

УДК 541(18+64): 532.5

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ-ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО В ХЛОРОФОРМЕ<sup>1</sup>

© 1995 г. А. В. Лезов\*, А. Б. Мельников\*, И. П. Коломиец\*, Е. И. Рюмцев\*,  
К. Н. Бакеев\*\*, Ян Мин Шу\*\*, А. Б. Зезин\*\*, В. Дж. Макнайт\*\*\*, В. А. Кабанов\*\*

\* Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете  
198904 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Ульяновская, 1

\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Ленинские горы

\*\*\* Массачусетский университет  
Амхерст, MA 01003, США

Поступила в редакцию 10.10.94 г.

Исследованы гидродинамические и динамооптические свойства разбавленных растворов в хлороформе полимерных комплексов различного состава, образованных поли-N-этил-4-винилпиридиния катионами и додецилсульфат и Br<sup>-</sup> анионами. Установлено, что ионы Br<sup>-</sup> и додецилсульфата связаны с цепью полиона. Обнаружены резкие зависимости коэффициента поступательного трения W, характеристической вязкости [η] и оптического коэффициента сдвига от доли ф ионов додецилсульфата в молекулярных цепях поликомплекса (степень полимеризации 3000). Показано, что уменьшение [η] и W, а также абсолютной величины отрицательной собственной оптической анизотропии сегмента молекул поликомплекса при уменьшении ф от 1 до 0.55 можно связывать с возрастанием равновесной гибкости этих макромолекул. Изменение степени свернутости молекул поликомплекса при вариации их состава обусловлено главным образом различием размеров анионов Br<sup>-</sup> и додецилсульфата, влияющих на заторможенность вращения вокруг связей цепи, подобно тому как это имеет место в гибкоцепных гребнеобразных сополимерах со статистическим распределением компонент.

### ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК), являющиеся продуктами кооперативного взаимодействия противоположно заряженных полионов и ионов ПАВ, образуют обширный класс высокомолекулярных амфи菲尔ных соединений с уникальными физико-химическими свойствами. К настоящему времени в основном изучено поведение таких ПЭК в водных и водоорганических средах [1 - 4].

Недавно нами обнаружено, что некоторые ПЭК способны растворяться в слабополярных и неполярных растворителях, в частности в хлороформе и в бензole [5, 6]. Это открывает возможность определения молекулярных характеристик новых соединений. Особый интерес представляет изучение влияния количества ионов ПАВ, включенных в ПЭК на конформацию макромолекул. В настоящей работе исследованы гидродинамические и динамооптические свойства растворов в хлороформе ПЭК различного состава, образо-

ванных катионами поли-N-этил-4-винилпиридиния и анионами додецилсульфата (ДС) и Br<sup>-</sup>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали поли-N-этил-4-винилпиридин бромид (ПВПБ), полученный исчерпывающей кватернизацией поли-4-винилпиридина (П-4-ВП) (Scientific Polymer Products) бромистым этилом [7], а также додецилсульфат натрия (ДС) (фирма "Sigma"). Образцы П-4-ВП имели степень полимеризации Z = 3000, 1000, 500. По данным ИК- и УФ-спектроскопии степень алкилирования образцов ПВПБ составляла 90 - 95% [6, 7]. Стхиометрические комплексы (СПЭК), включающие эквимольные количества звеньев катиона и анионов ПАВ, были получены путем смешения водных растворов ПВПБ и ДС. Образующийся в результате осадок СПЭК отделяли от раствора и промывали 2 - 3 раза дистиллированной водой. Осадки высушивали в экскаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> под вакуумом в течение 5 дней [2, 6].

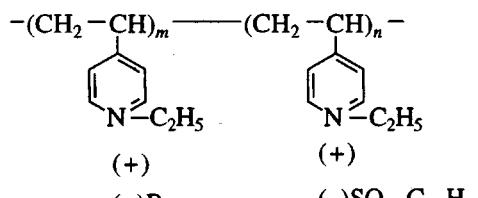
Синтез нестхиометрических комплексов (НПЭК) проводили в смешанном органическом растворителе (99.5 об. % хлороформа (ХФ) и 0.5 об. % метанола). Индивидуальные ПВПБ и

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проектов 93-03-5998; 95-03-09855а) и Международного научного фонда (грант DMR-9311658).

Таблица 1. Гидродинамические и конформационные характеристики молекул ПЭК и П-4-ВП в ХФ

Образец	$\phi$	$Z \times 10^{-3}$	$[\eta]$ , дл/г	$k'$	$D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$M_{D\eta} \times 10^{-6}$	$M' \times 10^{-6}$	$A$ , нм
СПЭК	1	3	0.57	0.25	1.88	$1.4 \pm 0.3$	1.2	6.3
	1	1	0.35	—	—	—	0.40	
	1	0.5	0.22	0.32	—	—	0.20	
НПЭК-1	0.95	3	0.46	0.31	2.06	$1.4 \pm 0.3$	1.2	5.4
НПЭК-2	0.85	3	0.35	0.49	2.21	$1.4 \pm 0.3$	1.1	4.3
НПЭК-3	0.70	3	0.28	0.52	—	—	1.0	3.6
НПЭК-4	0.55	3	0.21	0.61	2.78	$1.2 \pm 0.2$	0.93	2.8
П-4-ВП	—	3000	0.60	1.0	—	—	3.18	2.7

ДС не растворяются в таком смешанном растворителе, тогда как СПЭК в нем растворим. Используя реакции ионного обмена между СПЭК и ПВПБ, получали НПЭК заданного состава [5]. Эти реакции проводили путем смешения раствора ПВПБ в метаноле и раствора СПЭК в ХФ в указанном выше объемном соотношении. Полученные НПЭК отличались соотношением противоионов Br<sup>-</sup> и ДС (доля ф ионов ДС дана в табл. 1). Их строение показано ниже.



## I

Растворителем служил ХФ квалификации Ч., очищенный от метанола и воды. Показатель преломления растворителя  $n = 1.4477$  измеряли на рефрактометре ИРФ-23 при температуре 293 К на длине волны желтой линии ртути.

Вязкость растворов определяли в капиллярном вискозиметре Оствальда (время истечения ХФ 81.4 с при 293 К).

Опыты по изотермической диффузии растворов ПЭК проводили в кювете с длиной оптического пути 2 см при температуре 298 К, поддерживаемой с точностью до 0.005 К. Для регистрации профиля градиента концентрации диффузионной границы использовали поляризационный интерферометр (двоение шпатов 0.1 см) [8].

Динамическое ДЛП измеряли на установке с фотоэлектрической регистрацией в динамооптиметре с внутренним ротором [9]. Высота ротора по ходу светового луча 3.4 см, зазор между статором и ротором 0.03 см. Измерения ДЛП проводили компенсационным методом с использованием модуляции эллиптической поляризации света, источником которого служил Не-Не-лазер [9]. Изготовленный из слюды компенсатор имел разность хода 23 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макромолекулы исследуемых ПЭК по существу представляют собой сополимеры, в звеньях которых имеют в качестве противоионов анионы ДС, а в звеньях — анионы Br (сополимер I). Из данных, полученных в работах [5, 6], следует, что ПЭК относятся к сополимерам с переменной “первичной” структурой, т.е. противоионы различного сорта (ДС и Br) способны обмениваться друг с другом. Состав таких ПЭК можно характеризовать долей ионов ДС  $\phi = n/(n+m)$ . Очевидно, что в СПЭК  $\phi = 1$ , а в НПЭК  $0 < \phi < 1$ . Следует, однако, заметить, что интервал значений  $\phi$ , при которых ПЭК способны растворяться в слабополярных органических растворителях, зависит от химической природы растворителя, природы полиэлектролита и ПАВ. Исследованные в настоящей работе ПЭК способны растворяться в ХФ, если  $\phi \geq 0.5$ .

Концентрационные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c = (\eta - \eta_0)/(c\eta_0)$  ( $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора и растворителя,  $c$  — концентрация полимера) растворов П-4-ВП и ПЭК в ХФ (рис. 1) хорошо аппроксимируются прямыми. Из наклона этих прямых вычислена константа Хаггинса  $k'$ , а по отсекаемому на оси ординат отрезку определена характеристическая вязкость  $[\eta] = \lim(c \rightarrow 0) \eta_{sp}/c$  (табл. 1). Величина  $k'$  имеет значения, типичные для растворов гибкоцепных полимеров и как характеристика, зависящая от термодинамического качества растворителя, показывает, что ХФ является хорошим растворителем для СПЭК и НПЭК-1. Значение  $[\eta]$  ПЭК по порядку величины совпадает с характеристической вязкостью гибкоцепных полимеров с соответствующей степенью полимеризации и нелинейно зависит от ионного состава (рис. 2).

Дисперсию  $\langle \sigma^2 \rangle$  диффузионной границы определяли из площади и максимальной ординаты [8]. На рис. 3 представлены зависимости  $\langle \sigma^2 \rangle$  от времени  $t$  для ряда образцов ПЭК. Коэффициенты поступательной диффузии  $D$ , рассчитанные из наклона этих прямых, приведены в табл. 1.

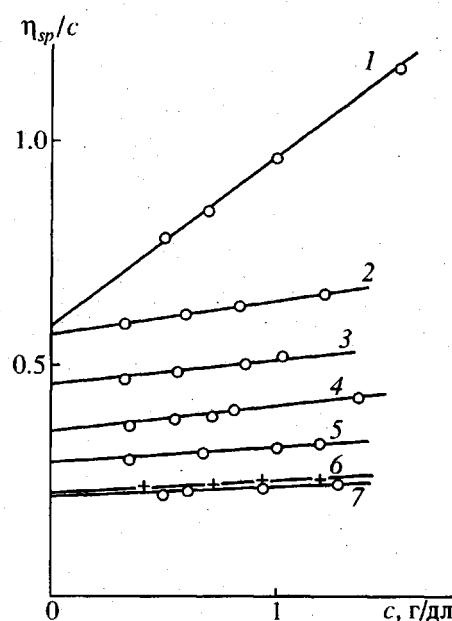


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{sp}/c$  растворов ПЭК и П-4-ВП в ХФ. 1 – П-4-ВП, 2 – СПЭК ( $Z = 3000$ ), 3 – НПЭК-1, 4 – НПЭК-2, 5 – НПЭК-3, 6 – СПЭК ( $Z = 500$ ), 7 – НПЭК-4.

$M_{D\eta}$  образца ПЭК (табл. 1), вычисленная подстановкой экспериментальных значений  $D$ ,  $[\eta]$  и гидродинамического инварианта  $A_0 = (3.2 \pm \pm 0.2)10^{-10}$  эрг/К моль<sup>1/3</sup> [9] в формулу

$$M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0 D)^3 \times 100 / [\eta], \quad (1)$$

в пределах погрешности опыта согласуется с ММ ( $M'$ ), рассчитанной из степени полимеризации  $Z$  и состава ПЭК по формуле (2).

$$M' = Z[\phi M_{01} + (1 - \phi)M_{02}], \quad (2)$$

где  $M_{01}$  и  $M_{02}$  – ММ звеньев сополимера I с противоионами DC и Br соответственно. Хорошее согласие рассчитанных и измеренных значений ММ свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь заметной ассоциации макромолекул ПЭК в ХФ в широком интервале изменения состава ПЭК. Это позволяет интерпретировать зависимость гидродинамических характеристик от состава ПЭК в терминах изменения конформации макромолекул.

Инкремент показателя преломления  $dn/dc$  растворов ПЭК и П-4-ВП в ХФ (табл. 2) определяли из площади пика на диффузионных интерферограммах при длине волны света 546 нм.

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости ДЛП  $\Delta n$  от градиента скорости потока для растворов ПЭК и П-4-ВП  $Z = 3000$ . Все зависимости  $\Delta n$  от  $g$  хорошо аппроксимировались прямыми линиями, проходящими через начало координат. По наклонам прямых были определены значения оптического коэффициента сдвига

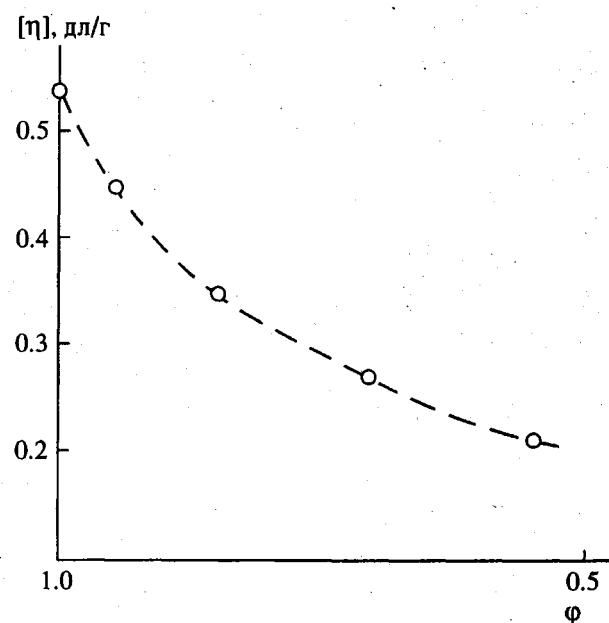


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от состава  $\phi$  ПЭК.

$\Delta n / \Delta t$  ( $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$  – напряжение сдвига, вызванное макромолекулами в ламинарном потоке раствора (табл. 2). Величина  $\Delta n / \Delta t$  сильно зависит от состава ПЭК в ряду СПЭК–НПЭК–4, причем при переходе к НПЭК-3 и НПЭК-4 знак двойного лу-

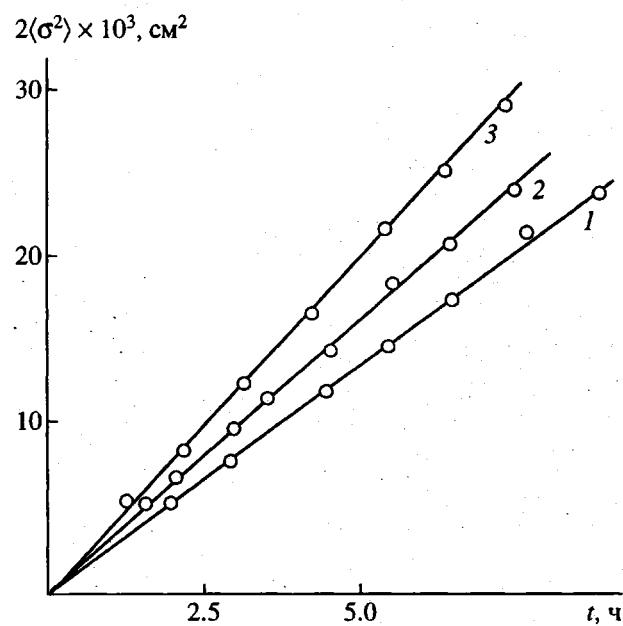


Рис. 3. Зависимость дисперсии  $\langle \sigma^2 \rangle$  диффузионной границы от времени  $t$  для образцов ПЭК в ХФ: 1 – СПЭК ( $Z = 3000$ ),  $c = 0.215$  г/дл; 2 – НПЭК-2,  $c = 0.217$  г/дл; 3 – НПЭК-4,  $c = 0.245$  г/дл.

чепреломления изменяется с отрицательного на положительный.

Линейная зависимость приведенной вязкости от концентрации, сохранение симметрии диффузионной границы со временем (рис. 3), а также согласие величин  $M_{D\eta}$  и  $M$  свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь заметных полиэлектролитных явлений в растворах исследованных ПЭК. Эти факты указывают на то, что противоионы DC и Br в среде XФ оказываются практически полностью локализованными в непосредственной близости от заряженных звеньев полимера.

Зависимость  $[\eta]$  от степени полимеризации  $Z$  для трех образцов СПЭК описывается степенной функцией  $Z^\alpha$  при значении  $\alpha = 0.57 \pm 0.03$ , характерном для клубкообразных макромолекул. Изменение  $[\eta]$  и  $D$  в ряду СПЭК-НПЭК-4 показывает, что увеличение содержания анионов Br в цепи ПЭК приводит к уменьшению размеров макромолекул. Учитывая это, можно предположить, что молекулы НПЭК также имеют конформацию статистического клубка.

Согласно формуле Флори без учета эффектов дальнодействия, величина  $[\eta]$  связана со степенью полимеризации  $Z$  и длиной статистического сегмента Куна  $A$  соотношением [8]

$$[\eta] = \Phi(\lambda Z)^{1/2} A^{3/2} / M_L, \quad (3)$$

где  $\Phi$  – постоянная Флори,  $\lambda$  – длина проекции мономерного звена на направление цепи,  $M_L$  – ММ единицы длины цепи.

Величина  $A$  для ПЭК и П-4-ВП (табл. 1) вычислена подстановкой в формулу (3) значений  $Z$ ,  $\lambda = 0.25$  нм,  $\Phi = 2.1 \times 10^{21}$  моль<sup>-1</sup> и  $M_L$ , рассчитанной с учетом мольной доли звеньев ПВПБ. Полученные значения  $A$  по порядку величины соответствуют жесткости гибкоцепных полимеров и сополимеров, имеющих боковые группы, близкие по размерам группам ПЭК [8].

Учитывая, что определение таким способом равновесной жесткости макромолекул ПЭК носит оценочный характер, по-видимому, следует обсуждать только тенденцию ее изменения в ряду ПЭК с различным составом противоионов. Значения  $A$  ПЭК уменьшаются более, чем в 2 раза при изменении доли анионов DC  $\phi$  от 1 до 0.55, при этом гибкость молекуллярной цепи  $1/A$  увеличивается пропорционально  $1 - \phi$  (рис. 5). Это означает, что влияние каждого аниона Br на гибкость цепи имеет локальный характер, так как оно не зависит от числа этих анионов в макромолекуле ПЭК. Можно предположить, что изменение степени свернутости макромолекул в ряду СПЭК-НПЭК-4 обусловлено главным образом различием размеров анионов Br и DC, влияющих на заторможенность вращения вокруг связей цепи. Это, конечно, не означает, что роль других факторов, в частности электростатических взаи-

Таблица 2. Динамооптические характеристики образцов ПЭК и П-4-ВП при  $Z = 3000$

Образец	$\Phi$	$dn/dc$ , см <sup>3</sup> /г	$(\Delta n/\Delta t) \times 10^{10}$ , см с/г	$\Delta \alpha_i \times 10^{25}$ , см <sup>3</sup>
СПЭК	1	0.055	-12.0	-320
НПЭК-1	0.95	0.056	-9.0	-290
НПЭК-2	0.85	0.059	-3.0	-240
НПЭК-3	0.70	0.056	2.5	-180
НПЭК-4	0.55	0.054	8.0	-120
П-4-ВП	-	0.097	-9	-220

модействий, которые могут вызывать конформационные изменения, пренебрежимо мала. Как и в иономерах, в изученных нами системах может проявляться тенденция к объединению в неполярных средах звеньев, несущих противоионы Br, в кластеры. Это отражается, например, в ухудшении и в конечном счете в потере растворимости НПЭК, в которых половина и более звеньев имеют в качестве противоионов ионы Br [5, 6]. Выяснение роли этих факторов требует более деталь-

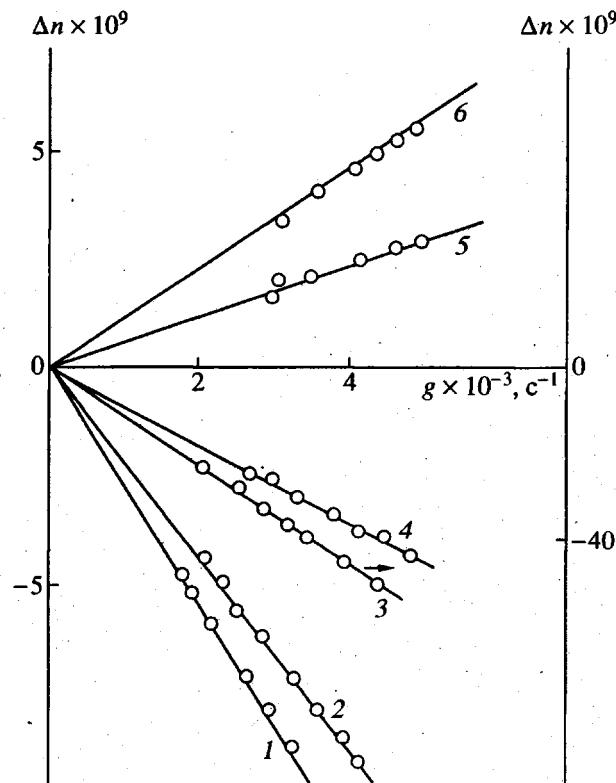


Рис. 4. Зависимость ДЛП  $\Delta n$  от градиента  $g$  скорости потока для растворов ПЭК и П-4-ВП в XФ: 1 – СПЭК ( $Z = 3000$ ),  $c = 0.812$  г/дл; 2 – НПЭК-1,  $c = 0.98$  г/дл; 3 – П-4-ВП,  $c = 1.554$  г/дл; 4 – НПЭК-2,  $c = 1.335$  г/дл; 5 – НПЭК-3,  $c = 1.02$  г/дл; 6 – НПЭК-4,  $c = 0.918$  г/дл.

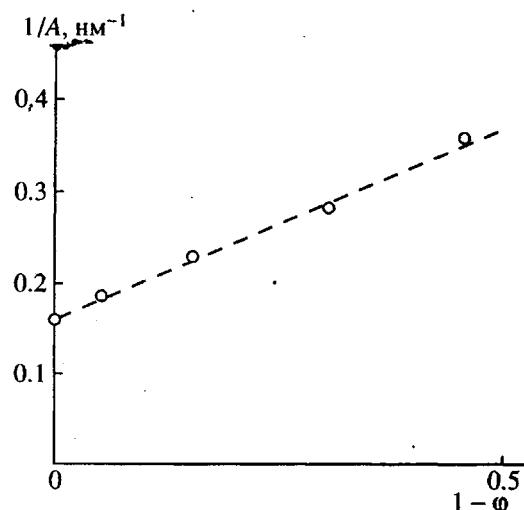


Рис. 5. Зависимость равновесной гибкости макромолекул  $1/A$  от состава  $\phi$  ПЭК.

ного изучения конформационного поведения ПЭК в растворителях с различной полярностью, однако ясно, что их влияние в исследованной на- ми системе не носит драматического характера.

Вывод о преобладающей роли взаимодействия ближнего порядка в уменьшении размеров молекул ПЭК при увеличении числа анионов  $Bg$  согласуется с результатами динамооптических исследований.

Оптический коэффициент сдвига растворов полимеров практически не зависит от объемных эффектов, его величина определяется оптической анизотропией мономерных звеньев и равновесной жесткостью макромолекул [9]. Для объяснения зависимости  $\Delta n/\Delta t$  от ионного состава ПЭК необходимо учесть влияние на измеряемое ДЛП инкремента показателя преломления растворов  $dn/dc$ .

Величина  $\Delta n/\Delta t$  полимера, показатель преломления которого отличается от показателя преломления растворителя, является суммой трех вкладов: собственной оптической анизотропии  $\theta_i$ , зависящей от структуры звеньев и длины сегмента Куна, асимметрии формы сегмента (микроформы)  $\theta_{fs}$  и асимметрии формы молекулярного клубка (макроформы)  $\theta_f$  [9]:

$$\Delta n/\Delta t = 4\pi(n_0^2 + 2)^2[\theta_i + \theta_{fs} + \theta_f(9/4)]/27kTn_0 \quad (4)$$

Здесь  $\theta_i = 3\Delta\alpha_i/5$ ,

$$\theta_{fs} = (3/5)[(dn/dc)]^2(M_L A \rho / N_A \pi) e_s,$$

$$\theta_f = [(dn/dc)/2\pi N_A]^2[(M_L \lambda Z)^2 / 0.36(Z\lambda A)^{3/2}],$$

$n_0$  – показатель преломления растворителя,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  – плотность сухого полимера,  $\Delta\alpha_i$  – оптическая анизотропия сегмента Куна,  $e_s$  – коэффициент формы сегмента.

Значения собственной сегментной анизотропии  $\Delta\alpha_i$  молекул ПЭК и П-4-ВП (табл. 2) вычислены подстановкой в формулу (4) экспериментальных значений  $\Delta n/\Delta t$ ,  $dn/dc$ ,  $n_0$ ,  $M_L$ ,  $Z$ , а также  $\lambda = 0.25$  нм,  $\rho = 1.1$  г/см,  $e_s = 0.3$  и полученных значений  $A$ .

Все исследованные полимеры имеют отрицательную величину  $\Delta\alpha_i$ , как другие виниловые и акриловые полимеры с анизотропными боковыми группами, у которых оси наибольшей оптической поляризуемости ориентированы преимущественно поперек цепи [8]. Уменьшение абсолютной величины  $\Delta\alpha_i$  ПЭК с увеличением доли анионов  $Bg$  соответствует уменьшению длины сегмента Куна. Оптическая анизотропия единицы длины  $\beta_L = \Delta\alpha_i/A$  молекулярных цепей ПЭК не обнаруживает регулярного изменения с составом, ее значения лежат в интервале от  $-4.4 \times 10^{-17}$  до  $-5.6 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup>. Значения  $\beta_L$  ПЭК и П-4-ВП по порядку величины соответствуют  $\beta_L$  таких полимеров, как полихлорстиrol и поливинилпирролидон [8]. Это показывает, что основным элементом структуры ПЭК, определяющим их собственную оптическую анизотропию, является пиридиновый цикл. Корреляция между изменениями сегментной анизотропии  $\Delta\alpha_i$  и длины сегмента  $A$  в ряду СПЭК-НПЭК-4 свидетельствует о согласии результатов динамооптических и гидродинамических исследований.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Макромолекулы ПЭК в растворе в ХФ являются незаряженными системами, в которых все противоионы  $Bg$  и  $DС$  связаны с цепью полигона. Влияние состава противоионов, имеющих различные размеры, на степень свернутости молекулярных цепей ПЭК подобно влиянию размеров боковых групп на равновесную жесткость обычных гибкоцепных сополимеров со статистическим распределением компонент. Изменение оптической анизотропии молекул ПЭК отражает изменение их размеров и свидетельствует о малом различии анизотропии звеньев, содержащих разные противоионы.

В заключении необходимо подчеркнуть, что полученные в работе значения длины сегмента Куна ПЭК можно рассматривать только как оценку равновесной жесткости молекул, для надежного определения которой необходимо исследование гомологических рядов ПЭК.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goddard E.D. // Colloids and surfaces. 1986. V. 19. P. 301.
2. Ибрагимова З.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.

3. Musabekov K.B., Abilov Zh., Beisebecov M. // Makromol. Chem. 1984. V. 185. № 7. S. 1403.
4. Хандурина Ю.В., Дембо А.Т., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 229, 235, 241.
5. Bakeev K.N., Yang Ming Shu, MacKnight W.J., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 1. P. 300.
6. Бакеев К.Н., Ян Мин Шу, Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 4. С. 450.
7. Fuoss R.M., Strauss V.P. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. P. 246.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.

## Hydrodynamic and Dynamic Optical Properties of Chloroform Solutions of Complexes Based on Polyelectrolytes and Surfactants

A. V. Lezov\*, A. B. Mel'nikov\*, I. P. Kolomiets\*, E. I. Ryumtsev\*, K. N. Bakeev\*\*, Yan Min Shu\*\*, A. B. Zezin\*\*, W. J. Macknight\*\*\*, and V. A. Kabanov\*\*

\* Institute of Physics (Petrodvorets Branch), St. Petersburg State University  
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 108904 Russia

\*\* Faculty of Chemistry, Moscow State University  
Leninskie Gory, Moscow, 119899 Russia

\*\*\* University of Massachusetts  
Amherst, MA 01003 USA

**Abstract** – Hydrodynamic and dynamic optical properties of dilute chloroform solutions of polymer complexes composed of poly(*N*-ethyl 4-vinyl pyridinium) cations and dodecyl sulfate and bromine anions were studied. Bromine and dodecyl sulfate ions were found to be bound to the chain of polycation. Coefficient of translational friction  $W$ , intrinsic viscosity  $[\eta]$ , and optical shear coefficient were shown to be controlled by the fractional content  $\phi$  of dodecyl sulfate ions bound to the molecular chains of polycomplexes (degree of polymerization, 3000). With a decrease in  $\phi$  from 1 to 0.55, a concomitant decrease in  $[\eta]$  and  $W$  as well as a decrease in the absolute values of negative optical anisotropy of the segments in polycomplexes may be rationalized by an increase in equilibrium rigidity of the macromolecules. The changes in compactness of the macromolecules of a polycomplex, when the composition of polycomplex was varied, were shown to be primarily associated with the difference in molecular sizes of bromine and dodecyl sulfate anions, which hinder the rotation about chain bonds in a way similar to that observed in flexible-chain comblike copolymers with a random distribution of components.