2. *Саратовских Е. А., Гильмуханова Ф. Г., Дудина Л. А., Кузаев А. И., Розенберг Б. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 5. С. 365.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.XI.1986

УДК 541.64 : 539.55 : 532.77

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ СПИРАЛЬНОГО ПОЛИПЕПТИДА

Баранов В. Г., Френкель С. Я., Агранова С. А., Бресткин Ю. В., Пинкевич В. Н., Шабсельс Б. М.

Макромолекулы поли-γ-бензил-*L*-глутамата (ПБГ) в ДМФА имеют α-спиральную конформацию и поэтому палочкоподобны. В соответствии с этим соотношение Марка — Куна — Хаувинка для характеристической вязкости [η] имеет вид [1]

$$[\eta]=2{,}9\cdot10^{-9}\,M^{1{,}7}, \qquad (1)$$

где показатель степени при M равен 1,7, что соответствует теоретическому значению для палочкообразных частиц [2]. При умеренных концентрациях $c>3\%$ для ПБГ с $M>2\cdot10^5$ раствор переходит в ЖК-состояние, в котором макромолекулы не только по-прежнему сохраняют, но и дополнитель-

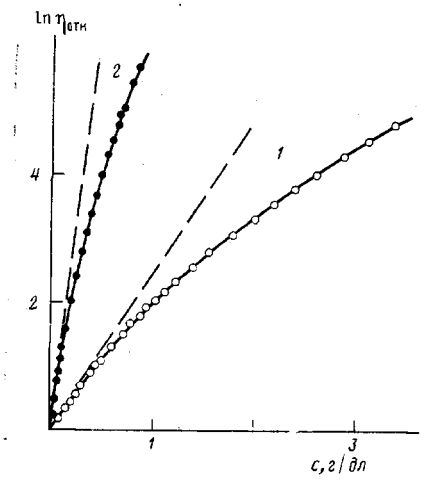

Рис. 1

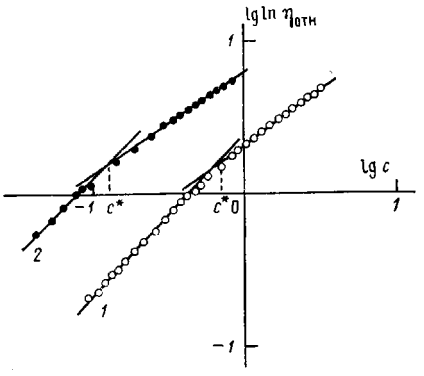

Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $\ln\eta_{отн}$ от c ПБГ в ДМФА для M_1 (*1*) и M_2 (*2*)

Рис. 2. Зависимости $\ln\eta_{отн}$ от c в логарифмическом масштабе для M_1 (*1*) и M_2 (*2*)

но автостабилизируют как спиральную конформацию, так и форму палочек.

Была исследована концентрационная зависимость относительной вязкости $\eta_{отн}$ для образцов ПБГ двух молекулярных масс: $M_1=2{,}4\cdot10^5$ и $M_2=6{,}46\cdot10^5$ (по данным ГПХ). Соответствующие графики в полулогарифмических координатах приведены на рис. 1, из которого следует, что их ход типичен для линейных макромолекул [3], причем начальный угол наклона (штриховая линия) соответствует [η], определяемой обычным образом.

При введении в раствор объемной доли ψ частиц, имеющих гидродинамический объем V, вязкость возрастает по закону

$$\eta=\eta e^{\psi} \tag{2}$$

откуда следует, что

$$\ln \eta_{\text{отн}}=\psi \tag{3}$$

Характеристическая вязкость связана с V и ММ простым соотношением

$$[\eta]=BV/M \tag{4}$$

Принимая во внимание, что $c=nM$, а $\psi=nv$ (где n — число молей в единице объема, v — мольный гидродинамический объем), используя выражения (3) и (4), легко показать, что

$$\psi\sim[\eta]c \tag{5}$$

Исходя из внешнего вида кривых на рис. 1, можно заключить, что зависимость $\ln \eta_{\text{отн}}$ от c подчиняется степенному закону, т. е.

$$\ln \eta_{\text{отн}}=kc^{a} \tag{6}$$

Чтобы убедиться в этом, на рис. 2 приведено построение зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}$ от c в логарифмических координатах. Количественный анализ указанных зависимостей показывает, что с достаточной степенью точности при малых концентрациях выполняется соотношение

$$\ln \eta_{\text{отн}}=[\eta]c \tag{7}$$

Затем при достижении некоторой c^* наблюдается другая зависимость

$$\ln \eta_{\text{отн}}=([\eta]c)^{a}, \tag{7a}$$

где $a=0{,}7\pm0{,}05$, т. е. $a\approx{}^2/_3$.

Таким образом, в соответствии с соотношениями (4) и (5) при c^* уменьшается гидродинамический объем макромолекулы примерно в $\sqrt[3]{[\eta]c}$ раз. Поскольку конформация макромолекулы в данном интервале концентраций не претерпевает изменений и остается палочкообразной, единственным объяснением существенного изменения гидродинамического объема является переход от трехмерного вращения палочки в растворе, когда ее гидродинамический (заметаемый) объем пропорционален $R^3\sim M^{3\nu}$ (где ν величина, обратная фрактальной [4] мерности $\bar{d}$ макромолекулы), к двумерному, когда ее V пропорционален $R^2\sim M^{2\nu}$.

Фрактальная мерность макромолекулы $\bar{d}$ при этом постоянна и равна 0,9, изменяется лишь гидродинамическая мерность, связывающая гидродинамический объем молекулы с ее ММ простой зависимостью

$$V\sim M^{d/\bar{d}}\sim M^{d_f}, \quad (d_f=d/\bar{d}), \tag{8}$$

где $\bar{d}$ — фрактальная мерность частицы, а d — эвклидова мерность, в которой она функционирует. По аналогии с фрактонной мерностью, определяющей процессы диффузии на фрактале, мерность d_f определим как фриктонную мерность (friction — трение).

Физически изменение фриктонной мерности имеет смысл динамического фазового перехода второго рода, отличительными признаками которого является относительная постепенность превращения, происходящего без зародышеобразования и одновременно по всему объему. Динамические фазовые переходы имеют место вдали от положения равновесия, и порядок, развивающийся при этом, сохраняется лишь при постоянной подкачке энергии извне и соответствующем отводе энтропии из системы. Поскольку существование такой системы возможно лишь при непрерывной диссипации энергии, она является типичной диссипативной структурой.

Помимо рассмотренного перехода типичным динамическим фазовым переходом, но уже первого рода, является переход непротекаемый клубок —

развернутая цепь в продольном гидродинамическом поле, анализ которого был проведен ранее [5]. В данном случае изменяется фрактальная мерность системы, тогда как в случае фазового перехода второго рода изменяется лишь фриктонная мерность без изменения фрактальной.

Наблюдаемый динамический фазовый переход второго рода происходит при $c>c^*$, когда концентрация такова, что объемная доля координационных сфер превышает единицу ($\psi=\ln\eta_{отн}>1$), т. е. происходит их перекрывание и, следовательно, при наложении гидродинамического поля с поперечным градиентом скорости g они при перемещении уже не могут занимать полностью трехмерный гидродинамический объем, и поэтому их вращение становится двумерным. В более разбавленных растворах при малых g тепловое движение заставляет палочкообразные молекулы «заметать» весь возможный объем, в том числе и в направлениях, перпендикулярных направлению течения. Однако при увеличении g, когда броуново движение подавляется, также возможен переход к двумерному течению. Таким образом, динамический фазовый переход второго рода, связанный с изменением фриктонной мерности, возможен как при увеличении концентрации, так и при росте градиента скорости. Последний вариант перехода давно известен в литературе и неоднократно описан [2], хотя его трактовка в указанных работах была несколько иной.

Уменьшение фриктонной мерности легко визуализовать с помощью простой модели, введенной одним из авторов еще в 1960 г. [6]. При очень большом разбавлении и малом градиенте скорости ($g\to 0$) для палочковидных частиц с неограниченным (трехмерным) вращательным броуновым движением можно записать уравнение Эйнштейна в форме

$$[\eta]=0{,}025\ \bar{V}, \tag{9}$$

где эффективный удельный объем $\bar{V}$ (дл/г) получается «размазыванием» массы частицы по ее координационной сфере. Простые преобразования сразу дают при этом

$$[\eta]\sim M^2, \tag{10}$$

а с некоторыми поправками

$$[\eta]\sim M^2/\ \ln_{M\to\infty} M\approx M^{1,7} \tag{11}$$

Переход к плоскому течению есть потеря одной эвклидовой мерности: теперь массу надо «размазывать» не по координационной сфере, а по «координационному диску», толщина которого в пределе равна поперечному размеру частицы, а диаметр — ее длине. Это сразу дает

$$[\eta]\sim M, \tag{12}$$

а с логарифмической поправкой $[\eta]\sim M^{0,8}$.

Можно уравнение Эйнштейна переписать и в манере Флори

$$[\eta]=\Phi\frac{v}{M} \tag{13}$$

Если левая часть, т. е. $[\eta]$ предполагает привычную экстраполяцию к $c=0$, правая часть сохраняет свой физический смысл удельного объема частиц (причем теперь уже любой формы!) при конечных c.

Изменение конформации, т. е. фрактальной мерности при отсутствии возмущений ($c\to 0$, $g\to 0$) приводит к другой зависимости V от M, а изменение мерности течения из-за c и g влияет на гидродинамический объем V (или его зависимость от M). Иными словами, при гидродинамических измерениях размеров макромолекул можно спутать фрактальную и фриктонную мерности и сделать ошибочные заключения об изменениях конформации и (или) гидродинамических размеров макромолекул при увеличении концентрации.

Таким образом, при изучении концентрационной зависимости вязкости умеренно концентрированных растворов ПБГ в ДМФА обнаружен переход от одного вида течения к другому, имеющий все признаки динамического фазового перехода второго рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Doty P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 3. P. 947.
2. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворе. М., 1964. 719 с.
3. *Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Агранова С. А., Пинкевич В. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 841.
4. *Баранов В. Г., Френкель С. Я., Бресткин Ю. В.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.
5. *Баранов В. Г., Френкель С. Я., Бресткин Ю. В., Саддиков И. С.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 2. С. 345.
6. *Frenkel Sz.* MTA Kem. Tudományok Osztályának Közleményei. 1960. T. 14. C. 63.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18.XI.1986

УДК 541(64+24) : 532.77 : 539.199

ИЗОТРОПНАЯ СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ И ЖЕСТКОСТЬЮ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ. СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

Каллистов О. В., Кузнецова Г. Б., Светлов Ю. Е., Карчмарчик О. С., Сидорович А. В.

Значительный интерес вызывает изучение надмолекулярной структуры умеренно концентрированных растворов полимеров. Исследования закономерностей формирования надмолекулярной морфологии в растворах полимеров на количественном уровне стали возможны благодаря применению метода упругого рассеяния поляризованного света в области больших углов [1]. В рамках статистической теории изотропная структура полимерных систем характеризуется двумя параметрами: радиусом корреляции флуктуации поляризуемости a_{V_v} и среднеквадратичным значением флуктуации поляризуемости $\langle\eta^2\rangle$.

Ранее установлено [2], что вид концентрационной зависимости a_{V_v} определяется характером межмолекулярных взаимодействий в растворе. Для гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе при отсутствии специфических взаимодействий размеры изотропных образований не превышают молекулярные[1]. В таких системах при $c<c_{кр}$ с ростом концентрации[2] происходит «поджатие» макромолекулярных клубков. При этом уменьшение a_{V_v} описывается степенно́й зависимостью, общей для всех фракций полимера.

Аналогичные закономерности изменения размеров макромолекулярных клубков гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе обоснованы теоретически [4] и для области $c>c_{кр}$ отмечены в экспериментальных работах Бенуа [5] для растворов ПС в сероуглероде.

[1] Под молекулярными размерами следует понимать размеры клубка изолированной макромолекулы.

[2] $c_{кр}$ определена как концентрация c раствора, при которой средняя плотность мономерных звеньев в растворе равна средней плотности мономерных звеньев внутри клубка макромолекулы [3].