Том (А) XIV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1972 № 4

УДК 541.64 : 532.77-3

КООПЕРАТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. Б. Рогачева, О. А. Алексина, Р. И. Калюжная, В. А. Кабанов, В. А. Каргин

Известно, что при смешении водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов, таких, например, как полистиролсульфонат натрия и поливинилбензилтриметиламмонийхлорид, наблюдается образование полиэлектролитных комплексов [1—4]. Образование таких комплексов обусловлено возникновением солевых связей между звеньями противоположно заряженных макромолекул. Эти комплексы используются в качестве ионнобменных материалов и мембран, применяющихся в медицине. Кроме того, полиэлектролитные комплексы могут служить моделями различных биологических систем, таких как нуклеопротеиды, нуклеогистоны и др. Изучены, например, комплексы полинуклеотидов и синтетических полиэлектролитов с полипептидами, нуклеиновых кислот с белками и полиэлектролитами, а также белков с полиэлектролитами [5—9].

Исследование взаимодействий полимерных электролитов может оказаться важным для выяснения реакционной способности функциональных групп полимеров и специфики реакций, протекающих с участием макромолекул, например матричного синтеза. В предлагаемой статье описаны результаты подробного исследования реакций обмена между слабыми полимерными кислотами (основаниями) и солями полимерных оснований (кислот).

Экспериментальная часть

Полиакриловую кислоту (ПАК) получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты в 25%-ном растворе в диоксане с перекисью бензоила в качестве инициатора (0,5 вес.% от мономера) при 70°. Средневязкостный молекулярный вес M_v, определенный в диоксане, равен 50 000 [10]. Поли-4-винилпиридин (ПВП) получали радикальной полимеризацией 4-винилпиридина в 25%-ном растворе в толуоле с перекисью бензоила в качестве инициатора (1 вес.% от мономера) при 65° $M_v = 50\,000$ [11].

Поли-4-винилэтилпиридинийбромид (ПВП·C_2H_5Br) получали алкилированием ПВП бромистым этилом в 10%-ном растворе в нитрометане с добавкой метанола при 60° в течение 30 час. Алкилированный ПВП осаждали и промывали эфиром. Степень алкилирования, определенная спектрофотометрически при 257 *ммк*, составляла 95% [12]. В работе также использовали натриевую соль поли-*L*-глутаминовой кислоты (ПГК), синтезированную фирмой «Schuchard» с $M = 40\,000$—$100\,000$, и поли-*L*-лизингидробромид (ПЛ·HBr), синтезированный фирмой «Light» с $M = 40\,000$—$100\,000$.

Для исследования оптической активности ПЛ его переводили в солянокислую соль диализом против 0,01 н. раствора HCl.

Поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ПДМАЭМ) получали фотополимеризацией диметиламиноэтилметакрилата * в массе в кварцевых ампулах при комнатной температуре. Полимер диализовали и лиофильно высушивали. Средний молекулярный

* Диметиламиноэтилметакрилат синтезирован в лаборатории НИИМСК (Ярославль) и любезно предоставлен нам М. А. Коршуновым.

вес ПДМАЭМ, рассчитанный из данных вискозиметрии и седиментации в диоксане по формуле Флори — Манделькерна, составлял 100 000. Полистиролсульфонат натрия (ПССNa) получали радиационной полимеризацией натриевой соли стиролсульфокислоты (источник Co^{60}, доза $5 \cdot 10^6$ *р*). Диализованный водный раствор ПССNa пропускали через колонку с катионообменником КУ-2 в водородной форме и лиофильно высушивали. M_v полистиролсульфокислоты (ПССК), определенный в 0,5 *М* растворе NaCl, 200 000 [13].

Полиэтиленимин (ПЭИ) * представляет собой полимер, в котором в эквивалентном количестве содержатся первичные, вторичные и третичные аминогруппы. M_v, определенный в абсолютном этаноле, составлял 50 000.

Реакцию между полиэлектролитами проводили, медленно приливая друг к другу растворы компонентов при постоянном перемешивании. Во всех опытах компоненты смешивали в эквимолярных соотношениях. Концентрация каждого полимера в различных опытах составляла 0,01—0,005 *осново-моль/л*.

pH растворов полиэлектролитов и их смесей контролировали при помощи потенциометра ЛПМ-60М со стеклянным электродом в качестве измерительного; точность измерения pH — 0,02 ед. pH. Титрование проводили в токе азота при постоянном перемешивании. Постоянное значение pH растворов устанавливалось, как правило, в течение 2 мин. При обработке кривых потенциометрического титрования учитывали разбавление раствора в процессе титрования, все эксперименты проводили при 20°.

Измерение дисперсии оптического вращения (ДОВ) проводили на автоматическом спектрополяриметре ORD-5. ДОВ измеряли в интервале длин волн 550—300 и 240 — 190 *ммк* в атмосфере сухого азота. Точность измерения угла поворота плоскости поляризации составляла 0,002°.

Данные нормальной ДОВ обрабатывали с помощью уравнения Моффита, по данным ДОВ в области эффектов Коттона рассчитывали приведенное среднее вращение на остаток [14].

Результаты и их обсуждение

Изучение реакций между полиэлектролитами проведено на примере систем ПАК — ПЛ, ПАК — ПДМАЭМ, поли-*L*-глутаминовая кислота (ПГК) — ПДМАЭМ, ПГК — ПЭИ, ПАК — ПВП·C_2H_5Br, ПССNa — ПВП, ПССNa — ПДМАЭМ, ПАК — ПВП. Каждая из изученных систем представляет собой раствор смеси полианионита и поликатионита. Перечисленные системы можно разделить на две группы. К первой группе относятся пары, образованные слабыми полиэлектролитами (ПАК — ПЛ, ПАК—ПДМАЭМ, ПГК—ПДМАЭМ, ПГК—ПЭИ, ПАК—ПВП), ко второй — пары, образованные слабым и сильным полиэлектролитами (ПАК — ПВП·C_2H_5Br, ПССNa — ПВП, ПССNa — ПДМАЭМ). Такое деление изученных систем на две группы соответствует различному поведению полиэлектролитных комплексов. Комплексы, относящиеся к системам первой группы, распадаются на отдельные макромолекулярные компоненты как в кислых, так и в щелочных средах, а комплексы, относящиеся к системам второй группы, могут быть разрушены либо только в кислых, либо только в щелочных средах в зависимости от знака заряда слабого полиэлектролита. Остановимся вначале на системах, относящихся к первой группе. Существенной характеристикой полиэлектролитов в реакциях их друг с другом является сила основания и сила кислоты, которые можно выразить через характеристические константы диссоциации $K_{хар}$ функциональных групп этих полимеров.

Полиэлектролит	ПАК	ПЛ	ПДМАЭМ	ПВП	ПГК
$pK^{**}_{хар}$	4,8	10,4	6,2	4,2	4,8

При смешивании водных растворов солей полиоснований ПЛ·HCl, ПДМАЭМ·HCl с ПАК и ПЭИ·HCl, ПДМАЭМ·HCl с ПГК наблюдается

* ПЭИ получен и охарактеризован в ИНХС АН СССР П. Н. Гембицким.

** Значения $pK_{хар}$ рассчитывали из кривых зависимости $pK = pH \pm \lg (\alpha / 1 - \alpha)$ от α (где α — степень диссоциации), как предел pK при $\alpha = 0$. Измерения проводили в растворах полиэлектролитов концентрации 0,005—0,0075 н. при концентрации хлористого натрия —0,0025—0,004 н. $pK_{хар}$ ПВП измерено в смеси воды и этанола (1 : 1).

понижение pH смеси [15]. Так, например, при смешении 0,015 н. раствора ПАК, имеющего pH = 3,8, с эквимолярным раствором ПЛ·HCl, имеющим pH = 5,4, pH смеси становится равным 2,85. Это значение устанавливается в течение нескольких минут и затем сохраняется постоянным; при этом наблюдается слабая опалесценция растворов. Такое поведение смеси двух полиэлектролитов может быть объяснено протеканием реак-

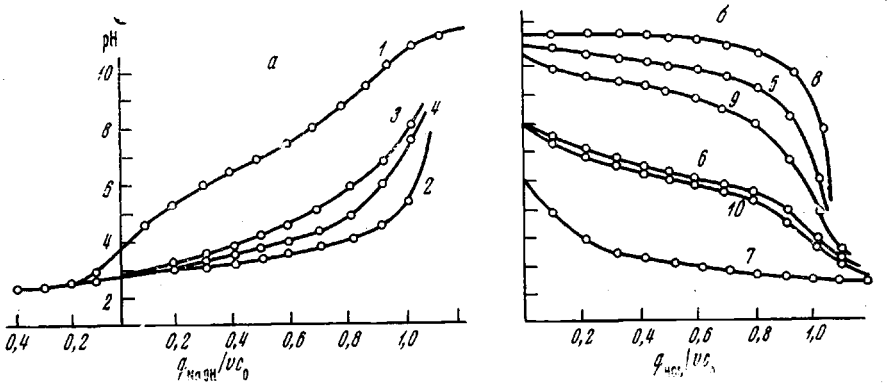


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПАК (*1*); ПАК — ПЛ·HBr (*2*); ПАК — ПДМАЭМ·HCl (*3*); ПАК — ПВП·C_2H_5Br (*4*); ПЛ (*5*); ПДМАЭМ (*6*); ПВП (*7*), ПЛ — ПАКNa (*8*), ПДМАЭМ — ПАКNa (*9*), ПВП — ПССNa (*10*)

ции между полиэлектролитами с выделением протонов и образованием солевого полиэлектролитного комплекса по схеме

$$\left|\begin{matrix}- K^+A^- \\ - K^+A^-\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}HOOC - \\ HOOC -\end{matrix}\right| \rightleftarrows \left|\begin{matrix}- K^+ {}^-OOC - \\ - K^+ {}^-OOC -\end{matrix}\right| + nH^+ + nA^- \qquad (I)$$

Равновесие аналогичной реакции для низкомолекулярных модельных соединений практически нацело сдвинуто влево. Более того, реакция не идет и в том случае если только один из компонентов имеет полимерную природу. Так, например, ПЛ·HCl не вступает в реакцию I в водном растворе с пропионовой кислотой.

Как уже указывалось, одним из продуктов реакции I является полиэлектролитный комплекс, нерастворимый в воде. Это обусловлено гидрофобизацией макромолекул, так как ионогенные группы, ответственные за растворимость полимеров в водных растворах, оказываются блокированными. Если такие растворы титровать щелочами, то можно наблюдать усиление опалесценции, обусловленное дальнейшим протеканием реакции образования полиэлектролитного комплекса. Комплекс выделяется из раствора в виде частиц, имеющих глобулярное строение, о чем можно судить на основании электронно-микроскопических исследований [16].

В принципе, реакции между полиэлектролитами можно было бы контролировать методом турбидиметрии; однако известно, что этот метод нуждается в калибровке, и из турбидиметрических данных невозможно сделать однозначных выводов о количестве солевых связей, образующихся между макромолекулами. Такую возможность дает метод потенциометрического титрования, так как при образовании комплекса в раствор выделяется сильная кислота, концентрацию которой можно определить. Если центрифугированием отделить образующийся полиэлектролитный комплекс и измерить pH маточного раствора, то оказывается, что концентрация водородных ионов практически не меняется при удалении комплекса из реакционной смеси. Это доказывает, что избыточные протоны являются продуктом реакции, протекающей по схеме I.

Из рис. 1, *а* видно, что ПАК в смеси с солью полимерного основания титруется как сильная кислота [17]. Определим степень превращения θ

в реакции следующим образом: $\theta = c_к/c_0$, где $c_к$ — концентрация солевых связей, *осново-моль/л*, c_0 — исходная концентрация полиэлектролита, *осново-моль/л*.

$c_к$ при любом значении pH можно рассчитать по формуле

$$c_к = q_{NaOH}/v + [H^+] - [H^+]_{пк}, \qquad (1)$$

где q_{NaOH} — количество введенной щелочи, *г-экв*, v — объем реакционной смеси, *л*, $[H^+]$ — концентрация протонов в растворе, *г-ион/л*; $[H^+]_{пк}$ — концентрация протонов в растворе, создаваемая непрореагировавшей поликислотой, *г-ион/л*.

Поскольку третий член уравнения $[H^+]_{пк}$ не поддается экспериментальному определению, он был рассчитан по формуле

$$[H^+]_{пк} = \sqrt{k_{хар\,пк} c_0} \qquad (2)$$

В этом выражении мы допускаем, что диссоциация полимерной кислоты описывается $k_{хар_{пк}}$, такое допущение справедливо для области pH < < pH°$_{пк}$, где pH°$_{пк}$ — pH исходного раствора поликислоты. Здесь мы не учитываем также влияние протонов, выделяющихся по реакции I, на диссоциацию поликислоты и изменение концентрации поликислоты в процессе реакции. Относительная ошибка такого приближения, как правило, не превышала 5% (при необходимости вводили поправку).

Помимо только что рассмотренных реакций безусловный интерес представляют реакции обмена между теми же парами полиэлектролитов, протекающие в щелочных средах. В таких растворах полимерные кислоты практически нацело ионизованы, а макромолекулы полиоснований незаряжены. В этом случае реакцию между полиэлектролитами можно представить схемой

$$\begin{matrix} -COO^-K^+ & B- \\ -COO^-K^+ & B- \end{matrix} + \left| \begin{matrix} H_2O \\ \rightleftarrows \end{matrix} \right| \begin{matrix} -COO^-HB^+- \\ -COO^-HB^+- \end{matrix} \Bigg| + n\,OH^- + nK^+ \qquad (II)$$

В соответствии со схемой II реакции между солями слабых поликислот и слабыми полиоснованиями должны сопровождаться повышением pH раствора и образованием солевого комплекса. В действительности при смешении ПАКNa с ПЛ, ПАКNa с ПДМАЭМ, ПГКNa с ПЭИ, ПГКNa с ПДМАЭМ наблюдается увеличение pH раствора и образование полиэлектролитного комплекса, сопровождающееся возникновением опалесценции. Как и в случае кислых растворов, образование комплекса можно контролировать потенциометрическим методом, оценивая количество выделяющейся в реакции щелочи. Равновесие реакции II можно сместить в сторону образования полиэлектролитного комплекса, вводя в растворы кислоты, например, HCl.

Кривые потенциометрического титрования смесей ПЭИ — ПГКNa, ПДМАЭМ — ПГКNa, ПДМАЭМ — ПССNa вполне аналогичны кривым *8—10*. Из данных потенциометрического титрования можно рассчитать θ при любом значении pH. Для этого можно воспользоваться уравнением

$$\theta c_0 = \frac{q_{HCl}}{v} + [OH^-] - \sqrt{\frac{K_w}{k_{хар_{пк}}} c_0}, \qquad (3)$$

где $[OH^-]$ — концентрация гидроксильных групп в реакционной смеси, *г-ион/л*, q_{HCl} — количество введенной кислоты, *г-экв*, K_w — ионное произведение воды.

Это уравнение справедливо при тех же допущениях, которые использованы при выводе уравнения (2). Те же самые выражения пригодны для описания реакций полиэлектролитов, относящихся ко второй группе: ПАК—ПВП·C_2H_5Br, ПДМАЭМ—ПССNa, ПВП—ПССNa (реакцию между ПВП и ПССNa мы изучали в смеси вода — этанол (50 : 50, об.%).

Образование комплекса ПАК—ПВП·C_2H_5Br имеет смысл изучать только в кислых средах, а реакции между ПДМАЭМ и ПССNa, ПВП и ПССNa — только в щелочных средах. Кривые потенциометрического титрования смесей ПАК — ПВП·C_2H_5Br и ПВП — ПССNa приведены на рис. 1, *а* (кривая *4*) и на рис. 1, *б* (кривая *1*). Результаты расчета θ в реакциях указанных полиэлектролитов приведены на рис. 2. Растворы, в которых можно было бы ожидать высоких выходов комплексов, остаются недоступными для исследования по причинам, оговоренным выше. Этим объясняется отсутствие средней части кривых на рис. 2.

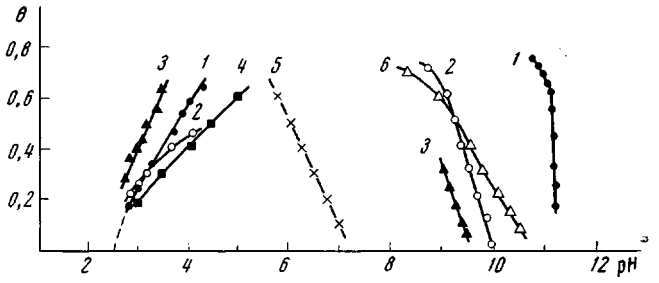


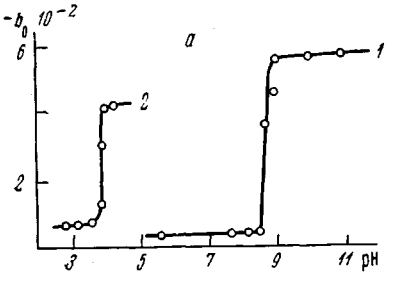
Рис. 2. Зависимость θ от pH для ПАК — ПЛ (*1*); ПАК — ПДМАЭМ (*2*); ПГК — ПДМАЭМ (*3*); ПАК — ПВП·C_2H_5Br (*4*); ПВП — ПССNa (*5*); ПДМАЭМ — ПССNa (*6*)

Рассмотрим некоторые характерные особенности приведенных кривых. Из рис. 2 видно, что в кислой области кривые зависимости θ от pH для разных пар расположены близко друг к другу по шкале pH. Кривые, соответствующие тем же парам в щелочной области, сильно разнесены. Если обратиться к константам диссоциации функциональных групп этих полимеров, то можно обнаружить, что $K_{кар}$ поликислот (ПАК, ПГК) совпадают, а константы диссоциации исследованных полиоснований (ПДМАЭМ, ПЛ, ПВП) существенно различаются, причем смещение области pH, в которой происходит реакция между полиэлектролитами, по шкале pH соответствует изменению силы полимерного основания. Кроме того, следует отметить, что наклон кривых θ от pH различен для различных пар электролитов, что может быть связано со строением реагирующих макромолекул. Можно видеть также, что для одной и той же пары взаимодействующих макромолекул наклон кривых θ от pH в щелочной области больше, чем в кислой. Это связано, вероятно, с тем, что работа заряжения цепочки поликислоты на полиосновании и, наоборот, цепочки полиоснования на поликислоте, различна.

Потенциометрическое титрование комплексов проводили после смешения растворов ионизованного и неионизованного полиэлектролитов. Как видно из рис. 2, почти во всех случаях при этом достигались значительные выходы комплексов, порядка 20%. Поэтому кривые зависимости θ от pH ограничены снизу значениями порядка 20%. Однако имеется возможность исследовать процесс образования комплекса и при меньших значениях θ. Это показано на примере реакции ПЛ·HCl с ПАК. Если после смешения растворов этих полимеров титровать смесь соляной кислотой, то кривые зависимости pH от η_{HCl}/vc_0 для раствора ПАК и раствора смеси ПАК — ПЛ·HCl при некотором значении pH практически совпадают (рис. 1, *а*). Введение соляной кислоты приводит к разрушению полиэлектролитного комплекса и, соответственно, к уменьшению опалесценции раствора. Как видно из рис. 1, *а*, комплекс при этом поглощает протоны, что позволяет оценить θ в этой области: $\theta = \Delta[H^+]/c_0$, где $\Delta[H^+]$ — разность концентраций протонов в растворе смеси полиэлектролитов и ПАК той же концентрации при фиксированном количестве введенной HCl. Эти данные изображены на рис. 2 пунктирной линией. Однако в об-

ласти малых значений θ ошибка в экспериментальной оценке $\Delta[H^+]$ возрастает и определяется точностью прибора (0,02 ед. pH).

До сих пор речь шла о реакциях образования комплексов, однако, с тем же успехом, приведенные в работе результаты можно получить, исследуя процессы разрушения или диссоциации комплексов, т. е. анализируя данные обратного титрования. Эти данные получены нами для указанных пар полиэлектролитов и практически совпадают с данными прямого титрования, т. е. реакции образования комплексов обратимы.



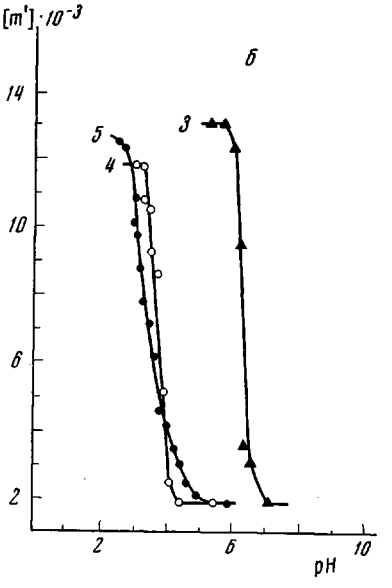


Рис. 3. Зависимость параметра, характеризующего степень спиральности полипептида b_0 (растворитель: вода — этанол), (*а*) и приведенного среднего вращения, приходящегося на остаток аминокислоты [m'] в водных растворах, (*б*) от pH для ПЛ (*1*); ПЛ — ПАК (*2*); ПГК (*3*); ПГК — ПДМАЭМ (*4*) и ПГК — ПЭИ (*5*)

Среди исследованных полиэлектролитов имеются два полипептида, ПЛ и ПГК, способные в водных растворах претерпевать конформационный переход клубок — спираль. На примере систем ПАК — ПЛ и ПГК — ПЭИ, ПГК — ПДМАЭМ изучено влияние взаимодействия противоположно заряженных макроионов на конформационные изменения в водных растворах ПАК — ПЛ, ПГК — ПЭИ и ПГК — ПДМАЭМ в зависимости от pH смеси. Данные ДОВ для этих систем представлены на рис. 3. Для системы ПАК—ПЛ конформационный переход ПЛ клубок — спираль происходит (в смеси воды и этанола 60 : 40) при pH = 3,5 — 4,0; в том же растворителе, но при отсутствии ПАК конформационный переход наблюдается при pH = 8,5 — 9, т. е. устойчивой конформацией полипептида в комплексе его с ПАК является α-спиральная конформация [18].

Для систем ПГК — ПДМАЭМ, ПГК — ПЭИ также обнаружено смещение области конформационного перехода. Конформационный переход ПГК в водных растворах происходит при pH = 6,0 — 6,5. В водных смесях ПГК — ПДМАЭМ, ПГК — ПЭИ образование α-спиральной конформации наблюдается при pH = 3 — 4. Такое смещение области конформационного перехода свидетельствует о том, что устойчивая конформация ПГК в комплексах ПГК — ПДМАЭМ, ПГК — ПЭИ отлична от конформации α-спирали. ДОВ комплексов в области эффекта Коттона соответствует конформации статистического клубка. Эти факты не позволяют описать конформационное равновесие в комплексах полипептидов с полиэлектролитами только с учетом заряда цепочки полипептида, как это принято при рассмотрении конформационных переходов полипептидов в водных растворах. Образование комплекса заряженной цепочки полипептида и противоположно заряженного полиэлектролита сопровождается уменьшением эффективного заряда макромолекул полипептида, поскольку звенья

полимерной цепи, участвующие в образовании солевых связей, можно в первом приближении рассматривать как незаряженные, по аналогии с ионными парами. Таким образом, при образовании полиэлектролитных комплексов возможны различные конформационные эффекты. Так, образование комплекса ПЛ с ПАК приводит к спирализации полипептида, а образование комплексов ПГК с ПДМАЭМ или ПЭИ приводит к разрушению α-спиральной конформации. Отсюда следует, что конформация полипептидной цепочки в комплексе с полиэлектролитами в значительной степени определяется стерическим соответствием компонентов комплекса.

Резюмируя все изложенное, следует еще раз указать, что изученные реакции невозможно осуществить, используя в качестве реагентов соответствующие модельные низкомолекулярные соединения. Протекание реакций между полиэлектролитами оказывается возможным благодаря высокой локальной концентрации связанных в цепочки функциональных групп обоих реагентов.

Из рассмотрения кривых зависимости θ от pH видно, что реакции образования полиэлектролитных комплексов протекают в узких интервалах изменения pH растворов и в этом смысле напоминают известные кооперативные конформационные переходы в растворах нуклеиновых кислот, полипептидов и белков. Кооперативность взаимодействий полиэлектролитов заложена в полимерной природе реагентов. Несомненный интерес представляет также исследование влияния близко расположенных функциональных групп на реакционную способность друг друга. Этот вопрос будет рассмотрен в следующей публикации.

Исследованные реакции представляют собой частный случай реакции между макромолекулами. Полученные результаты позволяют вскрыть характерные особенности этих реакций на макромолекулярном уровне.

Выводы

1. Методом потенциометрического титрования исследованы реакции обмена между слабыми полимерными кислотами и солями полимерных оснований, а также между слабыми полимерными основаниями и солями полимерных кислот.

2. Показано, что взаимодействие полиэлектролитов сопровождается выделением сильных низкомолекулярных кислот (щелочей) и образованием полимерного солевого комплекса, нерастворимого в воде. Реакции такого типа не протекают между модельными низкомолекулярными соединениями; образование полиэлектролитного солевого комплекса оказывается возможным благодаря кооперативному взаимодействию макромолекул полиэлектролитов.

3. Изучены конформационные переходы в комплексах полиакриловая кислота — поли-*L*-лизин, поли-*L*-глутаминовая кислота — поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат, поли-*L*-глутаминовая кислота — полиэтиленимин. Показано, что образование полиэлектролитных комплексов приводит к изменению конформации полипептидов.

Московский
государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michaels, R. Miekka, J. Phys. Chem., 65, 1765, 1961.
2. A. Michaels, L. Mir, N. Scneider, J. Phys. Chem., 69, 1447, 1965.
3. A. Michaels, Industr. and Engng. Chem., 57, 32, 1965.
4. A. Michaels, Encyclopedia of Polymer Sciens and Technology, v. 10, 1969, p. 765.
5. D. Olins, A. Olins, P. Hippel, J. Molek. Biol., 24, 157, 1967.
6. P. Kremers, E. Frederico, Europ. J. Biochem., 9, 275, 1969.
7. G. Felsenfeld, S. Huang, Biochim. et biophys. acta, 34, 234, 1959.
8. H. Sober, S. Schlossman, A. Yaron, Biochemistry, 5, 3608, 1966.
9. W. Gratzer, P. McPhie, Biopolymers, 4, 601, 1966.

10. S. Newman, W. Krigbaum, C. Langier, P. Flory, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
11. A. Boyes, U. Strauss, J. Polymer Sci., 22, 463, 1956.
12. Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 177, 112, 1967.
13. M. Kato, T. Nakagawa, H. Akamaty, Bull. of Chem. Soc. Japan, 33, 322, 1960.
14. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, изд-во «Мир», 1968, стр. 119.
15. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., Б11, 327, 1969.
16. В. Б. Рогачева, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., Б12, 340, 1970.
17. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б12, 826, 1970.
18. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Каргин, Биофизика, 15, 389, 1970.

COOPERATIVE INTERACTION OF SYNTHETIC POLYELECTROLYTES IN AQUEOUS SOLUTIONS

A. B. Zezin, V. V. Lutsenko, V. B. Rogacheva,
O. A. Aleksina, R. I. Kalyuzhnaya, V. A. Kabanov, *V. A. Kargin*

Summary

The exchange reactions between weak polymeric acids and salts of polymeric bases, and also between weak polymeric bases and salts of polymeric acids have been studied by means of potentiometric titration. It is shown that interaction of polyelectrolytes is accompanied by separation of strong low-molecular acids (alkalis) and by formation of polymeric salt complexes. Reactions of this type do not occur between model low-molecular compounds. Formation of polyelectrolyte complexes is possible owing to cooperative interaction of polyelectrolyte macromolecules. The effect of the interaction of polyelectrolytes on the conformational transitions in polypeptides has been demonstrated as exemplified by the systems: poly(acrylic acid)-poly-*L*-lysine, poly(*L*-glutamic acid)-poly(N,N-dimethyl-N-ethylaminoethyl methacrylate), poly(*L*-glutamic acid)-polyethyleneimine.