

ПМА – ПЭВПБ на контакты ПВС – ПЭВПБ [1]. При этом реологические свойства системы в целом существенно не меняются. Обнаружили, что введение незначительного количества (<10%) ковалентных сшивок между ПМА и ПЭВПБ в исходном нестехиометрическом полиэлектролитном комплексе (**НПЭК**) по методике [2] не препятствует реакции замещения ионных интерполимерных связей, но останавливает реакцию на стадии образования смешанного поликомплекса, включающего все три полимерных компонента. В результате при простом смешении разбавленных водных растворов компонентов, каждый из которых в отдельности представляет собой маловязкий раствор, весь объем реакционной системы превращается в гель. Узлами пространственной сетки служат участки полиэлектролитного комплекса ПВС – ПЭВПБ, связанные друг с другом фрагментами цепей ПМА-На. Существование описываемого явления иллюстрируется рисунком, на котором приведены концентрационные зависимости вязкости для растворов компонентов и для описываемой комплексной системы.

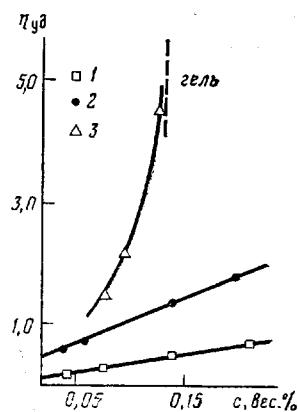
Такая структура геля интерполиэлектролитного комплекса обеспечивает его механическую обратимость. Под действием сравнительно небольших сдвиговых напряжений гель переходит в текучее состояние, а при снятии нагрузки вновь возвращается в исходное гелеобразное состояние. Причина тиксотропии заключается в обратимом восстановлении кооперативных электростатических контактов между противоположно заряженными полионными фрагментами.

Изученные нами гели также термообратимы: при повышении температуры обратимо переходят в текучее состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 278, № 2, с. 404.
2. Изумрудов В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1972.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова



Зависимости η_{ud} растворов ПВС-К (1), спицового НПЭК состава [ПМА-На]:[ПЭВП]=3:1 (осново-моль/л) (2) и их смеси (3) от концентрации полимеров. $[NaCl]=0,025$ моль/л, $[PVC-K]=[PEVP], 25^\circ$

УДК 541(64+49)

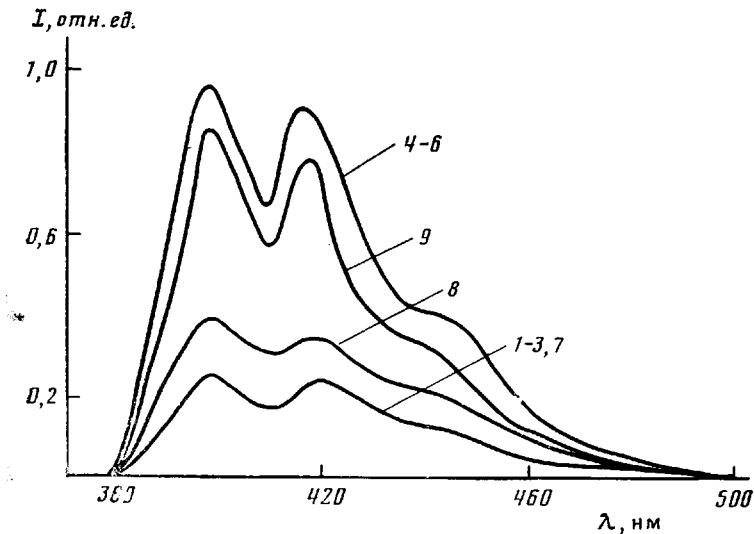
О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЯЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПРОТИВОИОНА НА НАПРАВЛЕНИЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ РЕАКЦИИ

Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Сабурова О. С.,
Зезин А. Б., Кабанов В. А.

Нами обнаружено, что в растворах, содержащих поликатион поли-Н-этил-4-винилпиридиний бромид (**ПЭВПБ**) со средневесовой степенью полимеризации $P_w=200$ и два полианиона, конкурирующих за связывание с этим поликатионом: полиметакрилат натрия, $P_w=4100$ (**ПМА-На**) и полифосфат натрия, $P_w=70$ (**ПФ-На**), положение равновесия интерполиэлектролитной реакции определяется химической природой низкомолекулярного катиона. Так, в 0,2 м. растворах LiCl межмакромолекулярные контакты ПМА – ПЭВПБ практически отсутствуют: равновесие существенно смещено в сторону образования контактов ПФ – ПЭВПБ.

Поступило в редакцию
17.VI.1986

В растворах KCl той же концентрации ситуация прямо противоположна. Это следует из рисунка, на котором приведены результаты исследования таких смесей методом тушения люминесценции. Интенсивность люминесценции I раствора нестехиометричного (звенья полианиона в пятикратном избытке) полиэлектролитного комплекса (НПЭК) ПМА^{*} – ПЭВПБ, в котором люминесцентно меченные цепи ПМА^{*} находятся в контакте с пиридиниевыми звеньями ПЭВПБ – тушителями люминесценции [1], в растворах всех изученных солей одинакова (кривые 1–3),



Спектры люминесценции растворов НПЭК (ПМА^{*} – ПЭВПБ) в растворах KCl (1), NaCl (2), LiCl (3), раствора ПМА^{*} в растворах KCl (4), NaCl (5), LiCl (6) и раствора смеси НПЭК с ПФ-На в растворах KCl (7), NaCl (8) и LiCl (9). $c_{\text{соли}} = 0,2$ моль/л, $c_{\text{ПМА}^*} = c_{\text{ПФ}} = 0,004$ осново-моль/л, $\lambda_{\text{возб}} = 366$ нм, 20°

но существенно отличается от I растворов солей ПМА^{*} (кривые 4–6). Добавление ПФ-На в раствор этого НПЭК не сопровождается изменением интенсивности люминесценции в присутствии KCl (кривая 7), вызывает некоторое увеличение I в растворе NaCl (кривая 8), а в растворах LiCl спектр люминесценции (кривая 9) практически совпадает со спектром люминесценции свободного ПМА-На^{*}.

Впервые обнаруженная нами способность низкомолекулярных катионов оказывать определяющее влияние на направление реакции (ПМА – ПЭВПБ) + ПФ-На \rightleftharpoons ПМА-На + (ПЭВПБ – ПФ) находится в соответствии со способностью тех же катионов вызывать диссоциацию НПЭК (ПМА – ПЭВПБ). Критические концентрации солей, обусловливающие диссоциацию этого НПЭК, уменьшаются в ряду KCl>NaCl>LiCl. Для НПЭК (ПФ – ПЭВПБ) этот ряд обращается.

Таким образом, замена катиона одного щелочного металла на другой может приводить к качественному изменению состояния многокомпонентных полиэлектролитных систем. Описанные явления не имеют аналогий в неполимерных системах. Можно полагать, что подобные кооперативные эффекты лежат в основе жизненно важных регуляторных процессов в природных биополимерных системах.

ЛИТЕРАТУРА

- Павлова Н. Р., Кириш Ю. Э., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2062.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
25.VI.1986