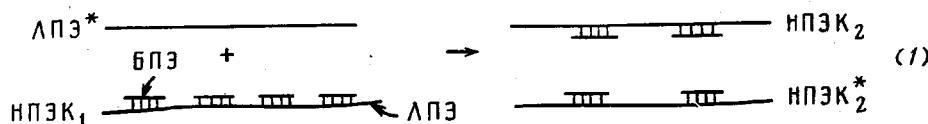


ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РЕАКЦИЙ

Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б., Кабанов В. А.

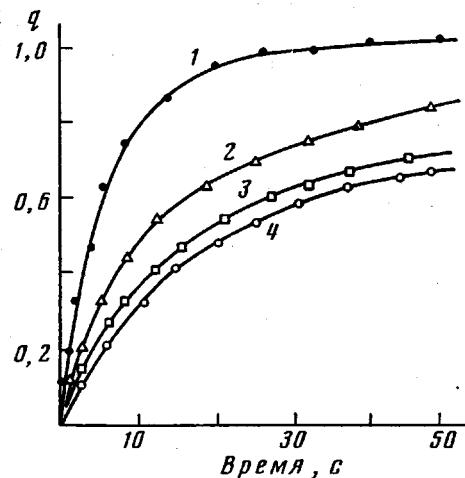
В последние годы обнаружен и детально исследуется новый класс полиэлектролита — водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы (НПЭК), представляющие собой продукты соединения относительно длинных лиофилизирующих полионов (ЛПЭ) с относительно короткими блокирующими полионами (БПЭ) противоположного знака заряда. ЛПЭ в частицах НПЭК всегда присутствует в избытке по отношению к БПЭ. Показано [1], что в растворах НПЭК возможно перераспределение полимерных компонентов между частицами НПЭК, в частности за счет реакции типа.



Подобные реакции представляют исключительно большой интерес хотя бы потому, что они моделируют некоторые регуляторные процессы, протекающие в живых клетках.

Нам впервые удалось изучить кинетику таких реакций, протекающих в гомогенных условиях. Для этого был применен метод тушения люминесценции. В качестве ЛПЭ использовали полиметакрилат натрия η (ПМАНа) со степенью полимеризации $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} = 3 \cdot 10^3$, в качестве БПЭ* — содержащий в среднем одну люминесцентную метку 9-антрилметилметакрилата¹ на 500 звеньев полимера ПМАНа* ($\bar{P}_{\text{БПЭ}} \approx \bar{P}_{\text{ЛПЭ}}$), а роль БПЭ играл поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид, звенья которого являются тушителями люминесценции [2]. Кинетику реакции (1) изучали, смешивая равные объемы водно-солевых растворов НПЭК, и ЛПЭ*, в которых $[\text{ЛПЭ}] = [\text{ЛПЭ}*] = 0,003$ осно-во-моль/л, и измеряя изменение интенсивности люминесценции во времени с помощью спектрофлуориметра «Hitachi-MPF-4» (Япония).

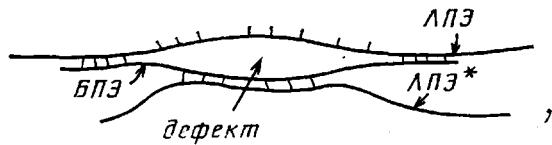
В результате проведенных экспериментов установлено, что скорость переноса весьма незначительно зависит от степени полимеризации $\bar{P}_{\text{ВПЭ}}$ (рисунок). Это служит первым



Зависимости глубины превращения q , $q = (I_0 - I_t) / (I_0 - I_\infty)$ от времени в растворах НПЭК, образованных цепями БПЭ со степенью полимеризации 100 (1), 200 (2), 500 (3), 1300 (4). $[\text{NaCl}] = 0,05$ моль/л, 20°

¹ Метка синтезирована и любезно предоставлена нам М. Г. Краковяком (ИВС АН СССР).

прямым доказательством контактного механизма переноса



который ранее предполагали для реакций с участием поликомплексов, стабилизированных межцепными водородными связями [3], и для реакций замещения в НПЭК [4]. В самом деле, если бы реакция (1) протекала по альтернативному механизму через диссоциацию НПЭК, и высвобождение БПЭ, то равновесная концентрация БПЭ в растворе, а значит, и скорость реакции, должны были бы сильно уменьшаться с ростом $\bar{P}_{\text{БПЭ}}$, в пределе пропорционально K^p , где K – константа равновесия образования единичной межцепной связи [5].

Приведенные данные не означают, что перенос полимерных компонентов через раствор в подобных системах вообще невозможен, однако механизм диссоциативного переноса, видимо, может реализоваться лишь в случае очень коротких БПЭ [4, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Изумрудов В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1972.
2. Павлова Н. Р., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2062.
3. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 243.
4. Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Новикова М. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 339.
5. Baranovsky V. Y., Litmanovich A. A., Papisov I. M., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1981, v.17, № 3, p. 969.
6. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. Докл. АН ССР, 1977, т. 232, № 5, с. 1096.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
10.V.1983