

УДК 541.64:542.952/.954

ОСОБЕННОСТИ РАВНОВЕСИЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ  
КОМПЛЕКСОВ ПОЛИКИСЛОТ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов,  
В. А. Кабанов

Кооперативное взаимодействие комплементарных структур широко реализуется в природе и играет огромную роль в живых организмах. Бинарные системы, состоящие из кооперативно связанных полимерных цепей, представляют определенный интерес и с практической точки зрения, так как, теряя свойства исходных индивидуальных компонентов, они приобретают комплекс новых свойств. Благодаря этому из многих известных полимеров можно, в принципе, получить совершенно новые материалы [1].

Недавно сообщалось, что кооперативное взаимодействие растущих полимерных цепей с макромолекулярными матрицами может существенно влиять на кинетику полимеризации, причем способность матрицы прочно ассоциировать с образующимися цепями появляется лишь в случае, если степень полимеризации матрицы превышает некоторую критическую величину [2].

Очевидно, что если устойчивость комплексов зависит от длины входящих в их состав макромолекул, то этот же параметр должен в сильной степени влиять и на другие свойства комплексов.

В данной работе исследовано влияние молекулярного веса полиэтиленгликоля (ПЭГ) и ряда других факторов (концентрации, pH среды, температуры) на его комплексование с полиметакриловой (ПМАК) и полиакриловой (ПАК) кислотами. О существовании таких комплексов имеются некоторые сведения в литературе [3], где высказывается предположение, что ассоциация ПЭГ с поликислотами осуществляется путем образования межмолекулярных водородных связей.

ПМАК и ПАК были получены радикальной полимеризацией соответствующих мономеров с перекисью водорода в качестве инициатора [4]. Водные растворы поликислот подвергали диялизу и высушивали сначала лиофильно, затем до постоянного веса в вакуумном термостате при 80°. Средневязкостный молекулярный вес ПМАК, определенный в абсолютном метаноле [4], составлял 100 000. Молекулярный вес ПАК определяли также вискозиметрически в водном растворе едкого натра [5]; он был равен 120 000.

Изотактическую ПАК получали гидролизом изотактического полиизопропилакрилата, синтезированного анионной полимеризацией изопропилакрилата с фенилмагнийбромидом в качестве катализатора при -60° [6]. Молекулярный вес изотактической ПАК, определенный вискозиметрически, был равен 330 000.

Узкие фракции ПЭГ фирмы Schuchardt (ФРГ) дополнительной очистке не подвергали.

Растворы для исследования готовили непосредственно перед измерением путем смешения растворов отдельных компонентов более высокой концентрации. Расчет концентраций растворов обычно вели по содержанию поликислоты в смеси; ПЭГ вводили в соответствующих мольных отношениях к поликислоте.

Вязкость растворов определяли в вискозиметре Уббелоде с временем истечения растворителя (воды) 87,7 сек. Измерение pH растворов осуществляли на лабораторном pH-метре марки ЛПМ-60М со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Все измерения выполняли при терmostатировании системы с точностью  $\pm 0,05^\circ$ .

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEM-5Y. Образцы готовили методом «теплового прикрепления» [7] из растворов эквимолярной смеси ПМАК и ПЭГ (концентрация ПМАК 0,05 г/дл), время прикрепления 5 мин. при 40°. Образцы оттеняли окисью вольфрама на вакуумной установке JEE-4B.

Исследование комплексования поликислот с ПЭГ проводили потенциометрическим и вискозиметрическим методами. Выбор потенциометрического метода обусловлен тем, что, как полагают [3], взаимодействие между

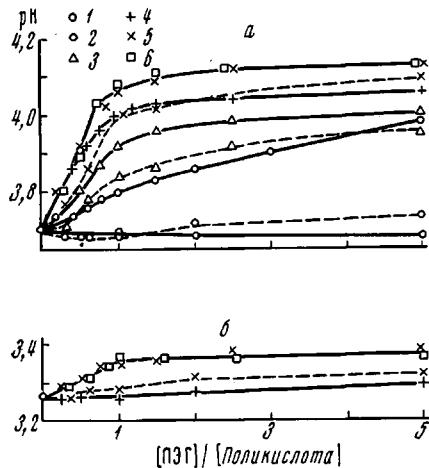


Рис. 1. Кривые титрования поликислот ПМАК (a) и ПАК (б) ПЭГ разных молекулярных весов:

1 — 1000, 2 — 2000, 3 — 3000, 4 — 6000, 5 — 15 000, 6 — 40 000.  
Сплошные кривые получены при 25°, пунктирные — при 16,5°. Концентрация поликислот 0,1 г/дл.  
Точки на оси ординат относятся к растворам чистых поликислот.  
Молекулярный вес ПМАК — 100 000. ПАК — 120 000

компонентами комплекса осуществляется через водородные связи недиссоциированных карбоксильных групп поликислоты с атомами кислорода ПЭГ. Если это так, то комплексование должно сопровождаться понижением концентрации водородных ионов, что приведет к повышению рН раствора. Потенциометрический метод может служить для определения несвязанной в комплексе поликислоты и, следовательно, для определения концентрации комплекса.

Ассоциация поликислоты и ПЭГ должна сопровождаться понижением плотности заряда на макромолекулах поликислоты и существенным возрастанием гидрофобности из-за экранирования гидрофильных групп в комплексе. Вследствие этого плотность и размеры клубков поликислоты могут сильно измениться, о чем позволят судить вискозиметрические измерения. Для такого рода исследований естествен выбор области разбавленных растворов, так как при комплексовании в концентрированных растворах велика вероятность образования сплошной пространственной сетки.

На рис. 1 приведены результаты титрования ПМАК и ПАК полизтиленгликолями различных молекулярных весов  $M$  (здесь и далее в отношении ПЭГ / поликислота концентрации входят в осново-моль на литр). Из рисунка видно, что при 25° добавление ПЭГ с  $M = 1000$  к раствору ПМАК концентрации 0,1 г/дл не влияет на рН. Добавление ПЭГ с  $M = 2000$  и 3000 вызывает постепенное повышение рН растворов, причем рН растет быстрее, если добавлять ПЭГ с  $M = 3000$ . Введение ПЭГ с  $M = 6000$ , 15 000 и 40 000 сопровождается быстрым повышением рН с достижением предела при соотношении ПЭГ / ПМАК = 1; дальнейший рост концентрации ПЭГ слабо влияет на рН. Аналогичным образом ведут себя растворы ПАК, однако повышение рН наблюдается при более высоких молекулярных весах ПЭГ (6000), и эффект выражен слабее, чем в случае ПМАК.

В полном соответствии с результатами потенциометрического титрования находятся данные измерения приведенной вязкости растворов поликислот, содержащих ПЭГ (рис. 2); концентрации ПМАК и ПАК всюду равны 0,1 г/дл. Как видно из рис. 2, а, добавление ПЭГ с  $M = 1000$  и ниже к раствору ПМАК не влияет на вязкость. При добавлении ПЭГ с  $M = 3000$  и выше вязкость сначала быстро падает, достигая минимума при соотношении ПЭГ / ПМАК = 1, причем  $\eta_{\text{уд}} / c$  в точке минимума не зависит от молекулярного веса ПЭГ и ПМАК; дальнейший рост вязкости связан с ростом концентрации избыточного, незакомплексованного ПЭГ. ПЭГ с  $M = 2000$  занимает промежуточное положение — его добавление вызывает падение вязкости, но не столь сильное, как в случае более высокомолекулярных фракций ПЭГ. Аналогичная картина наблюдается для растворов смесей ПАК с ПЭГ, однако падение вязкости происходит лишь при молекулярных весах ПЭГ, равных 6000 и выше (рис. 2, б). Резкое падение вязкости смесей растворов ПМАК и ПАК с ПЭГ в узком интервале молекулярных весов ПЭГ хорошо видно из рис. 2, в, на котором приведены зависимости  $\eta_{\text{уд}} / c$  от молекулярного веса ПЭГ для систем ПМАК — ПЭГ и ПАК — ПЭГ при мольном отношении ПЭГ / поликислота = 1.

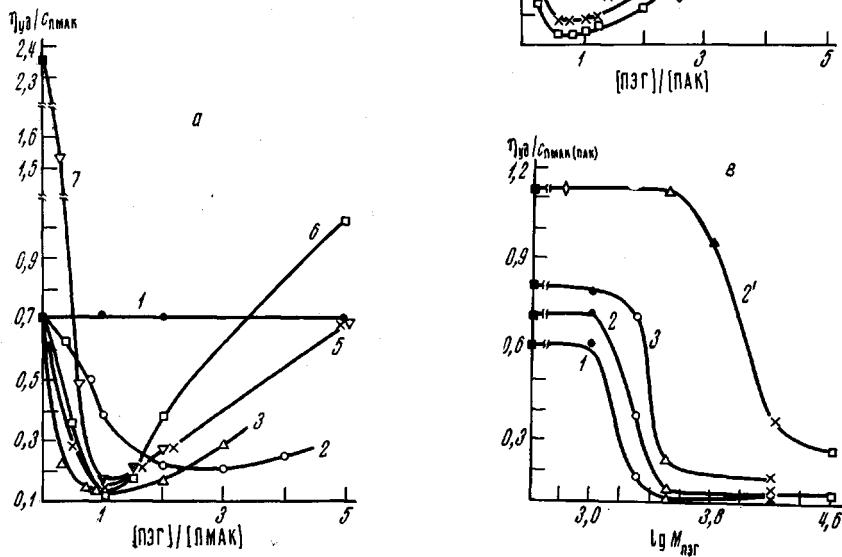


Рис. 2. Зависимости приведенных вязкостей растворов смесей ПМАК — ПЭГ (а), ПАК — ПЭГ (б) от отношения ПЭГ/поликислота для разных молекулярных весов ПЭГ (условные обозначения те же, что на рис. 1; символы со штрихом относятся к обычной ПАК 25°, концентрация поликислот 0,1 г/дл; молекулярный вес ПМАК — 100 000, ПАК — 120 000, изотактической ПАК ( $3''$ ,  $4''$  и  $5''$ ) — 330 000; кривая 7 — смесь ПМАК с  $M = 440 000$  и ПЭГ с  $M = 15 000$ ); в — эквимолярных смесей ПМАК (1—3) и ПАК (2') с ПЭГ от молекулярного веса ПЭГ при 40 (1), 25 (2,2') и 15° (3)

Из данных рис. 1 и 2 вытекают три важных следствия: 1) поликислоты (ПАК или ПМАК, полученные радикальной полимеризацией) и ПЭГ входят в состав комплекса в эквимолярном отношении. Об этом свидетельствуют положение минимумов вязкости на рис. 2, а, б и достижение предель-

ных значений pH (рис. 1) при соотношении ПЭГ / поликислота = 1 в случае высокомолекулярных ПЭГ; 2) образование комплекса носит кооперативный характер; в нем участвуют только молекулы ПЭГ, длина которых превышает некоторую критическую величину; 3) прочность комплекса и критический размер цепи ПЭГ зависят от химического строения поликислоты. Для образования комплекса ПМАК — ПЭГ достаточно, чтобы молекулярный вес ПЭГ достиг величины 2000, тогда как ПАК начинает заметно взаимодействовать с ПЭГ только, если его  $M \sim 6000$ .

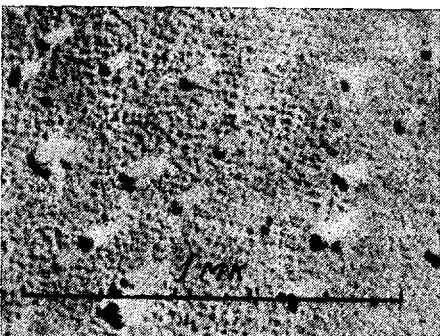


Рис. 3. Электронная микрофотография частиц комплекса ПМАК — ПЭГ. Молекулярный вес ПМАК — 100 000, ПЭГ — 15 000, концентрация ПМАК 0,05 г/дл, мольное отношение ПЭГ/ПМАК = 1, время прикрепления 5 мин., оттенение окисью вольфрама

Поликислоты (ПАК и ПМАК), полученные радикальной полимеризацией, обладают преимущественно синдиотактической структурой цепей [8]. Как видно из рис. 2, б, микроструктура цепи заметно влияет на стехиометрию комплекса: минимум вязкости в смесях растворов изотактической ПАК и ПЭГ наблюдается при более высоком отношении ПЭГ / ПАК  $\sim 1,5$ .

По данным электронно-микроскопических исследований (рис. 3), частицы комплекса представляют собой клубки шарообразной формы. К этому же выводу приводит изучение вязкости растворов комплексов. Как видно из рис. 2, а, приведенная вязкость растворов при ПЭГ / ПМАК-1 не зависит от молекулярного веса ПЭГ и ПМАК в области высоких молекулярных весов ПЭГ. Приведенная вязкость этих растворов не зависит также и от концентрации комплекса (рис. 5, а, кривая 3), т. е. растворы комплексов подчиняются уравнению Эйнштейна для растворов плотных шарообразных частиц

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi),$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора и растворителя соответственно,  $\varphi$  — объемная доля растворенного вещества. Используя это уравнение, можно приближенно оценить содержание растворителя в клубках комплекса, полагая, что их плотность равна плотности растворителя. Такой приближенный подсчет показывает, что частицы комплекса содержат  $\sim 75\%$  воды и  $25\%$  полимера. Для более точной оценки необходимо измерить плотность частиц комплекса. Однако и на основании этого приближенного расчета можно заключить, что частицы комплекса — плотные клубки, содержащие очень мало растворителя.

Из данных по разбавлению растворов, содержащих компоненты комплекса в эквимолярном отношении (рис. 4, а) можно найти степень превращения при комплексовании  $\theta_1' = (c_0 - c_x)/c_0$  и ее зависимость от концентрации компонентов (рис. 4, б), где  $c_0$  — общая концентрация карбоксильных групп в растворе,  $c_x$  — концентрация карбоксильных групп, неассоциированных с ПЭГ,  $c_0 - c_x$  — концентрация карбоксильных групп, образовавших связь с ПЭГ;  $c_x$  можно найти графическим способом, как показа-

но на рис. 4, а, в предположении, что при образовании комплекса степень диссоциации несвязанных карбоксильных групп не изменяется.

Из рис. 4, б хорошо видно, что  $\theta_1'$  в смесях растворов ПМАК с низкомолекулярными ПЭГ уменьшаются с разбавлением растворов. Это прямо указывает на диссоциацию комплексов при разбавлении, т. е. на существование равновесия в растворе



Диссоциация комплексов низкомолекулярных ПЭГ с ПМАК при разбавлении подтверждается данными вискозиметрических измерений

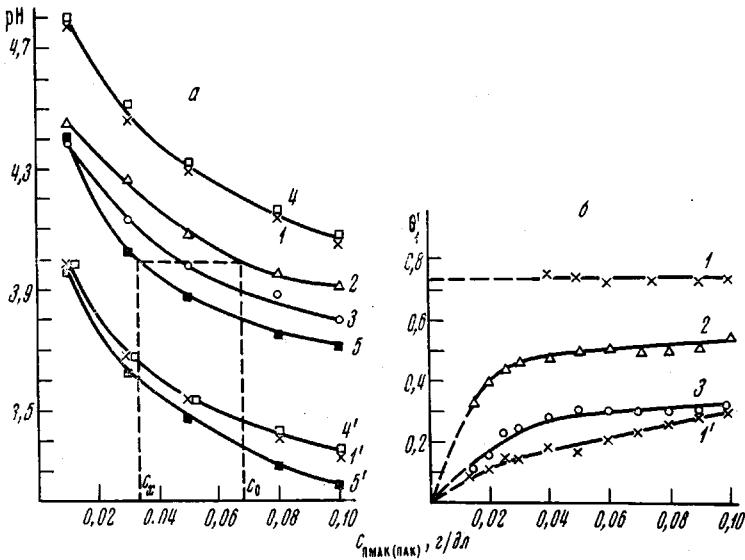


Рис. 4. Зависимости от концентрации pH растворов комплексов поликислот с ПЭГ (а) и степени превращения при комплексовании поликислот с ПЭГ разных молекулярных весов (б) при 25°

Молекулярные веса ПЭГ: 1, 1' — 15 000, 2 — 3000, 3 — 2000, 4, 4' — 40 000, 5, 5' — без ПЭГ. Кривые 1—5 относятся к ПМАК, 1', 4', 5' — к ПАК. Молекулярный вес ПМАК — 100 000, ПАК — 120 000

(рис. 5, а). Для комплексов ПМАК с высокомолекулярными ПЭГ характерно полное отсутствие типичного для полиэлектролитов возрастания приведенной вязкости при разбавлении (кривая 3), т. е. эти комплексы практически не распадаются при разбавлении и их растворы не содержат свободной ПМАК. Что касается растворов комплексов ПМАК с ПЭГ ( $M = 2000$  и  $3000$ ), то при их разбавлении приведенная вязкость растет, приближаясь к вязкости растворов ПМАК соответствующих концентраций без ПЭГ (примечательно, что при разбавлении растет не только  $\eta_{\text{уд}} / c_{\text{пмак}}$ , но и время истечения этих растворов через капилляр, т. е. абсолютное значение вязкости). Существование истинного равновесия (1) в растворах ПМАК и низкомолекулярных ПЭГ следует также из результатов исследования устойчивости комплексов при различных температурах. На основании данных, приведенных на рис. 1, можно прийти к заключению, что комплекс ПМАК — ПЭГ становится прочнее при повышении температуры (ср. кривые, соответствующие 16,5 и 25°). Последнее подтверждается и данными вискозиметрических измерений. На рис. 5, б приведены зависимости приведенной вязкости растворов комплексов ПМАК с ПЭГ ( $M = 15000$  и  $2000$ ) от температуры. Комплекс с ПЭГ ( $M = 15000$ ) практически устойчив во всем исследованном температурном интервале, о чем свидетельствует независимость приведенной вязкости от температуры. Что касается комплекса с ПЭГ с  $M = 2000$ , то вязкость его растворов при 15°

приближается к вязкости раствора ПМАК, а при повышении температуры падает, совпадая при  $40^{\circ}$  с вязкостью комплекса ПМАК с ПЭГ с  $M = 15\ 000$ . Кривая 2 воспроизводится как при нагревании, так и при охлаждении растворов, т. е. исследованная система обратима.

Увеличение прочности связи ПМАК—ПЭГ с повышением температуры указывает на существенную роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса. К этому же заключению приводит сравнение свойств

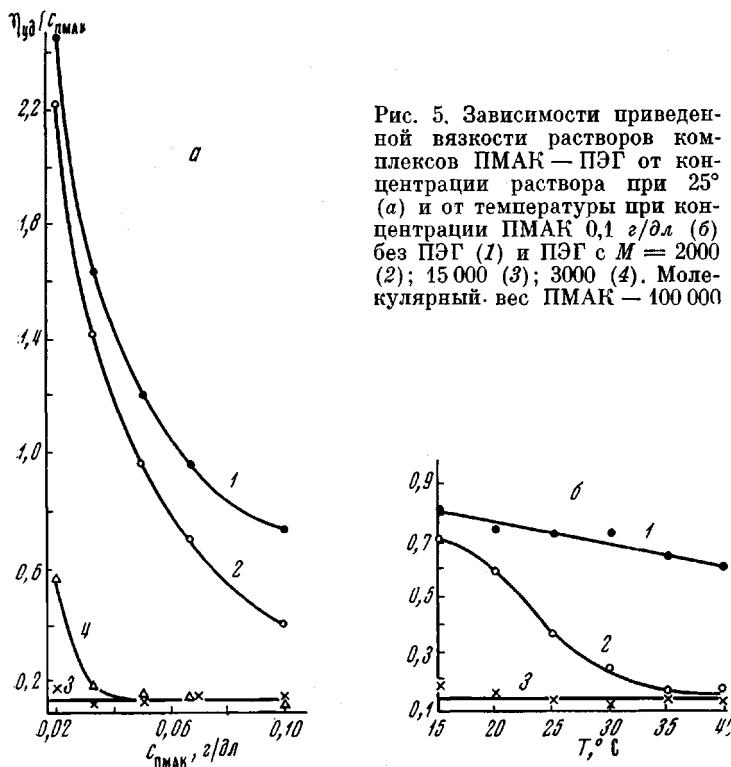


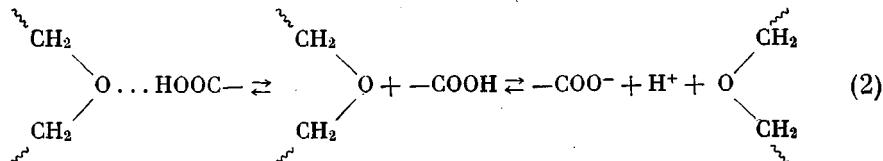
Рис. 5. Зависимости приведенной вязкости растворов комплексов ПМАК—ПЭГ от концентрации раствора при  $25^{\circ}$  (а) и от температуры при концентрации ПМАК  $0,1 \text{ г/дл}$  (б) без ПЭГ (1) и ПЭГ с  $M = 2000$  (2);  $15\ 000$  (3);  $3000$  (4). Молекулярный вес ПМАК —  $100\ 000$

комплексов ПМАК—ПЭГ со свойствами комплексов ПАК—ПЭГ. Метильные группы в ПМАК повышают ее гидрофобность и способствуют более прочной ассоциации ПЭГ с ПМАК.

Таким образом, взаимодействие высокомолекулярной ПМАК с низкомолекулярным ПЭГ является обратимой реакцией, причем с ростом молекулярного веса ПЭГ равновесие в этой реакции сдвигается в сторону образования комплекса (вероятно, аналогичная картина должна наблюдаваться при ассоциации высокомолекулярного ПЭГ с низкомолекулярными поликислотами). Прочность комплекса быстро растет с увеличением молекулярного веса ПЭГ и при достижении  $M = 15\ 000$  равновесие в реакции (1) практически полностью сдвинуто вправо, т. е. комплекс, образованный высокомолекулярными ПМАК и ПЭГ не диссоциирует на макромолекулярные компоненты. Последний вывод подтверждается следующими экспериментальными данными: а) постоянством приведенной вязкости растворов комплексов при разбавлении и в широком температурном интервале; б) независимостью степени превращения  $\theta_1'$  от соотношения компонентов комплекса в растворе (в самом деле, при титровании растворов ПМАК высокомолекулярными ПЭГ pH достигает предельного значения при соотношении ПЭГ/ПМАК = 1, и дальнейшее повышение концентрации ПЭГ на pH уже практически не влияет); в) независимостью степени превращения от концентрации раствора.

Казалось бы, здесь возникает противоречие, так как с одной стороны, при эквимолярном соотношении в растворе высокомолекулярных ПМАК и

ПЭГ все макромолекулы связаны в прочный комплекс, т. е. выход реакции (1) составляет практически 100%, а с другой стороны, определенная экспериментально предельная степень превращения  $\theta_1'$  пред  $< 1$  и составляет величину  $\sim 0,7$ . Это противоречие, однако, легко устранить, если учсть, что в самой частице комплекса может иметь место равновесие

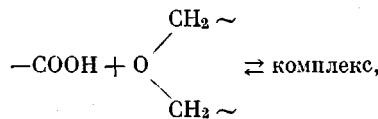


На возможность существования такого рода равновесия в комплексах полиэлектролитов указывалось в работе Зезина и др. [9].

Здесь мы приходим к важному выводу о том, что при кооперативных реакциях между макромолекулами возможно существование двух типов равновесий. Равновесие первого типа имеет место внутри частицы комплекса (для системы ПМАК — ПЭГ это равновесие описывается уравнением (2)). В принципе, зная степень превращения  $\theta_1 = n_k/n_0$  внутри ассоциированной пары макромолекул ( $n_0$  — среднее число групп в комплексе, способных образовывать связь,  $n_k$  — среднее число групп, образовавших связь), можно рассчитать константу внутреннего равновесия комплекса  $K_1$  и найти соответствующие термодинамические параметры реакции (2).  $\theta_1$ , очевидно, является функцией температуры, зависит от геометрического соответствия образующих комплекс макромолекул и не зависит от концентрации и соотношения компонентов в растворе, так как равновесие осуществляется в пределах клубков комплекса, которые в данном случае следует рассматривать как отдельную фазу.  $\theta_1$  можно экспериментально определить как предельную степень превращения, достижимую при повышении степени полимеризации компонентов комплекса.

Для исследованной здесь системы экспериментальное определение  $\theta_1$  затруднительно;  $\theta_1'$  пред  $= 0,73$ , найденное из данных рис. 4, б, является лишь эффективной величиной, так как если частицы комплекса представляют собой достаточно плотные кубки, то основная часть водородных ионов будет предуцироваться с поверхности этих клубков. Тогда  $\theta_1'$  пред будет функцией удельной поверхности клубков, величина которой может зависеть от размера цепей наиболее высокомолекулярного компонента, степени агрегации частиц комплекса и т. д. По этой причине установление связи между  $\theta_1$  и  $\theta_1'$  пред без дополнительных исследований не представляется возможным.

Равновесие второго типа осуществляется на макромолекулярном уровне (уравнение (1)). Константа равновесия  $K_2$  этой реакции должна, по-видимому, зависеть от молекулярного веса реагирующих макромолекул. В самом деле, реагирующей единицей в таких системах является кооперативный участок цепи, а рост степени полимеризации аналогичен увеличению числа взаимосвязанных реагирующих единиц. Поэтому увеличение молекулярного веса может привести к своего рода «сверхкооперативности» и еще большему упрочнению связи в комплексе. Возрастание прочности связи макромолекул ПМАК и ПЭГ с ростом молекулярного веса последнего в самом деле происходит, как это видно из рис. 1, 2, 4 и 5. Однако вид зависимости  $K_2$  от концентраций компонентов нам неизвестен. Поэтому для того, чтобы хотя бы грубо оценить зависимость прочности комплекса от молекулярного веса ПЭГ, мы рассчитаем некие эффективные константы  $K_2'$  реакции



т. е. будем условно рассматривать эту реакцию как бимолекулярную, не учитывая цепного строения макромолекул. Тогда, ограничиваясь случаем эквимолярного отношения компонентов  $K_2' = c_k / (c_0 - c_k)^2$ , где  $c_k$  — концентрация групп  $-\text{COOH}$  (моль/л), входящих в комплекс (независимо от того, находятся они там в связанным виде или в «петлях»),  $c_0$  — общая концентрация карбоксильных групп, моль/л; диссоциацией карбоксильных групп при расчете пренебрегаем, так как степень ионизации ПМАК достаточно мала, и это не внесет в расчет существенной ошибки. Тогда, если  $\theta_2 = c_k/c_0$  — степень превращения в реакции (1), имеем  $K_2' = \theta_2 / (c_0(1 - \theta_0))^2$ . Зная, что 100% ассоциации макромолекулярных цепей ПМАК ( $M = 100\,000$ ) и ПЭГ соответствует значение  $\theta_1'_{\text{пред}} = 0,73$ , и полагая, что степень завершенности реакции (1) не влияет на степень завершенности реакции (2) в закомплексованных участках, можно связать  $\theta_1'$  и  $\theta_2$  ( $\theta_1' = 0,73\theta_2$ ).  $K_2'$  легко найти, построив график зависимости  $\theta_2 / (1 - \theta_2)^2$  от  $c_0$ . Таким образом мы получили для ПЭГ с  $M = 2000$   $K_2'_{(2000)} = 1,3 \cdot 10^2$ , для ПЭГ с  $M = 3000$   $K_2'_{(3000)} = 9,6 \cdot 10^2$  л/моль. Учитывая, что ошибка в определении pH составляет  $\pm 0,02$  pH, на основании данных рис. 1 и 4 можно показать, что для ПЭГ  $M = 1000$   $K_2'_{(1000)}$  составляет величину порядка 10 л/моль и ниже, а для ПЭГ с  $M = 15\,000$   $K_2'_{(15\,000)}$  выше  $10^4$  л/моль, т. е. прочность комплекса в самом деле быстро растет с увеличением длины реагирующих макромолекул — при увеличении молекулярного веса в 15 раз (от 1000 до 15000) константа устойчивости возрастает более чем в 1000 раз.

Термодинамическое описание исследованных систем и влияние среды на комплексообразование составляет предмет дальнейших публикаций.

## Выводы

1. Методами потенциометрии и вискозиметрии изучено комплексообразование поликариловой и полиметакриловой кислот с полиэтиленгликолем различных молекулярных весов в разбавленных растворах. Показано, что компоненты входят в комплекс в эквимолярном отношении.

2. Высказано предположение, что при образовании макромолекулярных комплексов существует два типа равновесий: на макромолекулярном уровне и внутри ассоциированной пары макромолекул. Показано, что равновесная ассоциация макромолекул быстро увеличивается с ростом их молекулярного веса и при высоких молекулярных весах равновесие практически полностью сдвигается в сторону образования комплекса. Равновесие внутри ассоциированной пары макромолекул, по-видимому, следует рассматривать как равновесие в отдельной фазе.

3. Гидрофобные взаимодействия играют существенную роль в стабилизации комплексов. Прочность комплексов растет с повышением температуры.

Московский  
государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию:  
17 IX 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. L. Smith, A. E. Winslow, D. E. Petersen, Industr. and Engng Chem., **51**, 1361, 1959.
2. Е. Осада, А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, **191**, 399, 1970.
3. F. E. Bailey, R. D. Lundberg, R. W. Callard, J. Polymer. Sci., **A2**, 845, 1964.
4. С. С. Уразовский, И. Т. Слюсаров, Высокомолек. соед., **3**, 420, 1961.
5. С. Рюити, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., **83**, 386, 1962.
6. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, А. В. Власов, Высокомолек. соед., **3**, 134, 1961.
7. С. Б. Стефанов, Биофизика, **7**, 725, 1962.
8. G. Schröder, Makromolek. Chem., **97**, 232, 1966.
9. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. Б. Рогачева, О. А. Алексина, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **A14**, 772, 1972.

EQUILIBRIUM PECULIARITIES IN COMPLEXING  
OF POLYMERIC ACIDS WITH POLY(ETHYLENE GLYCOLS)

*A. D. Antipina, V. Yu. Baranovskii, I. M. Papisov,  
V. A. Kabanov*

S u m m a r y

The complexing of poly(methacrylic acid) (PMAA) and poly(acrylic acid) (PAA) with poly(ethylene glycols) (PEG) of different molecular weights in diluted aqueous solutions has been studied. It is shown that the components are present in the complex in the equimolar ratio. The complexing is of a cooperative nature and is accompanied by a decrease of the hydrogen ions concentration in solution as well as of the solutions viscosity. The shape of the particles of the complexes in solution seems to be spherical. The hydrophobic interactions play a significant role in stabilization of the complexes, their strength increasing with temperature. At low molecular weights of PEG there exists an equilibrium in PMAC and PEG solutions of the type  $\text{PMAC} + \text{PEG} \rightleftharpoons \text{complex}$ . When the molecular weight of PEG changes from 1000 to 15 000 the stability constants increase more than 1000 times. At high molecular weights of the components this equilibrium is practically completely shifted in the direction of complexing. It is suggested that there exists a different type of equilibrium which is realized inside the particles of the complex. The equilibrium of this type does not depend on the concentration and ratio of the components and should be considered as an equilibrium in a separate phase.

---