

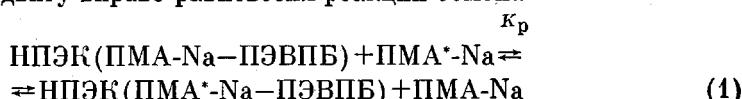
## ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

УДК 541(183.12+64)

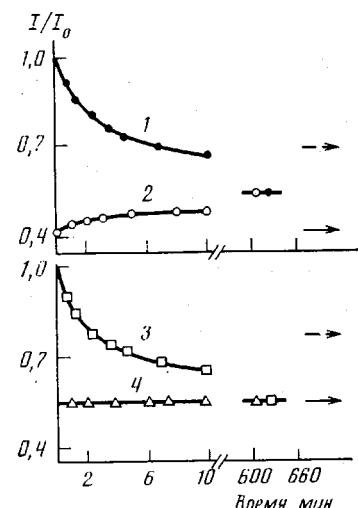
ЭФФЕКТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ  
В ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РЕАКЦИЯХБакеев К. Н., Изумрудов В. А., Зезин А. Б.,  
Кабанов В. А.

Известно, что цепи противоположно заряженных полиэлектролитов связываются в водных растворах в стабильные водорастворимые нестехиометрические полиэлектролитные комплексы (НПЭК), не диссоциирующие на полимерные компоненты в достаточно широких интервалах изменения pH и ионной силы. Однако в этих условиях НПЭК способны обмениваться полионами, а также вступать в реакции замещения, в результате которых один из полионов заменяется другим [1].

Мы обнаружили, что эти реакции характеризуются исключительно высокой избирательностью. Введение в полиметакрилат натрия (ПМА-На) с  $\bar{P}_w=4400$  всего одной боковой пиреновой группы на 1400 звеньев цепи приводит к преимущественному связыванию такого полианиона (ПМА\*-На) с поликатионом поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (ПЭВПБ) и к существенному сдвигу вправо равновесия реакции обмена



Равновесное значение относительной интенсивности люминесценции  $I/I_0$  ( $I_0$  – интенсивность люминесценции ПМА\*-На), которое достигается в эксперименте как в прямой (рисунок, кривая 1), так и обратной реакции (кривая 2), занижено ( $K_p \approx 15$ ) по сравнению с ожидаемой при равномерном распределении ПЭВПБ (тушителя люминесценции) среди полианионов ПМА-На и содержащих люминесцентные пиреновые группы ПМА\*-На. Такому распределению соответствует  $I/I_0$  раствора НПЭК(ПМА\*-На-ПЭВПБ), содержащего вдвое меньше звеньев ПЭВПБ (штриховая стрелка). При увеличении содержания боковых пиреновых групп до одной на 350 звеньев ПМА\*-На (кривые 3, 4) достигается полная избирательность взаимодействия: все полианионы ПМА-На в комплексе замещаются полианионами ПМА\*-На,  $I/I_0$  в равновесном состоянии совпадает с  $I/I_0$  раствора НПЭК(ПМА\*-На-ПЭВПБ) (стрелка). Это означает, что поликатионы ПЭВПБ однозначно предпочитают связываться с полианионами, имеющими гидрофобные привески.



Кинетические кривые реакции (1): 1, 3 – смеси НПЭК (ПМА-На – ПЭВПБ) и ПМА\*-На; 2, 4 – НПЭК (ПМА\*-На – ПЭВПБ) и ПМА-На.  $[ПМА^*\text{-Na}] = [ПМА\text{-Na}] = 4,3 \cdot 10^{-4}$  (1, 2) и  $3,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (3, 4);  $[NaCl] = 0,08$  моль/л,  $25^\circ$

Движущая сила избирательности связывания, вероятно, обусловлена уменьшением свободной энергии при погружении гидрофобной пиреновой группы в гидрофобную область частицы поликомплекса, образованную последовательностями связанных противоположно заряженных звеньев. Определенный вклад при этом может вносить также образование комплекса с переносом заряда между пиреновым звеном (донор) и пиридиниевым кольцом ПЭВПБ (акцептор). Иными словами, при прочих эквиэнергетических взаимодействиях одного-двух молекулярных «якорей» с энергией порядка  $10 \text{ кJ}$  оказывается достаточно для обеспечения предпочтительного связывания ПМА\*-анионом цепи ПЭВПБ – поликатиона, в несколько сот раз превышающей линейные размеры «якоря».

Полученный результат, на наш взгляд, имеет решающее значение для понимания избирательного биологического действия функциональных полиэлектролитов *in vivo* (в частности, искусственных иммуногенов – соединений высокомолекулярных линейных полионов с небольшим числом антигенных детерминант [2]).

Авторы выражают благодарность С. И. Кучанову за участие в обсуждении результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kabanov V. A., Zezin A. B., Izumrudov V. A., Bronich T. K., Bakeev K. N. // Makromolek. Chem. Suppl. 1985. V. 13. P. 137.
2. Петров Р. В., Кабанов В. А., Хаитов Р. М. // Иммупология. 1986. № 1. С. 5.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

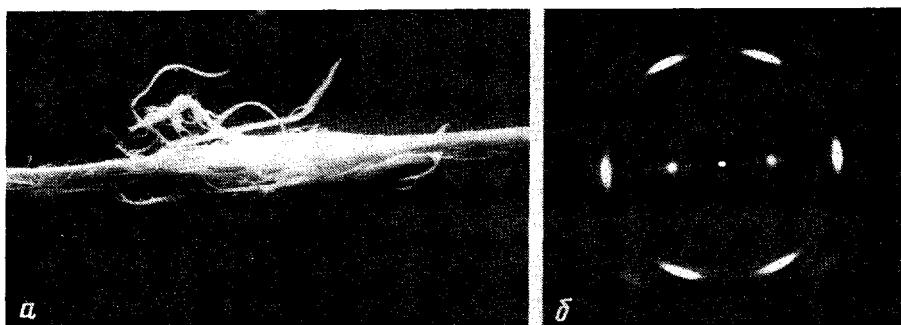
Поступило в редакцию  
8.IV.1987

УДК 541.64:547.241

### МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИ-*бис*-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА

Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Антипов Е. М.,  
Тур Д. Р., Виноградова С. В., Платэ Н. А.

Хорошо известен эффект специфического волокнообразования при экструзии расплавов смесей полимеров через узкие капалы [1, 2]. Обычно волокна типа «матрица – фибриллы» образуют системы, компоненты ко-



Внешний вид экструдата, с центральной части которого удален поверхностный слой (a) и фоторентгенограмма ориентированных волокон поли-*бис*-трифторэтоксифосфазена (b)

торых существенно различаются по способности к кристаллизации [2]. Нам удалось обнаружить аналогичный эффект в случае индивидуального полимера – гибкоцепочного поли-*бис*-трифторэтоксифосфазена, экструдаты которого имеют как минимум две морфологические формы (рисунок, a).