

УДК 541(64+183.12)

НОВЫЙ КЛАСС КОМПЛЕКСНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Зезин А. Б., Кабанов В. А.

Приведен анализ литературных данных по полиэлектролитным комплексам (ПЭК), главным образом по нестехиометричным ПЭК (Н-ПЭК). Рассмотрены интерполиэлектролитные реакции, приводящие к образованию Н-ПЭК, а также методы синтеза этих макромолекулярных соединений. Обсуждено строение водорастворимых Н-ПЭК, представляющих собой новый класс комплексных водорастворимых полимеров. Специальный раздел посвящен поведению Н-ПЭК в водно-солевых средах и описанию особенностей фазового разделения в таких системах. Обсуждены перспективы развития исследований и возможные применения этого нового класса полиэлектролитов.

Библиография — 64 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1447
II. Интерполиэлектролитные реакции	1448
III. Синтез водорастворимых нестехиометричных поликомплексов	1452
IV. Строение водорастворимых нестехиометричных поликомплексов	1461
V. Влияние низкомолекулярных солей на поведение полиэлектролитных комплексов в водных растворах	1473
VI. Перспективы развития исследований и возможные применения нового класса полиэлектролитов	1478

I. ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий интерес к химии и физикохимии синтетических полиэлектролитов обусловлен непрерывным расширением области их практического применения в качестве высокоэффективных флокулянтов, структурообразователей и стабилизаторов коллоидных дисперсий, ионообменных материалов, специфических сорбентов, биологически активных соединений и т. д. Кроме того, с их помощью иногда удается моделировать некоторые важные черты поведения биополимеров: ферментов и нуклеиновых кислот.

Полиэлектролиты относятся к классу реакционноспособных полимеров. Среди реакций, в которые вступают полиэлектролиты, одной из наиболее интересных является реакция между катионо- и анионогенными макромолекулами (поликислотами, полиоснованиями и их солями) в водных растворах, приводящая к образованию интерполимерных солей или, как их часто называют, полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Реакция эта в определенном смысле не имеет аналогий в химии низкомолекулярных веществ, так как ее полимерный продукт — ПЭК представляет собой соединение, стабильность которого обусловлена главным образом факторами энтропийной природы. Катионо- и анионогенные макромолекулы электростатически комплементарны друг другу. Поэтому взаимодействие между ними в термодинамическом аспекте вполне аналогично взаимодействию между комплементарными биополимерами, ответственному за самосборку большинства биологических структур.

Еще в 30-х годах внимание исследователей привлек тот факт, что при смешении водных растворов противоположно заряженных природных полиэлектролитов, характеризующихся относительно малой плотностью заряда на макромолекулах (например, желатины и гуммиарабика), в определенных условиях происходит фазовое разделение и образование жидких коацерватов [1—4]. В дальнейшем исследовались усло-

вия фазового разделения [5—7]. Сами же химические и физико-химические аспекты реакций между макромолекулами и тем более строение ПЭК на макромолекулярном уровне не рассматривались. Коацерваты природных полиэлектролитов и сегодня привлекают внимание некоторых биохимиков, пытающихся моделировать явления предбиологической эволюции [8—10].

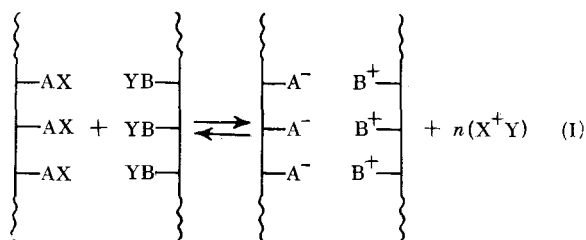
Следующий этап исследований ПЭК относится к 60-м годам [11—15], когда благодаря успехам синтеза полимеров стали доступны сильные полиэлектролиты с высокой плотностью заряда на цепях. Взаимодействие в растворах между электростатически комплементарными полиэлектролитами, характеризующимися высокой плотностью заряда, приводит к образованию ПЭК, обычно выделяющихся из раствора в виде сравнительно мало сольватированных осадков. Соотношение между противоположно заряженными группами в них составляет 1:1. В дальнейшем такие ПЭК мы будем называть стехиометричными (С-ПЭК). Они нерастворимы ни в одном из известных растворителей, способны ограниченно набухать в воде и по некоторым свойствам напоминают хорошо известные сшитые гидрогели. Интерес к С-ПЭК обусловлен главным образом возможностью их использования в виде мембран для обессоливания воды [14—15], для гемодиализа [16—18] и т. п. Реакциям образования и свойствам С-ПЭК посвящено достаточно большое число публикаций (см., например, [19—27]), подробное изложение которых не входит в нашу задачу.

Предлагаемый обзор относится к новому направлению исследований, возникшему благодаря открытию нестехиометричных ПЭК (Н-ПЭК). Эти интерполимерные соединения также являются продуктами реакций между электростатически комплементарными цепями. Но в отличие от С-ПЭК при соблюдении определенных условий они не выпадают в осадок. Следовательно, ими можно оперировать как обычными растворимыми полиэлектролитами. Вместе с тем в отличие от обычных полиэлектролитов Н-ПЭК приобретают и ряд уникальных свойств, которые, как будет видно из дальнейшего, позволяют выделить их в особый класс водорастворимых полимерных соединений.

Однако прежде чем переходить к описанию Н-ПЭК, необходимо остановиться на некоторых общих особенностях интерполиэлектролитных реакций и их продуктов.

II. ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ РЕАКЦИИ

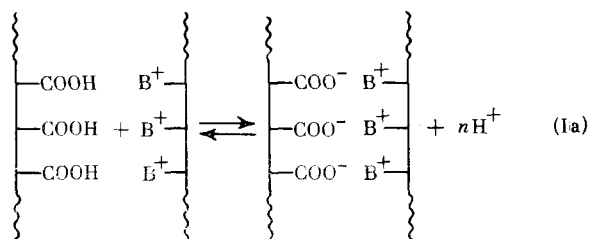
Схематически реакцию между полиэлектролитами можно изобразить следующим образом:



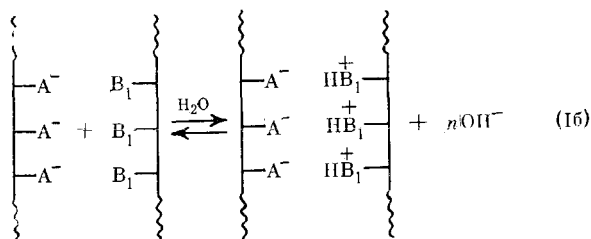
Здесь —AX— звено полимерной кислоты или ее соли, —BY— звено полимерного основания или его соли. В результате реакции между звеньями макромолекул образуются солевые связи. Возникновение каждой такой связи сопровождается выделением в окружающую среду пары низкомолекулярных ионов.

Очевидно, что равновесие (I) можно сместить в ту или иную сторону, изменяя активность низкомолекулярного продукта реакции. Соответственно один из методов изучения равновесия (I) основан на измерении активности низкомолекулярных ионов в системе. Особенно просто это осуществить, если реакция сопровождается выделением протонов или

гидроксил-ионов, что имеет место, когда один из макромолекулярных компонентов реакции представляет собой слабую поликислоту или слабое полиоснование, а второй — поликатион или полианион соответственно:

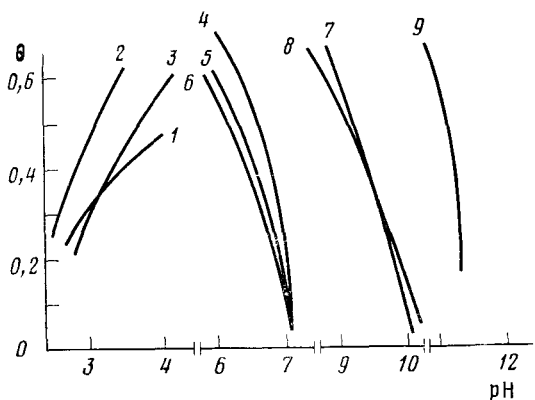


где B^+ — например, заряженная аминогруппа.



где A^- — анионная группа звена полимерной цепи, B_1 — например, первичная, вторичная или третичная аминогруппа. Тогда реакции типа (1a) и (16) можно изучать методом потенциометрического титрования [19—23].

Рис. 1. Зависимости глубины превращения θ от рН для реакции между полиэлектролитами: 1 — полиакриловая кислота (ПАК) — полидиметиламиноэтилметакрилат гидрохлорид (ПДМАЭМА·HCl), 2 — поли-L-глутаминовая кислота — ПДМАЭМА·HCl, 3 — ПАК — поли-L-лизин гидробромид (ПЛ·HBr), 4 — поли-4-винилпиридин (ПВП) — полифосфат натрия (ПФ·Na), 5 — ПВП — полиэтиленсульфонат натрия, 6 — ПВП — полистиролсульфонат натрия, 7 — ПДМАЭМА — полиакрилат натрия (ПА·Na), 8 — ПДМАЭМА — ПФ·Na, 9 — ПЛ — ПА·Na [20]



Типичные рН-профили таких реакций показаны на рис. 1. Глубина превращения θ представляет собой долю образовавшихся межмакромолекулярных солевых связей от их максимально возможного числа. Каждому значению рН соответствует некоторое равновесное значение θ . Величина θ может быть легко рассчитана из данных потенциометрического титрования. Она определяется как отношение концентрации солевых связей (c_c) к исходной концентрации функциональных групп любого из полиэлектролитов (c_0)¹, если частицы ПЭК во всем интервале изменения θ остаются стехиометричными. Если же образующийся ПЭК нестехиометричен, то θ определяется отношением c_c к концентрации звеньев компонента, включенного в ПЭК в недостатке. Поскольку образование каждой межмакромолекулярной солевой связи сопровождается выделением в окружающую среду протона (реакция (1a)) или гидрок-

¹ Концентрацию полиэлектролитов здесь и далее будем выражать в терминах молярной концентрации их звеньев и обозначать следующим образом: осн. моль/л.

сил-иона (реакция (Iб)), то для определения c_e , а следовательно, и θ можно воспользоваться уравнениями

$$c_e = \theta c_0 = q_{\text{щ}}/V + [\text{H}^+] \quad (1a)$$

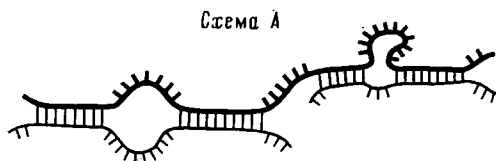
где $q_{\text{щ}}$ — количество введенного титранта (щелочи), $[\text{H}^+]$ — концентрация протонов в растворе, V — объем реакционной смеси;

$$c_e = \theta c_0 = q_{\text{к}}/V + [\text{OH}^-] \quad (1б)$$

где $q_{\text{к}}$ — количество введенного титранта (кислоты), $[\text{OH}^-]$ — концентрация гидроксил-ионов в растворе. Реакции, профили которых в координатах θ — pH имеют положительный угловой коэффициент, соответствуют равновесию (Iа), а имеющие отрицательный угловой коэффициент — равновесию (Iб).

Из рис. 1 видно, что профили реакций (Iа) и (Iб) отличаются большой крутизной, обычно свойственной кооперативным превращениям. Превращение смеси не взаимодействующих макромолекул ($\theta=0$) в продукт завершенной реакции ($\theta=1$) происходит в довольно узком интервале изменения pH. Соответственно область pH, в которой образовавшийся ПЭК устойчив, оказывается достаточно широкой.

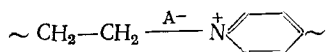
Результаты исследования равновесий реакций образования ПЭК приводят к представлению о них как о полимерах лестничного строения, в которых более или менее длинные последовательности пар звеньев, связанных друг с другом солевыми связями, чередуются с петлями, составленными из последовательностей разобщенных звеньев [22, 26, 27] (схема А). По мере возрастания θ увеличивается доля звеньев, включенных в лестничные последовательности. Средняя длина лестничных последовательностей также растет. Об этом свидетельствуют результаты анализа равновесий (Iа) и (Iб), проведенного в терминах модели А [27].



Изучение свойств С-ПЭК, являющихся продуктами завершенных реакций, свидетельствует о наличии в них значительного количества дефектов, изображенных на схеме А в виде петель. Именно благодаря наличию дефектов, в которых содержатся разобщенные гидрофильные звенья электростатически комплементарных цепей, С-ПЭК заметно набухают в воде. Гидрофобные лестничные участки ограничивают способность С-ПЭК к набуханию в водных средах. неполярные взаимодействия этих участков друг с другом приводят к компактизации частиц ПЭК в разбавленных водных растворах [28, 29]. На электронно-микроскопической фотографии (рис. 2) показаны типичные глобулярные частицы ПЭК, образовавшиеся в результате реакции между поли-*L*-лизинином и полиакриловой кислотой (ПАК) в разбавленном водном растворе. Первые структуры такого типа были обнаружены в 1959 г. [30]. Сворачивание частиц С-ПЭК в компактные глобулы оказывается возможным благодаря резкому изгибанию двутяжных образований по местам дефектов (петель).

Присутствие дефектов в продуктах завершенных реакций может быть обусловлено различными причинами. Одна из них — «замораживание» случайных межмолекулярных контактов, возникших на ранних стадиях быстро протекающих ионных реакций. После осаждения ПЭК его последующая перестройка в направлении «залечивания» дефектов, вероятно, протекает очень медленно. Таким образом, в системе фиксируются некоторые неравновесные состояния. Об этом свидетельствуют данные работ [28, 29], в которых наблюдали релаксацию ПЭК, образованных в результате реакций нейтрализации сильных полимерных кислот сильными полимерными основаниями. Если же исключить условия возникнове-

дина

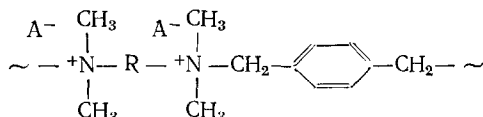


и изотактической ПАК [38], а также из того же ионена и полифосфата (ПФ) [39]. Можно полагать, однако, что стереорегулярность и хорошее стерическое соответствие исходных компонентов является необходимым условием образования высокоупорядоченных кристаллических ПЭК.

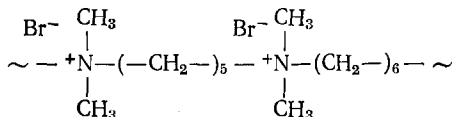
III. СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ

В отличие от С-ПЭК история исследования которых, как уже отмечалось, насчитывает ~20 лет, сколько-нибудь подробное и систематическое изучение Н-ПЭК началось менее 10 лет назад. К числу первых публикаций, в которых описаны Н-ПЭК, относятся работы [40, 41]. В этих работах в качестве основной особенности Н-ПЭК отмечена их способность растворяться в водных средах.

Впервые подробное описание процедуры получения нестехиометричных водорастворимых ПЭК приведено в работе [40]. Авторы показали, что в результате смешения водных растворов ароматических ионенов:



и полистиролсульфоната натрия (ПСС-Na), взятых в неэквивалентных соотношениях, образуются Н-ПЭК. При этом было обнаружено, что растворение ПЭК происходит только в том случае, если ПСС-Na присутствует в избытке по отношению к ионену. Полное растворение ПЭК наблюдается при трехкратном избытке ПСС-Na. При введении в растворы ПСС-Na избыточных количеств ионена образования растворимого ПЭК не происходит. В последнем случае получается нерастворимый С-ПЭК, а избыток ионена остается в растворе. Эти наблюдения привели авторов [40] к заключению об особой способности полимеров ряда ионенов к образованию растворимых ПЭК, которая, по их мнению, связана с локализацией заряженных групп в цепи главных валентностей макромолекул. Авторам [40] не удалось получить водорастворимые ПЭК из ПСС-Na и политриметилбензилвиниламмоний хлорида, т. е. из полиэлектролитов, в которых ионогенные группы локализованы в боковых заместителях. Вскоре в работе [41] на примере реакции между полиакрилатом натрия (ПА-Na) и 5,6-ионенбромидом



было показано, что алифатические ионены также способны образовывать водорастворимые Н-ПЭК. Приведенные факты, казалось бы, согласуются с предположением об исключительных свойствах ионенов, которые, если следовать выводам работы [40], обусловлены пространственной «доступностью» положительно заряженных четвертичных атомов азота.

Однако позднее было показано [42—45], что водорастворимые Н-ПЭК при соблюдении определенных условий могут быть получены из противоположно заряженных полиэлектролитов самого различного химического строения. Известные к настоящему времени представители водорастворимых Н-ПЭК приведены в табл. 1. Видно, что Н-ПЭК могут быть образованы парами сильных, парами слабых полиэлектролитов, смешанными парами. Видно также, что Н-ПЭК могут быть получены при взаимодействии двух электростатически комплементарных полиэлектролитов, в каждом из которых заряженные группы локализованы не в цепи

Нестехиометричные полиэлектролитные комплексы и способы их приготовления
[41, 42]

ЛПЭ	БПЭ	Примеры	Способы приготовления
с. (—)	с. (+)	ПФ — ионены	a', a''
с. (—)	с. (+)	гепарин — ионены	a', a''
с. (—)	с. (+)	ПССК — ионены	a', a''
с. (—)	с. (+)	ПССК — ПВП·C ₂ H ₅ Br	a', a''
с. (—)	сл. (+)	ПФ — ПДМАЭМА	a', a''
сл. (—)	с. (+)	ПАК — ионены	a', a'', b'
сл. (—)	с. (+)	ПАК — ПВП·C ₂ H ₅ Br	a', a'', b'
сл. (—)	с. (+)	ПМАК — ионены	a', a'', b'
сл. (—)	с. (+)	ПМАК — ПВП·C ₂ H ₅ Br	a', a'', b'
сл. (—)	сл. (+)	ПАК — ПДМАЭМА	a', a'', b'
сл. (—)	сл. (+)	ПАК — ПЭИ	a', a'', b'
сл. (—)	сл. (+)	ПМАК — ПЭИ	a', a'', b'
с. (+)	с. (—)	ионены — ПФ	a', a''
с. (+)	сл. (—)	ПВП·C ₂ H ₅ Br — ПМАК	a', a''
сл. (+)	с. (—)	ПДМАЭМА — ПФ	a', a'', b''
сл. (+)	с. (—)	ПДМАЭМА — гепарин	a', a'', b''
сл. (+)	с. (—)	ПДМАЭМА — лигносульфонат	a', a'', b''
сл. (+)	сл. (—)	ПДМАЭМА — ПАК	a', a'', b''
сл. (+)	сл. (—)	ПДМАЭМА — ПМАК	a', a'', b''

Обозначения: ЛПЭ и БПЭ — лабильный и блокирующий полиэлектролиты; с. (—), с. (+) и сл. (+) — соответственно сильный и слабый полиэлектролиты, заряженные отрицательно и положительно; ПМАК — полиметакриловая кислота; обозначения других полиэлектролитов и способы приготовления ПЭК описаны в тексте.

главных валентностей макромолекулы, а в боковых заместителях, например ПА-Na — солянокислый полидиметиламиноэтилметакрилат (ПДМАЭМА·HCl) или ПА-Na — поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПВП·C₂H₅Br). При этом полиэлектролит, включенный в Н-ПЭК в избытке, может быть заряжен как отрицательно, так и положительно. Из табл. 1 следует, что структурно-химическое ограничение, введенное в работе [40], ошибочно. Необходимые и достаточные условия образования растворимых Н-ПЭК, как будет показано далее, не связаны прямым образом с химическим строением звеньев электростатически комплементарных полиэлектролитных компонентов.

Данные, позволяющие сформулировать одно из необходимых условий образования водорастворимых Н-ПЭК, впервые получены в работе [43]. При приготовлении Н-ПЭК в реакцию вводят неэквивалентные количества исходных полиэлектролитных компонентов. Условимся в дальнейшем характеризовать валовой состав реакционной системы величиной Z , которая представляет собой отношение концентрации звеньев компонента, присутствующего в недостатке, к концентрации звеньев компонента, присутствующего в избытке. В работе [43] приведены данные о растворимости продуктов интерполимерной реакции в системе ПДМАЭМА·HCl — полифосфат натрия (ПФ-Na)² в зависимости от степеней полимеризации исходных компонентов P . Из этих данных следует, что растворимые продукты образуются только при $\bar{P}_1/\bar{P}_2 \geq 1$. Во всех случаях условия реакции соответствуют практически полному сдвигу равновесия (1б) вправо, т. е. степень превращения θ в расчете на присутствующий в недостатке компонент, близка к 1. Следовательно, образующийся растворимый продукт представляет собой Н-ПЭК состава Z . Если $\bar{P}_1 < \bar{P}_2$, то продукт реакции выпадает в осадок; анализ состава сосуществующих фаз показывает, что этот осадок представляет собой С-ПЭК, который включает в себя весь недостаточный полиэлектролит. В растворе остается только сверхстехиометрическое количество полиэлектролитного компонента, введенного в избытке.

² Здесь и в дальнейшем при обозначении исследовавшихся полиэлектролитных систем на первом месте будет указываться компонент, присутствующий в избытке.

Совершенно аналогичная ситуация наблюдается в этой же системе с «обратным» соотношением концентрации ПДМАЭМА·НСl и ПФ·Na при избытке не поликатионов, а полианионов. В такой системе Н-ПЭК образуется только при $\bar{P}_1 > \bar{P}_2$. Но теперь данное требование означает, что вводимые в избытке полианионы должны быть длиннее поликатионов [43].

Возвращаясь к работам [40, 41, 44], в которых были впервые описаны Н-ПЭК, следует отметить, что условие $\bar{P}_1 > \bar{P}_2$ в них было фактически соблюдено, так как Н-ПЭК получены как раз при доминировании высокомолекулярных полианионов над относительно низкомолекулярными поликатионами (ионенами).

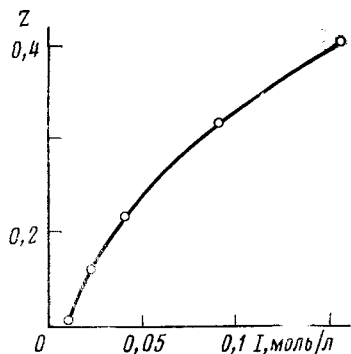


Рис. 3

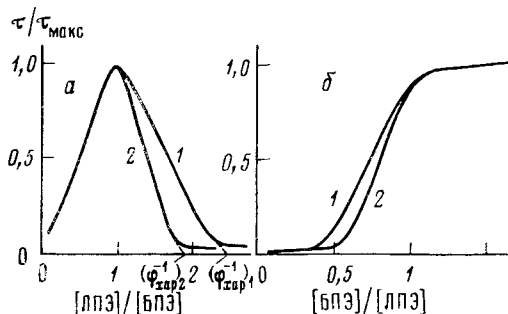


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость состава смеси полиэлектролитов, при котором наблюдается растворение Н-ПЭК в системе полиметакрилат натрия (ПМА·Na) — поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПВП·C₂H₅Br), от ионной силы раствора I [42]

Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования: а — водного раствора 5,6-ионенбромида (БПЭ, $\bar{M}_w = 1,4 \cdot 10^4$) раствором ПФ·Na (ЛПЭ, $\bar{M}_w = 6,6 \cdot 10^4$) при pH 7,0 в 0,01 M NaBr (1) и водного раствора ПФ·Na (БПЭ, $\bar{M}_w = 1,7 \cdot 10^4$) раствором ПДМАЭМА·НСl (ЛПЭ, $\bar{M}_w = 6,3 \cdot 10^5$) при pH 4,5 в 0,1 M NaCl (2); б — то же при обратном порядке смешения растворов; $\tau_{\text{макс}}$ — максимальное значение мутности системы [47]

Итак, необходимое условие образования Н-ПЭК, относящееся к соотношению степеней полимеризации электростатически комплементарных полиэлектролитных пар, имеет вид: $\bar{P}_1 \geq \bar{P}_2$. Теперь для удобства дальнейшего изложения введем некоторые новые определения и характеристики. Будем называть относительно высокомолекулярный компонент, который входит в состав Н-ПЭК в избытке, лиофилизующим полиэлектролитом (ЛПЭ)³. Относительно низкомолекулярный компонент, включенный в Н-ПЭК в недостатке, будем называть блокирующим полиэлектролитом (БПЭ)⁴.

Таким образом, по определению, степень полимеризации ЛПЭ ($\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}$) всегда больше или равна степени полимеризации БПЭ ($\bar{P}_{\text{БПЭ}}$). Состав Н-ПЭК будем выражать в терминах отношения числа звеньев БПЭ к числу звеньев ЛПЭ, включенных в Н-ПЭК, и обозначать как $\varphi = [\text{БПЭ}]/[\text{ЛПЭ}]$. Очевидно, что φ может изменяться от 0 до 1. Если ПЭК представляет собой продукт завершенной реакции, т. е. при $\theta \approx 1$ (а именно о таких ПЭК в дальнейшем и пойдет речь), то предельное значение $\varphi = 1$ соответствует превращению Н-ПЭК в С-ПЭК. Естественно, что значение $\varphi = 0$ соответствует раствору свободного ЛПЭ.

Сформулированное выше условие $\bar{P}_1 \geq \bar{P}_2$ оказывается недостаточным для образования Н-ПЭК в случае прямого смешения бессолевых

³ В публикациях на английском языке, например [47], для ЛПЭ было принято также название «полиэлектролит-хозяин» (host-polyelectrolyte).

⁴ В оригинальных статьях [42, 43, 46, 52, 55] БПЭ называли также опорным полиэлектролитом, а в публикациях на английском языке — «полиэлектролитом-гостем» (guest-polyelectrolyte) [47].

разбавленных водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов. Необходимо также, чтобы раствор, в котором проводят реакцию, содержал некоторое количество низкомолекулярного электролита. Это количество может быть сравнительно небольшим. Требуемая концентрация 1:1-валентного электролита, например NaCl, может колебаться в интервале $0,002 \div 0,12$ моль/л в зависимости от химической природы полиэлектролитов и их соотношения в системе. Вообще говоря, чем больше избыток высокомолекулярного компонента, т. е. чем меньше Z , тем меньшая концентрация низкомолекулярной соли необходима для образования водорастворимого Н-ПЭК (рис. 3).

Для полного растворения продукта завершенной реакции между БПЭ и ЛПЭ требуется также, чтобы их соотношение в системе не превысило некоторого характеристического значения: $Z \leq Z_{\text{хар}}$. Этому условию соответствует характеристический состав Н-ПЭК ($\varphi_{\text{хар}} = Z_{\text{хар}}$). Если $Z > Z_{\text{хар}}$, то в реакционной системе сосуществуют растворенный Н-ПЭК характеристического состава $\varphi_{\text{хар}}$ и соответствующее количество нерастворимого С-ПЭК. Значение $\varphi_{\text{хар}}$ для большинства изученных систем колеблется в интервале от 0,5 до 0,2 и зависит в основном от химической природы полиэлектролитов, составляющих ПЭК. Пока еще не совсем ясно, чем определяется величина $\varphi_{\text{хар}}$, однако можно полагать, что она в значительной степени зависит от пространственного соответствия звеньев БПЭ и ЛПЭ, а также от степени гидратации межмакромолекулярных солевых связей и степени связывания малых противоионов со звеньями ЛПЭ, включенными в ПЭК в избытке.

Теперь рассмотрим собственно процедуры получения Н-ПЭК. Общий для различных пар полиэлектролитов метод получения Н-ПЭК состоит в непосредственном смешении растворов полностью ионизированных противоположно заряженных полиэлектролитов, взятых в соответствующих соотношениях ($Z \leq Z_{\text{хар}}$) и содержащих необходимые количества низкомолекулярной соли (способ *a* в табл. 1); это смешение может быть осуществлено двумя путями.

Путь *a'* заключается в постепенном добавлении раствора ЛПЭ к раствору БПЭ. При этом вначале полиэлектролит, выбранный в качестве ЛПЭ, находится в недостатке по отношению к БПЭ. На данной стадии, как следует из приведенных выше рассуждений, Н-ПЭК не образуется, так как реакционная система характеризуется неблагоприятным для образования Н-ПЭК соотношением степеней полимеризации реагентов. Вместо этого наблюдается образование и накопление нерастворимого С-ПЭК, в равновесии с которым находится раствор полиэлектролита, выбранного в качестве БПЭ. На рис. 4а приведены кривые турбидиметрического титрования раствора 5,6-ионенбромида (БПЭ) раствором ПФ-На (ЛПЭ) и раствора ПФ-На (БПЭ) раствором ПДМАЭМА·НСl (ЛПЭ). Возрастание мутности при изменении состава смеси полиэлектролитов носит линейный характер и соответствует накоплению нерастворимого С-ПЭК. Максимум мутности соответствует эквивалентному соотношению полиэлектролитов в системе ($Z=1$). В точке максимума оба полиэлектролита количественно включены в состав нерастворимого С-ПЭК. Дальнейшее увеличение количества высокомолекулярного компонента, выбранного в качестве ЛПЭ, сопровождается постепенным практически линейным падением мутности.

Анализ состава сосуществующих фаз показывает, что в концентрированной фазе находится стехиометричный ПЭК. Его количество уменьшается по мере увеличения избытка ЛПЭ. В разбавленном растворе накапливается Н-ПЭК; его состав остается неизменным вплоть до полного растворения осадка и равным $\varphi_{\text{хар}}$. Обратная величина $\varphi_{\text{хар}}^{-1}$ на рис. 4а соответствует абсциссе точки пересечения ниспадающей ветви кривой с осью абсцисс. Таким образом, рассмотренный выше путь получения Н-ПЭК фактически заключается в растворении С-ПЭК под влиянием избытка ЛПЭ, т. е. в переводе С-ПЭК в Н-ПЭК.

Второй путь (*a''*), приводящий к получению Н-ПЭК, заключается в добавлении раствора БПЭ к раствору ЛПЭ. На рис. 4б приведены соот-

ветствующие кривые турбидиметрического титрования для тех же смесей полиэлектролитов, что и на рис. 4а. Видно, что начальный участок кривой соответствует гомогенной системе. Это естественно, так как в данной области составов смесей полиэлектролитов удовлетворяется требование $\bar{P}_1 > \bar{P}_2$, необходимое для образования растворимого Н-ПЭК; ЛПЭ на этой стадии присутствует в избытке. Система остается гомогенной во всей области составов реакционной смеси при $Z \leq Z_{\text{хар}}$. Состав Н-ПЭК в зависимости от величины отношения $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}/\bar{P}_{\text{ВПЭ}}$ может либо изменяться в широких пределах, либо оставаться неизменным. Причины этого будут рассмотрены в конце раздела.

Дальнейшее изменение состава смеси полиэлектролитов сопровождается появлением и накоплением осадка С-ПЭК (вплоть до $Z=1$). В интервале $Z_{\text{хар}} < Z \leq 1$ нерастворимый С-ПЭК сосуществует с растворимым Н-ПЭК характеристического состава. При достижении $Z=1$ оба полиэлектролита оказываются количественно включены в частицы нерастворимого С-ПЭК, после чего дальнейшее добавление ВПЭ уже не приводит ни к каким заметным изменениям в состоянии системы. Избыточный ВПЭ просто накапливается в растворе. В этой области составов образование Н-ПЭК невозможно, так как теперь уже $\bar{P}_1 < \bar{P}_2$. Этот путь, в отличие от предыдущего, предполагает образование Н-ПЭК в гомогенной системе и допускает возможность варьирования состава Н-ПЭК в широком интервале.

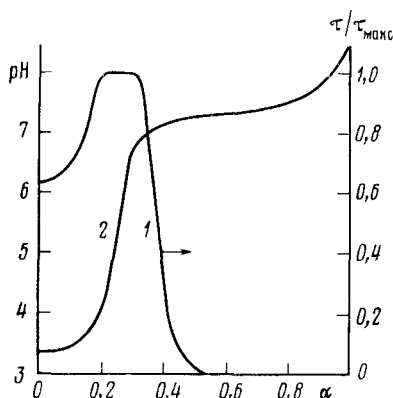


Рис. 5. Кривые турбидиметрического (1) и потенциометрического (2) титрования кислого раствора смеси полиметакриловой кислоты (ПМАК) (ЛПЭ, $M_w = 2,6 \cdot 10^5$) и ПВП· C_2H_5Br (ВПЭ, $M_w = 2 \cdot 10^5$) состава $Z = 0,2$ натриевой щелочью, $[ПВП \cdot C_2H_5Br] = 2 \cdot 10^{-3}$ осн. моль/л, α — степень нейтрализации [45]

Описанные выше процедуры заключаются в осуществлении реакции между нацело или практически нацело диссоциированными ЛПЭ и ВПЭ, взятыми в подходящих соотношениях. При этом Н-ПЭК образуются сразу как продукты заверченных реакций ($\theta \approx 1$). Однако для получения Н-ПЭК из слабых полиэлектролитов возможны и другие пути. Они основаны на способности пар полиэлектролитов, из которых хотя бы один является слабым, образовывать Н-ПЭК при $\theta \ll 1$, т. е. в условиях, когда интерполимерная реакция еще далека до завершения. Такие Н-ПЭК могут быть как растворимы, так и нерастворимы в воде. В работах [24, 44] описаны нерастворимые Н-ПЭК, образующиеся в кислых средах при реакции ПАК и ПМАК с различными полимерными основаниями. Практически неионизованные звенья поликислот включаются в частицы Н-ПЭК в двух — пятикратном избытке. Предполагается, что нерастворимость этих Н-ПЭК обусловлена компактизацией их частиц. Компактные конформации стабилизированы водородными связями, которые образуются присутствующими в избытке карбоксильными группами. Неполарные взаимодействия также играют важную роль в стабилизации этих соединений.

На рис. 5 приведены кривые потенциометрического и турбидиметрического титрования системы ПМАК — ПВП· C_2H_5Br щелочью (NaOH) при $Z=0,2$. На оси абсцисс отложены значения степени нейтрализации ПМАК (α) в расчете на всю поликислоту, введенную в реакцию с поликатионом. В качестве исходной системы рассматривался продукт реак-

ции, образующийся при смешении водных растворов поликатиона и свободной ПМАК, взятой в пятикратном избытке. Такая реакция сопровождается выделением в раствор протонов (равновесие (Ia)) и образованием нерастворимого Н-ПЭК. Оба полиэлектролита количественно включаются в частицы поликомплекса [45]. Однако в образовавшемся Н-ПЭК только ~25% звеньев поликатионов, выполняющих функцию БПЭ, образуют солевые связи с макромолекулами поликислоты. Если теперь в полученную коллоидную дисперсию добавлять щелочь (например, NaOH), то вначале происходит завершение реакции образования солевых связей между БПЭ и ЛПЭ. При этом степень ионизации ПМАК изменяется в интервале между 0 и 0,2; одновременно происходит незначительное повышение рН до ~4, сопровождающееся некоторым возрастанием мутности системы. При $\alpha=0,2$ в системе существует Н-ПЭК, в котором уже практически все четвертичные атомы азота образуют солевые связи с эквивалентным числом заряженных карбоксильных групп ПМАК ($\theta \approx 1$).

Однако такой Н-ПЭК все еще не растворим в воде, поскольку свободные звенья ПМАК, выполняющей функцию ЛПЭ, пока еще не ионизованы и, следовательно, не обладают достаточной лиофилизующей способностью. Последующее добавление щелочи приводит к ионизации свободных карбоксильных групп ПМАК, включенных в Н-ПЭК в избытке. При достижении $\alpha \approx 0,5$ происходит растворение Н-ПЭК. Это следует из хода кривой турбидиметрического титрования. В то же время на кривой потенциометрического титрования наблюдается резкий подъем, который показывает, что растворение Н-ПЭК сопровождается конформационным превращением его частиц: компактные конформации переходят в развернутые, характерные для заряженных макромолекулярных цепей. Степень ионизации ЛПЭ, необходимая для растворения Н-ПЭК, тем выше, чем меньше избыток ЛПЭ в частицах Н-ПЭК, т. е. чем больше значение ϕ . Для растворения Н-ПЭК характеристического состава необходимо практически нацело зарядить звенья цепи ЛПЭ. Описанный способ получения водорастворимых Н-ПЭК в дальнейшем будем обозначать b' .

Аналогичный способ может быть применен и в тех случаях, когда в качестве ЛПЭ используются слабые полимерные основания. Примером служит система ПДМАЭМА·HCl — ПФ-Na [42]. При смешении растворов полимерных компонентов в щелочной среде, где аминогруппы ЛПЭ незаряжены, сначала образуется Н-ПЭК — продукт незавершенной реакции (на этот раз он растворим). При последующем титровании реакционной смеси кислотой (HCl) происходит возрастание степени завершенности интерполимерной реакции θ до значения, близкого к 1. Но избыточные свободные аминогруппы ЛПЭ пока еще не протонируются, поэтому образовавшийся Н-ПЭК в промежуточной области титрования выпадает в осадок. Однако дальнейшее добавление кислоты приводит к заряджению свободных аминогрупп ЛПЭ и к получению растворимого Н-ПЭК. Такой способ получения водорастворимых Н-ПЭК будем обозначать b'' .

Итак, водорастворимые Н-ПЭК могут быть получены несколькими путями. В связи с этим создается возможность для решения принципиально важного вопроса о том, являются ли водорастворимые Н-ПЭК равновесными соединениями, т. е. зависит ли их состояние от пути, которым они получены. Чтобы ответить на данный вопрос, надо сравнить характеристики Н-ПЭК, образованных одной и той же парой полиэлектролитов и имеющих фиксированный состав, но приготовленных различными способами. В табл. 2 приведены значения средневесовых молекулярных масс \bar{M}_w , среднеквадратичных радиусов инерции $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ и вторых вириальных коэффициентов растворов A_2 , полученные методом светорассеяния, а также значения коэффициентов седиментации S . Из табл. 2 следует, что перечисленные характеристики каждого из изученных Н-ПЭК практически не зависят от пути его получения. Следовательно, растворимые Н-ПЭК надо рассматривать как равновесные макромо-

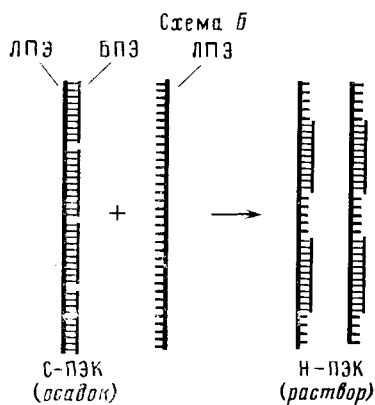
Характеристики водорастворимых нестехиометричных ПЭК, приготовленных различными способами [42]

ПЭК	Способ	I , моль/л	pH	$10^{-5} \bar{M}_w$	$(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, Å	$10^4 \cdot A_2$	S
ПА-Na — 5,6-ионен	a'	0,025	7,2	3,80	300	0,18	—
То же	a''	0,025	7,2	3,30	300	0,20	—
	b'	0,025	7,2	3,30	260	0,17	—
ПДМАЭМА·НСI — ПФ	a'	0,100	4,0	7,70	390	2,9	5,8
То же	a''	0,100	4,0	7,70	380	3,3	5,4
»	b''	0,100	4,0	7,20	370	2,8	5,5
ПФ-Na — 5,6-ионен	a'	0,025	7,0	0,77	—	0,16	—
То же	a''	0,025	7,0	0,77	—	0,15	—
ПМА-Na — ПВП·C ₂ H ₅ *	a'	0,125	7,5	12,50	420	1,1	—
То же	b'	0,125	7,5	12,50	410	1,3	—
ПДМАЭМА·НСI — ПАК	a'	0,100	4,5	5,60	435	8,6	3,2
То же	a''	0,100	4,5	—	—	—	3,3
»	b''	0,100	4,5	—	—	—	3,2

* Значение $\Phi=0,25$, в остальных случаях — 0,33.Примечания: I — ионная сила раствора, S — коэффициент седиментации (ед. Сведберга), определен при фиксированной концентрации Н-ПЭК (0,28 масс. %).

лекулярные соединения. Это означает, в частности, что для их исследования могут быть использованы методы, широко применяющиеся для изучения обычных растворов полимеров, в частности растворов полиэлектролитов.

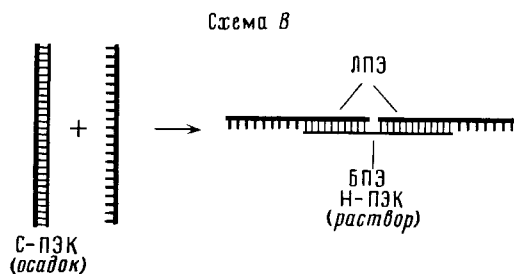
Выше уже отмечалось, что при проведении реакций между полиэлектролитами может происходить образование как нерастворимых С-ПЭК, так и растворимых Н-ПЭК. Наблюдаются и такие ситуации, когда нерастворимый С-ПЭК сосуществует с раствором Н-ПЭК. Существенно, что характеристический состав Н-ПЭК ($\Phi_{\text{хар}}$) значительно отличается от стехиометрического. Показано также, что если к С-ПЭК добавлять ЛПЭ, то постепенно весь ПЭК переходит в раствор в виде Н-ПЭК характеристического состава [41]. Для случая, когда $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} \gg \bar{P}_{\text{ВПЭ}}$, этот процесс можно изобразить схемой Б.



Надо полагать, что движущей силой самопроизвольного процесса образования водорастворимого Н-ПЭК при добавлении ЛПЭ является увеличение энтропии системы благодаря дополнительному увеличению числа частиц в растворе по сравнению с числом введенных туда макромолекул ЛПЭ. При этом число межмолекулярных солевых связей остается неизменным.

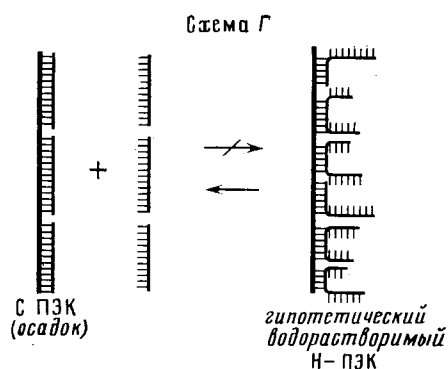
Однако увеличение числа частиц в растворе, по-видимому, не единственный фактор, определяющий превращение нерастворимого С-ПЭК в растворимый Н-ПЭК. Это превращение происходит и в том случае, когда степени полимеризации полиэлектролитных компонентов близки

($\bar{P}_1 \simeq \bar{P}_2$), хотя в такой ситуации число образующихся частиц Н-ПЭК не может превысить числа макромолекул одного из компонентов, добавленных в избытке в систему, содержащую С-ПЭК. Образование водорастворимого Н-ПЭК при $\bar{P}_1 \simeq \bar{P}_2$ изображается схемой В.



Число интерполимерных солевых связей после такого превращения, как и в предыдущем случае, остается неизменным. Однако превращение (В) все же может сопровождаться увеличением энтропии системы за счет переноса из осадка в раствор дефектов, присутствующих как в С-ПЭК, так и в Н-ПЭК. Выше указывалось, что эти дефекты, не показанные на схемах (Б) и (В) представляют собой петли, которые составлены из последовательностей разобшенных звеньев электростатически комплементарных цепей (см. схему А). Переход таких петель из концентрированной фазы в разбавленную может сопровождаться приращением энтропии смешения системы. Последний фактор, естественно, следует принимать во внимание и при рассмотрении процессов, описываемых схемой (III). Отметим, что для водорастворимых Н-ПЭК, образованных цепями с близкой степенью полимеризации, понятия ЛПЭ и БПЭ вырождаются. В этом случае роль ЛПЭ фактически выполняет тот полиэлектролитный компонент, который присутствует в избытке.

Наконец, остановимся на вопросе о том, почему образование водорастворимых Н-ПЭК не происходит при $\bar{P}_1 < \bar{P}_2$, т. е. почему избыток полиэлектролита, имеющего относительно короткие цепи, не может лиофилизировать противоположно заряженный длинноцепочечный полиэлектролит. Если принять во внимание, что частица ПЭК приобретает способность переходить в раствор в виде Н-ПЭК, только когда в ее состав в значительном (по крайней мере, в двукратном) избытке включены звенья ЛПЭ, то рассматриваемый случай можно свести к схеме Г.



Очевидно, что в результате образования гипотетического Н-ПЭК должно было бы произойти значительное уменьшение числа частиц в растворе, и тем большее, чем ниже их степень полимеризации. При сохранении неизменным общего числа межмолекулярных солевых контактов это должно было бы сопровождаться значительным уменьшением энтропии системы. Следовательно, процесс (Г) может протекать лишь справа налево, а его протекание слева направо термодинамически запрещено. Иллюстрацией приведенного рассуждения служат данные о растворимости ПЭК, а также рис. 4б. Из рис. 4б следует, что введение в

реакционную систему избытка БПЭ по сравнению с его содержанием в Н-ПЭК при $\varphi = \varphi_{\text{хар}}$ сопровождается образованием С-ПЭК, который выпадает в осадок. После достижения валового состава системы $Z = 1$ дальнейшее добавление БПЭ не приводит ни к каким изменениям состояния образовавшегося нерастворимого С-ПЭК. Избыточный БПЭ просто накапливается в растворе над осадком.

Очевидно, что экспериментально установить точную границу между полиэлектролитными парами, способными и не способными образовывать водорастворимые Н-ПЭК, пользуясь только средними значениями степеней полимеризации электростатически комплементарных полимерных компонентов, невозможно. Это связано с конечной шириной молекулярно-массового распределения используемых в эксперименте фракций. Однако если основываться на приведенных выше экспериментальных данных и их интерпретации, то можно с хорошим приближением считать, что граница эта, действительно, близка к соотношению $P_1/P_2 = 1$. Отметим, что во всех рассмотренных примерах значения валовых составов Z конечны. Не исключено, что при использовании очень больших избытков даже относительно низкомолекулярного полиэлектролита удастся наблюдать самопроизвольное диспергирование и пептизацию ПЭК. Но такие явления должны иметь иную природу, и их рассмотрение не входит в нашу задачу.

В заключение данного раздела рассмотрим вопрос о влиянии отношения $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}/\bar{P}_{\text{БПЭ}}$ на композиционные характеристики образующихся Н-ПЭК. Для этого достаточно исследовать два предельных случая: $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}/\bar{P}_{\text{БПЭ}} \gg 1$ и $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}/\bar{P}_{\text{БПЭ}} \simeq 1$.

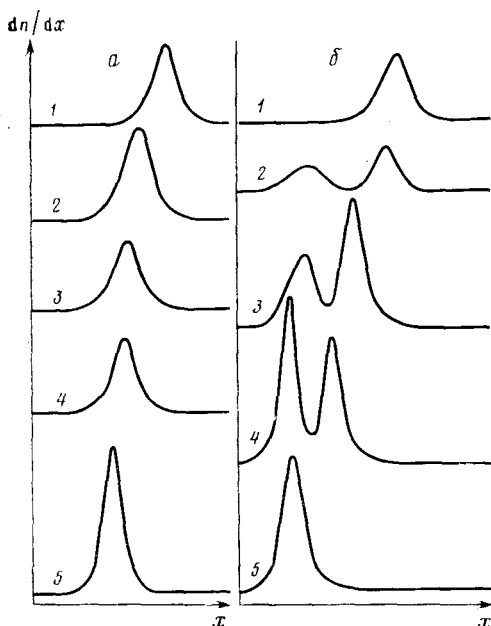


Рис. 6. Седиментограммы смесей полиэлектролитов: а — ПДМАЭМА·НСІ (ЛПЭ, $\bar{P} = 3,2 \cdot 10^3$) и ПА-На (БПЭ, $\bar{P} = 1,5 \cdot 10^2$) различного состава Z : 1—0,5; 2—0,33; 3—0,2; 4—0,13; 5—0. Концентрации растворов 0,35 масс.%, время 100 мин при скорости вращения ротора 5600 мин⁻¹; б — ПДМАЭМА·НСІ (ЛПЭ, $\bar{P} = 3,2 \cdot 10^3$) и ПА-На (БПЭ, $\bar{P} = 3,5 \cdot 10^3$) различного состава Z : 1—0,4; 2—0,33; 3—0,2; 4—0,13; 5—0. Концентрации растворов 0,28 масс.%, время 70 мин при скорости вращения ротора 56 000 мин⁻¹. Все опыты проведены при pH 5,0 в 0,1 М NaCl и 20°С [43]

Обратимся к системе ПДМАЭМА·НСІ (ЛПЭ) — ПА-На (БПЭ). В первом из изученных вариантов $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} = 3200$, $\bar{P}_{\text{БПЭ}} = 150$, т. е. $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}/\bar{P}_{\text{БПЭ}} = 21 \gg 1$. На рис. 6а приведены седиментограммы смесей указанных полиэлектролитов в интервале составов $0,13 < Z < 0,5$, а также свободного ЛПЭ. Видно, что пики на седиментограммах симметричны и достаточно узки. Это свидетельствует об однородности частиц водорастворимых Н-ПЭК по составу. Коэффициент седиментации (S) Н-ПЭК заметно уменьшается по мере уменьшения относительного содержания БПЭ в поликомплексе, т. е. по мере уменьшения φ . Когда φ становится достаточно малым ($\varphi < 0,1$), коэффициенты седиментации Н-ПЭК и ЛПЭ практически не отличаются. Таким образом, в системах, для которых $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}/\bar{P}_{\text{БПЭ}} \gg 1$, состав водорастворимых Н-ПЭК можно варьировать в до-

статочны широких пределах. При этом состав Н-ПЭК совпадает с валовым составом смеси полиэлектролитов, т. е. может быть легко задан в эксперименте. Область изменения состава водорастворимого Н-ПЭК определяется неравенством $\bar{P}_{\text{БПЭ}}/\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} < \varphi < \varphi_{\text{хар}}$.

Во втором варианте в той же системе $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} = 3200$, а $\bar{P}_{\text{БПЭ}} = 3500$, т. е. $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}/\bar{P}_{\text{БПЭ}} \approx 1$. На рис. 6б приведены соответствующие седиментограммы. Видно, что водорастворимый Н-ПЭК состава $\varphi = 0,5$, который равен характеристическому, седиментирует как индивидуальное соединение. На седиментограммах наблюдается только один пик, коэффициент седиментации которого существенно выше коэффициентов седиментации каждого из исходных компонентов. Дальнейшее обогащение системы ПДМАЭМА·НСІ (ЛПЭ) приводит лишь к накоплению его в растворе в свободном состоянии. Это видно по появлению на седиментограмме второго пика, который соответствует свободному ПДМАЭМА·НСІ. Некоторое уменьшение коэффициентов седиментации избыточного полиэлектролита по мере увеличения его концентрации в растворе, а также уменьшение коэффициента седиментации Н-ПЭК обусловлено увеличением вязкости среды. Площадь медленно седиментирующего пика ПДМАЭМА·НСІ по мере увеличения содержания этого компонента в системе (т. е. по мере уменьшения Z) закономерно растет. Таким образом, в системах, составленных из полиэлектролитов, имеющих близкие степени полимеризации, могут образовываться только Н-ПЭК характеристического состава $\varphi_{\text{хар}}$. Варьирование валового состава системы Z в этом случае приводит к появлению и накоплению в растворе избытка ЛПЭ, сосуществующего в растворе с Н-ПЭК характеристического состава.

Описанное выше поведение смесей противоположно заряженных полиэлектролитов, имеющих различные соотношения степеней полимеризации, характерно для весьма широкого круга полиэлектролитных пар [43]. Таким образом, можно сделать вывод, что если $\bar{P}_{\text{БПЭ}}/\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} < \varphi_{\text{хар}}$, то интервал изменения состава водорастворимых Н-ПЭК определяется неравенством $\bar{P}_{\text{БПЭ}}/\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} < \varphi < \varphi_{\text{хар}}$. Очевидно, что состав частиц водорастворимых Н-ПЭК при изменении валового состава смеси меняется в указанном интервале значений φ дискретно на величину $\bar{P}_{\text{БПЭ}}/\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}$ или кратную ей. Если же $1 \geq \bar{P}_{\text{БПЭ}}/\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} > \varphi_{\text{хар}}$, то независимо от валового состава смеси всегда образуется Н-ПЭК только характеристического состава.

Приведенные выше сведения о способах получения водорастворимых Н-ПЭК и составах этих макромолекулярных соединений необходимы для правильного выбора условий, в которых целесообразно изучать их строение и свойства.

IV. СТРОЕНИЕ ВОДРАСТВОРИМЫХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ

Рассмотрим прежде всего данные, полученные методом светорассеяния [46, 47]. Заметим, что в качестве объектов исследования всегда служили растворы, содержащие единственный макромолекулярный компонент — Н-ПЭК. Для достижения этого, как уже указывалось выше, составы соответствующих смесей полиэлектролитов должны удовлетворять условию $\bar{P}_{\text{БПЭ}}/\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} < Z < \varphi_{\text{хар}}$. Седиментограммы таких смесей характеризуются наличием единственного пика, отвечающего Н-ПЭК. Как правило, измерения светорассеяния проводили в водно-солевых средах (концентрация низкомолекулярной соли не менее 0,1 М), чтобы подавить полиэлектролитный эффект. Для того чтобы можно было свести анализ экспериментальных результатов к каноническому рассмотрению двухкомпонентных систем полимер — растворитель, в каждой серии экспериментов активность низкомолекулярной соли в растворах Н-ПЭК различной концентрации поддерживали постоянной. Это достигалось путем диализа растворов Н-ПЭК разных исследуемых концентраций против одного и того же водного раствора соли. Инкремент показателя преломления при ионной силе I $(dn/dc)_I$ измеряли с соблюдением тех же требований [48].

Характеристики отдельных полиэлектролитов и образованных ими Н-ПЭК состава $\varphi = 0,33$ [46]

Н-ПЭК	$10^{-5} \bar{M}_w$ (ЛПЭ)	$10^{-5} \bar{M}_w$ (БПЭ)	рН	I , моль/л	$10^{-8} \bar{M}_w$ (Н-ПЭК)		$(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, Å	$10^4 A^2$
	опыт	расчет						
ПДМАЭМА·НСl — ПФ	6,3	0,17	4,0	0,100	6,7	6,8	350 (520)	2,9 (8,2)
ПДМАЭМА·НСl — ПАК	5,3	0,14	5,0	0,100	5,6	5,6	435 (485)	8,6 (9,4)
ПФ·Na — 5,6-ионен	0,66	0,14	7,0	0,025	0,66	0,85	—	17 (143)

Примечание. Значения, приведенные в скобках, относятся к ЛПЭ в системах ЛПЭ—БПЭ.

На рис. 7 приведены типичные диаграммы Зимма для растворов Н-ПЭК, полученных в системах ПДМАЭМА·НСl — ПФ-Na при различном соотношении полиэлектролитных компонентов. Видно, что графики двойной экстраполяции действительно имеют вид, характерный для обычных растворов полимеров. Зависимости $(Kc/R_\theta)_0$ от c и $(Kc/R_\theta)_0$ от $\sin^2(\theta/2)$ линейны, что свидетельствует об отсутствии полиэлектролитного набухания и диссоциации частиц Н-ПЭК на исходные компоненты при разбавлении растворов.

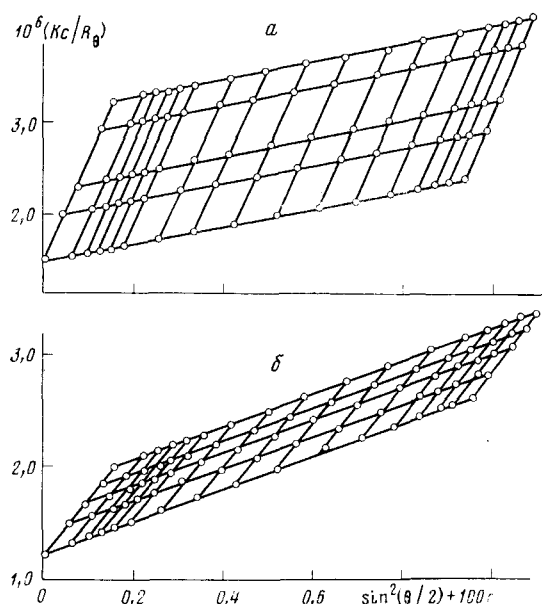


Рис. 7. Диаграммы Зимма для растворов Н-ПЭК ПДМАЭМА·НСl ($\bar{M}_w = 6,3 \cdot 10^5$) — ПФ ($\bar{M}_w = 1,7 \cdot 10^4$) состава φ : а — 0,13 и б — 0,33 при рН 4,0 в 0,1 NaCl [46]

В табл. 3 приведены измеренные методом светорассеяния значения средневесовых молекулярных масс (\bar{M}_w) ряда Н-ПЭК фиксированного состава φ . Там же для сопоставления приведены рассчитанные значения молекулярных масс. При расчете полагали, что частицы Н-ПЭК композиционно однородны и каждая из них содержит только одну макромолекулу ЛПЭ, а число макромолекул БПЭ соответствует составу φ . Принимали во внимание также, что образование одной солевой связи между звеньями ЛПЭ и БПЭ сопровождается освобождением пары малых ионов, присутствующих в растворах исходных компонентов в качестве противоионов. Глубину превращения θ по отношению к БПЭ в реакции образования Н-ПЭК полагали равной 1. Далее, считая, что полиэлектролиты монодисперсны (в работе [46] использованы относительно

Влияние состава Н-ПЭК в системе ПДМАЭМА·НСl ($\bar{M}_w=6,3 \cdot 10^{-5}$)—ПФ-Na ($\bar{M}_w=1,7 \cdot 10^{-4}$) на его молекулярные характеристики (рН=4,0 в 0,1 М NaCl при 20° С) [46]

φ	dn/dc, дл/г	10 ⁻⁵ \bar{M}_w (Н-ПЭК)		$\bar{n}_{\text{БПЭ}}$	$(\bar{R}_g^2)_A^{1/2}$	10 ⁴ ·A ₂	S
		опыт	расчет				
0	0,161	6,3	—	—	510	8,2	2,5
0,07	0,158	7,15	6,4	1,4	480	6,5	2,7
0,10	0,158	6,9	6,4	2,0	440	5,9	2,8
0,13	0,158	7,35	6,5	2,3	430	5,2	—
0,20	0,158	6,75	6,6	3,9	400	4,9	3,7
0,33	0,154	6,7	6,8	6,5	350	2,9	6,0
0,50	0,156	7,0	7,0	10	270	1,1	5,9

Обозначения: $\bar{n}_{\text{БПЭ}}$ —среднее число макромолекул в частице Н-ПЭК ($\bar{n}_{\text{ЛПЭ}}=1$); S—коэффициент седиментации (ед. Сведберга), определен при [Н-ПЭК]=[ПДМАЭМА·НСl]=0,35 масс. %.

узкие фракции ЛПЭ и БПЭ) и их истинные молекулярные массы равны средневесовым значениям, указанным в табл. 3, получали расчетные значения $\bar{M}_{\text{расч}}$ по формулам

$$\bar{M}_{\text{расч}} = \bar{P}_{\text{ЛПЭ}} \bar{M}_{\text{зв}} \quad (2)$$

где $\bar{M}_{\text{зв}}$ —усредненная молекулярная масса звена частицы Н-ПЭК, и

$$\bar{M}_{\text{зв}} = \bar{M}_{\text{зв(ЛПЭ)}} + \varphi (\bar{M}_{\text{зв(БПЭ)}} - M) \quad (3)$$

где M —молекулярная масса низкомолекулярной соли, выделяющейся в раствор в результате реакции (1). Из табл. 3 видно, что измеренные величины \bar{M}_w хорошо согласуются с рассчитанными по формулам (2) и (3). Это убедительно свидетельствует о том, что в состав каждой частицы исследованных Н-ПЭК в данном случае, действительно, включена одна макромолекула ЛПЭ и соответствующее число макромолекул БПЭ ($\bar{n}_{\text{БПЭ}}$):

$$\bar{n}_{\text{БПЭ}} = \varphi (\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} / \bar{P}_{\text{БПЭ}}) \quad (4)$$

Ниже будет показано, что для образования таких неассоциированных Н-ПЭК необходимо соблюдение определенных условий. Результаты, представленные в табл. 3, вновь подтверждают вывод о том, что Н-ПЭК можно рассматривать как индивидуальные макромолекулярные соединения, характеризующиеся определенными значениями молекулярных масс. Из сопоставления значений радиусов инерции $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ для Н-ПЭК и ЛПЭ видно, что размеры частиц Н-ПЭК заметно меньше размеров заряженных цепей соответствующих ЛПЭ. Видно также, что образование Н-ПЭК сопровождается уменьшением второго вириального коэффициента раствора (A_2). Причины этих изменений рассмотрены ниже. Здесь отметим только, что относительные изменения указанных параметров при образовании Н-ПЭК не одинаковы для различных пар полиэлектролитов, даже если поликомплексы имеют один и тот же состав, выраженный в терминах φ. Возможно, что это связано с особенностями строения исходных полиэлектролитов, в частности, с расположением ионогенных групп относительно основной цепи, а также с соотношением гидрофильных и гидрофобных групп в звеньях взаимодействующих полиэлектролитных компонентов. Определенную роль, по-видимому, может играть и степень взаимного стерического соответствия полиионов, образующих Н-ПЭК. Эти вопросы пока еще изучены недостаточно.

Рассмотрим теперь, как себя ведут макромолекулярные параметры Н-ПЭК в водном растворе в зависимости от φ. В табл. 4 приведены результаты исследования методом светорассеяния растворов Н-ПЭК, полученных в системе ПДМАЭМА·НСl—ПФ-Na. Видно, что при изменении состава поликомплексов φ в достаточно широком интервале (от 0,5 до 0,067) их средневесовая молекулярная масса практически не меняется

и в пределах ошибки измерения совпадает со значениями, рассчитанными по формулам (2) и (3). Во всем интервале составов каждая частица ПЭК содержит одну цепь ЛПЭ. Среднее число цепей БПЭ в каждой частице, рассчитанное по формуле (4), уменьшается от 10 до 1. Таким образом, каждую частицу Н-ПЭК в условиях, когда она содержит только одну цепь ЛПЭ, разумно рассматривать как своеобразную индивидуальную комплексную макромолекулу, состав которой по полиэлектролитным компонентам в определенных пределах можно легко варьировать, задавая их исходное соотношение Z . Понятно, что неизменность экспериментально найденных и малое изменение рассчитанных молекулярных масс при десятикратном уменьшении заселенности цепей ЛПЭ цепями БПЭ обусловлена эффектом компенсации за счет выделения в раствор противоионов в результате образования ПЭК.

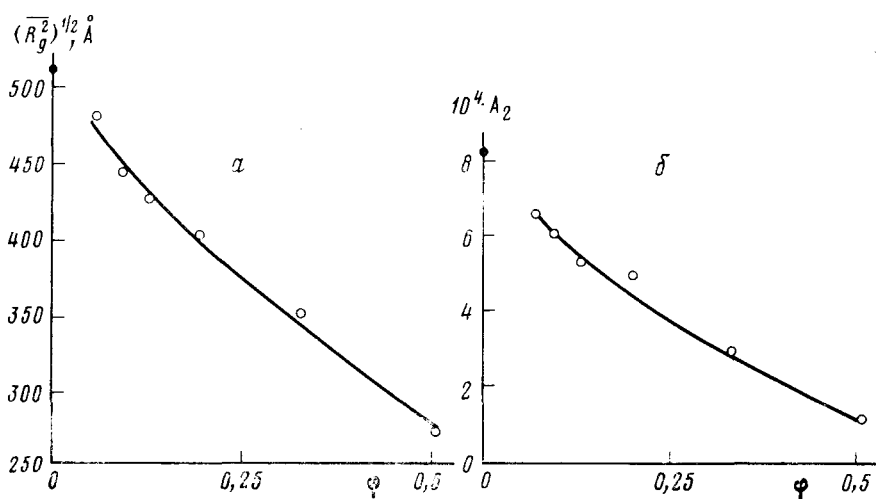


Рис. 8. Зависимости размера частиц $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ (а) и второго вирального коэффициента A_2 (б) растворов Н-ПЭК ПДМАЭМА·HCl—ПФ от состава Н-ПЭК (φ); условия — см. подпись к рис. 7 [46]

Среднеквадратичный радиус инерции Н-ПЭК $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ более чувствителен к изменению состава, чем молекулярная масса. В частности, величина $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ комплексной макромолекулы состава $\varphi=0,5$ почти вдвое меньше, чем $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ макромолекулы свободного ЛПЭ (см. табл. 4). Зависимость $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ макромолекул Н-ПЭК от φ , построенная по данным табл. 4, приведена на рис. 8а. Видно, что их средний размер монотонно возрастает по мере уменьшения заселенности цепей ЛПЭ цепями БПЭ, приближаясь к среднему размеру статистического клубка свободного ЛПЭ в том же растворителе. Результаты измерения радиуса инерции макромолекул Н-ПЭК как функции состава имеют важное значение для обоснования общей схемы строения частиц Н-ПЭК, предусматривающей существование достаточно протяженных двухтяжных лестничных участков. Выше эта схема была принята априори на основании уже упоминавшихся косвенных данных о строении С-ПЭК в твердой фазе. Теперь можно показать, что принятый в качестве основного мотив лестничного взаимного расположения цепей, составляющих ПЭК, фактически не имеет альтернативы.

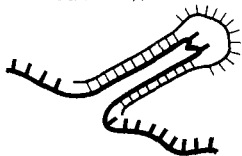
В самом деле, как видно из табл. 4, величины $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ для макромолекул Н-ПЭК состава $\varphi=0,067$ и для статистического клубка свободного ЛПЭ различаются всего на 5—6%. Вместе с тем в частице Н-ПЭК состава $\varphi=0,067$ в среднем каждое пятнадцатое звено цепи ЛПЭ участвует в образовании солевой связи со звеном цепи БПЭ: при $\theta \simeq 1$ каждая цепь ЛПЭ длиной ~ 3000 звеньев связана с БПЭ длиной ~ 170 звеньев. Если предположить, что обе цепи хаотически перепутаны друг с другом, то при переходе от свободного ЛПЭ к Н-ПЭК следовало бы ожи-

дать значительно более сильного относительного уменьшения радиуса инерции, которое следует, например, из расчетов методом Монте-Карло изменения средних размеров модельной цепи при случайном образовании необратимых внутримолекулярных сшивок [49]. Показано, в частности, что даже для гауссовой цепи из 100 сегментов, находящейся в θ -условиях, при образовании в среднем пяти фиксированных сшивок относительное уменьшение радиуса инерции должно составить $\sim 35\%$. Естественно, что в случае Н-ПЭК речь идет о возникновении обратимых солевых связей внутри его частиц. Однако если бы статистический вес случайно образующихся сшивок в структуре Н-ПЭК был значителен, экспериментально наблюдаемое относительное изменение средних размеров макромолекулярного клубка при переходе от свободного ЛПЭ к Н-ПЭК было бы существенно большим.

Следовательно, в образующихся водорастворимых Н-ПЭК контурная длина фрагмента цепи ЛПЭ близка к контурной длине взаимодействующей с ней цепи БПЭ. Иными словами, в Н-ПЭК, по всей вероятности, доминирует структура, в которой обе взаимодействующие цепи располагаются в основном параллельно друг другу. Вместе с тем в процессе теплового движения цепи БПЭ могут, вообще говоря, перемещаться с одного участка ЛПЭ на другой, а различные макромолекулы Н-ПЭК в растворе могут даже обмениваться составляющими их полиэлектролитными компонентами⁵.

Двухтяжные участки в частицах ПЭК не обязательно имеют форму вытянутых стержней. Наоборот, в силу их повышенной гидрофобности они должны проявлять тенденцию складываться по местам упоминавшихся выше «внутрилестничных» петлеобразных дефектов, образуя каплевидные кластеры, как это показано на схеме Д. Конформация комп-

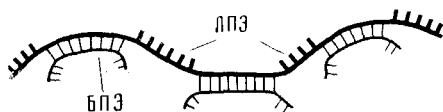
Схема Д



лексной макромолекулы водорастворимого Н-ПЭК, изображенная на этой схеме, представляется вероятной и из общих термодинамических соображений. Данный тип конформаций при фиксированных значениях ϕ и θ , видимо, соответствует минимуму свободной энергии (максимуму энтропии), так как содержит протяженные участки свободного ЛПЭ. Благодаря обратимости реакции образования Н-ПЭК система может «найти» оптимальный набор конформаций методом «проб и ошибок».

По мере возрастания ϕ , т. е. увеличения числа цепей БПЭ, включенных в макромолекулу Н-ПЭК, в ней, естественно, растет и число двухтяжных лестничных участков, как это показано на схеме Е.

Схема Е

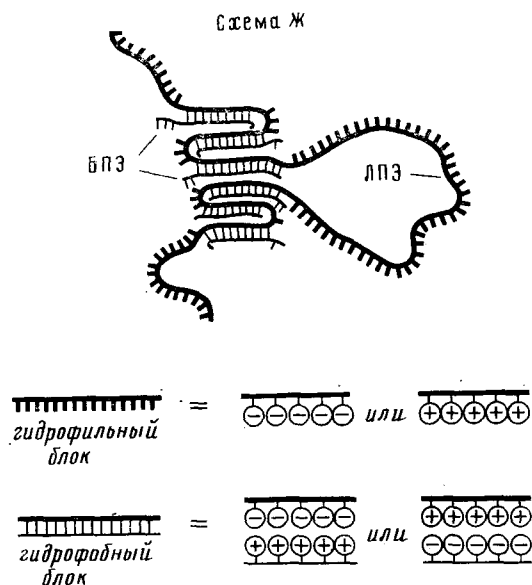


Каждый такой участок представляет собой совокупность кооперативно взаимодействующих противоположно заряженных звеньев цепи. Он обладает повышенной жесткостью и относительно низкой гидрофильностью (т. е. относительно высокой гидрофобностью). Именно поэтому Н-ПЭК, «перегруженные» БПЭ при $\phi > \phi_{\text{хар}}$, утрачивают растворимость в воде. По той же причине нерастворимы в воде и С-ПЭК. Участки ЛПЭ в макромолекуле Н-ПЭК, свободные от БПЭ, наоборот, относительно

⁵ Вопрос о внутри- и межмолекулярной динамике ПЭК представляет большой интерес и заслуживает специальных исследований. Некоторая первичная информация по этому вопросу может быть найдена в работе [21].

гибки и гидрофильны. Следовательно, макромолекулу Н-ПЭК можно рассматривать как линейную последовательность достаточно протяженных гидрофобных и гидрофильных блоков. Иными словами, Н-ПЭК представляет собой своеобразный блок-сополимер. Гидрофильные блоки являются носителями свойств, типичных для обычных линейных полиэлектролитов. Вода ведет себя как хороший растворитель по отношению к однотяжным полиэлектролитным последовательностям и как плохой растворитель — по отношению к гидрофобным двухтяжным. Следовательно, гидрофобные блоки макромолекул Н-ПЭК в водном растворе должны собираться вместе, т. е. сегрегироваться благодаря неполярным взаимодействиям.

В достаточно разбавленных растворах такая сегрегация носит внутримолекулярный характер, как это имеет место, в частности, для систем, представленных в табл. 4. Количественной мерой внутримолекулярной сегрегации может служить прогрессивное уменьшение средних размеров, т. е. величины $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, комплексных макромолекул Н-ПЭК по мере их обогащения цепями БПЭ. Ниже изображена схема Ж, иллюстрирующая внутримолекулярную сегрегацию гидрофобных блоков в водорастворимых Н-ПЭК.



Изменение состава комплексных макромолекул Н-ПЭК сопровождается также изменением термодинамических характеристик их растворов. Из табл. 4 следует, что второй вириальный коэффициент раствора A_2 возрастает при уменьшении ϕ , т. е. при уменьшении доли звеньев ЛПЭ, включенных в гидрофобные блоки. Величина A_2 при уменьшении ϕ стремится к значению, характерному для раствора свободного ЛПЭ (рис. 8б). Последнее свидетельствует о том, что основной вклад в формирование исключенного объема комплексных макромолекул Н-ПЭК вносит электростатическое отталкивание одноименно заряженных звеньев ЛПЭ, образующих однотяжные гидрофильные блоки. Согласно теории Доннана — Гугенгейма [50], вклад электростатического отталкивания звеньев полииона в суммарное значение второго вириального коэффициента выражается следующим образом:

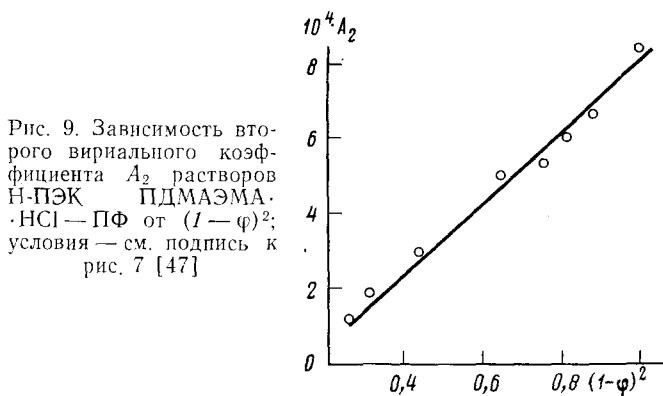
$$A_{2,эл} = 10^3 z^2 / 4M^2 I \quad (5)$$

где z — эффективный заряд полииона, M — молекулярная масса полииона, I — концентрация низкомолекулярного (1:1) электролита. Важным свойством параметра $A_{2,эл}$ для обычного полиэлектролита является его пропорциональность квадрату степени ионизации соответствующего полииона. Очевидно, для рассматриваемых Н-ПЭК значение этого пара-

метра можно варьировать в широких пределах, изменяя состав комплексных макромолекул ф. Эффективный заряд макромолекул Н-ПЭК в области значений рН, соответствующих полной ионизации звеньев ЛПЭ, зависит от состава ф следующим образом:

$$z/M = \gamma(1-\varphi)/M_0 \quad (6)$$

где M_0 — масса звена полииона, γ — степень связывания низкомолекулярных противоионов. Таким образом, для раствора блочных макромолекул Н-ПЭК, в которых гидрофобные лестничные блоки объединены в систему компактных внутримолекулярных кластеров, а гидрофильные заряженные блоки находятся на периферии частицы и обуславливают растворимость Н-ПЭК, параметр $A_{2, \text{эл}}$ должен быть пропорционален величине $(1-\varphi)^2$. На рис. 9 по данным табл. 4 построена зависимость A_2 от $(1-\varphi)^2$. Видно, что эта зависимость линейна. Параметр A_2 при уменьшении φ стремится к значению A_2 для раствора свободного ЛПЭ. При $\varphi \rightarrow \varphi_{\text{хар}} = 0,56$ величина A_2 стремится к 0. Приведенные данные убедительно подтверждают применимость схемы Ж для описания поведения водорастворимых Н-ПЭК.



В хорошем соответствии с развитыми выше представлениями находится и зависимость коэффициента седиментации S от состава макромолекул Н-ПЭК при фиксированной концентрации растворов (см. табл. 4). Величина S закономерно уменьшается при уменьшении φ , приближаясь к значению S для раствора свободного ЛПЭ. Очевидно, что поскольку молекулярная масса Н-ПЭК мало зависит от его состава ф, основным фактором, определяющим поведение S , является средний размер седиментирующих частиц, который возрастает при уменьшении φ вследствие увеличения степени набухания частиц, обусловленного взаимным электростатическим отталкиванием избыточных положительно заряженных звеньев ЛПЭ в комплексных макромолекулах.

Схема Ж, описывающая строение водорастворимых Н-ПЭК, является достаточно общей. Она, видимо, справедлива для широкого круга различных по химическому составу Н-ПЭК, если они являются продуктами завершённых интерполимерных реакций, т. е. при $\theta \simeq 1$. В табл. 5 и 6 представлены характеристики двух других разновидностей водорастворимых Н-ПЭК, измеренные методами светорассеяния и скоростной седиментации. Полученные зависимости $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, A_2 и S от φ также полностью согласуются с изложенными выше представлениями.

Следующий важный вопрос — это вопрос о влиянии молекулярных масс ЛПЭ и БПЭ на макромолекулярные характеристики водорастворимых Н-ПЭК. В табл. 7 приведены значения \bar{M}_w , $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ и A_2 , измеренные методом светорассеяния для Н-ПЭК ПДМАЭМА·НСІ—ПФ·На постоянного состава $\varphi = 0,33$. Для всего ряда систем выполняется условие $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}/\bar{P}_{\text{БПЭ}} \gg 1$. Системы отличаются друг от друга только значениями молекулярных масс исходных полиэлектролитных компонентов. Из табл. 7 видно, что при варьировании отношения $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}/\bar{P}_{\text{БПЭ}}$ в широких пределах

ТАБЛИЦА 5

Влияние состава Н-ПЭК ПДМАЭМА·НСІ ($M_w=6,3 \cdot 10^5$) — ПА·Na ($M_w=1,4 \cdot 10^4$) на его молекулярные характеристики (рН=4,5 в 0,1 М NaCl при 20° С) [46]

Ф	$10^{-5} \bar{M}_w$ (Н-ПЭК)		$\bar{n}_{\text{БПЭ}}$	$(\bar{R}_g^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$10^4 \cdot A_2$	S
	опыт	расчет				
0	5,3	—	—	485	9,4	2,0
0,125	5,5	5,4	2,1	475	9,5	2,1
0,20	6,0	5,5	3,4	460	9,0	2,3
0,33	5,6	5,6	5,6	435	8,6	2,6
0,50	5,6	5,8	8,5	400	7,6	3,3

Обозначения см. в табл. 4.

ТАБЛИЦА 6

Влияние состава водорастворимых Н-ПЭК на основе ПФ·Na ($M_w=6,6 \cdot 10^4$) 5,6-ионен бромид ($M_w=1,4 \cdot 10^4$) на их молекулярные характеристики (рН=7,0 в 0,025 М NaBr при 20° С) [46]

Ф	$10^{-4} \bar{M}_w$ (Н-ПЭК)		$\bar{n}_{\text{БПЭ}}$	$10^3 \cdot A_2$	S
	опыт	расчет			
0	6,6	—	—	14,3	2,2
0,125	6,1	7,3	1,2	4,8	2,5
0,20	6,2	7,8	1,9	2,2	2,7
0,33	6,6	8,5	3,1	1,7	3,4

Обозначения см. в табл. 4.

ТАБЛИЦА 7

Влияние молекулярных масс ЛПЭ и БПЭ на молекулярные характеристики Н-ПЭК ПДМАЭМА·НСІ—ПФ ($\varphi=0,33$; рН=4,0 в 0,1 М NaCl при 20° С) [46]

$10^{-5} \bar{M}_w$ (ПДМАЭМА· × НСІ)	$10^{-4} \bar{M}_w$ (ПФ·Na)	\bar{P}_1/\bar{P}_2	$10^{-5} \bar{M}_w^f$ (Н-ПЭК)	\bar{n}	$(\bar{R}_g^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$10^4 \cdot A_2$
1,64	1,7	5,1	1,9	1,7	—	2,9
6,3	1,7	19,5	6,7	6,4	350	2,9
6,3	5,7	5,8	7,3	1,9	380	2,7
6,3	6,6	5,0	7,2	1,5	370	2,8

Обозначения: \bar{n} — среднее число макромолекул в частице Н-ПЭК; (указаны значения для Г.Ф., а для ПДМАЭМА·НСІ они равны 1.

(от 5 до 20) путем изменения значений как $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}$, так и $\bar{P}_{\text{БПЭ}}$ в каждую частицу Н-ПЭК включена лишь одна макромолекула ЛПЭ. Иными словами, и в данном случае при фиксированных концентрациях компонентов и значениях ионной силы во всем исследованном интервале молекулярных масс можно рассматривать частицы Н-ПЭК как индивидуальные комплексные макромолекулы в разбавленном растворе.

Существенно, что средние размеры макромолекул Н-ПЭК и значения второго вириального коэффициента их растворов при заданных величинах $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}}$ и φ почти не зависят от $\bar{P}_{\text{БПЭ}}$. Это согласуется с представлениями о структуре комплексных макромолекул, суммированными схемой Ж. Сегрегация гидрофобных блоков в них по-прежнему носит внутримолекулярный характер. Однако в других случаях изменение гидрофильно-гидрофобного баланса в макромолекулах Н-ПЭК при увеличении φ и, следовательно, числа гидрофобных блоков, естественно, может приводить также и к их межмолекулярной сегрегации, т. е. к образованию частиц Н-ПЭК, содержащих более одной цепи ЛПЭ. Такие частицы следует рассматривать как ассоциаты, составленные из индивидуальных макромолекул Н-ПЭК.

В начале этого раздела (табл. 4) было показано, в частности, что растворы Н-ПЭК из ПДМАЭМА·НСІ и ПФ·Na состава $\varphi \leq 0,5$ в выбранных условиях содержат индивидуальные комплексные макромолекулы ПЭК. Но если к такому раствору добавить сравнительно небольшое дополнительное количество БПЭ, не достаточное, однако, чтобы вызывать в системе фазовое разделение, ситуация резко меняется. Прежде всего это выражается в изменении диаграммы Зимма, которая приобретает вид, характерный для растворов, содержащих ассоциаты макромолекул (рис. 10). График двойной экстраполяции свидетельствует о том, что

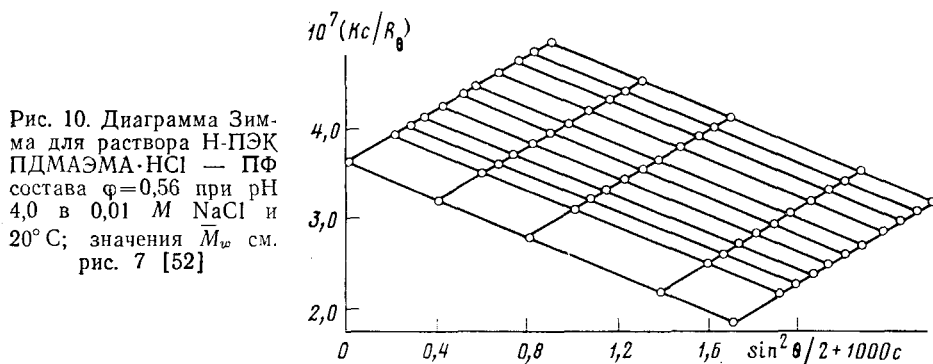
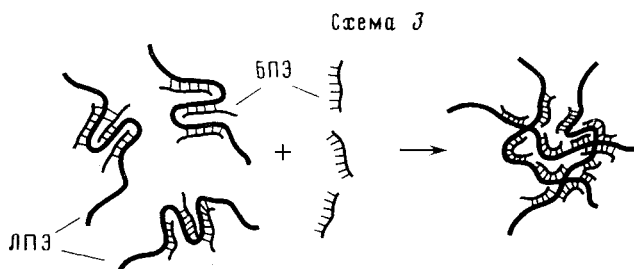


Рис. 10. Диаграмма Зимма для раствора Н-ПЭК ПДМАЭМА·НСІ — ПФ состава $\varphi=0,56$ при рН 4,0 в 0,01 М NaCl и 20° С; значения \bar{M}_w см. рис. 7 [52]

такие ассоциаты вполне устойчивы при разбавлении. Частица Н-ПЭК состава $\varphi=0,56$ по данным светорассеяния имеет $\bar{M}_w=2,8 \cdot 10^6$, что в четыре раза превышает \bar{M}_w индивидуальной комплексной макромолекулы состава $\varphi=0,5$. Следовательно, каждая такая частица Н-ПЭК фактически состоит в среднем из четырех макромолекул Н-ПЭК того же состава φ .

Явления ассоциации можно изобразить схемой 3.



Образование ассоциата сопровождается резким уменьшением второго вириального коэффициента A_2 и переходом его в область отрицательных значений ($A_2=-4,5 \cdot 10^{-5}$). Ассоциат макромолекул Н-ПЭК при $\varphi=0,56$ весьма компактен, его средний размер $((\bar{R}_g^2)^{1/2}=270 \text{ \AA})$ практически совпадает со средним размером близкой по составу ($\varphi=0,5$) макромолекулы Н-ПЭК. Описанное поведение характерно для растворимых Н-ПЭК, которые не проявляют большой склонности к ассоциации и образуют ассоциаты только вблизи характеристических составов, определяющих границу их растворимости. Явления ассоциации в растворах таких Н-ПЭК напоминают предкритические явления в растворах обычных высокомолекулярных соединений, имеющие место в узких интервалах изменения условий вблизи точек фазового разделения [51].

Однако существует обширная группа растворимых Н-ПЭК, которые склонны образовывать ассоциаты в весьма широком интервале составов [52]. К числу таких Н-ПЭК, в частности, относятся поликомплексы, образованные ПА·Na и ионенами, например, ПА·Na и 5,6-ионенбромидом. В табл. 8 приведены характеристики этих Н-ПЭК при постоянном составе $\varphi=0,33$, образованных фракциями ПА·Na различной молекулярной массы. Зная молекулярные массы исходных полиэлектролитных компонентов и частиц Н-ПЭК, с помощью описанных выше приемов

ТАБЛИЦА 8

Влияние молекулярной массы ПА-На (ЛПЭ) на молекулярные характеристики Н-ПЭК ПА-На—5,6-ионен; ($\bar{M}^w = 1,4 \cdot 10^4$); $\varphi = 0,33$; $pH = 7,2$ в $0,025 M$ NaBr при $20^\circ C$, $n_{ЛПЭ} = 3$ [52]

$10^{-4} \bar{M}_w$ (ПА-На)	$10^{-4} \bar{M}_w$ (Н-ПЭК)	$\bar{n}_{БПЭ}$	$(\bar{R}_g^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$10^3 \cdot A_2$
1,4	5,0	2,2	—	2,0
7,5	28	11,3	290	1,8
12	38	18,1	300	1,9
18	69	27,2	400	1,9
41	150	61,7	750	1,9

можно рассчитать среднее число цепей ЛПЭ и БПЭ, включенных в частицу Н-ПЭК. Из табл. 8 видно, что независимо от молекулярной массы ЛПЭ, которую варьировали более чем на порядок, ассоциаты Н-ПЭК, образующиеся в условиях эксперимента, включают по три макромолекулы ПА-На. Число макромолекул 5,6-ионена, приходящееся на один ассоциат, соответствует составу $\varphi = 0,33$ и растет пропорционально молекулярной массе ЛПЭ. Второй вириальный коэффициент раствора при этом остается практически постоянным, а размер частиц Н-ПЭК возрастает при увеличении их массы. Это указывает на то, что строение частиц поликомплекса не претерпевает качественных изменений с ростом длины цепей ЛПЭ. Таким образом, каждую частицу Н-ПЭК в описанных системах можно формально рассматривать как ассоциат, образованный тремя индивидуальными комплексными макромолекулами Н-ПЭК. Строение такого ассоциата изображено в правой части схемы 3.

Явления ассоциации комплексных макромолекул в растворах Н-ПЭК аналогичны процессам мицеллообразования в растворах обычных блок-сополимеров в селективных растворителях. Степень ассоциации Н-ПЭК при заданном составе φ мало чувствительна к изменению молекулярной массы ЛПЭ. Она определяется в первую очередь соотношением количеств звеньев ЛПЭ, включенных в гидрофильные и в гидрофобные блоки, т. е. составом Н-ПЭК. Известно, что степень ассоциации макромолекул обычных блок-сополимеров в растворах также слабо зависит от их молекулярной массы. Она в основном определяется соотношением лиофобных и лиофильных блоков [53]. Точно так же изменение состава Н-ПЭК сопровождается изменением степени ассоциации их частиц. Это следует из табл. 9. Видно, что увеличение относительного содержания звеньев ЛПЭ в частицах Н-ПЭК, т. е. уменьшение φ , приводит к постепенному распаду ассоциатов до индивидуальных комплексных макромолекул.

Высокую склонность к ассоциации проявляют и Н-ПЭК, образованные высокомолекулярным полиметакрилатом натрия (ЛПЭ) и ПВП· C_2H_5Br (БПЭ) [52]; закономерности их поведения аналогичны рассмотренным выше.

Процессы образования и распада ассоциатов Н-ПЭК, как было показано выше, можно контролировать путем изменения состава Н-ПЭК. Существенное влияние на эти процессы оказывает степень ионизации звеньев ЛПЭ, включенных в однотяжные гидрофильные блоки. Если ЛПЭ — слабый полиэлектролит, то уменьшение степени ионизации сопровождается снижением его лиофилизующей способности и приводит к прогрессирующей ассоциации частиц Н-ПЭК вплоть до выделения их из раствора. Именно поэтому Н-ПЭК, в которых в роли ЛПЭ выступает поликарбоновая кислота и состав которых близок к характеристическому, растворимы лишь в щелочных средах при $pH > 7$. Соответственно Н-ПЭК, включающие в качестве ЛПЭ слабые полимерные основания, приобретают способность растворяться лишь в кислых средах при $pH < 7$. Степень ассоциации зависит и от степени связывания противоионов со свободными участками ЛПЭ. В табл. 10 приведены характеристики Н-ПЭК из ПА-На и 5,6-ионенбромида ($\varphi = 0,33$) в присутствии $0,025$ моль/л

ТАБЛИЦА 9

Влияние состава Н-ПЭК на его молекулярные характеристики [52]

Φ	$10^{-5} \bar{M}_w$ (Н-ПЭК)	$\bar{n}_{\text{ЛПЭ}}$	$\bar{n}_{\text{БПЭ}}$	$10^3 \cdot A^2$
ПА-Na ($\bar{M}_w = 1,2 \cdot 10^5$) — 5,6-ноненбромид ($\bar{M}_w = 1,4 \cdot 10^4$), pH=7,2 в 0,025 M NaBr, 20° C				
0,07	1,8	1	1,4	11,8
0,10	1,8	1	1,8	10,3
0,13	1,8	1	2,4	7,4
0,20	2,6	2	7,3	3,8
0,33	3,8	3	18,1	1,9
ПА-Na ($\bar{M}_w = 2,0 \cdot 10^5$) — ПДМАЭМА·HCl ($\bar{M}_w = 7,7 \cdot 10^4$), pH=8,2 в 0,03 M NaCl, 20° C				
0,2	2,9	1	1	4,1
0,33	4,8	2	3,4	1,8

ТАБЛИЦА 10

Влияние природы противоиона ЛПЭ на молекулярные характеристики Н-ПЭК ПА-Na ($\bar{M}_w = 1,2 \cdot 10^5$)—5,6-нонен ($\bar{M}_w = 1,4 \cdot 10^4$), $\eta = 0,33$; pH=8,0, концентрация соли 0,025 M, 20° C) [52]

Соль	$10^{-5} \bar{M}_w$ (Н-ПЭК)	$\bar{n}_{\text{ЛПЭ}}$	$\bar{n}_{\text{БПЭ}}$
NaCl	4,00	3	18,2
KCl	2,25	2	12,1

NaCl и KCl. Видно, что при замене противоионов Na^+ на противоионы K^+ , которые слабее связываются карбоксилатными группами ЛПЭ, происходит распад ассоциатов Н-ПЭК.

Способность к ассоциации определяется также химическим строением ЛПЭ и БПЭ, образующих Н-ПЭК. Этот вопрос практически не обсуждался в литературе, частично из-за недостатка строгих экспериментальных данных. Тем не менее пары полиэлектролитов, образующих Н-ПЭК, по-видимому, можно разделить на две большие группы. В основу деления может быть положено сопоставление расстояний между соседними ионогенными группами в цепях ЛПЭ и БПЭ.

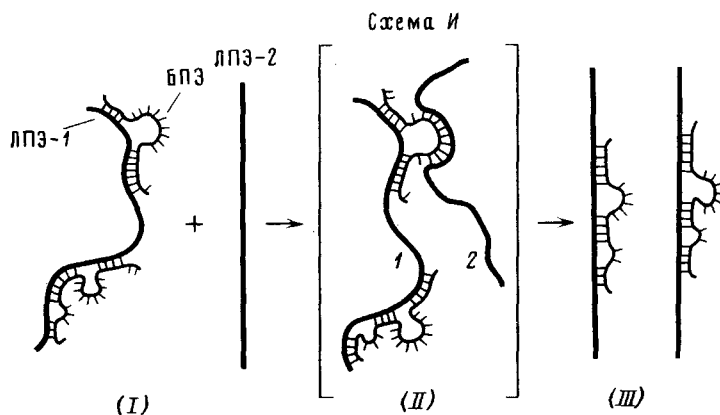
К первой группе относятся пары, для которых соседние ионогенные группы в ЛПЭ удалены друг от друга на большие расстояния, чем в БПЭ, например ПДМАЭМА·HCl—ПА-Na и ПДМАЭМА·HCl—ПФ-Na. В ПДМАЭМА·HCl аминогруппы далеко отстоят от основной цепи, а следовательно, и друг от друга. В цепях ПА и ПФ отрицательно заряженные звенья располагаются ближе друг к другу. Можно полагать, что в соответствующих ПЭК цепь БПЭ, «распластываясь» на цепи ЛПЭ, оккупирует участок ЛПЭ, содержащий относительно меньшее, чем в БПЭ, число звеньев. При этом некоторые из звеньев БПЭ не включаются в систему межмолекулярных солевых связей, т. е. как бы оказываются пропущенными. Тогда эффективная доля звеньев, включенных в гидрофильные блоки, может оказаться выше, чем рассчитанная из соображений стехиометрии. На самом деле, в рассматриваемом случае гидрофобные блоки должны включать меньше звеньев ЛПЭ, чем БПЭ. Следствием этого может явиться пониженная склонность комплексных макромолекул к ассоциации при составах, отличающихся от характеристических ($\Phi < \Phi_{\text{хар}}$). Другое следствие — относительно высокие значения $\Phi_{\text{хар}}$, например, для Н-ПЭК, образованных ПДМАЭМА·HCl и ПА-Na ($\Phi_{\text{хар}} > 0,5$, см. табл. 5).

Ко второй группе Н-ПЭК относятся те, для которых выполняется обратное условие, т. е. расстояния между соседними ионогенными группами в ЛПЭ меньше, чем в БПЭ. Очевидно, что к таким системам отно-

сятся, в частности, системы, симметричные рассмотренным выше, в которых ЛПЭ и БПЭ поменены местами. Как видно из табл. 9, соответствующие Н-ПЭК имеют более низкие значения $\Phi_{\text{хар}}$. Можно предположить, что число звеньев в участке ЛПЭ, оккупированном цепочкой БПЭ, оказывается выше, чем $\bar{P}_{\text{БПЭ}}$. Тогда эффективная доля звеньев, ЛПЭ, включенных в гидрофильные блоки, понижается, что фактически означает уменьшение лиофилизующей способности ЛПЭ. Типичным примером такой системы служит подробно рассмотренный ранее Н-ПЭК ПА-На—5,6-ионен. Расстояние между соседними четвертичными атомами азота в цепи БПЭ значительно больше, чем расстояние между соседними группами $-\text{COO}^-$ в ЛПЭ. В соответствии с этим комплексные макромолекулы, образованные указанной парой, проявляют повышенную склонность к ассоциации.

В заключение данного раздела рассмотрим в общих чертах механизм распада ассоциатов Н-ПЭК, вызываемого изменением их состава. Если в растворы ассоциированных Н-ПЭК вводить свободный ЛПЭ, то наблюдается постепенный распад ассоциатов. При определенном, характерном для каждой пары исходных полиэлектролитов, соотношении ЛПЭ и БПЭ ассоциаты распадаются до индивидуальных комплексных макромолекул Н-ПЭК. Это иллюстрируют данные табл. 9.

Распад ассоциатов Н-ПЭК сопровождается перераспределением цепей БПЭ среди большого числа цепей ЛПЭ. Это в конечном счете приводит к образованию индивидуальных частиц Н-ПЭК, содержащих одну цепь ЛПЭ. Однако состав этих частиц существенно отличен от состава исходных ассоциатов. Описанный процесс, естественно, предполагает перенос цепей БПЭ с одних цепей ЛПЭ на другие. Интересно, что такой перенос осуществляется в растворах, в которых отсутствуют свободные макромолекулы БПЭ. Об этом свидетельствуют как данные светорассеяния, так и данные скоростной седиментации. Следовательно, перенос БПЭ осуществляется путем образования промежуточных макромолекулярных соединений, которые затем распадаются, образуя конечные продукты. Перенос можно представить схемой И [21].



Промежуточный поликомплекс (II) образуется путем присоединения звеньев свободной цепи 2 к участку цепи БПЭ, включенному в дефект Н-ПЭК. Образовавшееся соединение неустойчиво, так как обладает повышенной электростатической свободной энергией. Поэтому оно распадается на две новые частицы Н-ПЭК иного состава. Такой механизм обмена частиц Н-ПЭК включенными в них цепями БПЭ, по-видимому, является довольно общим для разнообразных процессов, происходящих с участием поликомплексов [54].

Подчеркнем еще раз, что растворимые Н-ПЭК являются макромолекулярными соединениями, образованными в результате обратимых интерполимерных реакций. Именно обратимый характер взаимодействия макромолекул, образующих частицы Н-ПЭК, предполагает возможность обмена местами гидрофильных и гидрофобных блоков внутри таких частиц, а также между различными частицами.

V. ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЛЕЙ НА ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Некоторые свойства водных растворов Н-ПЭК были кратко рассмотрены в двух предыдущих разделах, главным образом в связи с факторами, изменяющими лиофилизующую способность ЛПЭ. В частности, указывалось, что уменьшение эффективного заряда гидрофильных блоков Н-ПЭК, которое может быть достигнуто путем изменения рН раствора или природы противоионов ЛПЭ, сопровождается изменением степени ассоциации частиц Н-ПЭК и, в конечном счете, потерей его растворимости. При этом были описаны ситуации, когда осаждение ПЭК не сопровождается изменением его состава.

Однако наибольший интерес представляет поведение Н-ПЭК в водных растворах низкомолекулярных солей. В суммированных ниже исследованиях использовались главным образом валентные 1:1 электролиты — галогениды щелочных металлов и соли четвертичных аммонийных оснований [55]. На рис. 11 представлена в качестве примера кривая турбидиметрического титрования раствора Н-ПЭК ПМА-Na — ПВП- C_2H_5 при $\varphi=0,33$ раствором NaBr. Можно выделить три интервала изменения ионной силы раствора, которым соответствуют области I, II и III на рис. 11.

В области I повышение концентрации соли в растворе не сопровождается изменением фазового состояния системы — она остается гомогенной. При достижении некоторого значения ионной силы I_1 система начинает мутнеть, и дальнейшее увеличение ионной силы сопровождается прогрессивным возрастанием мутности. В области II система гетерофазна. Этой области соответствует довольно широкий интервал изменения концентрации соли. Правая граница области II характеризуется уменьшением мутности. Наконец, при ионной силе раствора $I=I_2$ система вновь становится гомогенной. Область III соответствует значениям $I>I_2$; в ней система остается гомогенной.

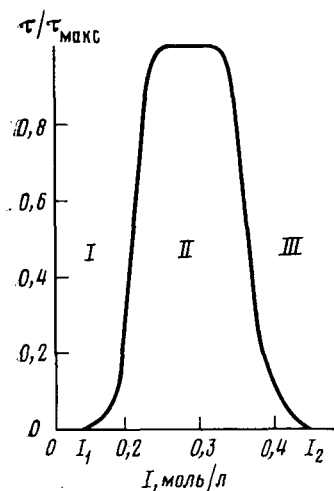


Рис. 11

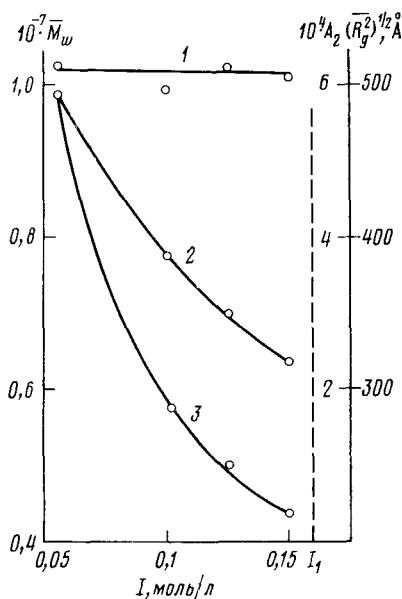


Рис. 12

Рис. 11. Кривая турбидиметрического титрования раствора Н-ПЭК ПМА-Na ($\bar{M}_w=2,6 \cdot 10^5$) — ПВП- C_2H_5 ($\bar{M}_w=6 \cdot 10^4$) состава $\varphi=0,33$ раствором NaBr; рН 7,5 при 20° С [55]

Рис. 12. Молекулярные характеристики Н-ПЭК ПМА-Na — ПВП- C_2H_5 состава $\varphi=0,33$ в зависимости от концентрации NaBr в растворе: 1 — \bar{M}_w (Н-ПЭК), 2 — $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, 3 — A_2 ; условия — см. подпись к рис. 11 [55]

Описанное поведение характерно для всех изученных в настоящее время Н-ПЭК. Оно может быть проиллюстрировано на примерах ассоциированных Н-ПЭК, в частности, ПА-На — 5,6-ионен; ПА-На — ПДМАЭМА, а также неассоциированных Н-ПЭК, таких, как ПДМАЭМА·НСІ — ПФ и ПДМАЭМА·НСІ — ПАК. Следует, однако, заметить, что положение границ между областями I, II и III, т. е. значения I_1 и I_2 сильно зависят от природы полиэлектролитов, образующих Н-ПЭК, а также от природы низкомолекулярной соли, вызывающей рассмотренные превращения.

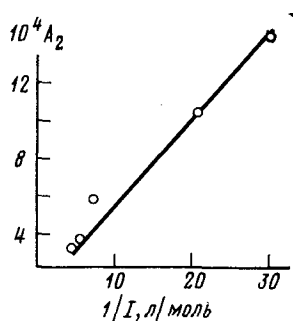


Рис. 13

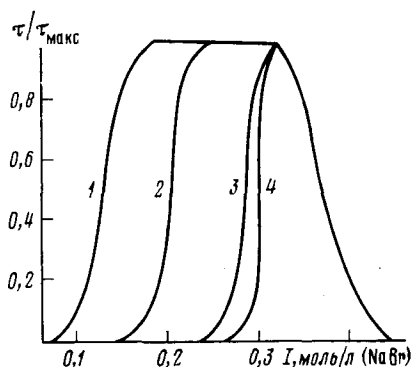


Рис. 14

Рис. 13. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 раствора Н-ПЭК ПДМАЭМА·НСІ ($\bar{M}_w=6,3 \cdot 10^5$) — ПФ ($\bar{M}_w=1,7 \cdot 10^4$) состава $\phi=0,33$ от обратной величины ионной силы раствора $1/I$ (NaCl, pH 4,0 при 20°С) [47]

Рис. 14. Кривые турбидиметрического титрования растворов Н-ПЭК ПМА-На ($\bar{M}_w=2,6 \cdot 10^5$) — ПВП·С₂Н₅ ($\bar{M}_w=6 \cdot 10^4$) различного состава $\phi=0,4$ (1); 0,33 (2); 0,25 (3); 0,2 [4] раствором NaBr, pH 7,5 при 20°С [55]

Проследим последовательно за изменением состояния ПЭК в трех указанных областях изменения ионной силы раствора. Для этого вновь обратимся к системе ПМА-На — ПВП·С₂Н₅. На рис. 12 приведены результаты изучения методом светорассеяния соответствующих водно-солевых растворов в области I (ср. рис. 11). Видно, что повышение ионной силы раствора (увеличение концентрации NaBr) не сопровождается изменением молекулярной массы ассоциатов Н-ПЭК (кривая 1). В указанном интервале изменения ионной силы каждый ассоциат сохраняет состав $\phi=0,33$ и содержит в среднем по три цепи ЛПЭ (ПМА-На). На седиментограммах растворов присутствует единственный пик (см. далее рис. 16). Таким образом, при $I < I_1$ исследуемый Н-ПЭК ведет себя как индивидуальное макромолекулярное соединение. В то же время увеличение ионной силы раствора в области I приводит к значительному уменьшению $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$, т. е. падению среднего размера частиц (кривая 2). Второй вириальный коэффициент при этом также уменьшается, и при приближении к границе областей I и II, т. е. к точке $I=I_1$, стремится к 0, что указывает на ухудшение термодинамических свойств растворителя.

Аналогичным образом ведут себя в области I и растворы неассоциированных Н-ПЭК, примером которых могут служить системы ПДМАЭМА·НСІ — ПАК и ПДМАЭМА·НСІ — ПФ. Такое поведение типично для растворов обычных гибкоцепных полиэлектролитов. Оно является следствием экранирования участков макромолекулы противоположно заряженными звеньями ЛПЭ, включенными в однотяжные гидрофильные блоки. Зависимости вторых вириальных коэффициентов A_2 растворов различных Н-ПЭК от обратной величины ионной силы линейны (рис. 13), что также типично для обычных линейных полиэлектролитов (см. уравнение (5)). Таким образом, поведение Н-ПЭК в водных раство-

рах, содержащих сравнительно невысокие концентрации низкомолекулярных солей, определяется главным образом свойствами заряженных однотяжных блоков ЛПЭ.

Положение границы между областями I и II, т. е. значение I_1 , сильно зависит от состава Н-ПЭК ф. Это показано на рис. 14 на примере Н-ПЭК ПМА-Na—ПВП·C₂H₅. Видно, что при увеличении содержания БПЭ в частицах поликомплекса, т. е. уменьшении доли свободных звеньев

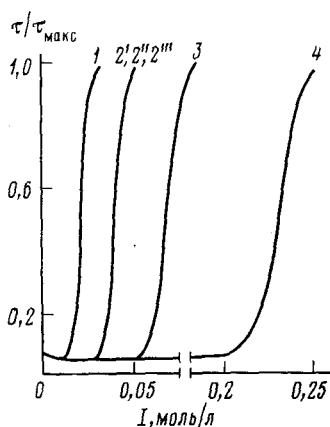


Рис. 15

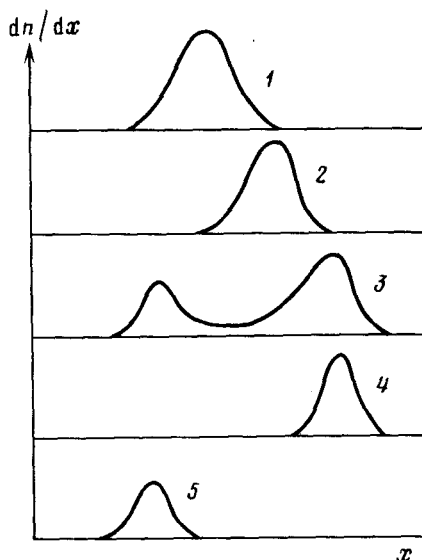


Рис. 16

Рис. 15. Кривые турбидиметрического титрования растворов Н-ПЭК ПА-Na ($\bar{M}_w = 1,8 \cdot 10^5$)—5,6-ионен ($\bar{M}_w = 1,4 \cdot 10^4$) состава $\phi = 0,33$ растворами LiCl (1), NaX (где X=F⁻, (2'), Cl⁻ (2''), Br⁻ (2''')), KCl (3), (CH₃)₄NCl (4). Концентрация раствора Н-ПЭК 0,01 масс.%, рН 8,5 при 20°С [55]

Рис. 16. Седиментограммы растворов смесей ПМА-Na ($\bar{M}_w = 2,6 \cdot 10^5$)—ПВП·C₂H₅Br ($\bar{M}_w = 6 \cdot 10^4$) состава $Z = 0,14$ при различных значениях ионной силы I (NaBr): 0,2 (1); 0,35 (2); 0,48 (3), а также ПМА-Na (4) и ПВП·C₂H₅Br (5). Концентрация растворов 0,3 масс.%, рН 7,5 при 20°С. Время 60 мин при скорости вращения ротора 56 000 мин⁻¹ [55]

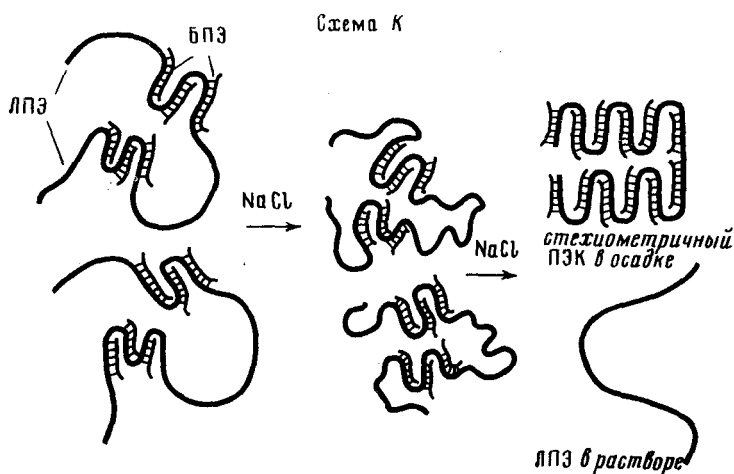
ЛПЭ, граница между областями I и II смещается в область меньших значений ионной силы растворов. То же справедливо и для систем ПДМАЭМА-НСI—ПФ и ПА-Na—5,6-ионен. Однако при достаточно малых ϕ большинство изученных Н-ПЭК сохраняют растворимость во всем интервале изменения ионной силы (при $\phi < 0,15$). Этот результат естествен, так как уменьшение ϕ означает возрастание относительного содержания гидрофильных блоков, составленных из ионизованных звеньев ЛПЭ. Величина I_1 зависит также от химической природы низкомолекулярной соли, точнее от природы противоионов ЛПЭ.

На рис. 15 приведены кривые турбидиметрического титрования Н-ПЭК ПА-Na—5,6-ионен фиксированного состава различными солями. В ряду выбранных противоионов I_1 меняется следующим образом: Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < ТМА⁺ (ТМА⁺ — тетраметиламмоний ион), т. е. возрастает по мере убывания константы связывания противоионов полимерными карбоновыми кислотами [56]. Вместе с тем величина I_1 не зависит от природы одноименного низкомолекулярного иона ЛПЭ, имеющего тот же знак заряда, что и ионизованные звенья ЛПЭ. Видно, что кривые 2', 2'' и 2''', относящиеся к случаям, когда увеличение ионной силы достигается добавлением соответственно фторида, хлорида и бромид натрия, совпадают. Все приведенные факты свидетельствуют о том, что в области I поведение Н-ПЭК, действительно, в основном определяется свойствами свободных звеньев ЛПЭ. Положение границы между областями I и II

при прочих равных условиях сильно зависит от химической природы ЛПЭ и БПЭ, составляющих комплекс [5]. Однако имеющихся экспериментальных данных пока еще не достаточно, чтобы отметить здесь какие-либо определенные закономерности.

В области II ($I_1 < I < I_2$) при не слишком малых значениях φ исследованные системы гетерофазны. Поэтому синтез растворимых Н-ПЭК следует вести при ионных силах растворов, не превышающих I_1 . Поведение ПЭК в области II существенно отличается от поведения обычных индивидуальных полиэлектролитов в водно-солевых средах, например, при высаливании. Это прежде всего проявляется в резком различии состава полимерных продуктов в сосуществующих фазах. В табл. 11 приведены результаты анализа составов разбавленной фазы для системы ПДМАЭМА·НСI — ПФ·Na и рассчитанные составы концентрированной фазы, т. е. осадка. Оказывается, что при $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} \gg \bar{P}_{\text{БПЭ}}$, независимо от состава исходной системы Z, осадок С-ПЭК сосуществует с раствором комплексных макромолекул состава $\varphi = 0,12 \div 0,14$ (табл. 11). При таком составе Н-ПЭК сохраняет растворимость во всем интервале изменения ионной силы раствора. В случае $\bar{P}_{\text{ЛПЭ}} \approx \bar{P}_{\text{БПЭ}}$ осадок С-ПЭК сосуществует с раствором свободного ЛПЭ (табл. 11). Соответственно положение кривых турбидиметрического титрования растворов Н-ПЭК, образованных электростатически комплементарными полиэлектролитами близких степеней полимеризации, не зависит от состава Z исходной системы.

Итак, при переходе из области I в область II обнаруживается отчетливо выраженное явление диспропорционирования, т. е. неоднородное распределение цепей БПЭ между цепями ЛПЭ. Явления диспропорционирования в интерполимерных реакциях известны [57]. В рассматриваемых здесь случаях диспропорционирование обусловлено нерастворимостью С-ПЭК. Переход от равномерного к неравномерному заселению цепей ЛПЭ цепями БПЭ можно изобразить схемой К.



Очевидно, что энтропия двухфазной системы, где в концентрированной фазе (т. е. в осадке) присутствует С-ПЭК, а в разбавленной (т. е. в растворе) — Н-ПЭК, обедненный БПЭ, или просто свободный ЛПЭ, выше энтропии системы, содержащей осадок Н-ПЭК. При постоянстве общего числа интерполимерных солевых связей первому состоянию должен соответствовать минимум свободной энергии системы.

Механизм перестройки Н-ПЭК в водно-солевых средах в области II пока еще не вполне ясен. Можно представить по крайней мере два различных пути, приводящих к диспропорционированию. Один из них предполагает предварительное высаливание Н-ПЭК и последующую его перестройку уже в концентрированной фазе с образованием С-ПЭК и выделением в раствор избыточного ЛПЭ. Другой возможный путь состоит в образовании С-ПЭК еще в растворе в результате химической реакции

ТАБЛИЦА II

Состав фаз, сосуществующих в области II, для системы
ПДМАЭМА·НСІ ($\bar{P}_1=3200$)—ПФ·Na при pH 4,0 и 20° С [55]

Z	$10^3 \cdot c_1$	$10^3 \cdot c'_1$	$10^3 \cdot c'_2$	Φ
$\bar{P}_2=170; 0,57 \text{ M NaCl}$				
0,17	15,0	11,0	1,5	0,14
0,20	17,5	14,2	1,7	0,12
0,22	20,0	17,1	2,2	0,13
0,25	22,5	20,1	2,5	0,12
0,29	25,0	22,8	2,9	0,13
0,33	30,0	28,5	3,8	0,13
$\bar{P}_2=3000; 0,85 \text{ M NaCl}$				
0,2	10	4,8	следы	*
0,25	15	9,8	»	*
0,33	20	15	»	*
0,5	25	20	»	*

Обозначения: c_1 и c'_1 — концентрации ПДМАЭМА·НСІ в исходной смеси и в супернатанте, c_2 и c'_2 — соответственно концентрации ПФ·Na, осн. моль/л ($c_2=5,0 \cdot 10^{-3}$ осн. моль/л); Φ — состав ПЭК в растворе, в осадке $\Phi=1$;
* — свободный ПДМАЭМА·НСІ.

переноса цепей БПЭ из одних частиц Н-ПЭК в другие с последующим осаждением С-ПЭК. В случае ассоциированных Н-ПЭК последний процесс может осуществляться в пределах каждой отдельной исходной частицы. Ни один из предполагаемых путей применительно к данной системе не исключает второго, они могут реализоваться одновременно. Однако следует подчеркнуть, что особенности поведения Н-ПЭК в области II обусловлены протеканием двух взаимно сопряженных процессов: физического процесса фазового разделения и химической реакции перегруппировки частиц ПЭК.

Состояние частиц поликомплекса в области II меняется при изменении ионной силы. Увеличение концентрации соли сопровождается разрушением части межцепных солевых связей вследствие ионного обмена, т. е. вследствие замены связи «звено ЛПЭ — звено БПЭ» на две связи «звено цепи — противоион» [34]. Для нас важно, что в области II ионный обмен не проходит настолько глубоко, чтобы частицы ПЭК диссоциировали на отдельные полиэлектролитные компоненты. Об этом свидетельствует, в частности, присутствие в системе осадка С-ПЭК.

Наконец, рассмотрим переход из гетерогенной области II в гомогенную область III. Отметим прежде всего, что положение границы между этими областями, т. е. значение I_2 , мало зависит от состава Z смеси полиэлектролитов в отличие от I_1 (рис. 14). Последнее можно понять, если учесть, что при переходе из области II в область III и далее по мере нарастания ионной силы происходит глубокое разрушение ПЭК. Фактически значение I_2 определяется начальными условиями разделения полиэлектролитных компонентов в С-ПЭК, состав которого, естественно, постоянен и не зависит от исходного соотношения БПЭ и ЛПЭ. В области III значительно уменьшается доля звеньев θ , связанных солевыми связями. Соответственно увеличивается доля разобщенных звеньев. При некотором, характерном для каждой пары полиэлектролитов, критическом значении θ в частицах С-ПЭК уже накоплено достаточное количество гидрофильных последовательностей, т. е. петель, включающих разобщенные звенья (см. схему А). Тогда и происходит растворение осадка. Растворение не обязательно означает полное разделение электростатически комплементарных цепей в пространстве. Они еще могут удерживаться друг возле друга относительно небольшим числом солевых связей. Однако по мере возрастания ионной силы в области III это число непрерывно падает. Наконец, при достижении достаточно высокой кон-

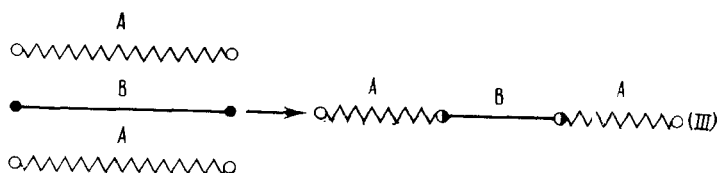
центрации низкомолекулярной соли поликомплекс полностью диссоциирует на отдельные полиэлектролитные компоненты.

На рис. 16 представлены седиментограммы Н-ПЭК ПМА-Na — ПВП·C₂H₅ состава $\varphi = 0,14$ в водно-солевых средах. Поликомплекс такого состава растворим во всем изученном интервале ионных сил, т. е. при всех исследованных ионных силах система остается гомогенной. Поэтому на ее примере особенно наглядно проявляются особенности поведения Н-ПЭК вблизи границы областей II и III и в области III. Видно, что в гомогенной системе вплоть до значений ионной силы $I = 0,4$ моль/л частицы Н-ПЭК седиментируют одним пиком, т. е. сохраняют свою индивидуальность (кривые 1 и 2). Однако при дальнейшем повышении концентрации низкомолекулярной соли Н-ПЭК диссоциирует на свободные ЛПЭ и БПЭ. Об этом свидетельствует появление на седиментограмме (рис. 16, кривая 3) двух пиков, соответствующих индивидуальным исходным полиэлектролитным компонентам⁶. Из приведенных данных следует, что явление диспропорционирования в гомогенной системе не наблюдается, т. е. что диспропорционирование действительно тесно связано с фазовым разделением, происходящим при переходе из области I в область II. Отсюда следует также, что при достижении значения I_2 (см. рис. 14) С-ПЭК еще не распадаются полностью на отдельные компоненты, а переходят в раствор фактически в виде продуктов незавершенной интерполимерной реакции. Полная диссоциация поликомплекса на ЛПЭ и БПЭ наступает лишь в области III при больших значениях ионной силы, как раз соответствующих появлению двух пиков на седиментограмме раствора.

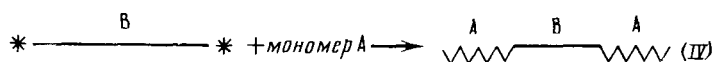
Аналогичным образом ведут себя в водно-солевых средах и другие изученные пары электростатически комплементарных полиэлектролитов, взятых в нестехиометричном соотношении и способных образовывать Н-ПЭК (т. е. при $\bar{P}_1 \gg \bar{P}_2$). Такое поведение обусловлено термодинамической обратимостью интерполимерной реакции образования ПЭК.

VI. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ НОВОГО КЛАССА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Экспериментальные данные и соображения, изложенные в обзоре, позволяют рассматривать водорастворимые Н-ПЭК как своеобразную разновидность блок-сополимеров. Своеобразие это проявляется уже в самом процессе синтеза Н-ПЭК. В классической химии полимеров для синтеза блок-сополимеров пользуются одним из двух подходов. Согласно первому из них, вначале синтезируют отдельные блоки А и В с реакционными группами на концах, которые затем соединяют друг с другом ковалентными связями, как показано на следующей схеме:



Второй подход заключается в предварительном синтезе блоков, например типа В, концевые группы которых способны вызвать полимеризацию соответствующего мономера и наращивание блоков типа А



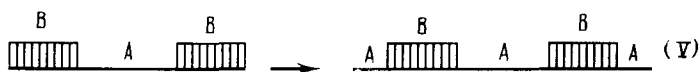
В отличие от этого при синтезе Н-ПЭК используется принципиально

⁶ В изученном интервале ионных сил отдельные полимерные компоненты системы ПМА-Na — ПВП·C₂H₅Вг не высаливаются, как это имеет место, например, в системе полистиролсульфат натрия — поливинилтриметилбензиламмоний хлорид [14].

иной подход, заключающийся в латеральном спаривании химически комплементарных цепей различной длины.

Образование Н-ПЭК происходит в результате очень быстрой реакции ионного обмена при простом смешении водных растворов исходных полиэлектролитных компонентов. Процесс заканчивается практически мгновенно даже при очень больших разбавлениях. Синтез Н-ПЭК можно осуществить без каких-либо экспериментальных ухищрений в той же рабочей системе, где в дальнейшем предполагается его функционирование. Своеобразие и простота синтеза блочных гидрофильно-гидрофобных макромолекул, естественно, откроет и новые области их практического применения.

Но это не все. В блок-сополимерах, синтезированных обычными способами, последовательность чередования и длина блоков, т. е. первичная структура блочных макромолекул, задается на стадии синтеза. В дальнейшем она уже не может быть изменена без разрыва ковалентных химических связей. Поэтому макромолекулы обычных блок-сополимеров при взаимодействии друг с другом и с окружающей средой находят термодинамически оптимальные состояния только путем изменения своих конформаций, т. е. вторичной структуры. Иначе обстоит дело в случае блочных Н-ПЭК. Благодаря обратимости реакций между ЛПЭ и БПЭ цепи БПЭ могут мигрировать вдоль цепей ЛПЭ и даже переселяться с одной цепи на другую. Фактически такая миграция означает изменение относительной длины и числа гидрофильных и гидрофобных блоков в комплексной макромолекуле, например, по схеме



Следовательно, комплексные блочные макромолекулы Н-ПЭК могут «искать» термодинамически оптимальные варианты взаимодействия с окружающей средой не только путем изменения своей вторичной, но также и первичной структуры. Вытекающая из этого уникальная способность Н-ПЭК менять в зависимости от условий свой гидрофильно-гидрофобный баланс и подстраиваться под гидрофильно-гидрофобный баланс окружающих ее частиц и поверхностей, также должна иметь важные практические следствия, например, при решении задач флокуляции или стабилизации коллоидных систем.

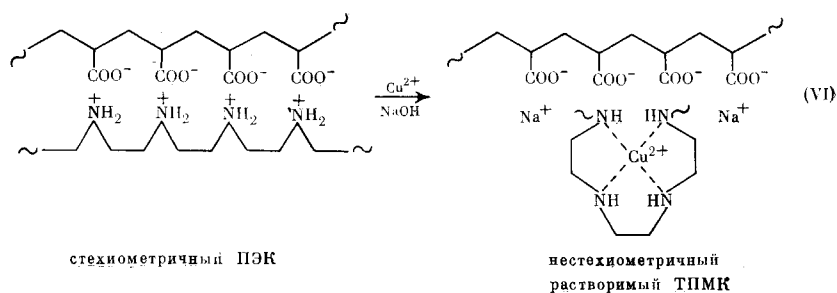
Изучение строения и свойств Н-ПЭК весьма полезно для развития представлений о поведении линейных полиэлектролитов в классических высокодисперсных коллоидных системах.

Нестехиометричные полиэлектролитные комплексы представляют значительный интерес и в качестве простейших моделей поликомплексов биологического происхождения, таких как нуклеопротеиновые, гликопротеиновые и т. п. Показано также [47, 58, 59], что линейные синтетические полиэлектролиты способны образовывать водорастворимые комплексы с противоположно заряженными белками (альбумином, глобулинами и др.). Такие комплексы характеризуются определенными составом и молекулярной массой и во многом сходны с описанными выше водорастворимыми Н-ПЭК. Они представляют самостоятельный интерес как принципиально новые биологически активные макромолекулярные соединения, например искусственные антигены [60].

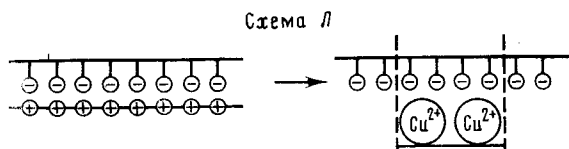
Одно из рациональных объяснений сильной физиологической активности, проявляемой синтетическими полиэлектролитами, основано на представлении об их способности кооперативно взаимодействовать с противоположно заряженными биополимерами (нуклеиновыми кислотами, белками, гепарином и др.), а также с клеточными мембранами. Понятно, что образующиеся при этом поликомплексы могут быть как стехиометричными, так и нестехиометричными.

Обратимые интерполимерные реакции, приводящие к образованию Н-ПЭК, могут найти применение для создания самых разнообразных

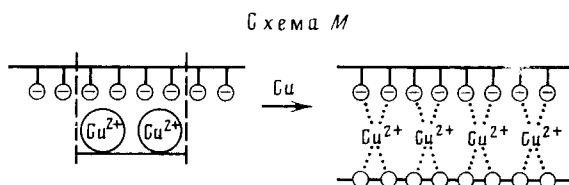
функциональных макромолекулярных систем. Рассмотрим, в частности, пример, в котором используется способность ПЭК прочно связывать ионы переходных металлов, такие как Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и др. Образующиеся при этом тройные полимер-металлические комплексы (ТПМК) могут быть как стехиометричными, так и водорастворимыми нестехиометричными и превращаться друг в друга. Наиболее подробно изучены ТПМК линейного полиэтиленimina (ПЭИ), ПА-На и Cu^{2+} [61—63]. Если к нерастворимому С-ПЭК ПАК — ПЭИ при $\theta \approx 1$ добавить водный раствор соли двухвалентной меди, наблюдается интенсивное окрашивание осадка поликомплекса в синий цвет. При соотношении $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{звено полиэлектролита}] \approx 1 : 5$ образуется растворимый в воде ТПМК:

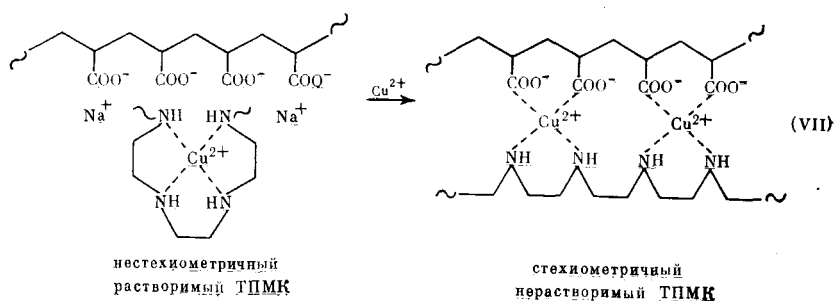


При этом каждый ион Cu^{2+} в ТПМК оказывается связанным координационными связями с четырьмя непротонированными аминогруппами, принадлежащими четырем соседним звеньям ПЭИ. Поэтому ТПМК можно рассматривать как поликомплекс, образованный отрицательно заряженной цепочкой ПА-На и положительно заряженной цепочкой медного комплекса ПЭИ. В исходном двойном С-ПЭК на одно звено ПАК приходится одно звено ПЭИ. В отличие от этого в ТПМК на каждые два звена ПАК приходится четыре звена ПЭИ, составляющие координационную сферу двухзарядного иона Cu^{2+} . Таким образом, при образовании ТПМК эффективная длина каждой цепи ПЭИ уменьшается. Цепи ПЭИ как бы «сжешиваются» по отношению к цепям ПА-На. При этом освобождаются однотяжные последовательности отрицательно заряженных звеньев ПА-На, как показано на схеме Л.



В результате ТПМК приобретает блочное строение, характерное для Н-ПЭК, и переходит в раствор. Однако если в раствор такого ТПМК продолжать добавлять соль меди, то при соотношении $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{звено полиэлектролита}] = 0,5$ вновь наступает фазовое разделение. Это обусловлено перестройкой координационной сферы иона Cu^{2+} ; при избытке Cu^{2+} в составе молекулы ТПМК остаются только два звена ПЭИ и дополнительно входят два звена ПАК. В результате ТПМК приобретает сплошную двухтяжную структуру, характерную для С-ПЭК [62]. Это иллюстрируют реакция (VII) и схема М.

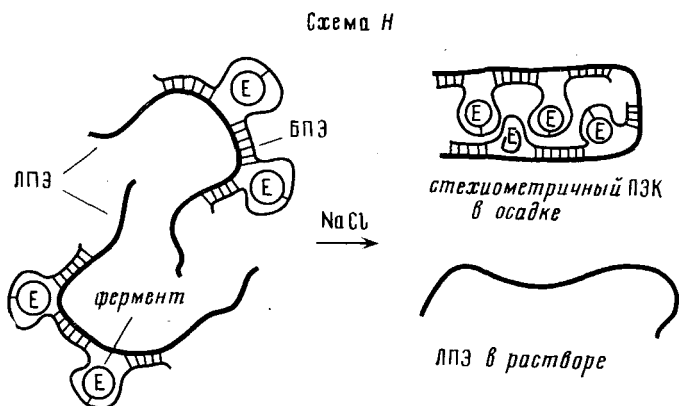




Описанные превращения ТПМК при изменении концентрации ионов переходных металлов в окружающем растворе могут быть использованы, например, для создания хемомеханических машин. Изучение рассмотренных явлений представляет несомненный интерес и для создания эффективных комплексообразующих ионитов на основе полиэлектролитных комплексов.

Другим примером функциональных макромолекулярных систем на базе Н-ПЭК могут служить конъюгаты Н-ПЭК с ферментами. В работе [64] описаны свойства пенициллинамидазы (*E*) из *E. coli*, включенной в частицы Н-ПЭК ПМА- Na — ПВП· C_2H_5 . Молекулы фермента вначале ковалентно пришивали к цепям БПЭ (ПВП· $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$), а затем, используя описанные выше приемы, получали Н-ПЭК ($\varphi=0,33$). Включение фермента в частицы Н-ПЭК, несущие избыточный отрицательный заряд, сопровождалось заметным сдвигом и деформацией рН-оптимума ферментативной активности, вызванными эффектом доннановского исключения. Активность фермента при этом практически не уменьшалась. Важным свойством такой трехкомпонентной системы является ее способность обратимо переходить из растворимого состояния в нерастворимое при изменении ионной силы раствора. Кривая осаждения фермент-содержащего ПЭК очень похожа на кривую осаждения двойного Н-ПЭК ПМА- Na — ПВП· C_2H_5 того же состава, приведенную на рис. 15.

Полный переход в нерастворимое состояние происходит в узком интервале изменения концентрации соли (*I*) величиной 0,01 моль/л. Схематически этот процесс изображен на схеме *H*.



Вместе с образующимся С-ПЭК в осадок увлекается и связанный с ним фермент. Замечательно, что образование осадка сопровождается практически полным прекращением ферментативной реакции. Поскольку процесс фазового разделения обратим, он может быть многократно повторен без потери активности фермента. Отсюда возникают возможности создания саморегулирующихся ферментных систем. Если, например, ферментативный процесс расщепления субстрата приводит к образованию заряженных продуктов, то в ходе реакции возрастает ионная сила раствора. При достижении некоторой ионной силы I^* , непосредственно связанной с глубиной конверсии соответствующего субстрата, Н-

ПЭК, содержащий фермент, превратится в нерастворимый С-ПЭК. Тогда ферментативная реакция должна самостоятельно прекратиться. Это было продемонстрировано на примере гидролиза натриевой соли бензилпенициллина ферментсодержащим Н-ПЭК. В результате гидролиза образуется натриевая соль 6-аминопенициллановой кислоты и натриевая соль фенилуксусной кислоты, которые в конечном счете «запирают» реакцию. Варьируя начальную ионную силу раствора и (или) состав Н-ПЭК, можно заставить ферментативную реакцию автоматически остановиться при любой заданной степени конверсии субстрата.

* * *

Приведенные примеры, разумеется, далеко не исчерпывают научные и практические перспективы Н-ПЭК как нового класса водорастворимых ионогенных макромолекулярных соединений. Уже сам факт, что описанные примеры относятся к столь разнообразным и подчас далеким друг от друга областям, убедительно свидетельствует о целесообразности дальнейших исследований и поисков. Пока в этом направлении сделаны лишь первые шаги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kossel A. The Protamines and Histones. London — New York: Longmans, Green and Co., 1928.
2. Bungenberg de Jong H. G. Trans. Faraday Soc., 1932, v. 28, p. 27.
3. Bungenberg de Jong H. G., Dekker W. A. L. Kolloidhem Beinh., 1936, B. 43, S. 143, 213.
4. Bungenberg de Jong H. G. In: Colloid Science, v. 2. Ed. Kruyt H. R. Amsterdam — New York: Elsevier, 1949, ch. 10, p. 335.
5. Michaeli I., Overbeek J. Th. G., Voorn M. J. J. Polymer. Sci., 1957, v. 23, p. 443.
6. Voorn M. J. Fortschr. hochpolymer. Forsch., 1959, B. 1, S. 192.
7. Veis A. In: Biological Polyelectrolytes. Ed. Veis A. New York: Marcel Dekker, 1970, ch. 4, p. 211.
8. Gladilin K. L., Orlovsky A. F., Oparin A. I. Proc. Sym. Natur. Select. CSAV, Praha, 1978, p. 129.
9. Oparin A. I., Gladilin K. L. Biosystems, 1980, v. 12, p. 133.
10. Опарин А. И., Гладилин К. Л. Успехи биол. химии, 1980, т. 21, с. 3.
11. Michaels A. S., Miekkä R. G. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1765.
12. Michaels A. S., Mir L., Schneider N. S. Ibid., 1965, v. 69, p. 1447.
13. Michaels A. S., Falkenstein G. L., Schneider N. S. Ibid., 1965, v. 69, p. 1456.
14. Bixler H. J., Michaels A. S. Encycl. Polymer Sci. Techn., 1969, v. 10, p. 765.
15. Lysaght M. In: Ionic Polymers. Ed. Holliday L. London, 1975, ch. 6.
16. Калюжная Р. И., Рудман А. Р., Венгерова Н. А., Разводовский Е. Ф., Эльцефон Б. С., Зезин А. Б. Высокомол. соед., 1975, т. А17, с. 2786.
17. Vogel M. K., Cross R. A., Bixler H. J., Guzman R. J. J. Macromol. Sci. Chem., 1970, v. A4, p. 675.
18. Зезин А. Б., Эльцефон Б. С. В сб.: Итоги науки и техники, сер. химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд. ВИНТИ, 1976, т. 10, с. 96.
19. Рогачева В. Б., Зезин А. Б. Высокомол. соед., 1969, т. Б11, с. 27.
20. Зезин А. Б., Луценко В. В., Рогачева В. Б., Алексина О. А., Калюжная Р. И., Кабанов В. А., Каргин В. А. Там же, 1972, т. А14, с. 772.
21. Кабанов V. A. Pure Appl. Chem. (Macromol. Chem.), 1973, v. 8, p. 121.
22. Зезин А. Б., Рогачева В. Б. В сб.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 3.
23. Луценко В. В., Зезин А. Б., Калюжная Р. И. Высокомол. соед., 1974, т. А16, с. 2411.
24. Зезин А. Б., Луценко В. В., Изумрудов В. А., Кабанов В. А. Там же, 1974, т. А16, с. 600.
25. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Харенко А. В., Калюжная Р. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 139.
26. Зезин А. Б. В кн.: Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, гл. 7.
27. Луценко В. В., Зезин А. Б., Лопаткин А. А. Высокомол. соед., 1974, т. А16, с. 2429.
28. Michaels A. S. Ind. Eng. Chem., 1965, v. 57, p. 32.
29. Рогачева В. Б., Мирлина С. Я., Каргин В. А. Высокомол. соед. 1970, т. Б12, с. 340.
30. Бакеев Н. Ф., Пшежецкий В. С., Каргин В. А. Там же, 1959, т. 1, с. 1812.
31. Ульянова М. В., Каргина О. В., Кабанов В. А. Там же, 1974, т. Б16, с. 795.
32. Blumstein A., Kakivaya S. R., Salamone J. S. J. Polym. Sci. (B), 1974, v. 12, p. 651.
33. Blumstein A., Kakivaya S. R., Blumstein R., Suzuki T. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 435.
34. Michaeli I., Bejerano T. J. Polym. Sci., 1969, 7C, p. 909.
35. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомол. соед., 1975, т. А17, с. 2637.
36. Комаров В. С., Рогачева В. Б., Беззубов А. А., Зезин А. Б. Там же, 1976, т. Б18, с. 784.

37. Комаров В. С., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. Там же, 1978, т. А20, с. 1629.
38. Kabanov V. A., Kargina O. V., Ulianova M. V. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 2351.
39. Гвоздецкий А. Н., Ким О. В., Сметанюк В. И., Кабанов В. А., Каргин В. А. Высокомо-
мол. соед., 1971, т. А13, с. 2409.
40. Tsuchida E., Osada Y., Sanada K. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1972, v. 10,
p. 3397.
41. Гуляева Ж. Г., Полетаева О. А., Калачев А. А., Касаикин В. А., Зезин А. Б. Высоко-
мол. соед., 1976, т. А18, с. 2800.
42. Харенко О. А., Харенко А. В., Калужная Р. И., Изумрудов В. А., Касаикин В. А.,
Зезин А. Б., Кабанов В. А. Там же, 1979, т. А21, с. 2719.
43. Касаикин В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Там же,
1979, т. Б21, с. 84.
44. Гуляева Ж. Г., Зезин А. Б., Разводовский Е. Ф., Берестецкая Т. З. Там же, 1974,
т. А16, т. 1852.
45. Изумрудов В. А., Касаикин В. А., Ермакова Л. Н., Зезин А. Б. Там же, 1978, т. А20,
с. 400.
46. Харенко О. А., Харенко А. В., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Там же,
1979, т. А21, с. 2726.
47. Kabanov V. A., Zezin A. B., Mustafaev M. I., Kasaikin V. A. Polymeric Amines and
Ammonium Salts. Ed. Goethals E. J. Oxford: Pergamon Press, 1980, p. 173.
48. Yatake H. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 973.
49. Романцова И. И., Таран Ю. А., Нос О. А., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 234,
с. 109.
50. Doppa E. G., Guggenheim E. A. Z. Phys. Chem., 1932, B. 162, S. 346.
51. Бакеев Н. Ф. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, с. 630.
52. Харенко О. А., Изумрудов В. А., Харенко А. В., Касаикин В. А., Зезин А. Б., Каба-
нов В. А. Высокомо-мол. соед., 1980, т. А22, с. 218.
53. Tuzar Z., Kratochvil P. Adv. Coll. Interf. Sci., 1976, v. 6, p. 201.
54. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомо-мол. соед., 1979, т. А21, с. 243.
55. Изумрудов В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Гуляева Ж. Г., Касаикин В. А., Зе-
зин А. Б., Кабанов В. А. Там же, 1980, т. А22, с. 692.
56. Strauss U. P., Leung I. P. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1476.
57. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Черняк В. Я., Антипина А. Д., Кабанов В. А.
Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 1364.
58. Кабанов В. А., Евдаков В. П., Мустафаев М. И., Антипина А. Д. Мол. биол., 1977,
т. 11, с. 5.
59. Мустафаев М. И., Кабанов В. А. Фармакол. и токсикол., 1980, т. 43, с. 395.
60. Кабанов В. А., Мустафаев М. И., Норимов А. Ш., Петров Р. В., Хаитов Р. М. Докл.
АН СССР, 1978, т. 243, с. 1330.
61. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. Высокомо-мол. соед., 1979,
т. А21, с. 209.
62. Кабанов Н. М., Кожевникова Н. А., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б.,
Кабанов В. А. Там же, 1979, т. А21, с. 1891.
63. Кабанов Н. М., Хван А. М., Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Там же, 1979,
т. Б21, с. 535.
64. Марголин А. Л., Изумрудов В. А., Шведас В.-Ю. К., Зезин А. Б., Кабанов В. А., Бе-
резин И. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 1508.

Московский государственный
университет, химический факультет