

ВЛИЯНИЕ СОЛЕННОСТИ ВОДЫ

на образование водонерастворимых и ВОДОРАСТВОРИМЫХ полиэлектролитных КОМПЛЕКСОВ

Изучены фазовые переходы в водных и водно-солевых растворах полиэлектролитных комплексов – продуктов реакции между лигносульфонатами (ЛС) и хитозаном (ХТ), ЛС и полиэтиленполиамином (ПЭПА). Отмечена высокая чувствительность полиэлектролитного комплекса ЛС–ХТ (ПЭПА) к изменению ионной силы раствора и рН. Установлено влияние молярной массы ЛС на формирование полиэлектролитного комплекса.

Введение

Природная вода представляет собой сложную многокомпонентную динамическую систему, в состав которой входят органические и неорганические вещества, а также тонкодиспергированные компоненты, находящиеся в истинном, коллоидном и взвешенном состояниях [1]. Известно [2], что коллоидное состояние вещества характеризуется большой площадью поверхности раздела фаз, что приводит к его неустойчивости. Такие коллоидные системы стремятся снизить избыток поверхностной энергии в результате процессов адсорбции, флокуляции, коагуляции, комплексообразования и др. В природных водах сложно выделить влияние отдельных факторов на стабилизацию дисперсных систем. Одним из наиболее существенных факторов, влияющих на стабилизацию таких систем, является солёность водной среды. В природе существуют механизмы, которые способствуют сохранению и широкому распространению коллоидного состояния вещества. Один из таких механизмов коллоидного органического вещества – это формирование двойного электрического слоя, возникающего на поверхности раздела частиц с водной средой; другой механизм – это адсорбция на поверхности частиц органических веществ [3, 4].

Н.А. Макаревич*,

доктор химических наук, профессор,
Учреждение образования
«Военная академия
Республики Беларусь»,
г. Минск

И.А. Паламарчук,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, Архангельский научный центр, Институт экологических проблем Севера УрО РАН



В эстуарной зоне (область смешения речных и морских вод – «маргинальный фильтр»), а также в зонах смешения сточных промышленных вод (целлюлозно-бумажных, калийных и других предприятий) с речными и озёрными водами при повышении солёности воды происходит уменьшение толщины ионной атмосферы двойного электрического слоя, образованного коллоидными частицами органической и неорганической природы. В качестве органического вещества могут выступать природные и синтетические полиэлектролиты (ПЭ). Поэтому представляет теоретический и практический интерес изучение агрегативной и седиментационной устойчивости коллоидных систем, образованных органическими природными и синтетическими ПЭ, под влиянием простых электролитов, в условиях, имитирующих условия протекания реакций в биологических средах.

* Адрес для корреспонденции: nikma@tut.by

В настоящей работе изучены взаимодействия полиэлектролитов анионо- и катионо-активного типов в водных и водно-солевых растворах, образующих водонерастворимые (стехиометрические, СПЭК) и водорастворимые (нестехиометрические, НПЭК) полиэлектролитные комплексы (ПЭК). В качестве примера, моделирующего органические вещества фульвой природы в водных средах мы использовали биополимер хитозан (ХТ), растительный полимер – лигнин (в форме водорастворимых лигносульфонатов натрия, ЛСNa) и синтетический полимер – полиэтиленполиамин (ПЭПА). Водорастворимые комплексы образуются путем прямого смешения неэквивалентных количеств полимерных компонентов при pH, где оба ПЭ заряжены. При образовании ПЭК координация осуществляется за счет основных ионогенных групп ПЭ – сульфогрупп лигносульфоната натрия и аминогрупп ХТ (ПЭПА).

Материалы и методы исследования

Объекты исследования:

- ♦ технические лигносульфонаты натрия марки Т, полученные в результате сульфитной делигнификации древесины ели на ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжма, ТУ 13-0281036-029-94;
- ♦ лигносульфоная кислота (ЛСН), получена путем перевода образца ЛСNa в H⁺ форму на колонке с катионитом КУ-2-8;
- ♦ хитозан в протонированной форме, ТУ 9289-002-11418234-99, ВНИТИБП «Био-прогресс» г. Москва;
- ♦ полиэтиленполиамин (ПЭПА), ТУ 2413-357-00203447-99.

Средние молярные массы ЛСNa были определены тремя независимыми методами: вискозиметрическим с расчетом по уравнению Марка – Куна – Хаувинка, методом неуставившегося равновесия на ультрацентрифуге МОМ 3180 [5] и методом гельфилтра-

Т.А. Бойцова,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, Архангельский научный центр, Институт экологических проблем Севера УрО РАН

О.С. Бровко,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, Архангельский научный центр, Институт экологических проблем Севера УрО РАН

ции. Средневязкостные молярные массы M_{η} находили по уравнению

$$[\eta] = 0,0016 \cdot M^{0,32} \quad (1)$$

значения постоянных в котором, определены для ЛСNa в 0,1 Н NaCl [6]. Характеристическая вязкость образца, измеренная при температуре 25 °С в 0,1 Н NaCl, составила $[\eta] = 3,84 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует $M_{\eta} = 21000 \text{ а.е.м.}$ Низкие значения характеристической вязкости и скейлингового индекса (0,32) в уравнении Марка – Куна – Хаувинка позволяют говорить о разветвленности макромолекул ЛСNa [6-8].

Определение молярной массы ЛСNa методом геля - проникающей хроматографии (ГПХ) проводили на колонке с гелем Молселект М-75. В качестве элюента применяли буферный раствор с pH 6,2 (состав буфера: 1 М NaCl + 0,0546 М Na₂PO₄ + 0,018 М NaOH). Значения молярной массы рассчитывали согласно [9]. Молярная масса, полученная методом неуставившегося равновесия и методом ГПХ, составила 24000 а.е.м.

Молярная масса хитозана определена вискозиметрическим методом с расчетом по уравнению Марка – Куна – Хаувинка [7]. Характеристическая вязкость образца, измеренная при температуре 25 °С в уксуснокислом буферном растворе (0,33 М CH₃COOH + 0,3 М NaCl), составила $[\eta] = 105,10 \pm 0,04 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует $M_{\eta} = 30000 \text{ а.е.м.}$

Молярная масса ПЭПА определена расчетным методом с использованием гидродинамического инварианта Цветкова – Кленина, диффузии и вязкости. Характеристическая вязкость ПЭПА, измеренная при температуре 25 °С в 0,1 М NaCl составила $[\eta] = 5,20 \pm 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует $M_{D\eta} = 5000 \text{ а.е.м.}$ Количественное определение элементного состава образцов проводили методом «сухого» сжигания с последующим хроматографическим разделением продуктов пиролиза в колонке, заполненной пораксом Q и фиксацией элементов детектором по теплопровод-

Таблица 1

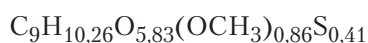
Элементный и функциональный состав исследуемых образцов (в % к а. с. в.)

Образец	ММ _{ПЭ} а.е.м.	C±Δ	H±Δ	S±Δ	N±Δ	-SO ₃ H	-OCH ₃
ЛСNa	24000	46,60±2,3	5,07±0,05	6,20±0,3	–	13,40	10,50±0,4
ХТ	30000	34,79±2,05	3,47±0,15	–	6,46±0,03	–	–
ПЭПА	5000	50,66±	11,44±	–	29,20±	–	–
СПЭК ЛСNa-ПЭПА	-	32,86±	1,50±	8,20±	2,70±	–	–
СПЭК ЛСNa-ХТ	-	38,71±2,21	1,99±0,03	5,16±0,2	1,45±0,12	–	–

ности на С, Н, N-анализаторе фирмы «Hewlett Packard» модель 185. За окончательный результат принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, при этом расхождение между параллельными определениями не превышало $\pm 10\%$ при достоверной вероятности 95 % (табл. 1).

Определение содержания серы и метоксильных групп в ЛСNa проводили по стандартным методикам согласно [10].

На основании данных элементного и функционального анализа ЛСNa рассчитана его полуэмпирическая формула



и условная молярная масса эквивалента $M_{эkv}$, которая составила 613 а.е.м., учитывая, что $M_{эkv}$ ЛСNa содержит один атом серы. Условную молярную массу эквивалента для ЛСNa и ПЭПА определили вторым способом - титрованием водных растворов ЛСН и ПЭПА различных концентраций 0,1 М NaOH (0,1 М HCl), соответственно, на рН-метре 211 («Hanna instruments») с комбинированным стеклянным электродом HI 1131В в качестве измерительного. По результатам титрования строили графики зависимостей $pH = f(V)$ и определяли точки эквивалентности. Расчет вели по формуле:

$$M_{эkv} = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot c}, [5] \quad (2)$$

где: a - навеска ЛСК (ПЭПА), г
 b - расход 0,1 М NaOH (0,1 М. HCl), мл
 c - концентрация раствора ПЭ, моль-эkv /л
 1000 – коэффициент пересчета.

Условная молярная масса эквивалента для ЛСNa, и ПЭПА составила 635,8 и 75,7, соот-

ветственно. Хитозан – линейный полимер, молярная масса элементарного звена хитозана составляет 163 а.е.м.

Границы областей фазового разделения в водно-солевых растворах смесей полимерных компонентов определяли турбодиметрическим титрованием НПЭК различного состава раствором хлорида натрия ($C=4$ моль/л, марки «хч»).

Реакционные смеси готовили смешением водных растворов ЛСNa и ХТ (ЛСNa и ПЭПА) в различных мольных соотношениях. Образующиеся осадки отфильтровывали на фильтре «синяя лента», а для супернатантов определяли оптическую плотность на КФК-3 в видимой области спектра ($\lambda=470$ нм). Далее, используя концентрационную зависимость, рассчитывали содержание ЛСNa в комплексах. Водорастворимые комплексы получали титрованием разбавленного раствора ЛСNa раствором ПЭПА (ХТ), при этом образуются прозрачные растворы. Расчет состава ПЭК (φ), степени связывания ЛСNa в комплекс (θ), состава реакционной смеси (Z) и мольной доли ПЭПА (ХТ) в реакционной смеси (НПЭПА (ХТ)) проводили по формулам (3–6):

$$\theta = \frac{C_{ЛСNa}^K}{C_{ЛСNa}^{CM}} \approx \frac{\varphi}{Z} \quad (3)$$

$$Z = \frac{C_{ПЭПА}^{CM}}{C_{ЛСNa}^{CM}} \quad (4)$$

$$\varphi = \frac{C_{ПЭПА}^K}{C_{ЛСNa}^K} \quad (5)$$

$$N_{ПЭПА} = \frac{C_{ПЭПА}^{CM}}{C_{ПЭПА}^{CM} + C_{ЛСNa}^{CM}} \quad (6)$$



где: C^K и C^{CM} - мольные концентрации компонентов в комплексе и в смеси соответственно. Для нерастворимого комплекса $\varphi \sim 1$ - стехиометрический комплекс, а для растворимого $\varphi < 1$ - нестехиометрический комплекс.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие между противоположно заряженными ПЭ в водной среде приводит к самопроизвольному образованию ПЭК и имеет кооперативный характер [1-3]. Макромолекулы ПЭ в таких комплексах удерживаются кооперативной системой ионных, водородных связей, а также силами Ван-дер-Ваальса, возникающими между отдельными звеньями макромолекул.

Известно, что образование ПЭК обусловлено полимерной природой взаимодействующих компонентов. Установлено существование нижнего и верхнего пределов молекулярной массы полимера, ниже и выше которых процесс комплексообразования либо не происходит, либо формирующиеся комплексы характеризуются низкой стабильностью. В работах [11, 12] показано, что верхняя критическая длина макроцепей имеет кинетическую природу, а нижняя термодинамическую.

Растворимость НПЭК определяется балансом между отрицательно заряженными несвязанными сульфогруппами ЛСNa, выступающего в роли лиофилизующего компонента (т.е. поддерживающего частицу комплекса в растворе), и образовавшимися солевыми связями ЛСNa с ХТ (ПЭПА). Особенность физико-химических свойств полиэлектролитных комплексов, образующихся с участием олигомерных фракций лигносульфонатов, может быть объяснена тем, что свойства низкомолекулярных лигносульфонатов приближаются к свойствам линейных ПЭ, а форма их макромолекул приближается к стержнеобразной. Низкомолекулярные лигносульфонаты, в отличие от высокомолекулярных, при взаимодействии с полимерными основаниями ведут себя аналогично синтетическим олигомерам [6, 13]. Чем короче полианион, тем большее количество его цепей требуется, чтобы обеспечить избыток отрицательных зарядов, необходимых для перевода комплекса в растворимое состояние, и тем значительнее энтропийные потери из-за уменьшения общего числа частиц в растворе [14]. При переходе к олигомерным ЛСNa ($M_w < 10000$ а.е.м.) это энтропийно невыгодное снижение общего числа полимерных частиц в растворе стано-

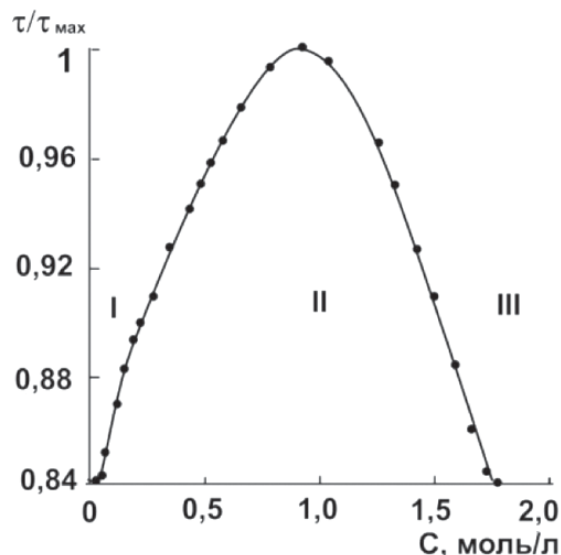


Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования НПЭК при $Z = 0,005$ моль/моль, $M_{w, ЛСNa} = 24000$ а.е.м., $C_{NaCl} = 4$ моль/л.

вится существенным, что должно препятствовать образованию как растворимого, так и нерастворимого комплекса при взаимодействии с олигомерным ПЭПА. Для системы ЛСNa–ХТ низкомолекулярные лигносульфонаты образуют с хитозаном только нерастворимые комплексы.

Известно, что электростатические взаимодействия противоположно заряженных ПЭ эффективно экранируются введением в раствор избытка низкомолекулярной соли, следовательно, повышение, например, концентрации NaCl должно сопровождаться разрушением интерполимерных солевых связей [15].

В нашем случае стабильность комплексов ЛСNa–ХТ оценивали по их устойчивости в растворах хлорида натрия. Турбидиметрическое титрование растворов НПЭК проводили концентрированным раствором хлорида натрия. Границы фазового разделения системы в точке помутнения и в точке, соответствующей полному исчезновению мутности, определяли спектрофотометрически. Зависимость относительной мутности τ/τ_{max} от концентрации соли представлена на рис. 1. Значение τ/τ_{max} определяли по отношению оптической плотности раствора к максимальной оптической плотности, полученной при титровании.

В области I повышение ионной силы раствора не сопровождается изменением фазового состояния, система остается гомогенной, т.е. образуются только НПЭК. При достижении некоторого значения ионной силы раствора ($\sim 0,06$ моль/л) наблюдается рост мутности системы, свидетельствующий о разделении раствора на фазы (область II), а при концен-

трации соли, равной ~ 1 моль/л, отмечается максимум. Это свидетельствует о том, что в системе наряду с НПЭК начинают образовываться нерастворимые стехиометрические ПЭК.

Дальнейшее увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению мутности системы, и при концентрации соли 1,8 моль/л система вновь становится гомогенной, что свидетельствует о разрушении стехиометрического комплекса. С увеличением доли вводимого в систему блокирующего ПЭ исчезает начальный участок на кривой турбидиметрического титрования НПЭК, характеризующий устойчивость водорастворимого комплекса к действию соли. Таким образом, фазовые превращения в водно-солевых растворах НПЭК неразрывно связаны с процессами ассоциации и диссоциации и приводят к образованию надмолекулярных структур – ассоциатов, составленных из индивидуальных макромолекул НПЭК.

В ряде работ отмечается, что гетерогенная область ПЭК расширяется при введении низкомолекулярного электролита, причем тем эффективнее, чем короче лиофилизующий ПЭ относительно блокирующего [12], а основной причиной разделения фаз является эффективное петлеобразование лиофилизующего полииона при добавлении соли [16, 17]. Такие представления сформулированы, в основном, при изучении комплексообразования регулярных линейных ПЭ синтетического и природного происхождения. Объектами исследования нашей работы являются биополиэлектролиты, макромолекулы которых имеют сложное строение. В частности, лигносульфонаты представляют

Ключевые слова:

соленость воды, полиэлектролиты, полиэлектролитные комплексы, лигносульфонаты, хитозан, полиэтиленполиамин, фазовые переходы

собой полифункциональные, нерегулярные, разветвленные полимеры ароматической природы. Рассчитанная условная степень полимеризации (39) лигносульфоната натрия ($MM_{\text{ЛСNa}} = 24000 \text{ а.е.м.}$) значительно меньше степени полимеризации линейного ПЭ хитозана (184). Полученные нами экспериментальные данные (рис. 2) хорошо согласуются с литературными. Чем выше концентрация соли, тем при меньшей доле ХТ в реакционной смеси наблюдается фазовое разделение изучаемой системы, т.е. гетерогенная область существования поликомплекса расширяется.

Для более полного анализа полученных экспериментальных данных систему ЛСNa–ХТ (ПЭПА) более корректно рассмотреть не только с точки зрения теории интерполимерных взаимодействий, но и с позиций теории агрегативной устойчивости коллоидных систем, поскольку каждый теоретический подход содержит те или иные допущения и приближения. Устойчивость коллоидных систем определяется не только наличием электростатических сил отталкивания, но и другими факторами, основным из которых является гидратация частиц, т.е. образование на их поверхности оболочек из молекул дисперсионной среды. Для лигносульфонатов [18] характерна невысокая степень гидратации (сольватная оболочка ЛСNa образуется не только из молекул или ионов растворителя, но и из низкомолекулярной фракции самого ЛСNa), а растворение макромолекул ЛСNa в воде обусловлено наличием высокой доли гидрофильных сульфогрупп. Макромолекулы ЛСNa в результате межмолекулярных взаимодействий образуют в водной среде ассоциаты [19]. Переход от водных к водно-солевым растворам приводит к экранированию свободных зарядов на макромолекулах ЛСNa, вследствие чего сольватационные эффекты оказывают существенное влияние на процесс связывания ЛСNa и ХТ. Образование двойного электрического слоя на молекуле ЛСNa в растворе, содержащем низкомолекулярную соль, вызывает отталкивание одноименно заряженных молекул и препятствует их ассоциации. Добавка простой соли приводит к уменьшению, но не полностью компенсирует межмолекулярные взаимодействия [20]. Макромолекулы ХТ кроме аминогрупп содержат еще и реакционноспособные более гидрофильные гидроксильные группы. При добавлении ХТ к водно-солевому раствору ЛСNa (рис. 6) происходит разрушение гидратной оболочки ХТ, что позволяет коллоидным частицам сближаться на расстояние, при котором энергия их взаимного притяжения превышает

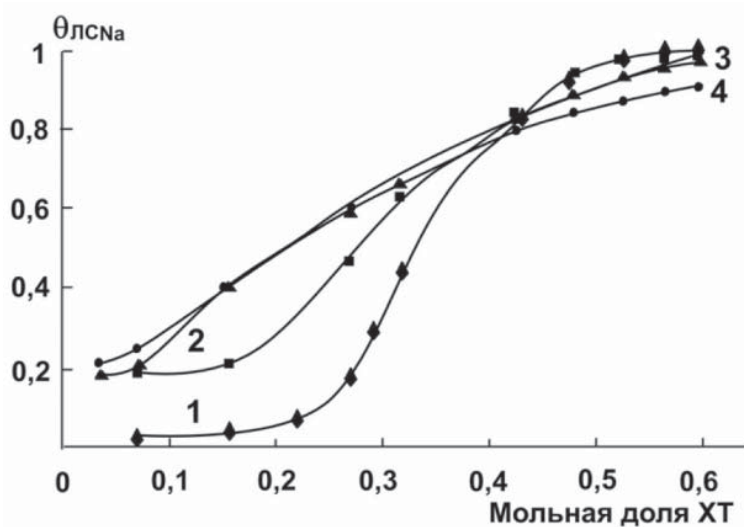


Рис. 2. Зависимость степени связывания ЛСNa ($MM_{\text{ЛСNa}} = 24000 \text{ а.е.м.}$) в комплекс от мольной доли ХТ в реакционной смеси при различной концентрации NaCl: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0 моль/л.

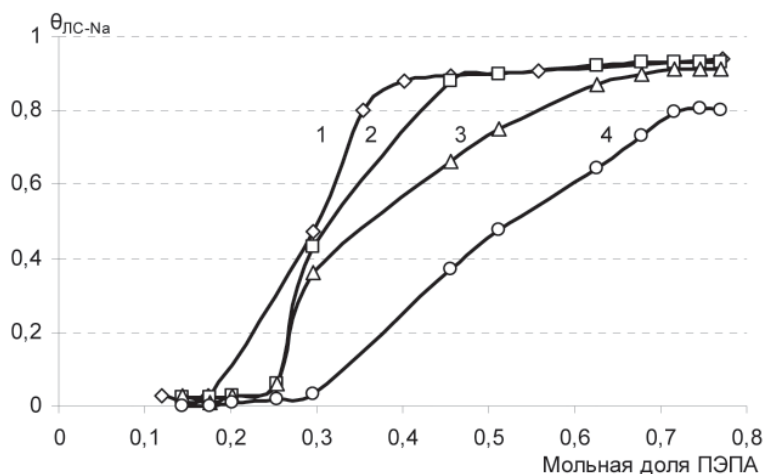


Рис. 3. Зависимость степени связывания ЛСNa в комплекс от мольной доли ПЭПА в реакционной смеси при различной концентрации NaCl: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0 моль/л.

ет энергию теплового (броуновского) движения. В результате электростатического связывания сульфогрупп ЛСNa и аминогрупп ХТ общий заряд частиц поликомплекса уменьшается.

При добавлении ПЭПА к водно-солевому раствору ЛСNa (рис. 3) происходит разрушение гидратной оболочки ПЭПА, вследствие чего происходит его депротонирование. Таким образом, чтобы подавить конкурирующее влияние NaCl и достичь фазового разделения при комплексообразовании ЛСNa и ПЭПА, необходимо ввести большее количество протонированного ПЭПА. Следует отметить, что при увеличении концентрации NaCl область значений θ , в которой существует растворимый ПЭК, расширяется. Для системы ЛСNa–ПЭПА границы фазового разделения системы смещены вправо, т.е. чем выше ионная сила раствора, тем при большей доле протонированного ПЭПА в реакционной смеси происходит фазовое разделение изучаемой системы.

При этом образующиеся интерполимерные комплексы похожи на мицеллы «классических» ионных поверхностно активных веществ и имеют слоистое строение [21]. Макромолекула НПЭК содержит ядро [ЛСNa – ХТ (ПЭПА)], т.е. слой нерастворимого ПЭК и внешний лиофилизующий слой (корону) из заряженных фрагментов избыточного полиэлектролита (ЛСNa), который обеспечивает растворимость комплексной частицы. Ядро коллоидной частицы имеет значительный заряд и притягивает из раствора противоположно заряженные ионы (противоионы). Для рассматриваемой системы это ионы Na^+ , которые образуют плотный адсорбционный слой и более удаленный

от ядра диффузный слой. Противоионы адсорбционного слоя вместе с ядром образуют единую структуру относительно постоянного состава – коллоидную частицу. В свежеприготовленных осадках коллоидные частицы соединены в более крупные агрегаты через прослойки двойного электрического слоя. Такая модель представляется наиболее вероятной, поскольку удовлетворяет как требованиям кооперативной стабилизации ПЭК (образование достаточно протяжных последовательностей солевых связей между звеньями ПЭ), так и требованиям стабилизации коллоидных частиц в водных растворах (минимизация площади гидрофильной поверхности и образование внешнего лиофилизующего слоя) [21].

Такое поведение изучаемой системы указывает на то, что низкомолекулярный электролит слабо экранирует электростатические взаимодействия в системе ЛСNa – ХТ, что может быть обусловлено спецификой структуры, неоднородным распределением заряда и высокой жесткостью цепей лигносульфоната и хитозана [19, 22, 23]. Тем не менее, комплекс остается стабильным в широком интервале изменения ионной силы раствора вплоть до концентрации 1 моль/л. Очевидно, что существенный вклад в формирование комплекса вносят устойчивые в условиях эксперимента к действию соли водородные связи и гидрофобные взаимодействия.

Другим фактором, контролирующим фазовое равновесие в системах ЛСNa – ХТ (ПЭПА) служит изменение кислотности среды. Для оценки влияния низкомолекулярной соли на процессы формирования ПЭК нами были определены величины рНкр. (точка перегиба



на зависимости $\theta = f(\text{pH})$ в системе ЛСNa – ХТ с различным значением ионной силы. Добавление NaCl (рис. 4) в рассматриваемую систему сдвигает критические величины pH в область больших значений, т.е. присутствие соли способствует усилению комплексообразующей способности полимерных компонентов при данных условиях. Усиление комплексообразования при введении низкомолекулярной соли также отмечено в работах [24, 25]. Расширение области pH устойчивости комплекса можно объяснить и усилением действия водородных связей.

Поликомплексы ЛСNa – ХТ, формируемые в кислых средах, имеют компактную структуру и увеличение ионной силы раствора способствует их стабилизации из-за ухудшения термодинамического качества растворителя. В таком растворителе силы притяжения между сегментами полимерной цепи могут преодолеть силы отталкивания, связанные с исключенным объемом, что приводит к фазовому разделению изучаемой системы.

Добавление NaCl (рис. 5) в систему ЛСNa – ПЭПА сдвигает критические величины pH в область меньших значений, приводит к снижению степени связывания ЛСNa в комплекс, таким образом, присутствие низкомолекулярной соли снижает комплексообразующую способность полимерных компонентов в данной системе и фактически нарушает структуру комплекса. При введении в изучаемую систему 1 моль/л хлорида натрия полученные супернатанты оказались очень мутными, что практически исключило возможность контроля изменения степени связывания ЛСNa в комплекс.

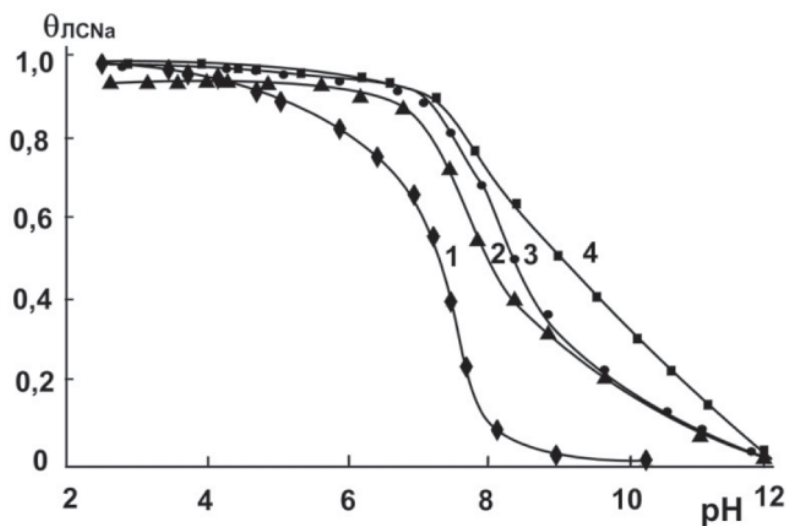


Рис. 4. Зависимость степени связывания ЛСNa ($\text{MM}_{\text{ЛСNa}} = 24000 \text{ а.е.м.}$) в комплекс эквимольного состава от pH в присутствии NaCl различной концентрации: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1 моль/л.

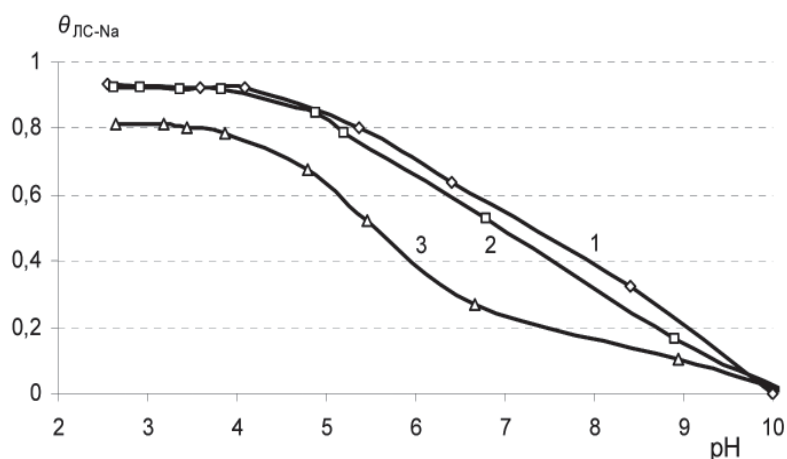


Рис. 5. Зависимость степени связывания ЛСNa в комплекс эквимольного состава от pH в присутствии NaCl различной концентрации: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5 моль/л.

Заключение

Изучены фазовые переходы в водных и водно-солевых растворах полиэлектролитных комплексов – продуктов реакции между ЛСNa и ХТ (ПЭПА). Отмечена высокая чувствительность ПЭК ЛСNa–ХТ (ПЭПА) к изменению ионной силы раствора и pH. Силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи и взаимодействие ионов противоположного знака являются силами притяжения и обуславливают фазовые переходы при образовании ПЭК. В зависимости от мольного соотношения противоположно заряженных полиионов и pH в системе возможно образование гидрофильных интерполимерных ассоциатов или компактных поликомплексов. Отмечено влияние молярной массы ЛСNa на формирование ПЭК. При комплексообразовании олигомерных фракций ЛСNa в системе ЛСNa–ПЭПА ПЭК не образуются, а в системе ЛСNa–ХТ образуются только нерастворимые комплексы.

Литература

1. Смирнов А.Н. Структура воды: гигантские гетерофазные кластеры воды / А.Н. Смирнов, В.Б. Лапшин, А.В. Балышев, И.М. Лебедев, В.В. Гончарук и др. // Химия и технология воды. Киев: Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины. 20005. Т. 27. №. 2, С. 111-135.
2. Фридрихсберг Д.А.. Курс коллоидной химии. Ленинград «Химия». 1984. 368 с.
3. Шукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. М.: Высшая школа. 2004. 445 с.
4. Лазарева Е.В. Транспорт органического вещества и глинистых минералов в эстуари-

- ях арктических морей (эксперимент и натурные наблюдения / Е.В. Лазарева, Е.А. Романкевич // *Океанология*. 2009. Т. 49. № 1. С. 53-60.
5. Рафиков С.Р. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений / С.Р. Рафиков, С.А. Павлова, И.И. Твердохлебова М.: Изд-во Академии наук ССР. 1963. 335 с.
6. Иин Г.И. Молекулярный вес и конфигурация натриевых лигносульфонатов из еловой древесины / Г.И. Иин, А. Резанович, Д.В. Горинг // *Химия и биохимия лигнина. Целлюлозы и гемицеллюлоз*. Под ред. Цыпкиной. М. 1969. С. 158–159.
7. Афанасьев Н.И. Структура и физикохимические свойства лигносульфонатов / Н.И. Афанасьев, С.Е. Тельтевская, Н.А. Макаревич, Л.Н. Парфенова. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 162 с.
8. Карманов А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 268 с.
9. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации. Учебное пособие Л.: ЛТА. 1987. 76 с.
10. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне. 1987. 230 с.
11. Бектуров Е.А. Интерполимерные комплексы / Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
12. Изумрудов В.А. Определяющее влияние лиофилизующего полииона на фазовые разделения в растворах полиэлектролитных комплексов / В.А. Изумрудов, А.В. Сыбачин // *Высокомолекулярные соединения*, А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1849–1857.
13. Шульга Г.М. Кооперативные межмолекулярные реакции с участием лигносульфонатов / Г.М. Шульга, Р.И. Калюжная, Л.Н. Можейко, Ф.В. Рекнер, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // *Высокомолекулярные соединения*. 1982. Т. 24, № 7. С. 1516–1522.
14. Волкова И.Ф. Водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы хитозана и полистиролсульфонатного аниона / И.Ф. Волкова, М.Ю. Горшкова, В.А. Изумрудов // *Высокомолекулярные соединения*. А. 2008. Т. 50, № 9. С. 1648–1655.
15. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 1. С. 5–23.
16. Изумрудов В.А. Необычное поведение солевых растворов полиэлектролитных комплексов, содержащих блокирующие олигомеры / В.А. Изумрудов, В.В. Парашук, А.В. Сыбачин // *Высокомолекулярные соединения*. Б. 2006. Т. 48, № 3. С. 554–556.
17. Рогачева В.Б. Особенности фазовых превращений в водно-солевых растворах нестехиометричных полиэлектролитных комплексов / В.Б. Рогачева, С.В. Рыжиков, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // *Высокомолекулярные соединения*. 1984. Т. 26, № 8. С. 1671–1680.
18. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков 3-е изд. испр. доп. М.: Лесная промышленность, 1983. 200 с.
19. Афанасьев Н.И. Структура макромолекул в растворах, на границах раздела фаз и поверхностно-активные свойства лигносульфонатов. Дисс... докт. хим. наук. СПб.: ЛТА, 1996. 302 с.



20. Афанасьев Н.И. Межмолекулярные взаимодействия в растворах лигносульфонатов / Н.И. Афанасьев, В.А. Носкин, С.Д. Форофонтова, О.В. Дятлова // Химия древесины, 1991. № 6. С. 71–72.

21. Челушкин П.С. Интерполиэлектролитные комплексы катионного амфифильного диблок-сополимера и противоположно заряженного линейного полианиона / П.С. Челушкин, Е.А. Лысенко, Т.К. Бронич, А. Eisenberg, А.В. Кабанов, В.А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46, № 5. С. 799–806.

22. Погодина Н.В. Конформационные характеристики молекул хитозана по данным диффузионно–седиментационного анализа и вискозиметрии / Н.В. Погодина, Г.М. Павлов, С.В. Бушин, А.Б. Мельников, Е.Б. Лысенко, Л.А. Нудьга, В.Н. Маршева, Г.Н. Марченко, В.Н. Цветков // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. 28, № 2. С. 232–238.

23. Макаревич Н.А. Гидродинамические, молекулярные и конформационные характе-



ристики лигносульфонатов, хитозана, полиэтиленполиамина / Н.А. Макаревич, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова, О.С. Бровко, Н.И. Афанасьев, А.В. Фесенко // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2010. № 1. С. 35–40.

24. Нуркеева З.С. Интерполимерные комплексы полимеров виниловых эфиров гликолей и композиционные материалы на их основе / З.С. Нуркеева, Г.А. Мун, В.В. Хуторянский // Высокомолекулярные соединения. 2001. Т. 43, № 5. С. 925–935.

25. Мун Г.А. Влияние рН и ионной силы на комплексообразование полиакриловой кислоты с гидроксиэтилцеллюлозой в водных растворах / Г.А. Мун, З.С. Нуркеева, В.В. Хуторянский, А.В. Дуболазов // Высокомолекулярные соединения. 2003. Т. 45, № 12. С. 2091–2095.



N.A.Makarevich, I.A.Palamarchuk, T.A.Boytsova, O.S. Brovko

INFLUENCING OF SALTINESS OF WATER ON FORMATION WATERINSOLUBLE AND WATERSOLUBLE POLYELECTROLYTE COMPLEXES

Phase changes in aqueous and water-salt solutions of polyelectrolyte complexes (PEC) - resultants of reaction between sodium lignosulphonates (LSNa) and chitosan (Ch), LSNa and polyethylenpolyamine (PEPA) have been investigated. High responsiveness of LSNa-Ch (PEPA) to

change of ionic strength of solution and pH was scored. Influencing of molecular mass LSNa on formation of PEC is installed. During complex formation of oligomeric fractions LSNa in the system LSNa-PEPA, polyelectrolyte complexes are not being formed, in acid solutions sodium

chloride adding prevents complex formation.

Key words: water saltiness, polyelectrolytes, polyelectrolyte complexes, lignosulphonates, chitosan, polyethylenpolyamine, phase changes