

УДК 541(183.12+64)

**СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ**

**Рогачева В. Б., Рыжиков С. В., Щорс Т. В., Зезин А. Б.,
Кабанов В. А.**

Изучено поведение нестехиометрических полиэлектролитных комплексов, образованных полиакрилатом натрия и линейным полиэтиленимином, в водно-солевых растворах. Показано, что фазовому разделению в водно-солевых растворах нестехиометрических полиэлектролитных комплексов предшествуют глубокие структурно-химические превращения в частицах этих комплексов в растворе под действием низкомолекулярного электролита. Последовательное разрушение межцепенных солевых связей сопровождается значительной компактацией частиц комплексов с последующим диспропорционированием на два поликомплекса различного состава — близкого к стехиометричному и обедненному полиэтиленимином по сравнению с исходными. Фазовое разделение — следствие конформационных превращений и химических реакций макромолекулярного обмена, протекающих в гомогенных водно-солевых растворах нестехиометрических полиэлектролитных комплексов.

Нестехиометрические полиэлектролитные комплексы (НПЭК) представляют собой новый класс водорастворимых полимеров. Макромолекулы НПЭК можно рассматривать как своеобразные блок-сополимеры, в которых гидрофильные блоки, образованные последовательностями звеньев лиофилизирующего полиэлектролита (ЛПЭ), включенного в НПЭК в избытке, чередуются с относительно гидрофобными двухтяжными блоками, образованными продуктом взаимодействия ЛПЭ с относительно низкомолекулярным противоположно заряженным блокирующим полиэлектролитом (БПЭ). Фрагмент частицы НПЭК схематически изображен ниже



Свойства таких макромолекулярных соединений определяются наличием в их частицах как тех, так и других блоков, и могут варьироваться в широких пределах просто путем изменения состава НПЭК или, что тоже, путем изменения соотношения между блоками различного строения [1].

Одно из наиболее интересных отличительных свойств НПЭК — их необычное поведение в водно-солевых растворах. Для целого ряда НПЭК показано, что введение низкомолекулярных солей в их водные растворы в умеренных концентрациях приводит к выделению осадка. Существенно, что фазовое разделение в растворах НПЭК сопряжено с интерполимерной ионной реакцией, которая заключается в переносе цепочек БПЭ из одних частиц НПЭК на другие, так что в конечном счете составы поликомплексов в концентрированной и в разбавленной фазе оказываются сильно различными. В осадке обнаруживается стехиометрический ПЭК (СПЭК), а в разбавленной фазе НПЭК, соответственно обедненный БПЭ [1, 2]. Анализ фазовых диаграмм систем НПЭК — вода — соль свидетельствует о том, что фазовое разделение в водно-солевых растворах НПЭК не может

быть представлено как типичное для полиэлектролитов «высаливание», но является следствием конформационных превращений и химических реакций макромолекулярного обмена, протекающих в гомогенных растворах НПЭК [3–5]. В этой связи в данной работе методами седиментации и светорассеяния изучены свойства водно-солевых растворов НПЭК, образованных высокомолекулярной поликарболовой кислотой (ПАК), которая играет роль ЛПЭ, и относительно невысокомолекулярным линейным полиэтиленимином (ПЭИ), выбранным в качестве БПЭ.

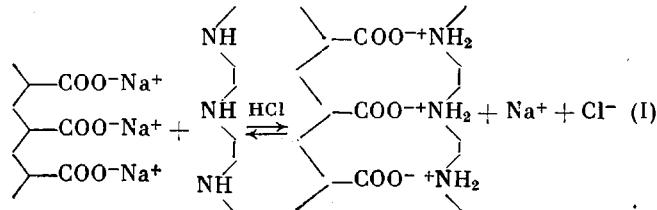
Синтез поликарболовой кислоты и линейного полиэтиленамина описаны в работе [6]. Методика получения ПЭИ в качестве заключительной стадии включает щелочную гидролиз промежуточного продукта — полифенилоксазолина. Степень гидролиза, по данным УФ-спектроскопии, составляла ~98%. Таким образом, ПЭИ содержал ~2% бензамидных групп, которые были использованы как метки в опытах по сканирующей седиментации. В работе использовали фракцию ПАК с $M_w = 180\ 000$ и ПЭИ с $M=10\ 000$ (определен ГПХ). Ковалентно связанные НПЭК получали нагреванием водных растворов НПЭК поликарбоната натрия (ПАНа) — ПЭИ в атмосфере аргона в стеклянных запаянных ампулах при $175\text{--}180^\circ$ в течение 1 ч [7].

Седиментационные исследования проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ-80 и «Spinco-E» при 20° , измеряя либо градиент показателя преломления (с помощью оптической системы Филпота — Свенсона с фазовой пластинкой), либо оптическую плотность раствора в седиментационной ячейке при 265 нм.

Светорассеяние измеряли на приборе ФПС-3 в неполяризованном свете при длине волны $\lambda=436$ нм в интервале углов $30\text{--}150^\circ$ при 20° . Обеспыливание растворов проводили фильтрованием через мембранные фильтры «Sartorios» с диаметром пор 0,45 мкм. Концентрацию измеряемых растворов НПЭК контролировали методами потенциометрического титрования (определяя суммарную концентрацию ПАК) и спектрофотометрии (определяя концентрацию ПЭИ по УФ-поглощению бензамидных групп).

Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре типа ДР-48 «Shimadzu», перед измерением растворы НПЭК и ПАНа подвергали равновесному диялизу против водного раствора NaCl в течение 1 сут.

Состав НПЭК $\Phi=[\text{БПЭ}]:[\text{ЛПЭ}]:[\text{ПЭИ}]:[\text{ПАНа}]$ (в скобках указаны концентрации звеньев полиэлектролитов, включенных в НПЭК) варьировали в пределах 0,20–0,75. Исследования проводили при $\text{pH } 7$, т. е. в условиях, когда реакция между полиэлектролитами в отсутствие добавленных низкомолекулярных солей практически завершена



На седиментограммах растворов, содержащих относительно невысокие концентрации соли, в которых НПЭК еще сохраняют растворимость, обнаруживается один довольно узкий пик, отвечающий частицам поликомплекса. Это свидетельствует об отсутствии значительной композиционной неоднородности частиц НПЭК, образующихся в результате равномерного распределения цепочек БПЭ по цепям ЛПЭ [1]. В табл. 1 приведены молекулярные характеристики НПЭК ПАНа — ПЭИ различного состава, измеренные методом светорассеяния, коэффициенты седиментации НПЭК S, а также теоретические значения молекулярных масс НПЭК, рассчитан-

Таблица 1

Молекулярные характеристики НПЭК ПАНа — ПЭИ различного состава
($\text{pH } 7$, $c_{\text{NaCl}} = 0,05$ моль/л)

Образец	Φ	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_{\text{теор}} \cdot 10^{-5}$	$A_2 \cdot 10^3$	R_g , нм	S , ед. Сведберга
ПАНа	—	2,5	—	6,7	47	1,70
НПЭК ПАНа — ПЭИ	0,125	2,6	2,6	4,7	40	1,90
	0,25	2,6	2,7	3,3	37	2,15
	0,5	3,0	2,8	2,2	33	2,40

ные в предположении, что в частицу НПЭК включена одна цепь ПАНа и соответствующее данному составу НПЭК число макромолекул ПЭИ. В широком интервале изменения составов НПЭК наблюдается хорошее соответствие между рассчитанными и измеренными величинами ММ, т. е. частицы НПЭК не ассоциированы. Размеры частиц НПЭК и второй вириальный коэффициент A_2 растворов закономерно увеличиваются при обогащении НПЭК ПАНа и приближаются к соответствующим характеристикам свободного ПАНа ($S_{\text{НПЭК}}$ при этом соответственно уменьшается). Это согласуется с предложенным в работах [1, 2] представлением о НПЭК как

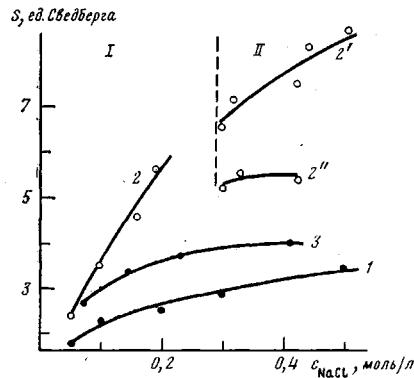


Рис. 1

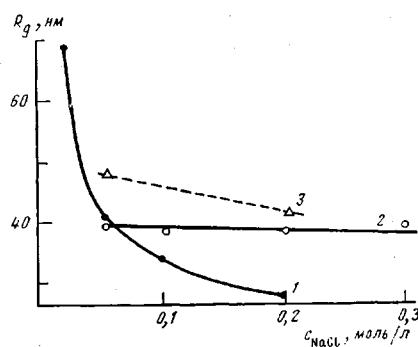


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента седиментации ПАНа (1), НПЭК ПАНа – ПЭИ со-става $\phi=0,5$ (2, 2', 2''), спшитого НПЭК* ПАНа – ПЭИ (3) от концентрации NaCl в растворе; 1–3 – гомофазные системы, 2', 2'' – гетерофазные системы (пояснения в тексте). Концентрация поликомплексов в области I 0,033, в области II 0,047 моль/л

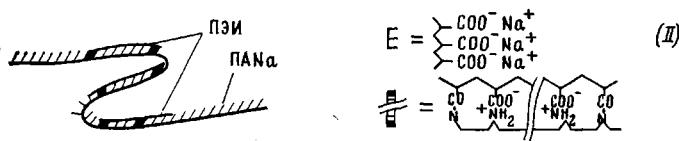
Рис. 2. Зависимость радиуса инерции НПЭК состава $\phi=0,25$ (1), спшитого НПЭК* $\phi=0,25$ (2) и ПАНа (3) от концентрации NaCl в растворе

о своеобразном блок-сополимере, включающем чередующиеся гидрофильные блоки (в данном случае свободные ионизованные звенья ПАНа) и гидрофобные блоки (в данном случае последовательности звеньев ПАНа и ПЭИ, связанных межмакромолекулярными солевыми связями).

Увеличение доли гидрофобных блоков в НПЭК, т. е. увеличение ϕ , приводит к уменьшению размеров частицы НПЭК и уменьшению A_2 , а при достижении $\phi > \phi_{\text{хар}} \approx 0,75$ к потере растворимости. Поэтому для исследования структуры и свойств НПЭК в присутствии NaCl были выбраны НПЭК состава $\phi \leq 0,75$. Нами изучены свойства водно-солевых растворов НПЭК, содержащих относительно невысокие концентрации хлористого натрия c_{NaCl} , в которых НПЭК еще сохраняют растворимость (рис. 1, область I). Изучены также системы, содержащие значительные количества соли, в которых уже происходит фазовое разделение (рис. 1, область II). В последнем случае изучали свойства НПЭК-содержащей разбавленной фазы после отделения осадка СПЭК. Как показано в работах [3, 4], значение c_{NaCl} , при котором происходит фазовое разделение в системе НПЭК – вода – NaCl, составляет $\sim 0,3$ моль/л в случае НПЭК с $\phi = 0,5$ и увеличивается при обеднении НПЭК БПЭ, т. е. при уменьшении ϕ . Растворы НПЭК, имеющие состав $\phi \leq 0,125$, остаются гомогенными при любых концентрациях NaCl.

Поведение описанных НПЭК в водно-солевых растворах сравнивали с поведением НПЭК, полученных из тех же исходных компонентов, но затем модифицированных так, что $\sim 10\%$ солевых связей между БПЭ и ЛПЭ, способных обратимо диссоциировать в водно-солевых средах, были заменены на амидные связи. Методика ковалентного «сшивания» БПЭ и ЛПЭ путем реакции внутрикомплексного амидирования в водных растворах НПЭК описана в работе [7]. Показано, что ММ поликомплекса в результате такого «сшивания» не изменяется, т. е. реакция образования

амидных связей действительно протекает внутри отдельных частиц НПЭК и не сопровождается спиванием частиц НПЭК друг с другом [3, 7]. Частица «шитого» НПЭК схематически представлена ниже (в дальнейшем «шитые» НПЭК сокращенно обозначаются как НПЭК*)



НПЭК* в отличие от обычных НПЭК при любом составе $\phi < \phi_{\text{хар}}$ сохраняют растворимость во всем интервале изменения c_{NaCl} вплоть до концентрации, достаточной для полного разрушения солевых связей и диссоциации НПЭК на отдельные полизелектролиты (1,5–2 моль/л).

На рис. 1 представлена зависимость коэффициентов седиментации $S_{\text{нпэк}}$ для НПЭК ПАNa – ПЭИ от c_{NaCl} в растворе. Для сравнения приведены S для НПЭК* и ПАNa. Видно, что в интервале изменения c_{NaCl} от 0,05 до 0,3 моль/л, т. е. в области I, в которой растворы поликомплексов остаются гомогенными, наблюдается сильное возрастание $S_{\text{нпэк}}$. Это возрастание не может быть обусловлено агрегацией частиц НПЭК, поскольку по данным светорассеяния ММ НПЭК, как и НПЭК*, в указанном интервале c_{NaCl} остается постоянной и соответствует неассоциированным частицам НПЭК, содержащим одну цепь ЛПЭ (табл. 2). Следовательно, наблюдаемое увеличение $S_{\text{нпэк}}$ в водно-солевых растворах для НПЭК состава $\phi=0,5; 0,33$ и $0,25$ отражает изменение конформации частиц НПЭК под влиянием низкомолекулярного электролита. Это прямо следует из результатов измерения методом светорассеяния радиуса инерции R_g для НПЭК состава $\phi=0,25$. Кривая 1 рис. 2 показывает, что R_g резко уменьшается в интервале c_{NaCl} от 0,05 до 0,2 моль/л (от 70 до 27 нм).

Наблюдаемое сильное уменьшение размеров частиц НПЭК и ярко выраженное возрастание их коэффициента седиментации при увеличении c_{NaCl} не может быть объяснено только экранированием электростатического отталкивания между ионизованными карбоксильными группами ЛПЭ. Об этом свидетельствуют результаты сравнительного исследования растворов свободного ПАNa, для которого увеличение коэффициента седиментации и уменьшение R_g проявляется гораздо слабее (ср. рис. 1, кривая 1 и рис. 2, кривая 3). Более того, изменение соответствующих характеристик шитого НПЭК* того же состава и ММ, что и НПЭК, также выражены слабо. Из сравнения кривых 3 и 1 рис. 1 видно, что зависимость $S_{\text{нпэк*}}$ от c_{NaCl} практически аналогична наблюдаемой для свободного ПАNa, а дополнительное введение NaCl в раствор НПЭК*, предварительно шитого при $c_{\text{NaCl}}=0,05$ моль/л, не приводит к характерному для обычных НПЭК сильному уменьшению R_g (рис. 2).

Таким образом, результаты исследования водно-солевых растворов

Таблица 2

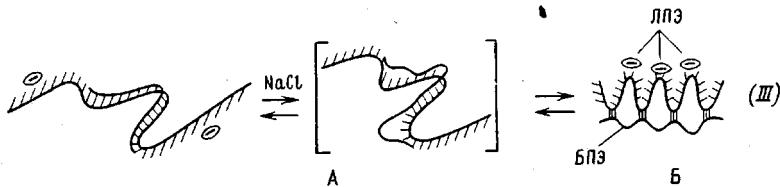
Молекулярные массы НПЭК ПАNa – ПЭИ и НПЭК* различного состава при различных c_{NaCl}

Образец	Φ	$M_w \cdot 10^{-5}$ при c_{NaCl} , моль					
		0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
НПЭК	0,5	3,0	2,6	3,0	2,8	—	—
	0,25	2,6	2,8	2,7	—	2,7	—
	0,125	2,6	2,6	—	—	2,5	—
НПЭК*	0,5	3,0	2,7	—	2,5	—	—
	0,25	2,5	—	—	2,6	3,0	2,4

поликомплексов методами седиментации и светорассеяния свидетельствуют о существенных различиях в поведении НПЭК и НПЭК*. В то время как НПЭК в водных растворах при введении простых солей претерпевают значительные конформационные изменения, которые предшествуют фазовому разделению, спицые НПЭК* в аналогичных условиях ведут себя подобно обычным полизелектролитам.

Отличие химического строения НПЭК* от НПЭК, как уже отмечалось, заключается лишь в том, что в частицах НПЭК* между макромолекулами БПЭ и ЛПЭ наряду с солевыми существует и некоторое число ковалентных амидных связей (спивок). Эти спивки ограничивают возможность перераспределения внутри частиц поликомплекса способных обратимо диссоциировать солевых связей. Очевидно, что при этом между различными частицами поликомплекса исключается также и взаимный обмен составляющими их полионами, в частности рассмотренный выше перенос цепочек БПЭ из одних частиц на другие. По-видимому, именно эти причины и обусловливают наблюдаемые различия в поведении растворов НПЭК и НПЭК* при добавлении к ним NaCl. В обоих случаях введение соли сопровождается экранированием электростатического взаимодействия между полионами, т. е. разрушением определенной доли межцепных солевых связей.

Результаты проведенного нами исследования сорбции NaCl пленками СПЭК ПАК – ПЭИ свидетельствуют о том, что уже при $c_{\text{NaCl}}=0,2-0,3$ моль/л ~50% межцепных солевых связей оказываются разрушенными. Долю разрушенных солевых связей оценивали по остаточной концентрации ионов Na^+ в растворе над пленкой исследуемого СПЭК, измеренной методом пламенной фотометрии и при помощи ион-селективного электрода. Аналогичные результаты были получены в работе [8] при исследовании сорбции NaBr поликомплексом, образованным в результате реакции между полистиролсульфонатом натрия и поливинилбензилтриметиламмонийхлоридом. Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что разрушение межцепных солевых связей под влиянием NaCl вызывает компактизацию НПЭК. Движущей силой компактизации таких «поврежденных» частиц, возможно, является возрастание их внутренней комбинаторальной энтропии за счет перебора структур типа Б



Структуры Б содержат большое количество дефектов, представляющих собой петли, составленные из разобщенных звеньев того же самого полизелектролита. Дефекты такого типа вообще свойственны поликомплексам [1]. Петли несимметричны и включают в значительном избытке звенья ЛПЭ; они образуются в результате «съживания» длинных участков цепи ЛПЭ на относительно коротких цепочках БПЭ. Структурам Б соответствует наибольшее число способов, которыми можно распределить последовательности межмолекулярных солевых связей (короткие двухтяжные блоки) по частице НПЭК.

Ясно, что возможность образования структур Б в частицах НПЭК* существенно ограничена, так как ковалентные спивки необратимо фиксируют определенное взаимное расположение участков цепей составляющих полизелектролитов. По мере возрастания концентрации соли и соответственно уменьшения доли межцепных солевых связей частицы НПЭК* могут претерпевать изменения лишь в рамках структуры типа А, показанной на схеме III.

Таким образом, НПЭК, в которых полимерные компоненты удерживаются только солевыми связями, способными в условиях опыта обратимо разрушаться и восстанавливаться, в отличие от НПЭК* способны к значи-

тельным конформационным превращениям, которые осуществляются путем перераспределения участков ЛПЭ и БПЭ внутри частиц поликомплекса под действием низкомолекулярных солей.

Дальнейшие превращения компактизованных НПЭК при увеличении концентрации соли в растворе можно проследить, исследуя гетерофазные системы НПЭК – вода – NaCl, отвечающие области II на рис. 1. Как указывалось выше, в этом случае изучали свойства поликомплекса в разбавленной фазе после отделения осадка СПЭК. В качестве примера на рис. 3:

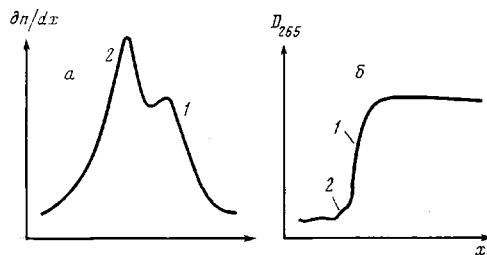


Рис. 3. Седиментограмма надосадочной жидкости, полученной после фазового разделения системы НПЭК ПАна – ПЭИ ($\phi=0,5$) – вода – NaCl; [НПЭК] = 0,05 моль/л, NaCl = 0,45 моль/л, $\omega=60\,000$ (а) и 56 000 об/мин (б)

приведена седиментограмма надосадочной жидкости, образующейся после фазового разделения раствора НПЭК состава $\phi=0,5$ при введении в него NaCl в концентрации 0,45 моль/л. Видно, что разбавленная фаза содержит два типа полимерных частиц. На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов седиментации обоих типов частиц, образующихся в области II ($c_{\text{NaCl}} > 0,3$ моль/л) в системе НПЭК состава $\phi=0,5$ – вода – NaCl, от c_{NaCl} . Видно, что величины S этих частиц различаются более чем на 2 ед. Сведенберга (рис. 1, кривые 2' и 2''). В то же время S этих компонентов существенно превышают S наиболее высокомолекулярного компонента, включенного в систему НПЭК – ПАна (рис. 1, кривая 1). Отсюда следует, что в разбавленной фазе в водно-солевых средах, содержащих высокие концентрации соли (в области II), существуют поликомплексы двух типов: НПЭК' и НПЭК''. Концентрацию исходного НПЭК и условия фазового разделения выбирали таким образом, чтобы после фазового разделения суммарная концентрация поликомплексов НПЭК' и НПЭК'' в надосадочной жидкости была сравнима с концентрацией исходного НПЭК в области I (рис. 1).

О распределении БПЭ (ПЭИ) между быстро- (НПЭК') и медленноседиментирующими (НПЭК'') поликомплексами судили, сопоставляя данные седиментации при рефрактометрическом способе регистрации, представленные на рис. 3, а, и данные сканирующей седиментации для той же системы, представленные на рис. 3, б. В последнем случае измеряли оптическую плотность раствора при 265 нм, т. е. в области полосы поглощения бензамида групп, которые, как отмечено выше, присутствовали в ПЭИ в количестве ~2%.

Из рис. 3, б видно, что практически весь ПЭИ оказывается включенным в быстроседиментирующий НПЭК', а доля ПЭИ в медленноседиментирующем НПЭК'' не превышает 10%. Отметим, что S НПЭК' и НПЭК'', определенные из данных седиментации с различными способами регистрации, близки по величине. В то же время сравнение площадей седиментационных пиков на рис. 3, а свидетельствует о том, что медленноседиментирующий поликомплекс НПЭК'' находится в разбавленной фазе в большем количестве по сравнению с НПЭК'. Из представленных данных следует, что два типа частиц, существующих в разбавленной фазе, соответствуют поликомплексам существенно различного состава: близкого к стехиометрическому – НПЭК' и значительно обедненного ПЭИ по сравне-

нию с исходным НПЭК – НПЭК''. Таким образом, фазовому расслоению в водно-солевых растворах НПЭК предшествует диспропорционирование исходного НПЭК на два поликомплекса – НПЭК' и НПЭК'', существенно различающихся относительным содержанием в их частицах БПЭ. Явление диспропорционирования обнаружено нами в водно-солевых растворах НПЭК различного состава $\phi=0,7, 0,5, 0,33, 0,25$ и $0,2$, причем значения c_{NaCl} , при которых происходит диспропорционирование НПЭК, увеличиваются при уменьшении ϕ . В отличие от этого в водно-солевых растворах НПЭК'' обнаруживается только один полимерный компонент, которому отвечает единственный пик на седиментограммах во всем изучаемом интервале c_{NaCl} вплоть до $1,5$ моль/л.

Представленные выше экспериментальные результаты можно кратко суммировать следующим образом. Введение в водные растворы НПЭК низкомолекулярных солей, являющихся конкурентами в реакции между полиэлектролитами, приводит к разрушению межмакромолекулярных солевых связей. Это сопровождается соответствующей перегруппировкой участков ЛПЭ и БПЭ в частицах НПЭК и возникновением компактных конформаций частиц НПЭК, показанных на схеме III в виде структуры Б. Компактизация НПЭК, очевидно, должна сопровождаться уменьшением энтропии смешения системы полимер (НПЭК) – растворитель, однако это уменьшение компенсируется возрастанием внутренней комбинаториальной энтропии НПЭК за счет перебора вариантов структур, содержащих все большее число петель-дефектов. Наконец, когда доля межцепных солевых связей оказывается достаточно малой, возрастание комбинаториальной энтропии не компенсирует уменьшения энтропии смешения компактных частиц с растворителем. В этих условиях в области II между различными частицами НПЭК осуществляется взаимный обмен короткими цепочками БПЭ, запрещенный для сшитых частиц НПЭК''. В результате такого обмена одни частицы НПЭК обединяются БПЭ и становятся существенно более развернутыми.

Значительный вклад таких частиц в увеличение энтропии смешения раствора компенсирует проигрыш в энтропии смешения, обусловленный возникновением очень компактных частиц НПЭК'', имеющих состав, близкий к стехиометрическому. Именно из этих частиц НПЭК'', по-видимому, образуется СПЭК, выделяющийся в осадок из водно-солевых растворов. К сожалению, непосредственное сравнение структуры НПЭК'', имеющего состав, близкий к стехиометрическому, но ещедерживающемуся в разбавленной фазе, и СПЭК, выделившегося в осадок, пока не представляется возможным. Однако анализ фазовых диаграмм систем НПЭК – вода – NaCl , на которых не обнаруживается заметной зависимости концентраций NaCl , вызывающих разделение фаз, от концентрации исходного НПЭК в растворе, свидетельствует о том, что быстроседиментирующий поликомплекс НПЭК'' в растворе и СПЭК в осадке должны различаться [4].

Таким образом, фазовое разделение, наблюдаемое в водно-солевых растворах НПЭК, является следствием диспропорционирования частиц НПЭК, протекающего в гомогенных растворах в области I под действием низкомолекулярного электролита. Следует отметить, что явления диспропорционирования широко распространены в реакциях между химически комплементарными макромолекулами, например при взаимодействии линейных полиэлектролитов и глобулярных белков [9], полиэлектролитов и золей поликремниевой кислоты [10], полистилентригликоля и полиметакриловой кислоты в компактной конформации [11]. Описанное в данной работе диспропорционирование НПЭК ПАНа – ПЭИ в водно-солевых растворах представляет собой первый пример диспропорционирования в реакциях между двумя линейными гибкими полиэлектролитами.

В случае НПЭК'' введение NaCl также приводит к разрушению межцепных солевых связей, но благодаря наличию ковалентных сшивок внутри частиц НПЭК'' все цепи БПЭ остаются связанными со «своими» цепями ЛПЭ. Соответственно в водно-солевых растворах НПЭК'' исключаются явления заметной компактизации, о чем уже говорилось выше, и явления диспропорционирования, а следовательно, и фазовое разделение.

1. Зезин А. Б., Кабанов В. А. Успехи химии, 1982, т. 51, № 9, с. 1447.
2. Изумрудов 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.
3. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Изумрудов В. А., Рыжиков С. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 6, с. 1419.
4. Рогачева В. Б., Рыжиков С. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А., 1984, т. 26, № 8, с. 1674.
5. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Рыжиков С. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 4, с. 862.
6. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2637.
7. Рогачева В. Б., Гришина Н. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1530.
8. Michaels A. S., Falkenstein G. L., Schneider N. S. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 5, p. 1456.
9. Кабанов В. А., Евдаков В. П., Мустафаев М. И., Антипина А. Д. Молек. биол., 1977, т. 11, № 3, с. 582.
10. Ермакова Л. Н., Фролов Ю. Г., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2328.
11. Написов 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:
14.VI.1983.

STRUCTURAL-CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF NONSTOICHIOMETRIC POLYELECTROLYTE COMPLEXES IN WATER-SALT SOLUTIONS

*Rogacheva V. B., Ryzhikov S. V., Shehors T. V., Zezin A. B.,
Kabanov V. A.*

Summary

The behaviour of nonstoichiometric polyelectrolyte complexes formed by sodium polyacrylate and linear polyethylene imine in water-salt solutions has been studied. The deep structural-chemical transformations in complex particles under the action of low-molecular electrolyte are shown to precede the phase separation. Successive fracture of interchain salt bonds is accompanied by essential compactization of complex particles with subsequent disproportionation onto two polycomplexes of various composition — close to stoichiometric one and with small content of polyethylene imine. The phase separation is a result of conformational transformations and chemical reactions of macromolecular exchange proceeding in homogeneous water-salt solutions of nonstoichiometric polyelectrolyte complexes.