



ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Авторы: А. Б. Зезин

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ (высокомолекулярные электролиты), синтетич. и природные полимеры, состоящие из макромолекул, в которых значит. часть структурных звеньев включает ионогенные (диссоциирующие на ионы) группы. Благодаря наличию ионогенных групп многие П. способны растворяться в воде и др. полярных жидкостях.

Типичные ионогенные группы: карбоксильная — COOH , фосфатная $>\text{PO}_3\text{H}$, сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$. П., в состав которых входят такие группы, относятся к поликислотам. Макромолекулы, включающие карбоксильные или фосфатные группы, — слабые поликислоты, величина заряда которых зависит от значения pH водного раствора и определяется константой диссоциации (ионизации) соответствующей ионогенной группы (см.

[Электrolитическая диссоциация](#)). Полимерные сульфокислоты относятся к сильным поликислотам, в растворе они полностью ионизованы независимо от значения pH. К наиболее распространённым полиоснованиям относятся [полиамины](#); их звенья несут первичные $-\text{NH}_2$, вторичные $-\text{NRH}$ или третичные $-\text{N}(\text{R})_2$ аминогруппы. Полиамины — слабые полиоснования. Сильными полиоснованиями являются гидроксиды [ониевых соединений](#), напр. П., макромолекулы которых содержат группы $[\text{N}^+(\text{R})_3]\text{OH}^-$ (R — органич. радикал).

В водных растворах П. диссоциируют на высокомолекулярный поливалентный ион (с зарядом в осн. цепи или в боковых звеньях) и низкомолекулярные противоионы, количество которых совпадает с количеством заряженных звеньев полииона (фундам. требование электронейтральности системы). В результате диссоциации поликислот образуются отрицательно заряженные полианионы, полиоснований — положительно заряженные поликатионы.

Для синтеза П. используют все методы получения полимеров: полимеризацию, поликонденсацию, сополимеризацию, полимераналогичные превращения. П. есть практически в любом классе полимеров (органич., элементоорганич. и неорганич., линейные, разветвлённые, лестничные и сшитые, дендримеры, гомоцепные и гетероцепные, гомополимеры, сополимеры, блоксополимеры, привитые сополимеры и т. д.). П. проявляют свойства, типичные для [высокомолекулярных соединений](#), и свойства, характерные для низкомолекулярных [электролитов](#). Такое сочетание свойств обуславливает существенное отличие поведения П. как от обычных неионизирующихся полимеров, так и от электролитов, что требует особых подходов и методов их исследования. П. выделяют в самостоят. многочисл. класс веществ.

Общая теория растворов П. основывается на положениях теории Дебая — Хюккеля для [электролитов растворов](#) и широко использует разл. геометрич. модели полиионов, в т. ч. сферические и стержнеобразные, учитывающие цепное строение макромолекул. В термодинамике растворов П. фундам. значение имеет электростатич. свободная энергия полииона, $G_{\text{эл}}$, эквивалентная работе перемещения зарядов на полиион ($G_{\text{эл}}$ может быть экспериментально измерена методом потенциометрич. титрования). Разл. производные $G_{\text{эл}}$

характеризуют отклонение от идеальности растворов П. Наиболее значит. влияние на ионизационное равновесие в водных растворах П. оказывает экранирование зарядов полииона малыми противоионами и присутствующими в растворе ионами солей. Совр. теория растворов П., развитая (1969) амер. физикохимиком Дж. Маннингом, предполагает «конденсацию» противоионов с полиионом и уменьшение заряда полииона до некоторой критич. величины. Доля конденсированных противоионов для П. винилового ряда (напр., для полиакриловой кислоты) может достигать $2/3$, для состоящей из двух полинуклеотидных цепей макромолекулы ДНК – $3/4$.

П. относятся к полимерным интеллектуальным материалам. Макромолекулы П. отвечают на увеличение заряда цепи значит. ростом её размера (степени набухания полимера), что приводит к понижению электростатич. свободной энергии и уменьшению отталкивания между одноимённо заряженными звеньями. Эти эффекты заметно ослабевают при добавлении в растворы П. низкомолекулярных солей.

При наличии в цепях П. взаимодействий некулоновского типа (напр., водородных связей или гидрофобных взаимодействий) конформац. превращения их макромолекул могут иметь скачкообразный характер, типичный для биополимеров. Развитие исследований П. с начального периода (с 1-й пол. 20 в.) и по настоящее время тесным образом связано с биологией, медициной и др. родственными науками, поскольку важнейшие природные полимеры – нуклеиновые кислоты, белки, полисахариды – относятся к классу П. Белки, в состав которых входят как положительно, так и отрицательно заряженные группы, называют полиамфолитами. Важной характеристикой полиамфолитов является изоэлектрическая точка – значение рН раствора, при котором суммарный заряд полиамфолита равен нулю.

П. находят широкое и самое разнообразное применение (как флокулянты, структурообразователи, загустители и стабилизаторы дисперсных систем, добавки к ПАВ, ионообменные материалы и пр.) во многих областях промышленности, науки, медицины, в АПК, для решения проблем экологии и т. д. (см., напр., Иониты).

Литература

Лит.: Handbook of polyelectrolytes and their applications / Ed. S. K. Tripathy, J. Kumar, H. S. Nalwa. Stevenson Ranch, 2002. Vol. 2: Polyelectrolytes, their characterization and polyelectrolyte solutions; Polyelectrolytes and polyzwitterions: synthesis, properties, and applications / Ed. A. B. Lowe, C. L. McCormick. Wash., 2006.