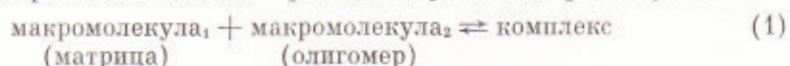


И. М. ПАПИСОВ, В. Ю. БАРАНОВСКИЙ, В. Я. ЧЕРНЯК,
А. Д. АНТИПИНА, член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

**О НЕСТАТИЧЕСКОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ОЛИГОМЕРА
ПО МАТРИЦАМ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ
КИСЛОТА (МАТРИЦА) — ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ (ОЛИГОМЕР)**

Ранее (¹⁻³) на примере комплексов высокомолекулярных полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот с полиэтиленгликолями (ПЭГ) различных молекулярных весов было показано, что образование макромолекулярных комплексов — реакция обратимая, причем равновесие



быстро смещается в правую сторону по мере увеличения длины цепей ПЭГ (далее мы будем условно называть наиболее высокомолекулярный компонент комплекса матрицей, а компонент с короткими цепями — олигомером). Комплекс образуется только в том случае, если молекулярный вес ПЭГ M_2 выше некоторого критического, что связано с кооперативным характером взаимодействия между макромолекулами. Например, критическое значение M_2 при комплексовании ПЭГ с высокомолекулярной ПМАК в водной среде лежит в области 1000—2000 (²).

Существенный интерес представляет вопрос о том, как распределяются цепочки олигомера по матрицам, если суммарная степень заполнения матриц олигомером меньше единицы. Этот вопрос, вообще говоря, распадается на два: как распределяется олигомер между цепями матрицы, и как цепочки олигомера располагаются на макромолекуле матрицы, если степень ее заполнения олигомером меньше единицы. Меньшая единицы суммарная степень заполнения матрицы может быть реализована, если равновесие (1) несильно сдвинуто вправо, или если исходное соотношение матрицы и олигомера в растворе выше, чем соотношение этих компонентов в комплексе.

Мы исследовали методом скорости седиментации в ультрацентрифуге («Спинко Е») качественную картину распределения цепей ПЭГ с молекулярным весом 6000 (Schuchardt, ФРГ) между макромолекулами ПМАК ($M_1 = 190000$). ПМАК получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в воде с последующим фракционированием полимера. ПЭГ и ПМАК входят в комплекс в эквимолярном отношении в расчете на моль мономерных звеньев (ПМАК/ПЭГ-1) (^{2, 3}). В специальных опытах было показано, что изученные растворы комплексов представляют собой обратимые системы.

Исследования проводили при 25° и концентрациях ПЭГ 0,05 г/дл и ПМАК от 0,1 до 0,4 г/дл (молекулярные веса мономерных звеньев ПЭГ и ПМАК соотносятся как 1:2). В этих условиях равновесие (1) практически полностью сдвинуто вправо (³). Последнее обстоятельство весьма существенно, так как позволяет пренебречь обратимыми реакциями (1) при качественной интерпретации седиментационных диаграмм. Седиментацию проводили в отсутствие солей, так как при их добавлении комплекс выпадает в осадок.

На рис. 1 показаны седиментационные диаграммы для двух смесей ПМАК и ПЭГ ($M_2 = 6000$). Отношение компонентов 1:1, как отмечалось

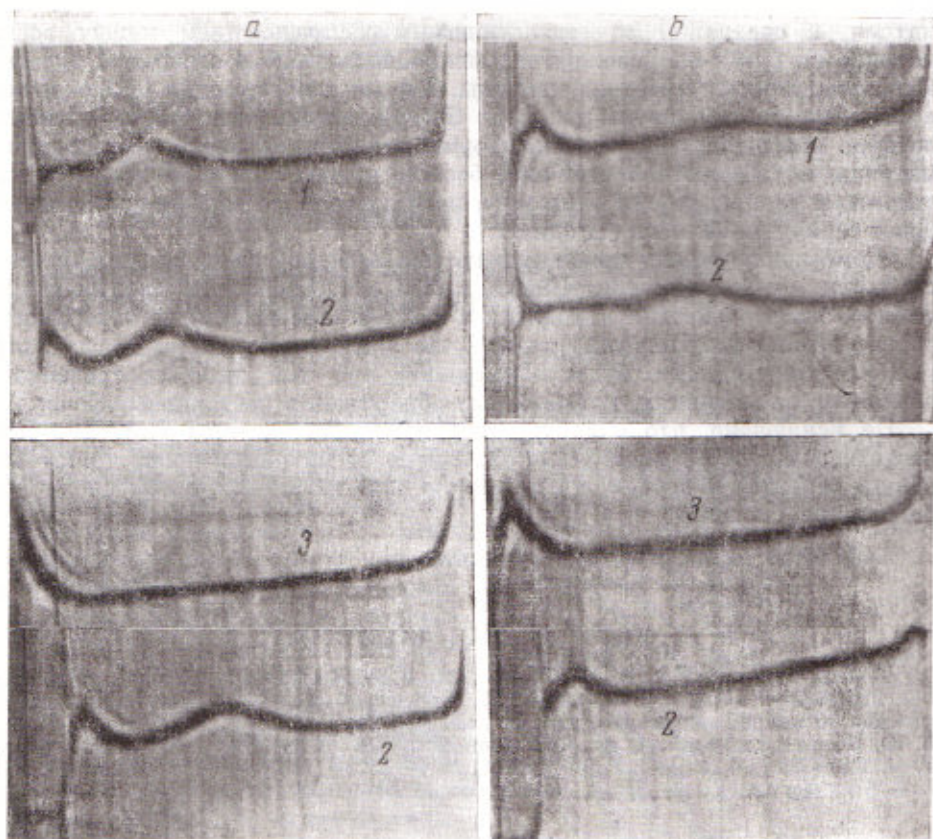


Рис. 1. Седиментационные диаграммы для двух смесей ПМАК (мол. вес 190 000) и ПЭГ (мол. вес 6000) и чистой ПМАК. 1 — ПМАК/ПЭГ = 1 : 1 (моль); [ПЭГ] = 0,05 г/дл; [ПМАК] = 0,4 г/дл; 2 — ПМАК/ПЭГ = 2 : 1 (моль) [ПЭГ] = 0,5 г/дл; [ПМАК] = 0,2 г/дл; 3 — концентрация чистой ПМАК 0,4 г/дл. а — 37 000 об/мин, 20 мин.; б — продолжение опыта а при 56 100 об/мин., 3 мин.

выше, соответствует стехиометрии комплекса, т. е. в этой смеси практически весь ПЭГ и вся ПМАК связаны в комплекс. При отношении 2 : 1 поликислота присутствует в избытке. Аналогичная картина наблюдается при использовании ПЭГ с M_2 , равным 15 000 и 400 000.

Сопоставление кривых на рис. 1 показывает, что в растворах, содержащих ПЭГ и избыток ПМАК, имеются две фракции. Медленная фракция представляет собой свободную ПМАК, а быструю фракцию логично отождествить с комплексом, в котором отношение ПМАК/ПЭГ близко к единице.

Характерно, что дальнейшее увеличение концентрации ПМАК при фиксированной концентрации ПЭГ вызывает соответственное увеличение пика медленной фракции, т. е. ПМАК.

Нестатистическое распределение олигомера между матрицами, естественно, сопровождается потерей энтропии, что должно компенсироваться за счет каких-то факторов. Одним из них может быть, например, разрушение исходной конформации матрицы при ассоциации с олигомером.

Известно, что макромолекулы ПМАК в водном растворе находятся в специфической конформации ⁽⁴⁾ (предполагается, что участки цепей образуют «шпильки» за счет водородных связей между карбоксильными группами ⁽⁵⁾). Если следствием комплексования олигомера (ПЭГ) с матрицей (ПМАК) является разрушение конформации матрицы в соседних с комплексом отрезках цепи, то плотное заселение олигомером части

матриц, в сравнении со статистическим распределением между всеми матрицами, будет сопровождаться меньшей потерей в свободной энергии конформационного перехода матрицы, так как конформация не вошедших в комплекс матриц не разрушится. Следовательно, если это уменьшение потери свободной энергии конформационного перехода превращения матрицы по абсолютной величине больше потери энтропии при нестатистическом распределении олигомера по матрицам, то такое распределение будет термодинамически выгодным.

Не последнюю роль может играть также гидрофобное взаимодействие, стабилизирующее комплекс ПМАК с ПЭГ (³). Свободная энергия гидрофобного взаимодействия находится в прямой зависимости от поверхности частиц комплекса. Нетрудно видеть, что удельная поверхность глобулярных частиц комплекса будет наименьшей при том типе распределения олигомера по матрицам, который был обнаружен в настоящей работе.

Не исключено, что обнаруженное нами для системы ПМАК — ПЭГ нестатистическое распределение олигомера по матрицам носит достаточно общий характер и играет определенную роль во многих, в том числе биологических, системах.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, *Высокомолек. соед.*, **B12**, 329 (1970). ² А. Б. Зенин, И. М. Паписов и др., *Тез. Международн. симпозиума по макромолекулярной химии, Лейден, 1970*, стр. 401. ³ А. Д. Антипина, В. Ю. Бараковский и др., *Высокомолек. соед.*, в печати. ⁴ F. V. Anufrieva, T. M. Birshtein et al., *J. Polym Sci., C*, № 16, 3519 (1968). ⁵ Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева и др., *Высокомолек. соед.*, **7**, 913 (1965).