

**О ПРИРОДЕ МАКСИМУМА НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ КРИВЫХ
ПРИВЕДЕНОЙ ВЯЗКОСТИ ПРИ НЕИЗОИОННОМ
РАЗБАВЛЕНИИ**

*B. A. Мягченков, P. M. Айзатуллова, E. B. Кузнецов,
C. Я. Френкель*

Хорошо известно, что концентрационная зависимость приведенной вязкости водных растворов высокомолекулярных полиэлектролитов при умеренных ионных силах и неизоионном разбавлении характеризуется выраженным максимумом в области низких концентраций [1]. Наличие этого максимума исключает возможность определения характеристической вязкости с помощью построения Фуосса; значение $[\eta]$ при нулевой ионной силе может быть получено лишь экстраполяцией серии частных значений $[\eta]_u$, измеренных при фиксированных ионных силах μ .

Вопрос о природе максимума кривых (η_{sp}/c) — с представляет, однако, вполне самостоятельный интерес, равно как и вопрос о природе некоторых аномалий вискозиметрического поведения полинуклеотидов при очень больших разбавлениях [2]. В частности, авторы работы [2] полагают, что максимум обусловлен не только полиэлектролитным набуханием, но также ассоциацией, исчезающей при переходе к предельным разбавлениям.

В работе одного из авторов с Алдошиным [3] было отмечено, что исследование сополимерных полиэлектролитов, содержащих гидрофобные звенья и поэтому могущих растворяться в неводных средах, представляет определенные удобства по сравнению с изучением таких «классических» полиэлектролитов, как поликарболовая или полиметакарболовая кислоты или различные альгинаты, растворимых только в воде. Впрочем, в случае полиметакарболовой кислоты вариация растворителя возможна; сравнение ее вискозиметрического поведения в двух Θ -растворителях — подкисленной воде (где ионизация полностью подавлена) и метаноле привело Птицына с сотр. [4] к заключению о развитии в неионизующей водной среде системы кооперативных гидрофобных связей (взаимодействие метильных групп и хребта цепи), вызывающих сильнейшее сжатие, хотя и не глобулизирование, молекулярных клубков. К аналогичным заключениям приводят анализ опубликованных несколько ранее работ казанской группы исследователей [5].

В работе [3], где исследовали сополимер метилметакрилата и метакарболовой кислоты (9 : 1), было показано, что максимум η_{sp}/c отсутствует при проведении измерений в диметилформамиде (ДМФ), но появляется при добавлении к растворителю воды. Там же отмечалось аномально большое значение коэффициента взаимодействий Хаггинса k' в ацетон-водных смесях. Уместно в связи с этим отметить такое же аномальное возрастание k' с уменьшением ионной силы при изоионных разбавлениях водорастворимых полиэлектролитов [1].

Вопрос о природе максимума приведенной вязкости может быть решен при рассмотрении модифицированного уравнения Хаггинса для неизоионного разбавления:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta](c) + k'(c) \{[\eta](c)\}^2 c \equiv [\eta]_e (1 + k'_e [\eta]_e c). \quad (1)$$

Строго говоря, в этом уравнении функции $[\eta](c)$ и $k'(c)$ следовало бы заменить на $[\eta](\mu)$ и $k'(\mu)$; действительно, зависимость параметров $[\eta]$ и k' от концентрации обусловлена только ионной силой. Разумеется, под $[\eta](c)$ понимается значение характеристической вязкости, которое было бы получено при изоионном разбавлении при ионной силе, соответствующей

данной концентрации полимера c . Таким образом, в силу эффекта полиэлектролитного набухания первый член формулы (1) — монотонно убывающая функция концентрации, не могущая быть ответственной за максимум. Оставляя временно открытым вопрос о k' , проанализируем концентрационный ход произведения $[\eta]_c c$. Из самых общих соображений, это

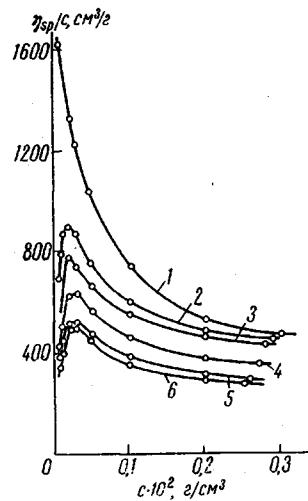


Рис. 1. Зависимость числа вязкости от концентрации для фракции сополимера 74,9% MMA — 25,1% МАК с $M = 1,08 \cdot 10^6$ в двухкомпонентном растворителе:

1 — чистый ДМФ, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 13, 6 — 15% воды

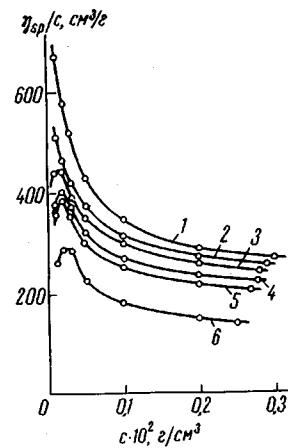


Рис. 2. Зависимость числа вязкости от концентрации для фракции сополимера 19,1% МАК — 80,9% MMA с $M = 6,61 \cdot 10^5$ в двухкомпонентном растворителе:

1 — чистый ДМФ, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 7, 5 — 10, 6 — 15% воды

произведение уже само по себе должно иметь максимум при некотором значении c . В принципе найти это значение нетрудно, сопоставляя кривые обычного и изоионного разбавления, как это показано на рис. 2.36 и 2.37 монографии [1]. Расчет показывает, что произведение $[\eta]_c c$ монотонно возрастает с концентрацией. Однако функция $\{1 + [\eta]_c k' c\}_{k'} = \text{const}$ растет не настолько быстро, чтобы обусловить столь резкие максимумы η_{sp}/c , которые наблюдаются при малых μ растворителя; если сама эта функция не имеет выраженного максимума, на кривых (η_{sp}/c) — c можно ожидать лишь появления точки перегиба.

Обратимся теперь к коэффициенту взаимодействий k'_c . Как было показано одним из нас [6], k' имеет смысл своеобразной кинетической константы равновесия между «мономерными» макромолекулами и их флуктуационными димерами. Мы уже отмечали резкое возрастание k' с уменьшением μ . Это означает, что концентрация флуктуационных димеров (или число флуктуаций димеризации), характеризуемая произведением $k_c [\eta]_c$, может возрастать, несмотря на разбавление системы в целом. Концепция селективных взаимодействий легко объясняет это обстоятельство. Действительно, в условиях подавленной или заэкранированной ионизации клубки органических полиэлектролитов в водной среде плотно свернуты, и значительное число гидрофобных групп «захоронено» в недрах клубка, образуя там кооперативную систему гидрофобных связей. Разрушение этой системы в результате ионизации и последующее развертывание клубка выводят на его поверхность гидрофобные группы, которые в основном и ответственны за образование флуктуационных контактов между молекулами. Ясно, что истинная константа равновесия, определяющая вероятность образования и время жизни одного контакта, не зависит от конформации макромолекулы. Но эффективная константа равновесия, характеризующая взаимо-

действия пар макромолекул, равна произведению истинной константы K и поверхностной концентрации гидрофобных групп; напоминаем, что даже при отсутствии метильных групп, как в полиакриловой кислоте, сам хребет цепи органического полиэлектролита достаточно гидрофобен.

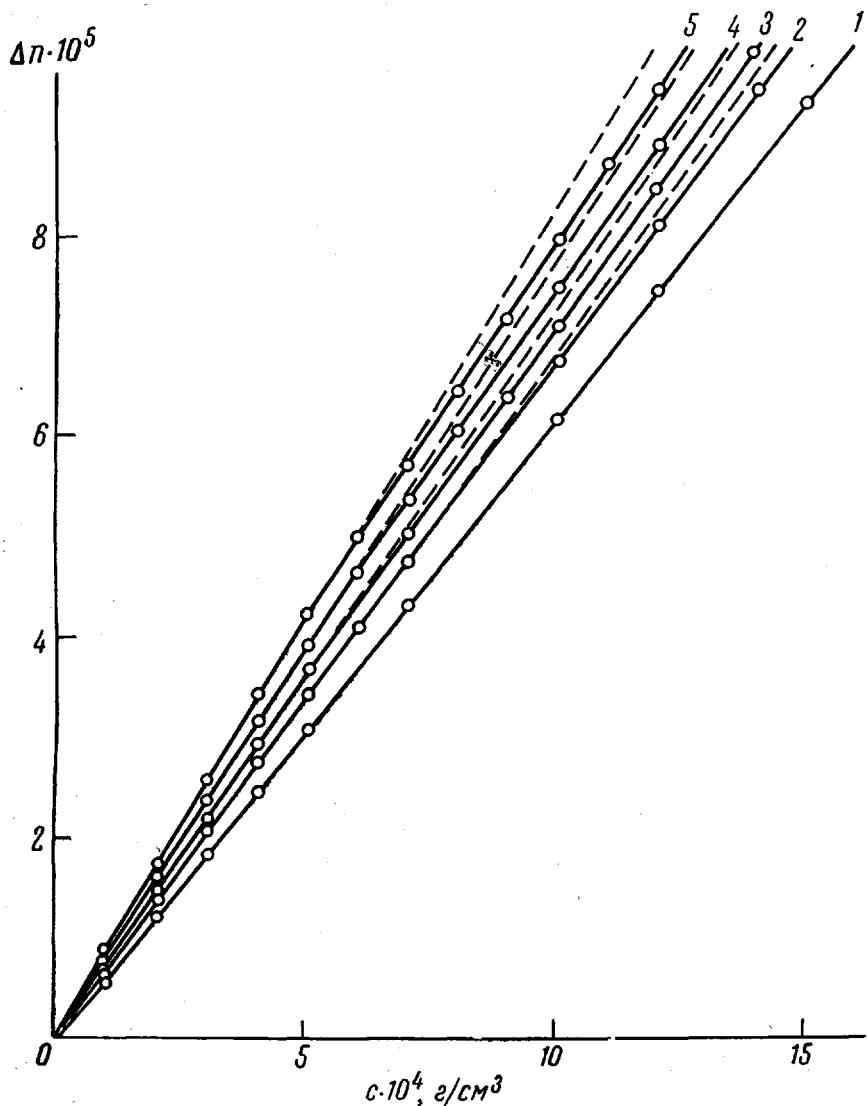


Рис. 3. Зависимость $\Delta n(c)$ для фракции сополимера 74,9% MMA—25,1% МАК с $M = 1,08 \cdot 10^6$ в двухкомпонентном растворителе:
1 — чистый ДМФ, 2 — 5, 3 — 7, 4 — 10, 5 — 15% воды

Поскольку поверхность клубка пропорциональна $[\eta]^{2/3}$, эффективная константа равновесия или прямо пропорциональный ей коэффициент k' также пропорциональны $[\eta]^{2/3}$. Иными словами

$$k'_c = K_1 [\eta]^{2/3}, \quad (2)$$

где K_1 — константа, зависящая от состава полимера и характера среды. Таким образом, для полиэлектролитной системы, где возможны избирательные взаимодействия безотносительно к их характеру (гидрофобные связи, водородные связи и т. д.), концентрационная зависимость приведенной вязкости должна иметь при неизоионном разбавлении вид не (1),

а скорее

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]_c \{1 + K_1 [\eta]_c^{5/3} c\}. \quad (3)$$

Возрастание числа флюктуационных димеров в ходе полиэлектролитного набухания клубков и их «диссоциация» при очень больших разбавлениях приводят к появлению максимума.

Уравнение (3) выведено без учета внутримолекулярных взаимодействий. Для сополимеров, содержащих как гидрофобные, так и гидрофильные группы, максимум зависимостей η_{sp}/c от c могут обусловить одни внутримолекулярные селективные взаимодействия. Появление максимума в двухкомпонентном растворителе ДМФ — вода можно объяснить увеличением локальной концентрации воды в объеме макромолекулы с понижением μ или c . Последнее обстоятельство увеличивает электростатическое взаимодействие между карбоксильными анионами, но наряду с этим существенно повышается вероятность парных контактов между гидрофобными звенями, так как для них вода является «жестким» осадителем. Можно предположить, что вблизи c , соответствующих максимуму, на кривых η_{sp}/c от c возникают устойчивые внутримолекулярные контакты между гидрофобными звенями; гидрофильные звенья сосредоточиваются преимущественно на поверхности макромолекулы. Такой конформационный переход связан с уменьшением объема макромолекулы, а значит и η_{sp}/c , и, по всей вероятности, с изменением соотношения ДМФ — вода внутри клубка макромолекулы.

Для проверки высказанных соображений мы использовали серию неизоионных разбавлений для фракций статистических сополимеров метилметакрилата (ММА) — метакриловой кислоты (МАК) с содержанием МАК 15, 19,1 и 25,1 мол. %. Фракции были однородны по составу и имели узкое молекулярновесовое распределение; подробности об их получении и свойствах см. в работах [7, 8]. Измерения проведены на вискозиметре Оствальда — Пинкевича, времена истечения растворителей при 20° были более 125 сек. Поправка на кинетическую энергию была менее 1% и не учитывалась.

Как видно из рис. 1, 2 максимум на кривых зависимости числа вязкости от концентрации отсутствует в ДМФ, но появляется в двухкомпонентном растворителе при концентрациях воды, далеких от порога осаждения сополимера. В ДМФ практически отсутствуют селективные взаимодействия звеньев MMA и MAK [3], «растворимость» клубков по мере разбавления не меняется из-за перераспределения звеньев MMA и MAK на поверхности макромолекулы. Добавление в систему даже незначительных количеств воды делает ее аналогичной системе ПМАК — вода. Сразу оказывается двухкомпонентность полимера: теперь (смешанный) растворитель избирательно взаимодействует с полярными и гидрофобными группами цепи. Максимум на кривых рис. 1, 2 для сополимеров MMA — MAK сдвинут несколько влево по сравнению с максимумом для водных полизэлектролитов [1], что и понятно, так как для сополимеров MMA — MAK он обусловлен главным образом внутримолекулярными взаимодействиями.

Для иллюстрации того, что в двухкомпонентном растворителе внутри объема макромолекулы меняется соотношение ДМФ — вода в области концентраций, соответствующих максимуму η_{sp}/c , измерены оптические плотности растворов (рис. 3). Измерения проверены на интерферометре ИТР-2. Как показано в ряде работ (в частности, в работе [9] на примере системы полиметакриловая кислота — вода + электролитная добавка), инкремент показателя преломления существенно зависит от небольших изменений концентраций одного из компонентов (например, электролитной добавки). Линейность зависимости $\Delta n(c)$ в ДМФ и отклонение от линейности в двухкомпонентном растворителе ДМФ — вода, по-видимому, подтверждают соображения об изменении локальной концентрации ДМФ — вода внутри объема макромолекулы по мере разбавления раствора.

Выводы

1. Концепция селективных взаимодействий в полимерных цепях применена к анализу природы максимума концентрационных кривых приведенной вязкости полиэлектролитов при неизоионном разбавлении. На основании ранее предложенной трактовки k' как эффективной константы равновесия между одиночными макромолекулами и флуктуационными димерами показано, что в случае неизоионного разбавления $\eta_{sp}/c = [\eta]_c(1 + K_1[\eta]c^{1/2})$, где K_1 — некоторая константа селективности.

2. В случае полиэлектролитов с достаточно большой концентрацией гидрофобных групп (типа сополимеров ММА — МАК) максимум на кривой (η_{sp}/c) — c в двухкомпонентном растворителе ДМФ — вода может быть обусловлен внутримолекулярными контактами между гидрофобными группами. По мере разбавления раствора увеличивается локальная концентрация воды внутри объема макромолекулы.

3. Теоретические соображения подтверждены при вискозиметрическом титровании водой растворов сополимеров ММА — МАК в ДМФ.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
27 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, гл. 2, Изд. «Наука», М., 1964.
2. D. Jordan, T. Krigbaum, Polymer, 1, 185, 193, 202, 1960.
3. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
4. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., 7, 372, 1965.
5. С. М. Кочергин, В. П. Барабанов, Высокомолек. соед., 4, 135, 1210, 1962.
6. С. Я. Френкель, Диссертация, Л., 1962.
7. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, Н. И. Доминова, Высокомолек. соед., 6, 1612, 1964.
8. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, Л. А. Зальцгендлер, Высокомолек. соед., 7, 2065, 1965.
9. Е. А. Каиневский, П. Н. Зубов, Л. В. Иванова, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 6, 981, 1964.