УДК 541(64+183.12)

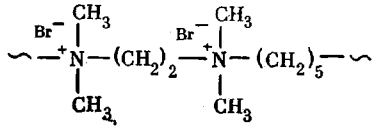
СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ И ОЛИГОМЕРНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ИОНЕНОВ

Гуляева Ж. Г., Зансохова М. Ф., Зезин А. Б., Кабанов В. А.

В результате взаимодействия в водном растворе полиэлектролитов противоположного знака заряда образуются макромолекулярные соединения, называемые полиэлектролитными комплексами (**ПЭК**). Если полиэлектролиты вводят в реакцию в эквимольном (в расчете на заряженные звенья) соотношении, образуется стехиометричный ПЭК, не растворимый в воде. Если же полиэлектролиты введены в реакцию в существенно неэквимольном соотношении, то при соблюдении определенных условий могут быть получены водорастворимые нестехиометричные ПЭК (**НПЭК**) [1, 2]. Одним из условий, необходимых для образования водорастворимых НПЭК, является соблюдение соотношения $P_{\text{лпэ}} \geqslant P_{\text{впэ}}$, т. е. степень полимеризации лиофилизирующего полиэлектролита (**ЛПЭ**), звенья которого включены в частицу НПЭК в количестве, избыточном по сравнению со звеньями блокирующего полиэлектролита (**БПЭ**), не должна быть заметно ниже $P_{\text{впэ}}$. До сих пор в литературе рассмотрены свойства и структура НПЭК, для которых соблюдается условие $P_{\text{лпэ}} \geqslant P_{\text{впэ}}$, причем $P_{\text{бпэ}} \gg 1$.

В данной работе изучены условия образования и свойства НПЭК, составленных из пар полиэлектролитов, имеющих близкие значения степеней полимеризации, $P_1 \approx P_2$, так что любой из них может играть как роль ЛПЭ, так и роль БПЭ. Рассмотрены также системы, в которых один из полиэлектролитов является олигомером, т. е. имеет степень полимеризации порядка 10.

Исследование проведено на примере систем полифосфат натрия (**ПФ Na**) и полиакрилат натрия (**ПАNa**) (полианионы) —2,5-ионен бромид (поликатион), имеющий форму звена



Методики синтеза полимерного 2,5-ионена и олигомерных 2,5-ионенов описаны соответственно в работах [2, 4]. Значение молекулярной массы поли-2,5-ионена оценено вискозиметрически и составляет $15 \cdot 10^3$ [3]. Синтез полифосфата натрия описан в работе [5], полиакриловой кислоты — в работе [4]. В работе использованы фракционированные ПФNa с $\bar{M}_v = 30 \cdot 10^3$ и ПАК с $\bar{M}_v = 14 \cdot 10^3$.

Реакции образования ПЭК изучали методом турбидиметрического титрования на приборе ФЭК-60. Седиментационные исследования проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180 при 20°. Скорости вращения ротора составляли 15 000 и 56 000 об/мин.

Ниже приведены характеристики полиэлектролитов:

Полимер	ПФNa	ПАNa	2,5-ионен	олиго-ионен-I	олиго-ионен-II
P	300	200	100	10	12

Полимерные анионы и поликатион имеют сравнительно невысокие по абсолютной величине и близкие друг к другу степени полимеризации. Олигомерные катионы олиго-2,5-ионен-I и олиго-2,5-ионен-II имеют степени полимеризации 10 и 12 соответственно и представляют собой узкие фракции. Эти олигомеры образуют с ПФNa и ПАNa в водных растворах устойчивые ПЭК [4].

Реакции между полиэлектролитами проводили смешением разбавленных водных растворов полианионов и поликатионов. Образование нерастворимых стехиометричных ПЭК регистрировали методом турбидиметрического титрования.

На рис. 1 приведены кривые турбидиметрического титрования раствора полимерного 2,5-ионена растворами ПФ Na и ПА Na. Максимальная мутность, а значит и выход нерастворимого стехиометричного ПЭК наблюдается при эквимольном соотношении полиэлектролитов в реакционной

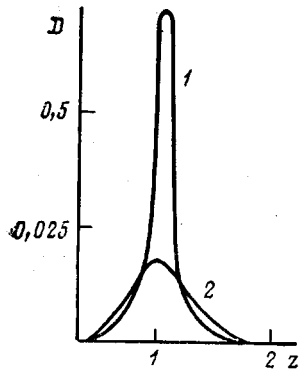


Рис. 1

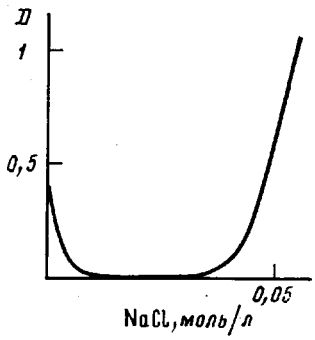


Рис. 3

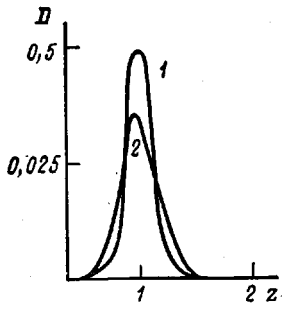


Рис. 4

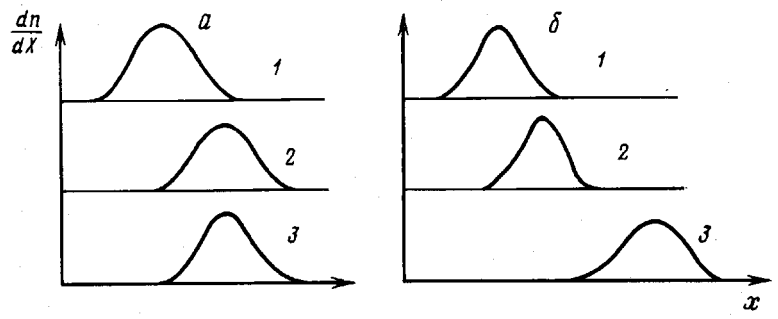


Рис. 2

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования поли-2,5-ионена растворами ПФNa (*1*) и ПАNa (*2*)

Рис. 2. Седиментограммы раствора ПФNa (*1*) и смесей ПФNa с поли-2,5-ионеном состава z=0,33 (*2*) и 3 (*3*). [ПФNa]=0,03; [ПЭК]=0,01 моль/л. *а* – время 50 мин при скорости вращения ротора 56 000 об/мин; *б* – время 50 (*1*, *2*) и 5 мин (*3*) при скорости вращения ротора 56 000 (*1*, *2*) и 15 000 об/мин (*3*)

Рис. 3. Кривая турбидиметрического титрования раствора НПЭК [ПФNa] – поли-2,5-ионена раствором 1 н. NaCl

Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования раствора олиго-2,5-ионена-I растворами ПФNa (*1*) и ПАNa (*2*)

смеси z=1, z – состав смеси полиэлектролитов, выраженный в терминах отношения концентрации звеньев полианиона к концентрации звеньев поликатиона, т. е. $z=\frac{[\text{ПАNa}]}{[\text{2,5-ионен}]}$ или $z=\frac{[\text{ПФNa}]}{[\text{2,5-ионен}]}$ При $z<0{,}5$, когда в реакционной смеси поликатион присутствует в избытке, и $z>1{,}8$, когда в смеси в избытке находится полианион, наблюдается растворение осадка стехиометричного ПЭК.

Результаты скоростной седиментации смесей полиэлектролитов в области составов $0{,}5>z>1{,}8$ свидетельствуют об образовании водорастворимых НПЭК. На седиментограммах смесей ПФNa и поли-2,5-ионена состава z=0,33 и z=3, приведенных для примера на рис. 2, *а*, наблюдается

Результаты седиментационного исследования полифосфата натрия и его смесей с поли- и олиго-2,5-ионенами

Система	z	S, *Сведберги*
ПФNa	–	2,1
ПФNa – поли-2,5-ионен	0,33	3,3
ПФNa – поли-2,5-ионен	3,0	3,1
ПФNa – олиго-2,5-ионен	0,33	16,7
ПФNa – олиго-2,5-ионен	3,0	3,1

единственный пик, соответствующий частицам НПЭК. Коэффициент седиментации пика, соответствующего смеси состава $z=0{,}33$, обогащенного 2,5-ионен бромидом, отличается от коэффициента седиментации свободного ПФNa, а 2,5-ионен бромид в этих условиях не седиментирует; то же можно сказать и о седиментограмме смеси, обогащенной полианионом, состава $z=3$. Величины соответствующих коэффициентов седиментации приведены ниже в первой и второй графе таблицы. Аналогичные данные получены и для смесей ПАNa и поли-2,5-ионена. Результаты, сходные с указанными, получены при исследовании взаимодействия ПФNa и 5,6-ионен бромида имеющих близкие значения степеней полимеризации [1].

Из приведенных выше экспериментальных результатов следует, что в изученных нами системах, характеризующихся близкими значениями степеней полимеризации, любой из полиэлектролитов, введенный в реакционную систему в избытке, действительно может играть роль ЛПЭ. При этом область составов, отвечающая возникновению водонерастворимых стехиометричных ПЭК, оказывается сравнительно узкой, $0{,}5<z<1{,}8$.

Общим свойством рассмотренных НПЭК является их низкая устойчивость к действию простых солей. Введение в водные растворы таких НПЭК солей, например, NaCl или NaBr в малых концентрациях (0,05 моль/л) приводит к фазовому разделению и выпадению в осадок соответствующих стехиометричных ПЭК. Это видно из рис. 3, на котором приведена кривая турбидиметрического титрования раствора НПЭК ПФNa-2,5-ионен раствором NaCl. Для образования водорастворимого НПЭК необходимо ввести в реакционную систему некоторое минимальное количество низкомолекулярного электролита [1]. Область значений ионной силы раствора, при которой НПЭК может быть получен путем смешения ионизованных полиэлектролитов и при которой полученный раствор НПЭК остается устойчивым, оказывается весьма узкой. Это в значительной степени ограничивает возможности изучения таких растворов.

Переходя к рассмотрению реакций с участием олигомерных 2,5-ионенов с ПФNa и ПАNa, следует отметить, что кривые турбидиметрического титрования растворов олиго-2,5-ионена-I и -II растворами ПФNa и ПАNa аналогичны приведенным на рис. 1. Это значит, что оптически однородные прозрачные растворы могут быть получены и при смешении полимерных анионов с избыточным количеством олигомерных катионов. На рис. 4 приведены кривые турбидиметрического титрования раствора олиго-2,5-ионена-I растворами ПФNa и ПАNa. Создается впечатление, что олигомер в поликомплексе может выполнять функцию лиофилизирующего компонента, т. е. ранее сформулированное [1] условие образования водорастворимого НПЭК, $P_{\text{лпэ}} \geqslant P_{\text{бпэ}}$ не является обязательным. Однако данные седиментационного анализа (рис. 2, *б*) говорят о том, что макромолекулярный продукт взаимодействия ПАNa и ПФNa с избыточными количествами олигомерных 2,5-ионенов существенно отличается от обычных НПЭК. Это видно из таблицы, в которой приведены значения коэффициентов седиментации S, продуктов реакции между ПФNa и олиго-2,5-ионеном-I. Ана-

[1] Исследование этой системы выполнено Харенко О. А. и Касаикиным В. А. на химическом факультете МГУ.

логичные результаты наблюдаются и для ПАNa и олиго-2,5-ионенов. Значение S, отвечающее НПЭК, в котором роль ЛПЭ играет полимерный анион, совпадает с приведенным ранее для системы ПФNa – полимерный 2,5-ионен. Значения S для систем олиго-2,5-ионены – ПФNa, в которых олигомерные катионы присутствуют в избытке, оказываются очень высокими. Если первые соответствуют молекулярно дисперсным системам, каковыми являются известные НПЭК [1], то последние – значениям S, характерным для частиц высокодисперсных коллоидных систем, например для золей поликремневой кислоты и их комплексов с линейными поликатионами [7]. По всей вероятности, обнаруженные нами соединения, образующиеся при добавлении избыточных количеств олигомерных электролитов к противоположно заряженным полимерным электролитам, следует рассматривать как сильно набухшие высокодисперсные частицы (в силу этих обстоятельств они могут и не вызывать сильного рассеяния света) нерастворимого стехиометричного ПЭК. Диспергирование частиц нерастворимого ПЭК обусловлено адсорбцией на их поверхности введенных в избытке олигомерных катионов, играющих роль стабилизатора коллоидной системы. Адсорбция олигомерных катионов может осуществляться путем электростатического взаимодействия их с дефектными участками частиц ПЭК, которые в качестве дефектов содержат петли, образованные звеньями полимерных анионов. Количество дефектов такого рода может быть довольно велико в рассматриваемых ПЭК, т. к. образующие их полиэлектролиты не являются стерически комплементарными.

Таким образом, при изучении взаимодействия между полимерными и олигомерными противоположно заряженными электролитами могут наблюдаться хорошо известные явления самодиспергирования, в результате чего возможно возникновение стабильных высокодисперсных систем на основе ПЭК. Эти явления тесно связаны с интересной и мало исследованной областью изучения коллоидно-химических свойств нерастворимых стехиометричных ПЭК [8]. Их понимание важно с точки зрения проблем практического использования ПЭК, являющихся новыми полимерными материалами [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зезин А. Б., Кабанов В. А.* Успехи химии, 1982, т. 51, № 9, с. 1447.
2. *Гуляева Ж. Г., Зезин А. Б., Разводовский Е. Ф., Берестецкая Т. З.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1852.
3. *Casson D., Rembaum A.*, Macromolecules, 1972, v. 5, № 1, p. 75.
4. *Гуляева Ж. Г., Зансохова М. Ф., Разводовский Е. Ф., Ефимов В. С., Зезин А. Б., Кабанов В. А.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1238.
5. *Харенко А. В., Старикова Е. А., Луценко В. В., Зезин А. Б.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1604.
6. *Ермакова Л. Н., Нусс П. В., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1391.
7. *Победимская Т. Г.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: КХТИ, 1983.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4.V.1984