

УДК 678.01:53:678.744

**ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОНФОРМАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА ПРИ ИОНИЗАЦИИ
ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шикакова

Как известно, молекулы полиметакриловой кислоты (ПМАК) в неионизованном и слабо ионизованном состояниях в водном растворе обладают вторичной структурой [1, 2]. Эта структура разрушается при добавлении к воде органических спиртов [3, 4], на основании чего было высказано предположение [3] о том, что указанная структура стабилизована в основном гидрофобными взаимодействиями между метильными группами. Недавно это предположение было подтверждено исследованием температурной зависимости свободной энергии стабилизации вторичной структуры ПМАК [5]. С другой стороны, рядом автором было обнаружено наличие кооперативного конформационного перехода, сопровождающего ионизацию молекул ПМАК в водной среде и проявляющегося прежде всего в аномальном ходе кривых потенциометрического титрования ПМАК [6—8]. Естественно было интерпретировать этот переход как разрушение вторичной структуры ПМАК, однако для более детального исследования характера этого перехода необходимо исследовать изменение размеров или гидродинамических свойств молекул ПМАК в процессе ионизации.

Известно, что ионизация молекул полизелектролитов сопровождается очень большим увеличением размеров молекул и, следовательно, их характеристической вязкости $[\eta]$, обусловленным внутримолекулярным отталкиванием одноименно заряженных групп. Происходящее при этом изменение степенной зависимости $[\eta]$ от молекулярного веса M , а также одновременное увеличение второго вириального коэффициента убеждают в том, что главным фактором, обуславливающим увеличение размеров молекул полизелектролитов при их ионизации является отталкивание далеких вдоль цепи заряженных групп, т. е. взаимодействия типа объемных эффектов в незаряженных макромолекулах [9]. Действительно, как показала недавняя работа Нагасава с сотр. [10], невозмущенные дальними взаимодействиями размеры молекул поликарболовой кислоты (полученные из зависимости $[\eta]$ от M) плавно увеличиваются при ионизации. Это увеличение, по-видимому, отражает влияние электростатического отталкивания близких вдоль цепи заряженных групп на размеры цепи. В то же время, если ионизация молекул ПМАК сопровождается кооперативным разрушением вторичной структуры, можно ожидать, что зависимость невозмущенных размеров макромолекулы от степени ионизации будет более резко выражена и носит кооперативный характер.

Цель настоящей работы — подробное исследование зависимости характеристической вязкости ПМАК в водных растворах от молекулярного веса, степени ионизации и ионной силы раствора и определение из этих данных изменения невозмущенных размеров молекул ПМАК в процессе их ионизации.

Экспериментальная часть

Полиметакриловую кислоту получали полимеризацией очищенного мономера в растворе метилэтилкетона (на 10 мл кислоты 40 мл метилэтилкетона) при 60° с динитрилом азоизомасляной кислоты. Высокомолекулярная ПМАК была получена полимеризацией мономера в блоке при 86°. Полученные образцы расфракционированы на 7 фракций методом дробного осаждения добавлением смеси этилацетата и уксусной кислоты к 3%-ному раствору ПМАК в метаноле. Полученные фракции растворяли в метаноле, добавляли осадитель, сушили в вакууме при 60°, затем растворяли в воде, сушили замораживанием и доводили до постоянного веса в вакууме без подогрева. Молекулярные веса фракций, взятых для исследования, определяли вискосизметрически в 0,002 н. HCl при 30° по формуле Качальского и Айзенберга [11]:

$$[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,50}. \quad (1)$$

Характеристика фракций ПМАК приведена ниже, где римскими цифрами обозначены номера полученных образцов (образцы I—III получены полимеризацией в растворе, образец IV — полимеризацией в блоке), а арабскими — номера фракций в порядке убывания молекулярного веса.

Номер образца и фракции	I—1	I—3	I—4	I—6	II—5	II—7	III—3	IV
$M \cdot 10^{-5}$	2,9	1,6	1,0	0,4	1,2	0,1	3,3	6,3

Приготовление растворов. Навеску кислоты растворяли в 5 мл раствора NaCl определенной концентрации и добавляли раствор 0,1 н. NaOH для получения заданной степени ионизации. Для поддержания постоянной ионной силы, растворы щелочи готовили с добавлением хлористого натрия. Приготовленные растворы оставляли на ночь и измеряли на следующий день.

Измерение вязкости. Измерение вязкости проводили при $20 \pm 0,01^\circ$ в вискосизметрах Оствальда и Убеллода. Время истечения растворителя ~ 90 сек. Разбавление растворов для определения $[\eta]$ проводили изоионно по методу Палса и Германса [12]. Значения $[\eta]$ были получены экстраполяцией η_{ud} / c к нулевой концентрации (η_{ud} — удельная вязкость раствора). Во всех исследованных случаях зависимость

Таблица 1

Характеристическая вязкость образцов ПМАК при $\mu = 0,1$ и различных a

a	$M \cdot 10^{-5}$										
	6,3	2,9	1,6	1,2	1,0	0,4	0,1	$K \cdot 10^3$	a	$K_a \cdot 10^3$	$B \cdot 10^{26}$
0	0,49	0,32	0,29	0,25	0,22	0,10	—	0,4	0,54	0,6	0,01
0,05	0,55	0,31	0,26	0,23	0,20	0,11	—	0,3	0,57	0,6	0,02
0,10	0,75	0,40	0,29	—	0,22	0,14	0,07	0,4	0,56	0,6	0,02
0,14	0,86	—	—	—	0,31	—	—	—	—	—	—
0,20	1,37	0,92	0,56	0,52	0,50	0,25	0,13	0,6	0,58	1,2	0,06
0,30	3,93	2,20	1,25	—	1,17	0,53	0,25	0,5	0,66	2,1	0,28
0,40	6,20	3,92	2,25	2,02	—	0,94	0,46	1,3	0,63	3,9	0,39
0,50	—	4,20	—	2,26	2,02	1,09	—	1,2	0,64	4,5	0,47
0,60	8,60	4,48	3,23	2,50	2,40	1,24	0,57	1,4	0,65	4,9	0,57
0,80	8,60	4,70	3,22	—	—	1,26	0,56	1,3	0,65	4,9	0,57

η_{ud} / c от c линейна. Для проверки наличия градиентной зависимости $[\eta]$ удельную вязкость измеряли при различных градиентах в усовершенствованном ротационном вискосизметре Зимма [13]. Даже для молекул ПМАК с максимальной характеристической вязкостью (наиболее высокомолекулярная фракция со степенью нейтрализации $a = 0,6$ и ионной силой раствора $\mu = 0,005$) градиентная зависимость $[\eta]$ не была обнаружена.

Результаты и обсуждение

Измерения $[\eta]$ для ряда фракций ПМАК были проведены при двух фиксированных ионных силах ($\mu = 0,1$ и $0,5$) и различных степенях ионизации, а также при двух степенях ионизации ($a = 0,1$ и $0,6$) и различных ионных силах. Полученные значения $[\eta]$ приведены в табл. 1—3. На рис. 1

в качестве примера приведена зависимость $[\eta]$ ПМАК с $M = 1,6 \cdot 10^5$ от α при различных значениях ионной силы. В неионизованном состоянии $[\eta]$ ПМАК практически не зависит от μ и существенно меньше значения $[\eta]$ в органическом θ -растворителе — метаноле при 26° (для фракции с $M = 1,6 \cdot 10^5$, $[\eta] = 1,09$).

Из рис. 1 видно, что при не очень малых ионных силах $[\eta]$ ПМАК слабо зависит от α в области малых α , затем резко возрастает, а при $\alpha \geq 0,6$ практически остается постоянной. Область резкого изменения смещается в сторону больших α при увеличении ионной силы и приблизительно совпадает с областью конформационного перехода, наблюдаемого на кривых потенциометрического титрования [6—8]. При уменьшении ионной силы до 0,01 при малых α наклон кривой $[\eta]$ (α) увеличивается при $\alpha > 0,2$. Аналогичные результаты получены и для других фракций и подтверждаются также немногочисленными литературными данными по зависимости $[\eta_{sp}/c]$ [14, 15] и $[\eta]$ [16] ПМАК от степени ионизации. В табл. 1—2 приведены также параметры уравнения Марка — Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$, описывающего зависимость характеристической вязкости ПМАК от молекулярного веса, при различных степенях ионизации и ионных силах. Зависимость показателя степени α от ионной силы в сильно ионизованных молекулах ПМАК ($\alpha = 0,6$) носит обычный характер [17]. Обращает на себя внимание, что в слабо ионизованных молекулах ПМК ($\alpha = 0,1$) показатель степени α при малых ионных силах ($\sim 0,02$) достигает тех же значений, что и в сильно ионизованных молекулах ($\alpha = 0,8$).

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от α при различных μ для фракции ПМАК с $M = 1,6 \cdot 10^5$:
 1 — 0,01; 2 — 0,05; 3 — 0,1;
 4 — 0,25; 5 — 0,5.

Зависимость невозмущенных размеров молекул ПМАК от степени ионизации и ионной силы. Для незаряжен-

Таблица 2

Характеристическая вязкость ПМАК при $\mu = 0,5$ и различных α

α	$M \cdot 10^{-5}$							$K \cdot 10^3$	α	$K_\alpha \cdot 10^3$	$B \cdot 10^{24}$
	6,3	3,3	2,9	1,6	1,2	0,4					
0,1	—	0,15	0,15	0,14	0,11	0,09	6,3	0,26	0,5	0,04	
0,2	0,47	0,34	0,30	0,22	—	0,10	0,3	0,56	0,5	0,02	
0,3	0,87	0,58	—	—	—	0,18	—	—	0,8	0,03	
0,4	2,38	1,27	1,18	0,88	—	0,39	0,8	0,59	1,5	0,13	
0,5	3,67	—	2,00	1,31	—	0,53	—	—	1,9	0,27	
0,6	4,57	2,55	2,26	1,45	—	0,60	0,3	0,71	1,9	0,35	
0,8	4,55	2,50	2,20	1,44	—	0,60	0,3	0,71	1,9	0,35	

ных молекул невозмущенные размеры полимерных цепей могут быть вычислены из зависимости $[\eta]$ от M . Различные теории влияния дальних взаимодействий на размеры макромолекул [18—21] приводят к различным методам такого определения. Наибольшее распространение в настоящее время получил метод, предложенный Штокмайером и Фиксманом [22] и основанный на приближенной теории дальних взаимодействий, развитой одним из нас [20] и Фиксманом [21]. Согласно этой теории, зависимость

характеристической вязкости от молекулярного веса описывается формулой

$$[\eta] / \sqrt{M} = K_0 + 0.51 B \Phi \sqrt{M} \quad (2)$$

$$K_0 = [\eta]_0 / \sqrt{M} = \Phi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где Φ — константа Флори, равная $\sim 2,5 \cdot 10^{21}$ дж/с, \bar{h}_0^2 — средний квадрат расстояния между концами цепи в отсутствие дальних взаимодействий (как известно, $\bar{h}_0^2 \sim M$), а B — величина, характеризующая дальнние взаимодействия в макромолекуле. Таким образом, график зависимости $[\eta] / \sqrt{M}$ от \sqrt{M} должен представлять собой прямую линию, наклон которой позволяет оценить влияние дальних взаимодействий на размеры макромолекулы.

Таблица 3

Характеристические вязкости образцов ПМАК при различных μ

μ	$M \cdot 10^{-5}$											
	6,3	3,3	2,9	1,6	1,2	1,0	0,4	0,1	$K \cdot 10^3$	a	$K_0 \cdot 10^3$	$B \cdot 10^{26}$
$a=0,1$												
0,5	—	0,15	0,15	0,14	0,11	—	0,09	—	6,30	0,26	0,5	0,04
0,1	0,75	—	0,40	0,29	0,22*	—	0,14	0,07	0,40	0,56	0,6	0,02
0,05	0,90	—	0,45	0,35	0,29	—	0,17	—	0,30	0,59	0,7	0,04
0,02	1,54	—	0,83	0,55	—	—	0,19	—	0,06	0,75	0,6	0,13
0,01	2,38	—	1,10	0,74	0,60	—	0,23	—	0,03	0,85	0,6	0,23
0,005	—	2,10	1,92	1,03	—	—	0,40	—	—	(0,90)	—	—
$a=0,6$												
2,0	1,44	0,88	0,75	0,66	—	—	0,28	—	0,5	0,59	1,3	0,04
0,5	4,57	2,35	2,26	1,45	—	—	0,60	—	0,3	0,71	1,9	0,22
0,1	8,60	—	4,48	3,23	2,50	2,40	1,24	0,57	1,4	0,65	4,9	0,57
0,05	10,80	—	6,17	3,87	2,98	—	1,56	—	0,8	0,71	5,6	0,79
0,02	16,80	—	8,95	5,08	—	—	1,85	—	0,4	0,80	5,1	1,62
0,01	25,90	—	12,20	7,52	5,68	3,00	3,00	—	0,7	0,78	6,9	2,44
0,005	30,80	18,50	17,30	11,40	—	—	3,75	—	1,1	0,77	12,8	2,77

* $M = 1,0 \cdot 10^5$

лы, а отрезок, отсекаемый ею по оси ординат — невозмущенные размеры полимерной цепи.

Другой метод определения невозмущенных размеров макромолекул из данных по зависимости $[\eta]$ от \sqrt{M} , основанный на уточненном варианте теории дальних взаимодействий [20] и на теории влияния дальних взаимодействий на $[\eta]$ [23], был недавно предложен Инагаки, Сузуки и Курата [24]. Согласно [24], при $[\eta] / [\eta]_0 > 2,2$

$$([\eta] / \sqrt{M})^{1/2} = 0,786 K_0^{1/2} + 0,950 B' M^{1/3}, \quad (4)$$

где B' — величина, зависящая от дальних взаимодействий в макромолекуле и от K_0 .

Как было показано [9], дальние взаимодействия в молекулах полиэлектролитов можно рассматривать (по крайней мере при не очень малых ионных силах раствора) по аналогии с дальними взаимодействиями в незаряженных макромолекулах. Это делает формулы (2) и (4) в принципе применимыми также к полиэлектролитам. Действительно, в работах Нагасава с сотр. [10, 17] формулу (2) использовали для определения невозмущенных дальными взаимодействиями размеров молекул полиакриловой кислоты при различных степенях ионизации и ионных силах, причем было показано, что прямолинейная зависимость $[\eta] / \sqrt{M}$ от \sqrt{M} действительно имеет место.

Применим формулу (2) к определению невозмущенных размеров молекул ПМАК, претерпевающей при ионизации конформационный переход*. На рис. 2 приведены зависимости $[\eta] / \sqrt{M} \cdot 10^3$ от $\sqrt{M} \cdot 10^{-2}$ для ПМАК при разных

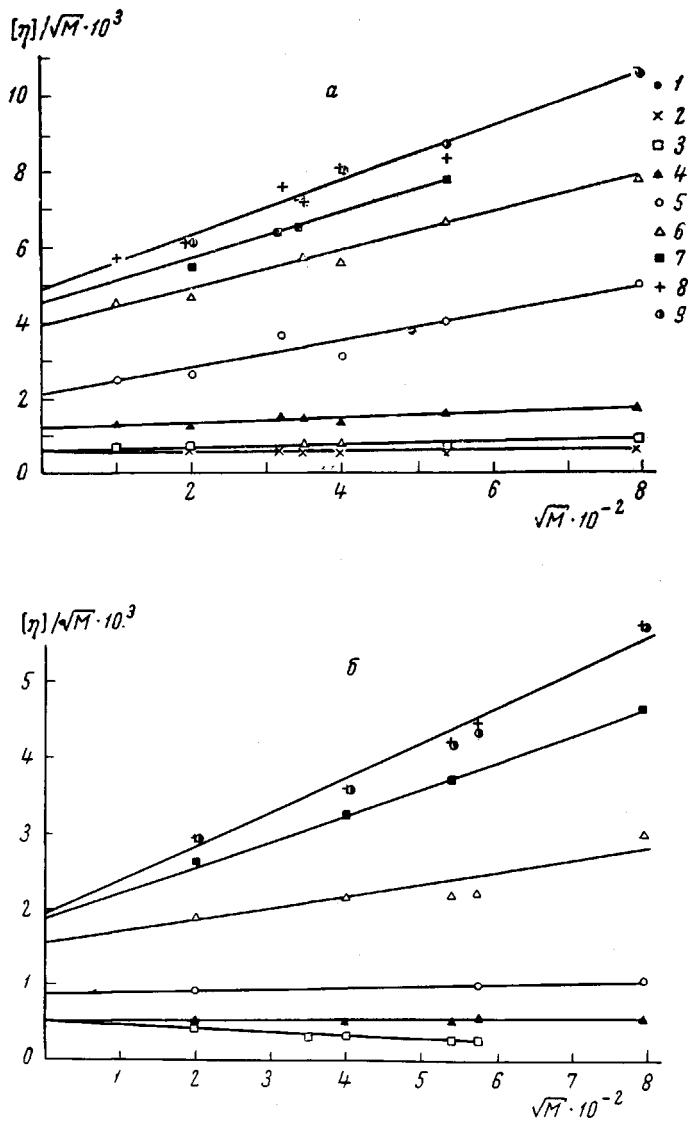


Рис. 2. Зависимость $[\eta] / \sqrt{M}$ от \sqrt{M} для ПМАК при $\mu = 0,1$ (а) и $\mu = 0,5$ (б) при различных α :
1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,2; 5 — 0,3; 6 — 0,4; 7 — 0,5; 8 — 0,6;
9 — 0,8

степенях ионизации и ионных силах 0,1 и 0,5 соответственно. Полученные из рисунка значения параметров K_0 и B приведены в табл. 1,2. Из рис. 3, на котором изображены зависимости полученных значений K_0 от степени

* Формула (2) не применима к описанию зависимости $[\eta] / \sqrt{M} (\sqrt{M})$ для молекул, обладающих структурой, так как она теоретически получена для бесструктурных статистических клубков. Однако, поскольку при малых α , когда молекула ПМАК обладает вторичной структурой $[\eta] \sim M^{0,5-0,6}$ (нижние прямые на рис. 2 и 3), отклонения от этой пропорциональности при больших α могут быть целиком приписаны влиянию дальних электростатических взаимодействий, что оправдывает использование формулы (2) для определения величины K_0 при любых α .

ионизации, видно, что при увеличении α от 0,1—0,2 до 0,5—0,6, т. е. в области разрушения вторичной структуры молекул ПМАК, невозмущенные размеры молекул ПМАК резко увеличиваются. При $\mu = 0,5$ и $\alpha \geq 0,6$ невозмущенные размеры молекул ПМАК близки к размерам молекул в органическом θ -растворителе (метаноле). Это означает, что конформационные переходы в молекулах ПМАК при ионизации и при добавлении метанола к водным растворам неионизованных макромолекул имеют одинаковую природу — в обоих случаях вторичная структура молекул ПМАК разрушается и образуется гибкий статистический клубок.

При $\mu = 0,1$ и $\alpha \geq 0,6$ значение K_0 оказывается в 2 раза больше, чем значение $K_0 = [\eta] / \sqrt{M}$ в метаноле. Очевидно, это увеличение объясняется тем, что при не очень больших ионных силах ближние электростатические взаимодействия несколько увеличивают жесткость цепей ПМАК. Аналогичное явление наблюдалось Нагасава с сотр. [10] для поликарболовой кислоты. Полученная в работе [10] зависимость K_0 от α при $\mu = 0,1$ указана на рис. 3 пунктиром.

На рис. 4 приведены зависимости $[\eta] / \sqrt{M}$ от \sqrt{M} при $\alpha = 0,1$ и $0,6$ и различных ионных силах от 0,005 до 2,0. Соответствующие значения параметров K_0 и \sqrt{M} приведены в табл. 3. Из рисунка и таблицы видно, что невозмущенные размеры слабо ионизованных молекул ПМАК ($\alpha = 0,1$) практически не зависят от ионной силы во всем исследованном интервале μ (от 0,01 до 0,5). Невозмущенные размеры сильно ионизованных молекул ПМАК возрастают при уменьшении ионной силы от 0,5 до 0,1, а затем остаются практически постоянными вплоть до ионных сил $\mu \leq 0,01$.

Для демонстрации того факта, что полученные значения K_0 слабо зависят от способа экстраполяции значения K_0 при различных ионных силах и $\alpha = 0,6$, полученные по формуле (2), сопоставлены со значениями,

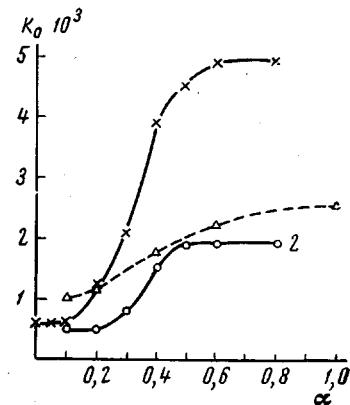


Рис. 3. Зависимость $K_0 = \Phi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2}$ от α для ПМАК при $\mu = 0,1$ (1) и $0,5$ (2). Пунктирная кривая взята из [10]

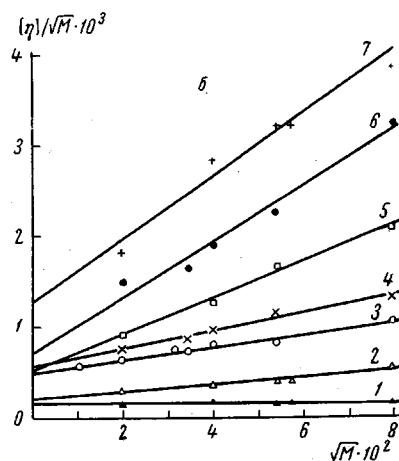
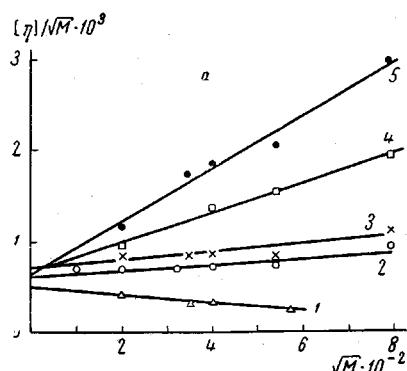


Рис. 4. Зависимость $[\eta] / \sqrt{M}$ от \sqrt{M} для ПМАК при $\alpha = 0,1$ (а) и $0,6$ (б) при различных μ :

а: 1 — 0,5; 2 — 0,1; 3 — 0,05; 4 — 0,02; 5 — 0,01; б: 1 — 2; 2 — 0,5; 3 — 0,1; 4 — 0,05; 5 — 0,02; 6 — 0,01; 7 — 0,005

полученными по формуле (4):

μ	0,5	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
$K_0 \cdot 10^3$ из уравнения (2)	1,9	4,9	5,6	5,1	6,9	12,8
$K_0 \cdot 10^3$ из уравнения (3)	1,7	4,6	5,4	5,1	5,4	9,1

Видно, что при $\mu = 0,02-0,5$ значения K_0 , полученные обоими методами, практически совпадают. При малых μ , по-видимому, предпочтительнее формула (4), так как при больших $[\eta]/[\eta]_0$ формула (2) дает завышенные значения K_0 [24, 25].

На рис. 5 приведены зависимости параметра B , пропорционального наклону графиков Штокмайера — Фиксмана, от степени ионизации α при $\mu = 0,1$ и $0,5$. Из рисунка видно, что параметр B слабо зависит от μ при $\alpha < 0,2$; при увеличении α от $0,2$ до $0,6$ резко возрастает, а затем достигает насыщения. Отсутствие зависимости B от α при $\alpha \geq 0,6$ наблюдалось для поликарболовой кислоты [10], что находит свое качественное объяснение в теории конформационных свойств полиэлектролитов [26]. Слабая зависимость B от α при $\alpha < 0,2$ отражает тот факт, что дальние электростатические взаимодействия практически не влияют на размеры структурированных молекул ПМАК (в случае поликарболовой кислоты B сильно зависит от α в области малых степеней ионизации [10]).

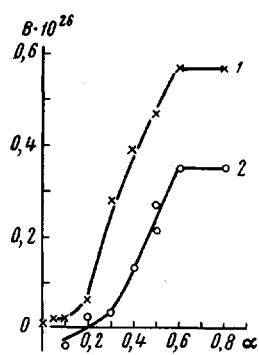


Рис. 5. Зависимость параметра B от α при $\mu = 0,1$ (1) и $0,5$ (2)

ны — $0,6$ для $\alpha = 0,6$ и $-1,0$ для $\alpha = 0,1$. Линейная или почти линейная зависимость параметра B от $1/\mu$ (рис. 6) типична для гибких бесструктурных полиэлектролитов [10, 17]. Для таких полиэлектролитов $B = \Phi_0/M_s^2$, где Φ_0 и M_s — соответственно эффективный исключенный объем и молекулярный вес сегмента. Как показывает теория дальних электростатических взаимодействий в полиэлектролитах [26], $\Phi_0 \sim 1/\mu^{3/2}$, а $M_s \sim 1/\mu^{1/2}$, откуда следует экспериментальная зависимость $B \sim 1/\mu$. При $\alpha = 0,1$, наклон графика Штокмайера — Фиксмана уже не выражается так просто через эффективный исключенный объем и размеры сегмента (см. выше); рис. 6 показывает, что в этом случае B линейно зависит от $1/\mu$.

Таким образом, основным результатом настоящей работы является установление того факта, что разрушение вторичной структуры молекул ПМАК при ее ионизации связано с кооперативным увеличением размеров макромолекул. Это видно уже из того, что при не очень малых ионных силах $[\eta]$ молекул ПМАК не зависит от степени ионизации в области малых α , а затем начинает резко увеличиваться (рис. 1). Такое поведение молекул ПМАК при их ионизации резко контрастирует с тем, что наблюдается в поликарболовой кислоте, в которой $[\eta]$ сразу же начинает увеличиваться при ионизации макромолекул. Создается впечатление, что имеющаяся в неионизованных молекулах ПМАК вторичная структура не позволяет этим молекулам увеличивать свои размеры при ионизации; по-

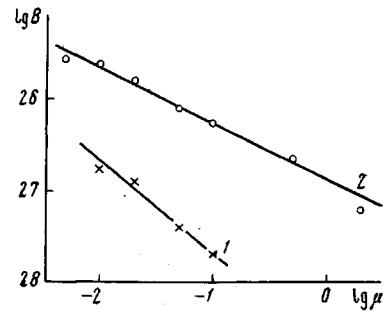


Рис. 6. Зависимости параметра B от μ в двойном логарифмическом масштабе при $\alpha = 0,1$ (1) и $0,6$ (2)

ле разрушения вторичной структуры молекулы приобретают возможность увеличивать свои размеры при дальнейшем увеличении α .

Исследование зависимости $[\eta]$ молекул ПМАК от их M при различных степенях ионизации и ионных силах позволило нам разделить эффекты, связанные с изменением ближних и дальних взаимодействий в молекулах ПМАК при их ионизации. Оказалось (рис. 3), что размеры молекул ПМАК, не возмущенные дальними взаимодействиями, кооперативно увеличиваются при увеличении степени ионизации от 0,1—0,2 до 0,5—0,6, а при меньших и больших степенях ионизации остаются постоянными. Это означает, что кооперативное разрушение вторичной структуры молекул ПМАК приводит к кооперативному увеличению их размеров.

Как известно, значения $[\eta]$ неионизованных молекул ПМАК в водной среде близки к значениям для типичных гибких макромолекул того же молекулярного веса в θ -растворителях [27]. Поэтому можно было думать, что вторичная структура молекул ПМАК не оказывается на их размерах. Однако уже тот факт, что вторичная структура молекул ПМАК разрушается при их ионизации, свидетельствует о том, что образование структуры приводит к уменьшению средних расстояний между близко расположенным ионизуемыми группами цепи (только в этом случае электростатическое отталкивание этих групп в ионизованном состоянии может привести к разрушению структуры). Это обстоятельство, подтверждаемое также анализом кривых потенциометрического титрования ПМАК, не может не оказываться и на размерах макромолекул. Действительно, как показывают результаты этой работы, наличие структуры в молекулах ПМАК накладывает определенные ограничения на размеры, снимаемые при ионизации. Этот результат совместим с высказывавшимися в работах [2, 7] предположениями о том, что вторичная структура молекул ПМАК состоит в образовании некоторых циклов или «шпилек», хотя не является однозначным доказательством справедливости этого предположения.

Авторы сердечно благодарят Т. М. Бирштейн и Э. В. Фрисман за ценную дискуссию.

Выводы

1. Проведено исследование зависимости характеристической вязкости полиметакриловой кислоты (ПМАК) от степени ионизации, ионной силы и молекулярного веса.

2. По методу Штокмайера — Фиксмана определены не возмущенные дальними взаимодействиями размеры ПМАК при ионизации.

3. Показано, что невозмущенные размеры ПМАК кооперативно возрастают в узком интервале степеней ионизации. Это увеличение невозмущенных размеров макромолекулы связано с разрушением вторичной структуры ПМАК, которой обладают молекулы ПМАК в водной среде в неионизованном состоянии.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
31 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Silberberg, J. Eliassaf, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 23, 259, 1957.
2. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, К. Л. Боловский, Сб. Карбоценные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 26.
3. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., 7, 372, 1965.
4. E. V. Anufrieva, T. M. Birstein, T. N. Nekrasova, O. B. Ptitsyn, T. V. Scheveleva, Polymer Previews, 2, 616, 1966.
5. Т. Н. Некрасова, А. Г. Габриэлян, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., A10, 297, 1968.
6. J. C. Leyte, M. Mandel, J. Polymer Sci., A2, 1879, 1964.
7. Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 913, 1964.

8. G. Barone, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, Ricerca Scient., AII, 393, 1965.
 9. O. B. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1673, 1961.
 10. J. Noda, T. Tsuge, M. Nagasawa, Preprints of scientific paper Internationale symposium on Macromolecular chemistry, Tokyo, Kyoto, 1966, VI, p. 207.
 11. A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
 12. D. Pols, J. Hermans, J. Polymer Sci., 5, 733, 1950.
 13. Э. В. Фрисман, Л. В. Щагина, В. И. Воробьев, Коллоидн. ж., 27, 130, 1965.
 14. R. Arnold, J. Overbeck, Recueil trav. chim., 69, 192, 1950.
 15. A. Katchalsky, Biophys. J., 4, 9, 1964.
 16. G. Baron, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, V. Vitagliano, Ricerca scient., 36, 477, 1966.
 17. A. Takahashi, M. Nagasawa, J. Amer. Chem. Soc., 86, 543, 1964.
 18. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
 19. M. Kurata, W. H. Stockmayer, A. Roig, J. Chem. Phys., 33, 151, 1960.
 20. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1673, 1961.
 21. M. Fixman, J. Chem. Phys., 36, 3123, 1962.
 22. W. M. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
 23. M. Kurata, M. Jamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1959.
 24. H. Inagaki, H. Suzuki, M. Kurata, Report presented at the Joint US—Japan seminar in Polymer Phys., Kyoto, 1965.
 25. H. Utiam, M. Kurata, Progress in Polymer Physics, Japan, 7, 31, 1964.
 26. А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, 156, 1154, 1964.
 27. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Нгуен Тхи Ким Нгап, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., A10, № 8, 1968.
-

**VISCOSIMETRIC INVESTIGATION OF CONFORMATIONAL
TRANSITION IN MOLECULES OF POLYMETHACRYLIC
ACID ON THE IONISATION**

T. N. Nekrasova, O. B. Ptytsyn, M. S. Shikanova

Summary

It was shown that conformational transition in PMA molecules on the ionisation was caused by breakdown of the secondary structure which molecules PMA possess in water solutions. This transition is accompanied with increasing unperturbed dimensions of macromolecules.
