

УДК 541(49+64):532.73

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИИОНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

© 1995 г. Д. В. Пергушов, В. А. Изумрудов, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 01.11.94 г.

Устойчивость интерполиэлектролитных комплексов, образованных флуоресцентно меченными полиметакрилат-анионами и поли-N-этил-4-винилпиридиний-катионами, по отношению к диссоциации на полионы в водно-солевых средах изучена методами тушения флуоресценции и скоростной седиментации. Показано, что диссоциация интерполиэлектролитных комплексов, в которых степень полимеризации полианиона превышает степень полимеризации поликатиона, начинается при некоторой критической концентрации соли в системе и происходит путем последовательного выделения поликатионов из комплекса. Обнаружено, что критическая концентрация низкомолекулярного электролита возрастает с увеличением длины цепи поликатиона и практически не зависит от степени полимеризации полианиона и исходного состава интерполиэлектролитного комплекса. Предложена модель, устанавливающая соответствие между критической концентрацией соли и долей разрушенных интерполимерных солевых связей в комплексе. Продемонстрирована необходимость привлечения в рамках этой модели представлений о кооперативном характере разрушения интерполимерных солевых связей.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие интерполиэлектролитные комплексы (ПЭК), представляющие собой продукты реакций между противоположно заряженными макромолекулами, рассматриваются не только как объекты фундаментальных исследований, но и как новые полимерные реагенты и материалы, используемые в практике. ПЭК оказались весьма технологичными, доступными и эффективными связующими дисперсных систем, в частности почв и грунтов. Они также находят применение в качестве флокулянтов и реагентов при решении экологических задач [1]. Кроме того, ПЭК перспективны для использования в качестве разделительных мембран [2] и биосовместимых полимерных материалов медицинского назначения [3]. В связи с этим особое значение приобретают исследования, направленные на создание простых и эффективных технологий получения материалов и составов на основе ПЭК. Эти технологии в свою очередь в основном базируются на получении и переработке водно-солевых растворов ПЭК. Фундамент для создания таких технологий заложен при изучении фазовых равновесий в системах ПЭК-соль-вода [4].

Для ряда ПЭК, включающих слабый полиэлектролит в качестве одного из полимерных компонентов, было показано, что интервал pH, в котором эти ПЭК устойчивы по отношению к диссоциации на исходные полиэлектролитные компоненты, в ре-

шающей мере определяется степенью полимеризации последних [5 - 8]. В таких системах равновесие реакции образования ПЭК может быть смещено путем изменения pH среды, приводящего к изменению величины заряда слабого полиэлектролита. Смещения равновесия реакции образования ПЭК можно также достичь изменением концентрации низкомолекулярной соли в системе [9 - 11]. В предыдущей работе [11] продемонстрировано, что стабильность ПЭК по отношению к диссоциации на составляющие его полионы в водно-солевых растворах в решающей степени зависит от химической природы низкомолекулярного электролита. В настоящей работе предпринято систематическое изучение влияния степени полимеризации полионов на устойчивость ПЭК в водно-солевых средах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбрали нестехиометрический ПЭК (НПЭК), образованный лиофилизирующим флуоресцентно меченным полиметакрилат(ПМА\*)-анионом и блокирующими поли-N-этил-4-винилпиридиний-катионами.

Синтез полиметакриловой кислоты (ПМАК) и поли-4-винилпиридинина (П-4-ВП) радикальной полимеризацией и последующее фракционирование полученных полимеров дробным осаждением осуществляли как описано в работах [12, 13]. Образцы поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида

(ПВПЭ) получали исчерпывающим алкилированием фракций П-4-ВП этилбромидом [13] (степень алкилирования любой фракции ПВПЭ, определенная из ИК-спектров [14], превышала 90%). Использовали ПВПЭ с измеренными эбулиоскопическим методом среднечисленными степенями полимеризации  $\bar{P}_n = 10$  (ПВПЭ<sub>10</sub>), 20 (ПВПЭ<sub>20</sub>), 30 (ПВПЭ<sub>30</sub>) и измеренными методом светорассеяния средневесовыми степенями полимеризации  $\bar{P}_w = 100$  (ПВПЭ<sub>100</sub>), 300 (ПВПЭ<sub>300</sub>), 650 (ПВПЭ<sub>650</sub>), 1350 (ПВПЭ<sub>1350</sub>), а также образцы ПМАК с  $\bar{P}_n = 50$  (ПМАК<sub>50</sub>),  $\bar{P}_w = 1000$  (ПМАК<sub>1000</sub>), 3900 (ПМАК<sub>3900</sub>). Флуоресцентно меченные образцы ПМАК (ПМАК\*) получали взаимодействием соответствующих фракций ПМАК с пиренилдиазометаном по методике [15]. Содержание пиренилметилметакрилатных групп в образцах ПМАК\* определяли из УФ-спектров их водных растворов, считая коэффициент экстинкции пиреновой метки при длине волны 343 нм равным 50000 л/(моль см). В ПМАК<sub>3900</sub>\* одна метка находилась в среднем на 350 звеньев цепи, в ПМАК<sub>1000</sub>\* – одна на 600 звеньев, а в ПМАК<sub>50</sub>\* – одна на 150 звеньев, т.е. в образце ПМАК<sub>50</sub>\* в среднем каждая третья макромолекула содержала пиренилметилметакрилатную группу.

НПЭК заданного состава  $\phi_0 = [\text{ПВПЭ}]:[\text{ПМА}^*]$  (здесь и далее в квадратных скобках указаны

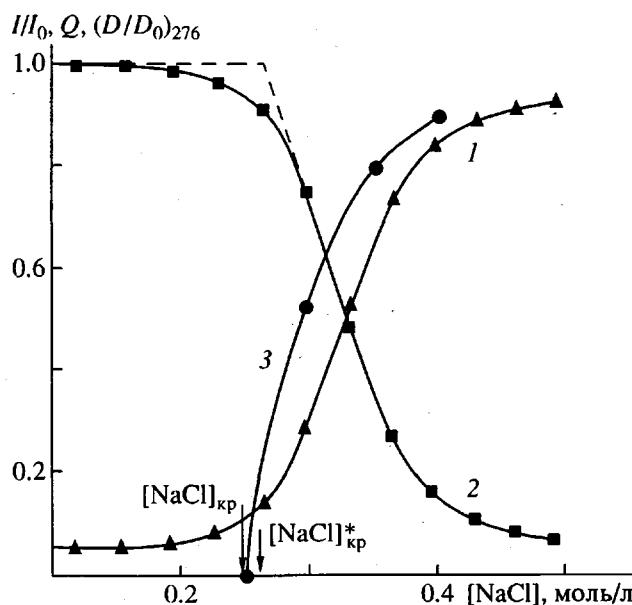


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  (1), доли затущенных меток  $Q$  (2) и доли свободных ПВПЭ-катионов  $(D/D_0)_{276}$  (3) от концентрации  $\text{NaCl}$  для раствора НПЭК (ПМА $^*$ -ПВПЭ<sub>20</sub>) состава  $\phi_0 = 0.30$ .

мольные концентрации звеньев полиэлектролитов) готовили смешением соответствующих количеств растворов ПМАК\* и ПВПЭ. Образовавшийся в кислой среде нерастворимый продукт переводили в растворимое состояние, добавляя эквивалентное (в расчете на карбоксильные группы ПМАК\*) количество раствора щелочи (гидроксида тетраметиламмония) [16]. Пары образующих НПЭК противоположно заряженных полионов выбирали так, чтобы выполнялось условие  $\bar{P}_{\text{ПМАК}^*} > \bar{P}_{\text{ПВПЭ}}$ . Все эксперименты проводили при  $\text{pH } 9.5$  (0.01 М *tris*-буфер). В этих условиях практически все карбоксильные группы ПМАК\* ионизованы.

В качестве низкомолекулярной соли в работе использовали хлорид натрия (ч.д.а.) без дополнительной очистки. Растворителем служила дважды дистиллированная вода, дополнительно очищенная с помощью системы "Milli-Q" ("Millipore", США).

Влияние степени полимеризации полионов на устойчивость НПЭК в водно-солевых растворах изучали методом тушения люминесценции, используя то обстоятельство, что звенья ПВПЭ-катионов являются эффективными тушителями флуоресценции пиренилметилметакрилатных групп ПМА $^*$ -анионов, включенных в НПЭК [17]. Раствор НПЭК титровали концентрированным (4 моль/л) раствором  $\text{NaCl}$  при непрерывном перемешивании и температуре 20°C и измеряли интенсивность его флуоресценции  $I$  (флуориметрическое титрование). Интервал между добавлением последовательных порций титранта и измерением  $I$  составлял 1 мин. Флуориметрическое титрование осуществляли с помощью спектрофлуориметра "Jobin Yvon-3CS" (Франция) при длинах волн возбуждения и регистрации 343 и 395 нм соответственно. Концентрация звеньев ПМА $^*$ -анионов в исходных растворах составляла 0.002 моль/л.

Седиментационные исследования растворов НПЭК состава  $\phi_0 = 0.30$  проводили с помощью аналитической ультрацентрифуги "Beckman-E" (США) при скорости вращения ротора 48000 об/мин и температуре 20°C. Распределение ПМА $^*$ -анионов в ячейке рассчитывали из данных по изменению оптической плотности раствора НПЭК по длине ячейки при длине волны 343 нм, а распределение ПВПЭ-катионов – при длине волны 276 нм. Концентрация звеньев ПМА $^*$ -анионов в растворах была постоянной и составляла 0.005 моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена типичная кривая флуориметрического титрования раствора НПЭК раствором  $\text{NaCl}$  (кривая 1). Резкое возрастание относительной интенсивности флуоресценции,  $I/I_0$ ,

растворов НПЭК ( $I_0$  – интенсивность флуоресценции раствора ПМАК\*, нейтрализованной гидроксидом тетраметиламмония, в тех же условиях) при относительно высоких концентрациях низкомолекулярного электролита свидетельствует об уменьшении количества контактов метка-тушитель (рис. 1, кривая 2); долю  $Q$  таких контактов от их максимального количества, реализуемого в данной системе, рассчитывали по формуле  $Q = (I_0 - I)/(I_0 - I_{\min})$ , где  $I_{\min}$  – минимальное значение интенсивности флуоресценции раствора НПЭК. Уменьшение  $Q$  обусловлено разрушением НПЭК в результате связывания низкомолекулярных ионов со звеньями полиэлектролитов, включенных в НПЭК [10, 11].

На рис. 2 приведены результаты седиментационного анализа растворов НПЭК при концентрациях соли, предшествующей (рис. 2а, 2д) и соответствующих возгоранию флуоресценции (рис. 2б - 2г, 2е - 2з). На седиментограммах 2б - 2г, полученных сканированием растворов НПЭК при длине волны 276 нм – в области, где поглощают как пиридиниевые группы ПВПЭ-катиона, так и пиренилметилметакрилатные группы ПМА\*-аниона, обнаруживаются в отличие от полученной при той же длине волны седиментограммы 2а две фракции. Коэффициент седиментации медленно седиментирующей фракции совпадает с таковым для свободного ПВПЭ в аналогичных условиях. С увеличением концентрации низкомолекулярного электролита оптическая плотность  $D_{276}$  ступеньки седиментограммы, соответствующей медленно седиментирующим частицам, последовательно нарастает, достигая оптической плотности ( $D_0$ )<sub>276</sub> раствора свободного ПВПЭ. Отношение ( $D/D_0$ )<sub>276</sub>, зависимость которого от концентрации NaCl приведена на рис. 1 (кривая 3), можно, таким образом, рассматривать как долю свободных (не связанных с ПМА\*-анионами) ПВПЭ-катионов в системе.

На седиментограммах, полученных сканированием растворов НПЭК при длине волны 343 нм, где поглощают только пиренилметилметакрилатные группы ПМА\*-анионов (рис. 2д - 2з), обнаруживается лишь одна фракция, коэффициент седиментации которой совпадает с таковым для быстро седиментирующей фракции, наблюдавшейся при длине волны 276 нм. Эту фракцию, содержащую как ПВПЭ-катионы, так и ПМА\*-анионы, разумно отнести к частицам НПЭК.

Таким образом, из данных седиментационного анализа следует, что диссоциация НПЭК представляет собой последовательное выделение из него блокирующих ПВПЭ-катионов, которое начинается лишь при достижении достаточно высокой концентрации соли  $[NaCl]_{kp}$  (отмечена на рис. 1 стрелкой). При концентрациях NaCl ниже  $[NaCl]_{kp}$  частицы НПЭК не диссоциируют (рис. 2а, 2д). При

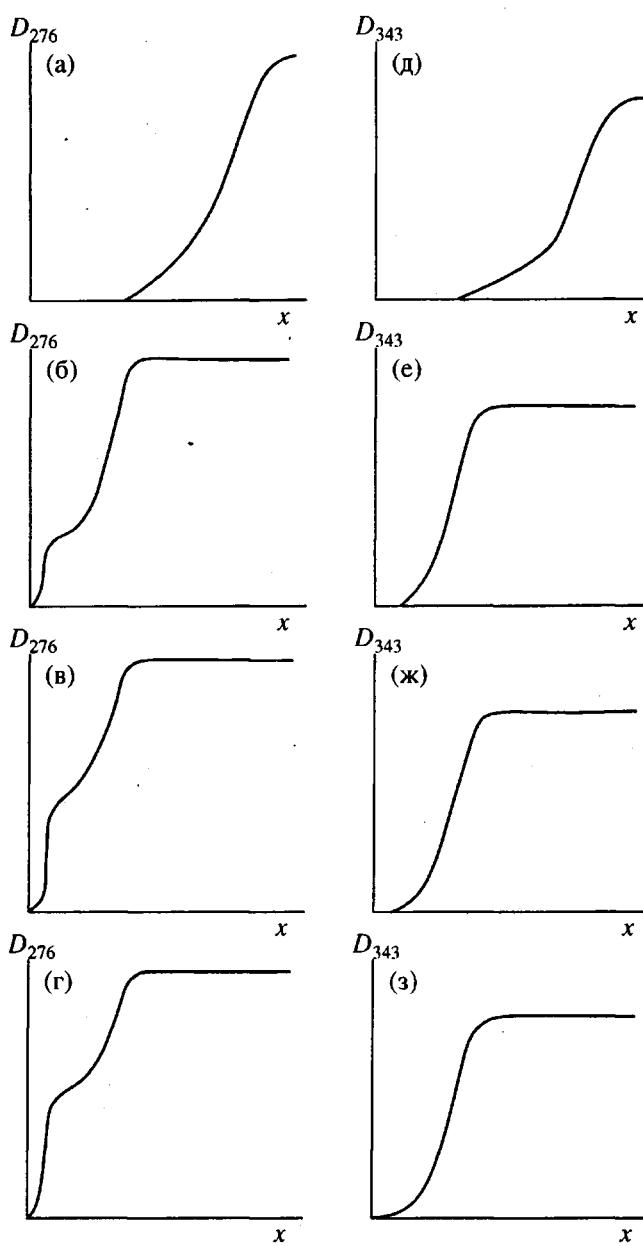


Рис. 2. Седиментограммы растворов НПЭК (ПМА<sup>\*</sup><sub>3900</sub>-ПВПЭ<sub>20</sub>) с концентрациями NaCl 0.25 (а, д), 0.30 (б, е), 0.35 (в, ж) и 0.40 моль/л (г, з). Время вращения ротора 1 ч.

концентрациях NaCl, превышающих  $[NaCl]_{kp}$ , в системе существуют свободные ПВПЭ-катионы (медленно седиментирующая фракция) и частицы НПЭК (быстро седиментирующая фракция), обедненные ПВПЭ по сравнению с исходным НПЭК. Об уменьшении содержания ПВПЭ в НПЭК в результате последовательного отделения ПВПЭ-катионов при увеличении концентрации соли также свидетельствует уменьшение коэффициента седиментации частиц НПЭК

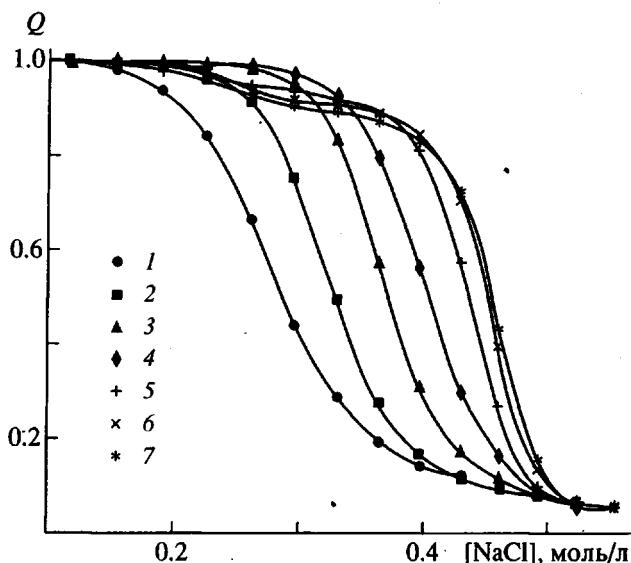


Рис. 3. Зависимость доли затушенных пиреновых меток  $Q$  от концентрации  $\text{NaCl}$  для растворов НПЭК ( $\text{PMA}^*_{3900}$ - $\text{ПВПЭ}_n$ ) состава  $\phi_0 = 0.30$  с  $n = 10$  (1), 20 (2), 30 (3), 100 (4), 300 (5), 650 (6), 1350 (7).

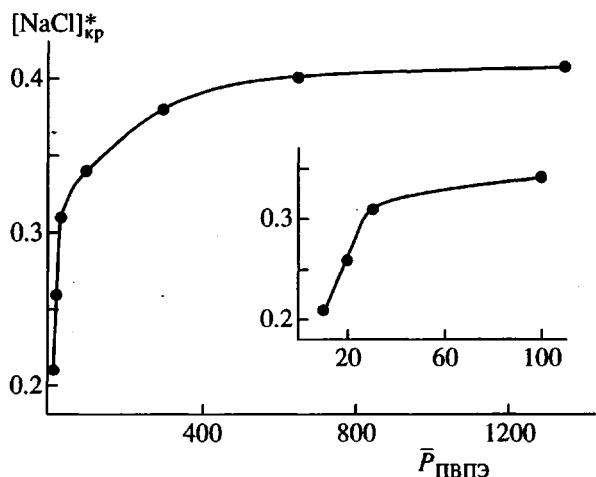


Рис. 4. Зависимость критической концентрации соли  $[\text{NaCl}]_{\text{kp}}^*$  от степени полимеризации ПВПЭ-катаиона  $\bar{P}_{\text{ПВПЭ}}$  для НПЭК состава  $\phi_0 = 0.30$ .

(рис. 2а, 2б и 2д, 2е). Этот результат согласуется с полученными ранее данными о влиянии состава на коэффициент седиментации частиц НПЭК [18].

Из рис. 1 следует, что концентрация соли  $[\text{NaCl}]_{\text{kp}}$ , при которой начинается выделение ПВПЭ-катаионов из частиц НПЭК (кривая 3), и концентрация соли  $[\text{NaCl}]_{\text{kp}}^*$  (также отмечена на рис. 1 стрелкой), при которой наблюдается возгорание флуоресценции (кривая 2), практически совпадают. Поэтому при изучении влияния степе-

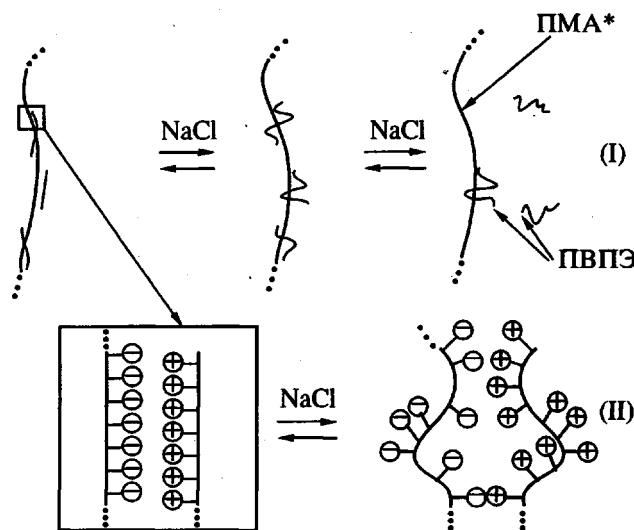
ни полимеризации полионов на устойчивость НПЭК вместо величин  $[\text{NaCl}]_{\text{kp}}$  мы использовали величины  $[\text{NaCl}]_{\text{kp}}^*$ , полученные из кривых флуориметрического титрования. Заметим, что некоторое смещение кривой 2 относительно кривой 3 в область больших концентраций  $\text{NaCl}$  при  $[\text{NaCl}] > [\text{NaCl}]_{\text{kp}}$  можно, по крайней мере частично, объяснить ранее отмеченным эффектом предпочтительного связывания ПВПЭ-катаионов с участками  $\text{PMA}^*$ -анионов, содержащими пиреновые метки [19].

На рис. 3 приведены зависимости доли затушенных пиреновых меток  $Q$  от концентрации  $\text{NaCl}$  для НПЭК, образованных одним и тем же высокомолекулярным лиофилизирующим  $\text{PMA}^*_{3900}$ -анионом и блокирующими ПВПЭ-катаионами различной степени полимеризации. Кривые смещаются в область более высоких концентраций низкомолекулярного электролита по мере увеличения  $\bar{P}_{\text{ПВПЭ}}$ , т.е. устойчивость НПЭК в водно-солевых средах монотонно возрастает с повышением степени полимеризации блокирующего полиэлектролита. На рис. 4 приведена зависимость  $[\text{NaCl}]_{\text{kp}}^*$  от  $\bar{P}_{\text{ПВПЭ}}$ . Видно, что величина  $[\text{NaCl}]_{\text{kp}}^*$  резко возрастает с увеличением длины цепи блокирующего полиэлектролита в области значений  $\bar{P}_{\text{ПВПЭ}} \leq 100$ , а при дальнейшем росте  $\bar{P}_{\text{ПВПЭ}}$  она изменяется слабо. Таким образом, способность НПЭК диссоциировать на составляющие их полионы в водно-солевых средах существенно зависит от степени полимеризации блокирующего полиэлектролита.

Для полидисперсных систем по мере увеличения концентрации соли следует ожидать последовательного выделения из частиц ПЭК сначала низкомолекулярных, а затем высокомолекулярных фракций. В этом можно убедиться, анализируя приведенную на рис. 5 кривую флуориметрического титрования раствора НПЭК, включающую в равных массовых долях фракции ПВПЭ-катаионов с сильно различающимися степенями полимеризации:  $\text{ПВПЭ}_{20}$  и  $\text{ПВПЭ}_{300}$  (кривая 3). Видно, что разрушение такого НПЭК происходит в две отчетливо выраженные стадии – первая соответствует отделению коротких, а вторая – длинных блокирующих ПВПЭ-катаионов.

Очевидно, что диссоциации ПЭК на образующие его полионы (схема I) предшествует разрушение интерполимерных солевых связей (схема II), которое начинается при  $[\text{NaCl}] < [\text{NaCl}]_{\text{kp}}$ . Использованные нами методы исследования фактически характеризуют процесс I, который представляет собой отделение цепей блокирующего ПВПЭ-катаиона от ПЭК. Этот процесс протекает в достаточно узком интервале изменения

концентрации NaCl (рис. 1). Ширина этого интервала, как и следовало ожидать, тем меньше, чем выше степень полимеризации блокирующих ПВПЭ-катионов (рис. 3). Процесс (II), представляющий собой диссоциацию единичных интерполимерных солевых связей в ПЭК, при этом остается невыявленным. Экспериментальный анализ равновесия (II) сопряжен с большими трудностями, в значительной мере обусловленными высокими концентрациями соли, при которых равновесие (I) сколько-нибудь заметно сдвигается вправо. Это объясняет отсутствие подробного рассмотрения его в литературе. Однако, как будет показано ниже, при определенных допущениях из полученных в настоящей работе экспериментальных данных можно сделать заключения и о равновесии (II).



Для построения модели, позволяющей связать полученные нами экспериментальные данные со степенью диссоциации интерполимерных солевых связей  $\gamma$  в реакции (II), важное значение имеют результаты, приведенные в таблице. Видно, что  $[NaCl]_{kp}^*$  практически не зависит от степени полимеризации лиофилизирующего ПМА\*-аниона при заданном составе НПЭК  $\phi_0$  и от состава НПЭК при фиксированных  $\bar{P}_{PVPE}$  и  $\bar{P}_{PMMA^*}$ . Это позволяет рассматривать диссоциацию интерполимерных солевых связей (реакция (II)) в пределах лишь того участка длинной цепи ПМА\*-аниона, который занят одной короткой цепью ПВПЭ-катаиона. При этом мы полагаем, что все ПВПЭ-катаионы, размещенные на цепи ПМА\*-аниона, не влияют друг на друга и претерпевают при увеличении концентрации NaCl одни и те же изменения, т.е. являются равноценными.

Будем считать, что в таких ПЭК, включающих противоположно заряженные звенья в эквимольном соотношении, цепь блокирующего ПВПЭ-катаиона отделяется от ПМА\*-аниона при дости-

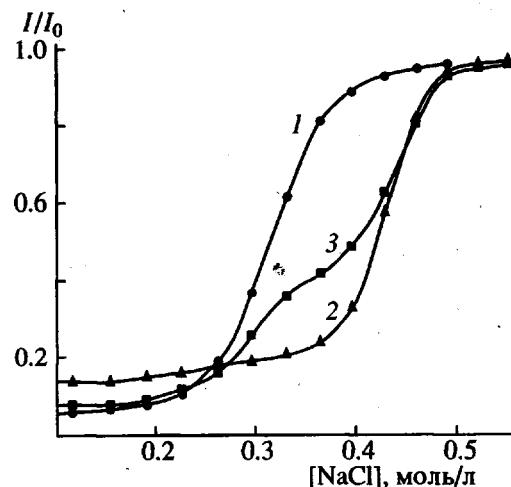


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  растворов НПЭК (ПМА $^{*3900}$ -ПВПЭ $_{20}$ ) (1), НПЭК(ПМА $^{*3900}$ -ПВПЭ $_{300}$ ) (2) и НПЭК(ПМА $^{*3900}$ -ПВПЭ $_{20}$ -ПВПЭ $_{300}$ ) (3) состава  $\phi_0 = 0.30$  от концентрации NaCl.

жении некоторой критической степени диссоциации интерполимерных солевых связей

$$\gamma_{kp} = 1 - l/\bar{P}_{PVPE}. \quad (1)$$

Здесь  $l$  – не зависящая от  $\bar{P}_{PVPE}$  длина участка кооперативного связывания ПВПЭ-катаиона с ПМА\*-анионом, который включает такое число

Влияние степени полимеризации  $\bar{P}_{PMMA^*}$  лиофилизирующего ПМА\*-аниона и исходного состава  $\phi_0$  НПЭК на устойчивость НПЭК в водно-солевых растворах

$\bar{P}_{PMMA^*}$	$\bar{P}_{PVPE}$	$\phi_0$	$[NaCl]_{kp}^*$
3900	10	0.15	0.18
3900	10	0.30	0.21
3900	10	0.45	0.23
3900	20	0.15	0.23
3900	20	0.30	0.26
3900	20	0.45	0.26
3900	30	0.30	0.31
3900	100	0.15	0.34
3900	100	0.30	0.34
3900	100	0.45	0.36
3900	300	0.15	0.38
3900	300	0.30	0.38
3900	300	0.45	0.39
1000	10	0.30	0.20
1000	20	0.30	0.25
1000	30	0.30	0.29
1000	100	0.30	0.36
1000	300	0.30	0.41
50	10	0.30	0.14

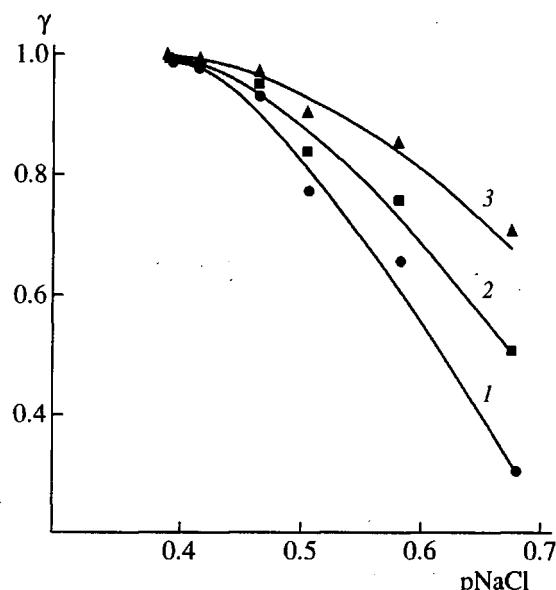


Рис. 6. Зависимость степени диссоциации  $\gamma$  интерполимерных солевых связей от концентрации NaCl для  $l = 7$  (1), 5 (2) и 3 (3).

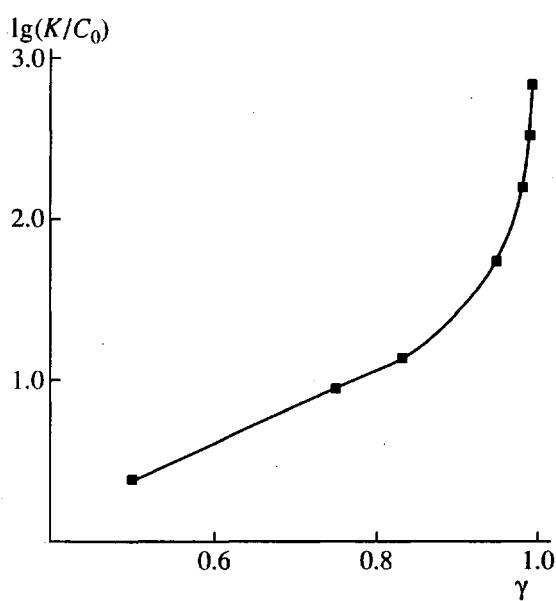


Рис. 7. Зависимость  $\lg(K/C_0)$  от степени диссоциации  $\gamma$  интерполимерных солевых связей для  $l = 5$ .

звеньев, что разрушение хотя бы одного интерполимерного контакта приводит к отделению ПВПЭ-катаиона от ПМА\*-аниона. При изменении степени полимеризации ПВПЭ-катаиона в интервале  $l \leq \bar{P}_{\text{ПВПЭ}} < \infty$  критическая степень диссоциации интерполимерных солевых связей проходит весь интервал значений  $0 \leq \gamma_{\text{кр}} < 1$ .

Методом тушения флуоресценции измерены значения  $[\text{NaCl}]_{\text{кр}}^*$ , соответствующие выделению

из частицы ПЭК первой цепи блокирующего ПВПЭ-катаиона. Эти значения  $[\text{NaCl}]_{\text{кр}}^*$  отвечают достижению степени диссоциации интерполимерных солевых связей  $\gamma_{\text{кр}}$  (уравнение (1)) в равновесии (II). Используя пары значений  $[\text{NaCl}]_{\text{кр}}^*$  и  $\gamma_{\text{кр}}$ , полученные для различных  $\bar{P}_{\text{ПВПЭ}}$ , можно построить профили реакции (II) в координатах  $\gamma$  от  $p\text{NaCl}$ , где  $p\text{NaCl} = -\lg[\text{NaCl}]$  (рис. 6, кривые 1 - 3). Эти профили имеют тот же смысл, что и полученные ранее методом потенциометрического титрования зависимости  $\theta$  от  $p\text{H}$  или  $\theta$  от  $p\text{OH}$ , где  $\theta = 1 - \gamma$  - глубина превращения реакции образования интерполимерных солевых связей [20]. Кривые на рис. 6 соответствуют различным значениям  $l$ , которые выбраны, исходя из литературных данных, свидетельствующих, что  $l$  колеблется для различных систем в интервале от 5 до 8 [5, 6, 8]. Видно, что профили реакции диссоциации интерполимерных солевых связей (реакция (II)), как и профили реакций их образования [20], характеризуются весьма значительной крутизной, что свидетельствует о кооперативном характере этих процессов.

Рассматривая реакцию диссоциации интерполимерных солевых связей для ПЭК, образованного одним ПВПЭ-катаионом и соответствующим ему участком ПМА\*-аниона, и используя подход к анализу равновесий реакций между полиэлектролитами, предложенный работе [21], нетрудно получить уравнение

$$(K/C_0)[\text{NaCl}] = \gamma^2/(1 - \gamma), \quad (2)$$

связывающее константу  $K$  равновесия реакции (II), степень диссоциации  $\gamma$  интерполимерных солевых связей в этой реакции, исходную концентрацию звеньев полиэлектролитов  $C_0$  и равновесную концентрацию соли  $[\text{NaCl}]$ . На рис. 7 приведена зависимость  $\lg(K/C_0)$  от  $\gamma$  для  $l = 5$ . Видно, что  $K$  возрастает с увеличением  $\gamma$ . Таким образом, экспериментальные данные не могут быть описаны в терминах простого соотношения (2), которое предполагает, что константа  $K$  не зависит от степени диссоциации интерполимерных солевых связей в ПЭК. Поэтому для описания процесса разрушения интерполимерных солевых связей необходимо привлечь дополнительные представления.

В соответствии с теорией сложных равновесий [22] величину  $K$  можно представить в виде

$$K(\gamma) = K_0 \exp(-\chi(\gamma)),$$

где  $K_0$  - характеристическая константа диссоциации солевой связи при  $\gamma \rightarrow 0$ , а  $\chi(\gamma)$  - функция кооперативности, зависящая только от степени диссоциации ( $\chi(\gamma) \rightarrow 0$  при  $\gamma \rightarrow 0$ ). Таким образом,  $\lg(K(\gamma)/C_0) \equiv \lg(K_0/C_0) - 0.434\chi(\gamma)$ . Если  $\chi(\gamma)$  - убывающая функция, то разрушение одних ин-

терполимерных солевых связей облегчает разрушение других. Поскольку в нашем случае  $K(\gamma)$  – возрастающая функция (рис. 7),  $\chi(\gamma)$  – убывающая функция.

Отметим, что начальный участок зависимости  $\lg(K/C_0)$  от  $\gamma$  можно удовлетворительно описать линейной функцией. Это согласуется с результатами, полученными методом потенциометрического титрования для реакции между полиакриловой кислотой и полидиметиламиноэтилметакрилатом, протекающей в щелочных средах [21]. Следует обратить внимание на резкое возрастание эффективной константы диссоциации ПЭК в области больших  $\gamma$  (рис. 7), соответствующих высокомолекулярным фракциям ПВПЭ-катиона. Возможно, оно обусловлено несовместимостью клубков лиофилизирующего ПМА\*-аниона и блокирующего ПВПЭ-катаиона, которая связана с различиями в их химическом строении и проявляется при уменьшении их эффективных зарядов.

Итак, полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что степень полимеризации полиионов, в данном случае блокирующих ПВПЭ-катионов, является важнейшим фактором, контролирующим устойчивость ПЭК в водных растворах по отношению к диссоциации под действием низкомолекулярных солей. Результаты работы могут быть полезны при разработке методов синтеза ПЭК, обладающих заданной стабильностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касацкин В.А., Ярославов А.А., Топчиев Д.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 2. С. 595.
2. Калюжная Р.И., Рудман А.Р., Венгерова Н.А., Разводовский Е.Ф., Эльцефон Б.С., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2786.
3. Зезин А.Б., Эльцефон Б.С., Рудман А.Р., Венгерова Н.А., Калюжная Р.И., Валуева С.П., Копылова Е.М., Чепуров А.К., Ефимов В.С., Кабанов В.А. // Хим.-фармацевт. журн. 1987. № 7. С. 788.
4. Гуляева Ж.Г., Алдошина И.В., Занскохова М.Ф., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 776.
5. Tsuchida E., Osada Y. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 2. S. 593.
6. Харенко А.В., Старикова Е.А., Луценко В.В., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1604.
7. Харенко А.В., Калюжная Р.И., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2657.
8. Гуляева Ж.Г., Занскохова М.Ф., Разводовский Е.Ф., Ефимов В.С., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1238.
9. Изумрудов В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Гуляева Ж.Г., Касацкин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 692.
10. Бакеев К.Н., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 424.
11. Пергушов Д.В., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 844.
12. Липатов Ю.С., Зубов П.И. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 1. С. 88.
13. Fuoss R.M., Strauss U.P. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. № 2. P. 246.
14. Starodubtzev S.G., Kirsh Yu.E., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1977. V. 10. P. 739.
15. Krakovjak M.G., Anufrieva E.B., Skorohodov C.C. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1127.
16. Харенко О.А., Харенко А.В., Калюжная Р.И., Изумрудов В.А., Касацкин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
17. Павлова Н.Р., Кирил Ю.Э., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2062.
18. Рогачева В.Б., Рыжиков С.В., Щорс Т.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2417.
19. Бакеев К.Н., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 483.
20. Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б., Алексина О.А., Калюжная Р.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. С. 772.
21. Луценко В.В., Зезин А.Б., Калюжная Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 11. С. 2411.
22. Тэнфорд Ч. Физическая химия полимеров М.: Химия, 1965.

## Stability of Interpolyelectrolyte Complexes in Aqueous Saline Solutions: Effect of the Degree of Polymerization of Polyoions

D. V. Pergushov, V. A. Izumrudov, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov

*Moscow State University  
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract** – Dissociative stability of interpolyelectrolyte complexes formed by fluorescently labeled poly-methacrylate anions and poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium) cations was studied in aqueous salt-containing solutions by fluorescence quenching and velocity sedimentation. It was shown that the dissociation of polyelectrolyte complexes in which the degree of polymerization of polyanion is greater than the degree of polymerization of polycation begins at a certain critical concentration of the salt in solution and proceeds by gradual expulsion of polycations from the complex. It was found that the critical concentration of low-molecular-mass electrolyte increases with an increase in the chain length of polycation and is almost independent of the degree of polymerization of polyanion and of the initial composition of interpolyelectrolyte complex. A model that correlates the critical concentration of salt with the fraction of salt bonds that have dissociated in the complex was suggested. Within the framework of this model, the need to consider cooperativity of the dissociation of interpolymer salt bonds was demonstrated.