

Е. В. АНУФРИЕВА, В. Д. ПАУТОВ, Н. М. ГЕЛЛЕР,  
М. Г. КРАКОВЯК, И. М. ПАПИСОВ

### ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

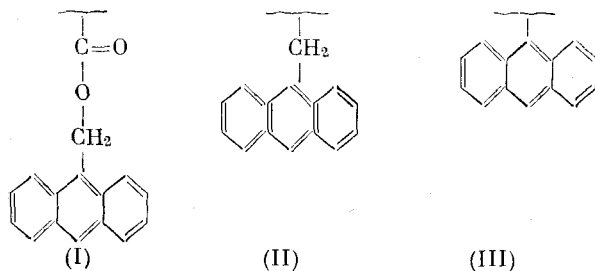
(Представлено академиком В. А. Долгопловском 11 X 1974)

Поликомплексы структурно и химически комплементарных макромолекул представляют в последнее время предмет интенсивных исследований (1-3). Обычно, обсуждая строение этих комплексов, полагают, что между двумя (или несколькими) полимерными цепями имеется кооперативная линейная последовательность связей типа

$$\begin{array}{cccc} -A-A-A-A- \\ | \quad | \quad | \quad | \\ -B-B-B-B- \end{array}, \quad \text{где } A \text{ и}$$

B — группировки на макромолекулах, способные образовывать между собой связь. Доказательством именно такой структуры могли бы служить рентгеноструктурные исследования кристаллических поликомплексов, как это сделано, например, для ДНК (4). Однако такие исследования невозможны для некристаллизующихся поликомплексов. Кроме того, даже если установлена структура поликомплекса в кристаллическом состоянии, утверждение, что он имеет ту же структуру в растворе, в известной степени является допущением. Сильным аргументом в пользу структуры поликомплекса, изображенной на схеме, явилось бы установление факта, что в поликомплексе обе цепи, представленные последовательностью звеньев A [-(A)<sub>n</sub>-] или звеньев B [-(B)<sub>n</sub>-], характеризуются одинаковой или очень близкой внутримолекулярной подвижностью (в.м.п.). В самом деле, в.м.п. свободных, не связанных между собой макромолекул -(A)<sub>n</sub>- и -(B)<sub>n</sub>- в растворе определяется их химическим строением и может существенно различаться. Можно предположить, что в поликомплексе, где связи между звеньями цепей образуют непрерывную однородную последовательность, в.м.п. обеих цепей, во-первых, должна быть сильно понижена и, во-вторых, близка по величине, так как переходы от одной к другой поворотной-изомерной форме у обеих цепей должны быть согласованы.

Мы исследовали в.м.п. растворенных в воде макромолекул полиметакриловой кислоты (ПМАК) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) (или полиоксиэтилена (ПОЭ)) и их поликомплексов — ПК(ПМАК·ПЭГ), или ПК(ПМАК·ПОЭ) методом поляризованной люминесценции (5). В качестве люминесцирующих метод (л.м.) в случае ПМАК использовались 9-антрил-ацетилксиметановые группы (I).



Образцы (ПМАК-ЛМ) ≡ ПМАК\* \* получены по описанной методике (6). В качестве л.м. в случае ПЭГ (или ПОЭ) были использованы структуры

\* Звездочкой обозначены макромолекулы с л.м.

I, II и III (ПОЭ—л.м.) ПОЭ с л.м.-I получен при действии 9-антрилдиазо-метана по сополимер окиси этилена с  $\beta,\beta$ -диметилглицидной кислотой (7). ПОЭ\* с л.м.-III синтезирован сополимеризацией окиси этилена и 9-антральдегида (8). Образцы ПЭГ—л.м.-II получены на основе ПЭГ фирмы «Schuchardt» с молекулярными весами 20 000 и 40 000. Во всех случаях количество антраценсодержащих звеньев в исследованных полимерах составляло 0,1–0,02 мол.%. Нами исследована в.м.п. индивидуальных макромолекул ПЭГ\* с различными типами л.м. (I, II и III), а также в.м.п. ПК (ПМАК—ПЭГ\*) для различных ПЭГ\*.

Времена релаксации  $\tau_w$ , описывающие в.м.п. макромолекул (9), для макромолекул ПМАК\* и ПЭГ\* (или ПОЭ\*) в водных растворах различаются почти на два порядка. Так, для ПМАК\* величина  $\tau_w$  составляет 77 нсек., а для ПЭГ\*  $\tau_w < 1$  нсек. Для всех трех типов л.м. в макромолекулах ПЭГ\* (ПОЭ\*) времена релаксации, характеризующие вращение антраценовой группы вокруг связей, соединяющих ее с основной цепью макромолекулы, составляют около 1 нсек (9), что не позволяет количественно характеризовать в.м.п. макромолекул с высокой кинетической гибкостью.

Низкая в.м.п. ПМАК\* в воде обусловлена специфической конформацией ее макромолекул—наличием локальных структурированных участков (10–12); высокая в.м.п. ПЭГ\*—большой кинетической гибкостью его цепей.

Макромолекулы ПЭГ и ПМАК входят в ПК в мольном отношении 1:1 (в основных молях) (3). Для установления в.м.п. макромолекул ПМАК в ПК изучена поляризованная люминесценция ПК (ПМАК\*—ПЭГ), для установления в.м.п. макромолекул ПЭГ в ПК—поляризованная люминесценция ПК (ПМАК—ПЭГ)\*. Было установлено, что значение  $\tau_w$  для ПМАК, ПЭГ и их ПК не зависят от концентрации полимера в изученном нами интервале 0,03–1%.

Система	ПМАК*	ПЭГ*	ПМАК*—ПЭГ	ПМАК—ПЭГ*
$\tau_w$ , нсек	77±4	<1	290±30	350±30

Представленные данные, характеризующие в.м.п. индивидуальных макромолекул ПМАК\* и ПЭГ\* и макромолекул в ПК в водных растворах, показывают, что резко различающиеся значения  $\tau_w$  индивидуальных макромолекул становятся близкими для тех же макромолекул, составляющих ПК. Если предположить, что связи между макромолекулами в ПК образуют сетку, то из полученных данных следует, что такая сетка должна обладать очень регулярной и не зависящей от условий образования структурой, что маловероятно. Поэтому представленные результаты позволяют предположить, что в полимерных комплексах ПМАК с ПЭГ реализуется структура, обусловленная достаточно длинной непрерывной линейной последовательностью связей между мономерными звеньями комплементарных полимерных цепей.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР  
Ленинград

Поступило  
4 X 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. М. Паписов, В. Ю. Барановский и др., ДАН, т. 199, 1364 (1971). <sup>2</sup> А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский и др., Высокомолек. соед., т. А14, 941 (1972). <sup>3</sup> И. М. Паписов, Е. И. Сергеева и др., ДАН, т. 208, 397 (1973). <sup>4</sup> Y. D. Watson, F. H. C. Crick, Nature, v. 171, 737, 964 (1953). <sup>5</sup> Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Гоголиб и др., Высокомолек. соед., т. А14, 1435 (1972). <sup>6</sup> М. Г. Краковая, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., т. А11, 2499 (1969). <sup>7</sup> Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Н. А. Немилова, авт. свид. 372235; Бюлл. изобр. № 13, 77 (1973). <sup>8</sup> Н. М. Геллер, Н. А. Немилова, В. А. Кропачев, Авт. свид. 398572; Бюлл. изобр. № 38, 76 (1973). <sup>9</sup> Е. В. Ануфриева, Докт. дисс., 1974. <sup>10</sup> Т. М. Бириштейн, Е. В. Ануфриева и др., Высокомолек. соед., т. 7, 372 (1965). <sup>11</sup> Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., ДАН, т. 182, 361 (1968). <sup>12</sup> Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., ДАН, т. 186, 854 (1969).

\* Значения длительности люминесценции для всех изученных нами систем измерены на флуорометре ГОИ ИФ-39 Т. В. Веселовой и В. И. Широковым, которым авторы выражают глубокую признательность.