_{c_{\text{нпэк*}}}$ ,  $\phi=0,45$ . Площадь первого пика практически совпадает с площадью пика раствора свободного ПМАНа, имеющего ту же концентрацию, что и концентрация ПМАНа в смеси с НПЭК\*. Естественно, что запрет, накладываемый на перенос цепей БПЭ из частиц НПЭК\*, исключает протекание реакций (2) и (3) слева направо. Это обстоятельство, однако, не должно было бы заметно повлиять на образование АНПЭК, образующихся при взаимодействии НПЭК\* и ПМАНа и изображенных на схеме (5). Более того, в результате реакции спшивания (6) в модифицированных НПЭК\* уменьшается количество карбоксильных групп и в то же время сохраняются положительно заряженные группы. Это должно было бы приводить к уменьшению электростатического отталкивания между частицами НПЭК\* и цепями ЛПЭ. Тем не менее на седimentограмме (4) не удается обнаружить нового компонента, отвечающего частицам АНПЭК\*.

Как видно из схемы (5), состав АНПЭК должен отличаться от состава исходного НПЭК, при этом  $\phi$  АНПЭК меньше  $\phi$  исходного НПЭК. Уменьшение  $\phi$ , сопровождающееся увеличением заряда частиц НПЭК, может приводить к уменьшению их коэффициента седиментации [1–3, 5]. Иными словами, если частицы таких АНПЭК присутствуют в растворе, то не исключена возможность, что они седimentируют вместе с медленно седimentирующим компонентом. Для проверки этого предположения исследовали растворы полиэлектролитов при помощи сканирующей ультрацентрифуги. Этот метод позволяет судить о распределении в растворе полимерных компонентов, имеющих характеристическое поглощение в УФ-области спектра, таким полимером является ПВП. Как видно из схемы (5), частицы АНПЭК содержат ПВП, т. е. они должны регистрироваться этим методом. На приведенной ранее седimentограмме смеси НПЭК\* ( $\phi=0,45$ ) и ПМАНа (рис. 4, 4) присутствуют два пика, тогда как на седimentограмме того же раствора, полученной на сканирующей ультрацентрифуге, наблюдается один четко выраженный пик с коэффициентом седиментации, близким к коэффициенту седиментации  $S_{c_{12}}$  быстро седimentирующего компонента на рис. 4, 4. Таким образом, в смесях НПЭК\* и ЛПЭ также не удается экспериментально обнаружить частицы АНПЭК. Это хорошо согласуется с высказанными выше предположениями о высоких скоростях реакций (1)–(3) и малом времени жизни промежу-

точных продуктов — АНПЭК. Такие промежуточные АНПЭК удается, однако, экспериментально наблюдать в системах, содержащих два типа ЛПЭ различной химической природы и обладающих разным средством к общему для них БПЭ. АНПЭК обнаружены нами при изучении реакций между НПЭК ПМАНа — ПВП и полиэтиленсульфонатом натрия, который обладает большим средством к цепям ПВП по сравнению с ПМАНа [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Игумрудов В. А., Касаикин В. А., Ермакова Л. Н., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 400.
2. Касаикин В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 84.
3. Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Игумрудов В. А., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2719.
4. Харенко О. А., Харенко А. В., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2726.
5. Харенко О. А., Игумрудов В. А., Харенко А. В., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 218.
6. Игумрудов В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Гуляева Ж. Г., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 692.
7. Игумрудов В. А., Бронич Т. К., Новикова М. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 339.
8. Kirsh Yu. E., Pavlova N. R., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1977, v. 10, p. 739.
9. Кабанов В. А., Евдаков В. П., Мустафаев М. И., Антипина А. Д. Молек. биол., 1977, т. 11, № 3, с. 582.
10. Кабанов В. А., Мустафаев М. И., Гончаров В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 255.
11. Кабанов В. А., Мустафаев М. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 261.
12. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Черняк В. Я., Антипина А. Д., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 9, с. 1364.
13. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 243.
14. Паписов И. М., Недялкова Ц. И., Аврамчук Н. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2003.
15. Cohen Stuart M. A., Scheutjens J. M. H. M., Fleer G. J. J. Polymer Sci., 1980, v. 18, № 3, p. 559.
16. Hoffman A. S., Lewis R. W., Michaels A. S. Polymer Preprints, 1969, v. 10, p. 916.
17. Паписов И. М., Некрасова Н. А., Паутов В. Д., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 5, с. 861.
18. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 8, с. 1096.
19. Khorana H. G. Chem. Revs, 1953, v. 53, № 1, p. 145.
20. Sheehan J. C., Hess G. P. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 6, p. 1067.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию:  
10.V.1982:

#### REACTIONS OF FORMATION OF NON-STOICHIOMETRIC POLYELECTROLYTE COMPLEXES

*Izumrudov V. A., Zezin A. B., Kabanov V. A.*

S u m m a r y

Intermacromolecular reactions in solutions of non-stoichiometric polyelectrolyte-complexes accompanied by the change of their composition have been studied. As a result of such reactions the non-stoichiometric polyelectrolyte complexes with uniform-distribution of polyelectrolyte chains towards polycomplex particles are formed with composition corresponding to resulting composition of polyelectrolytes mixture. The mechanism of these reactions is based on concepts about significant amount of defects-loops) in the structure of polyelectrolyte complexes. This mechanism includes the stage-of formation of intermediate products which are not observed experimentally because of the high rates of these reactions.