

УДК 541.64:539.199.547.398.8

ПЕРЕХОД КЛУБОК-ГЛОБУЛА ПОЛИ-2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ВОДНО-АЦЕТОНОВОМ РАСТВОРЕ

© 1994 г. А. И. Киппер, С. В. Валуева, Е. Н. Быкова,
О. Е. Самарова, Н. В. Румянцева, С. И. Кленин

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 22.07.93 г.

Методами светорассеяния, двойного лучепреломления в потоке, диффузии и вискозиметрии исследован поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия ($M_w = 3.6 \times 10^6$) в водно-ацетоновых растворах с варьируемым содержанием ацетона. При увеличении массовой доли ацетона в бессолевом растворе до 0.76 происходит обратимый переход макромолекул от конформации статистического клубка к глобулярному состоянию, сопровождающийся резким падением характеристической вязкости, среднеквадратичного радиуса инерции, гидродинамического радиуса, второго вириального коэффициента и параметра асимметрии формы макромолекулы. При этом молекулярно-дисперсное состояние раствора сохраняется. Объем макромолекулы при переходе уменьшается более чем в 10^3 раз, плотность образующейся сферической частицы приближается к плотности глобулярных белков.

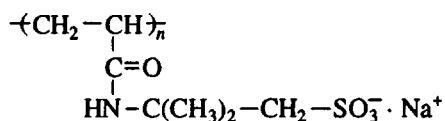
Вопрос о характере меж- и внутримолекулярных взаимодействий в синтетических полимерах и биологических системах, содержащих дифильные группы (гидрофильно-гидрофобные и ионогенные), является предметом широкого обсуждения как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения. Особый интерес в таких системах представляет исследование взаимодействий, сопровождающихся конформационными изменениями [1 - 6]. Хорошо известны работы, посвященные изучению коллапса заряженных и незаряженных полимерных сеток, обусловленного локальными переходами "субцепей" (участков цепей между узлами сетки) типа клубок-глобула [4 - 9]. Вместе с тем исследование перехода клубок-глобула на молекулярном уровне позволяет выявить влияние различного рода взаимодействий и получить информацию о деталях механизма конформационных изменений вблизи точки перехода.

В работах [1 - 3, 10, 11] коллапс полимерных цепей достигается за счет ухудшения термодинамического качества растворителя (путем увеличения доли осадителя или изменения температуры) в системе сверхвысокомолекулярный неионогенный полимер-растворитель.

Несомненный интерес представляет исследование перехода клубок-глобула на ионогенных полимерах (в бессолевых растворах), зарженность которых позволяет избежать агрегации макромолекул и тем самым расширить диапазон исследуемых концентраций и, следовательно,

возможность использования различных экспериментальных методов [12, 13].

В настоящей работе методами рэлеевского светорассеяния, ДЛП в потоке и гидродинамическими методами исследован высокомолекулярный образец поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (Na-ПАМПС)



в разбавленном растворе при варьировании термодинамического качества системы полимер-вода-ацетон путем изменения состава бинарного растворителя вода-ацетон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец получали по стандартной методике полимеризации 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты и ее натриевой соли. Очистку мономера проводили его осаждением из 90%-ного водного раствора уксусной кислоты путем добавки уксусного ангидрида. Полимеризацию проводили в 40%-ном водном растворе мономера при pH 1.3 в атмосфере аргона при 20°C. Инициатором служил комплекс сульфата Co(III) с глицерином. Время реакции 24 ч. Для удаления остаточного мономера и других примесей полученный продукт дialisировали. Полимер выделяли путем лиофильной сушки.

Для определения M_w , среднеквадратичных радиусов инерции макромолекул $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ и вторых вириальных коэффициентов A_2 использовали метод светорассеяния. Измерения светорассеяния растворами Na-ПАМПС проводили на фотогониодиффузометре "Sofica" (длина волны падающего, вертикально поляризованного света, $\lambda = 546$ нм) в интервале углов рассеяния $\theta = 30^\circ - 150^\circ$. Очистку растворов и растворителя осуществляли центрифугированием при 15×10^3 об/мин в течение 1 - 1.5 ч. Учитывая, что система вода-ацетон является изорефрактометрической, для всех растворов использовали значение инкремента показателя преломления $dn/dc = 0.133$ см/г, полученное в воде на рефрактометре ИРФ-23.

Обработка экспериментальных данных светорассеяния по методу Зимма [14] для водно-ацетоновых растворов Na-ПАМПС затруднена из-за сильного полизелектролитного набухания, приводящего к значительной кривизне зависимостей $Kc/R_\theta = f(\sin^2 \theta/2)$ (где c – концентрация полимерного раствора, K – оптическая постоянная раствора, R_θ – приведенная интенсивность рассеяния под углом θ). В связи с этим для определения размера макромолекул использовали построение Берри $(M_w Kc/R_\theta)^{1/2} = f(\sin^2 \theta/2)$ [15].

Коэффициенты поступательной диффузии D определяли с помощью поляризационного диффузометра Цветкова [16]. Концентрации исходных растворов были малы ($c \leq 0.03\%$), что устранило необходимость измерять концентрационные зависимости.

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Оствальда со временем истечения воды 55.0 ± 0.1 с при 21°C .

Величину ДЛП в потоке Δl в зависимости от градиента скорости вращения ротора g , концентрации полимера c и массовой доли ацетона γ измеряли по методике [16]. Использовали титановый динамооптиметр с высотой ротора 4 см и величиной зазора между ротором и статором 3×10^{-2} см. Зависимость величины Δl от g линейна и проходит через начало координат. Растворы обладают положительным ДЛП в потоке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование перехода клубок-глобула при варьировании состава смешанного растворителя проводили на образце, предварительно охарактеризованном методом светорассеяния в водном растворе. При ионной силе раствора $I = 1$ моль/л и измерениях в области концентраций полимера 0.1 - 0.01% получены следующие молекулярные параметры образца Na-ПАМПС: $M_w = 3.6 \times 10^6$, $\langle R^2 \rangle^{1/2} = 86$ нм, $A_2 = 2.0 \times 10^{-4}$ см³ моль/г².

Расчет M_w при измерениях в смешанных растворителях с массовой долей ацетона $\gamma = 0.70 - 0.76$ дает величину $M_w = (3.6 - 3.4) \times 10^6$. Эти значения

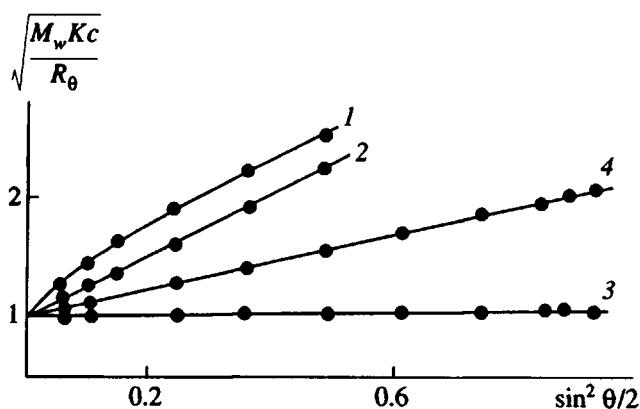


Рис. 1. Зависимость $(M_w Kc / R_\theta)^{1/2}$ от $\sin^2(\theta/2)$ при $\gamma = 0.70$ (1); 0.72 (2); 0.76 (3) и в 1 N NaNO_3 (4).

практически совпадают с $M_w = 3.6 \times 10^6$, полученной в 1 N растворе NaNO_3 , и свидетельствуют о сохранении молекулярно-дисперсного состояния раствора при варьировании состава растворителя (табл. 1).

При уменьшении содержания ацетона в растворителе от $\gamma = 0.76$ до $\gamma = 0.72$ путем добавления воды параметры светорассеяния возвращаются к значениям, соответствующим $\gamma = 0.72$.

На рис. 1 представлены графики зависимостей $(M_w Kc / R_\theta)^{1/2}$ от $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ для различных значений γ и 1 N NaNO_3 . Значения среднеквадратичных радиусов инерции $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, полученные из наклонов этих зависимостей, приведены в табл. 1. График $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = f(\gamma)$ в области составов растворителя $\gamma \geq 0.70$ представлен на рис. 2. Размер макромоле-

Таблица 1. Молекулярные характеристики Na-ПАМПС в бинарном растворителе вода-ацетон

γ	$M_w \times 10^{-6}$	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, нм	$\langle R_h^2 \rangle^{1/2}$, нм	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} / \langle R_h^2 \rangle^{1/2}$	$A_2 \times 10^4$
0*	3.6	86	56	1.54	2.0
0.70	3.6	150	70	2.14	16.0
0.72	3.5	125	–	–	2.5
0.74	3.6	24	–	–	1.3
0.75	–	17**	13.5	1.26	–
0.76	3.4	10	9.4	1.06	0

* В 1 N NaNO_3 .

** Из графика зависимости $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} - \gamma$.

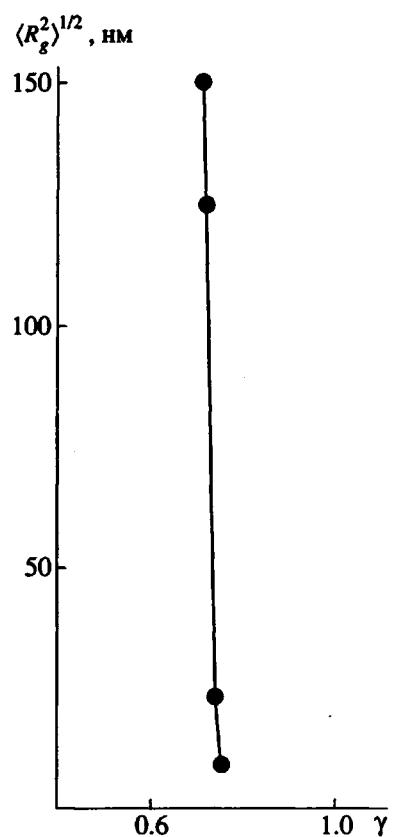


Рис. 2. Зависимость среднеквадратического радиуса инерции $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ от массовой доли ацетона в растворителе γ .

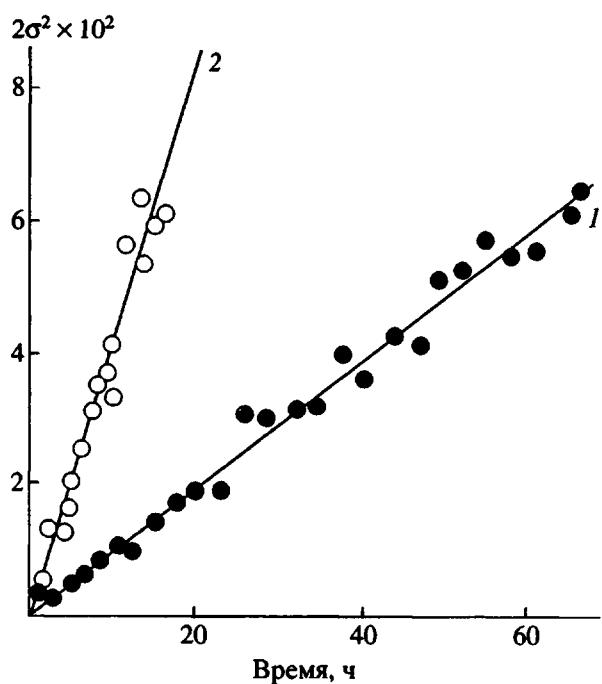


Рис. 3. Зависимость дисперсии $\sigma^2 = 2Dt$ от времени в 1 N NaNO_3 (1) и при $\gamma = 0.76$ (2).

кул резко изменяется – уменьшается более чем на 1 порядок при увеличении γ от 0.70 - 0.72 до 0.76.

Второй вириальный коэффициент в этой области γ также существенно изменяется. Так, при $\gamma = 0.70$ наблюдается повышенное значение второго вириального коэффициента ($A_2 = 16$), что коррелирует со значениями A_2 для растворов полиэлектролитов, в частности Na-ПАМПС при малых значениях ионной силы раствора [17]. В области $\gamma = 0.72 - 0.76$ второй вириальный коэффициент уменьшается от 2.5×10^{-4} до нуля.

В табл. 1 также даны значения гидродинамических радиусов $\langle R_h^2 \rangle^{1/2}$, вычисленные из экспериментально определенных коэффициентов диффузии D (рис. 3) по соотношению [16]

$$\langle R_h^2 \rangle^{1/2} = B \frac{T}{\sqrt{6\eta_0 D}},$$

где $B = 2.6 \times 10^{-17}$ эрг/град, η_0 – вязкость растворителя.

Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}/c$ растворов Na-ПАМПС для различных значений γ представлены на рис. 4. В водной среде концентрационная зависимость приведенной вязкости проходит через максимум, что обычно наблюдается для растворов полиэлектролитов [18, 19]. Введение ацетона в водный раствор Na-ПАМПС (уменьшая диэлектрическую проницаемость и усиливая тем самым экранировку зарядов макромолекулы противоионами) подавляет полиэлектролитный эффект. Концентрационные зависимости приведенной вязкости становятся линейными. При этом в интервале γ от 0.10 до 0.70 размеры клубков и характеристическая вязкость сохраняются на довольно высоком уровне ($[\eta] = 50 - 10$). С увеличением доли ацетона в растворе наряду с уменьшением электростатического отталкивания происходит некоторое ослабление гидрофобных взаимодействий звеньев. Взаимная компенсация этих двух эффектов приводит к совпадению значений приведенной вязкости при $\gamma = 0.30 - 0.50$ (рис. 4, зависимости 3 - 5) и соответственно к появлению “плата” на зависимости $[\eta] = f(\gamma)$ (рис. 5). Как будет показано ниже, “плата” в этом интервале γ наблюдается и для зависимости степени асимметрии макромолекулярного клубка p . При $\gamma > 0.70$ гидрофильные и электростатические взаимодействия уменьшаются существенно быстрее, чем взаимодействия гидрофобных групп макромолекулы. Это приводит к резкому спаду кривой $[\eta] = f(\gamma)$ при увеличении доли ацетона в растворе от $\gamma = 0.70$ до $\gamma = 0.76$ (рис. 5, табл. 2).

Методом динамического двойного лучепреломления было проведено сравнительное исследование оптической анизотропии макромолекул Na-ПАМПС при изменении γ от 0.30 до 0.76 и в водно-солевой среде ($I = 1$ моль/л). На рис. 6

представлены концентрационные зависимости величины $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{c\eta_0}$ (η_0 – вязкость растворителя) для разных сред. Величины $[n] = \lim \left\{ \frac{\Delta n/g}{c\eta_0} \right\}$ при $g \rightarrow 0$ и $c \rightarrow 0$ приведены в табл. 2.

Величина ДЛП есть сумма трех эффектов:

$$[n] = [n]_i + [n]_f + [n]_{fs},$$

где $[n]_i$ – собственная анизотропия, $[n]_f$ – эффект макроформы, $[n]_{fs}$ – эффект микроформы [16].

Известно, что для гибких полимеров (для Na-ПАМПС величина сегмента Куна составляет 22 Å при $I = 1$ моль/л [20]) при инкременте отличном от нуля ($dn/dc = 0.133$) наблюдаемое ДЛП практически совпадает с эффектом макроформы ($[n] \approx [n]_f$) [16]. Для Na-ПАМПС это подтверждается сопоставлением экспериментально полученного суммарного значения оптической анизотропии при $I = 1$ моль/л с теоретическими величинами эффектов макро- и микроформы, рассчитанными по следующим формулам:

$$\begin{aligned} [n]_f &= \frac{0.53\Phi_m M (n_k^2 - n_s^2)^2}{\pi\rho^2 N_A RT n_s^3} = \\ &= \frac{0.53\Phi_m 4(dn/dc)^2 M}{\pi N_A RT n_s}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$[n]_{fs} = \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2 M_0 s (L_2 - L_1)_s [\eta]}{180\pi R T n_s^3 \rho}, \quad (2)$$

где $(n_k^2 - n_s^2) = 2n_s \rho (dn/dc)$; n_s – показатель преломления растворителя; $\rho = 1.35 \text{ г/см}^3$ – плотность сухого полимера; $\Phi_m = 2.68 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – константа Флори; $(L_2 - L_1)_s$ – функция осевого отношения p_s для сегмента, которую полагали равной 2π ; $M_0 = 229$ – ММ мономерного звена макромолекулы; $S = A/\lambda$ – число мономеров в сегменте [16]. Действительно, величина $[n] = 52.5 \times 10^{-8}$, полученная из эксперимента, фактически совпадает с рассчитанным эффектом макроформы $[n]_f = 54.0 \times 10^{-8}$ (теоретическая величина эффекта микроформы $[n]_{fs} = 0.4 \times 10^{-8} \ll [n]_f$).

Как видно из рис. 6, в водно-солевом растворе (рис. 6а) и в смеси вода–ацетон (рис. 6б) величина $\Delta n/g c \eta_0$ убывает с ростом концентрации полимера. Такая зависимость обусловлена уменьшением анизотропии формы $[n]_f$ макромолекул и связанным с этим уменьшением оптической неоднородности раствора (“оптическое взаимодействие”) при увеличении концентрации полимера. Вследствие “оптического взаимодействия” макромолекуллярных клубков с увеличением концентрации

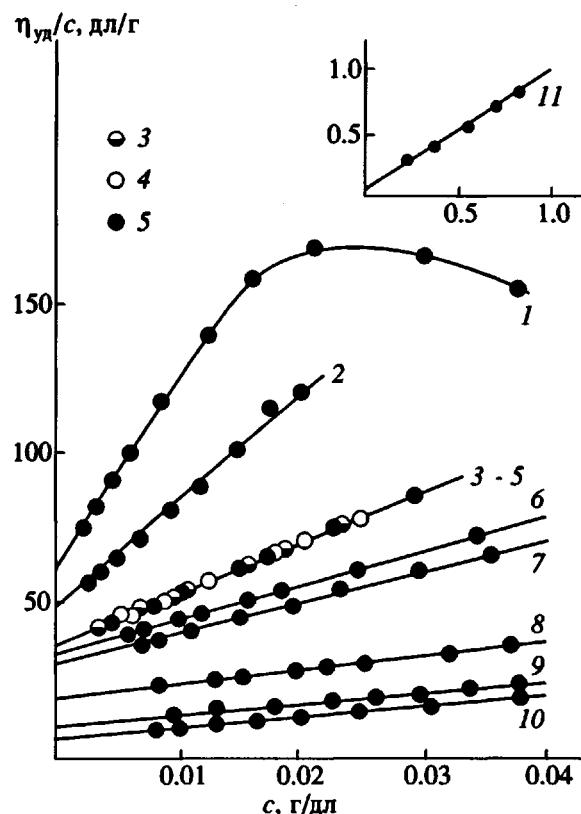


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости η_{ud}/c от концентрации полимера. Массовая доля ацетона в растворе 0 (1); 0.10 (2); 0.30 (3); 0.40 (4); 0.50 (5); 0.60 (6); 0.63 (7); 0.66 (8); 0.70 (9); 0.72 (10) и 0.76 (11).

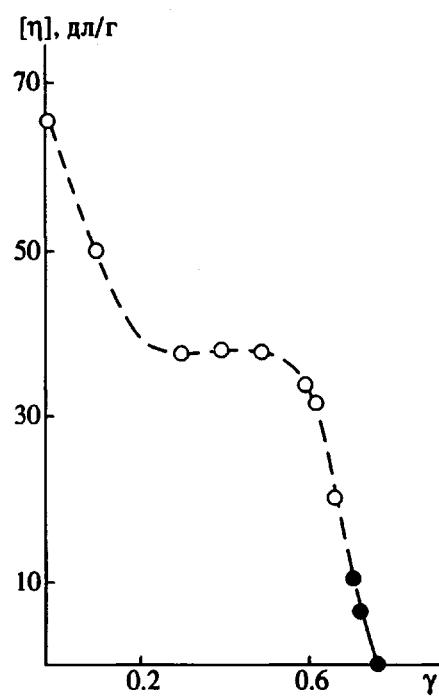


Рис. 5. Зависимость $[\eta]$ Na-ПАМПС от массовой доли ацетона в растворителе γ .

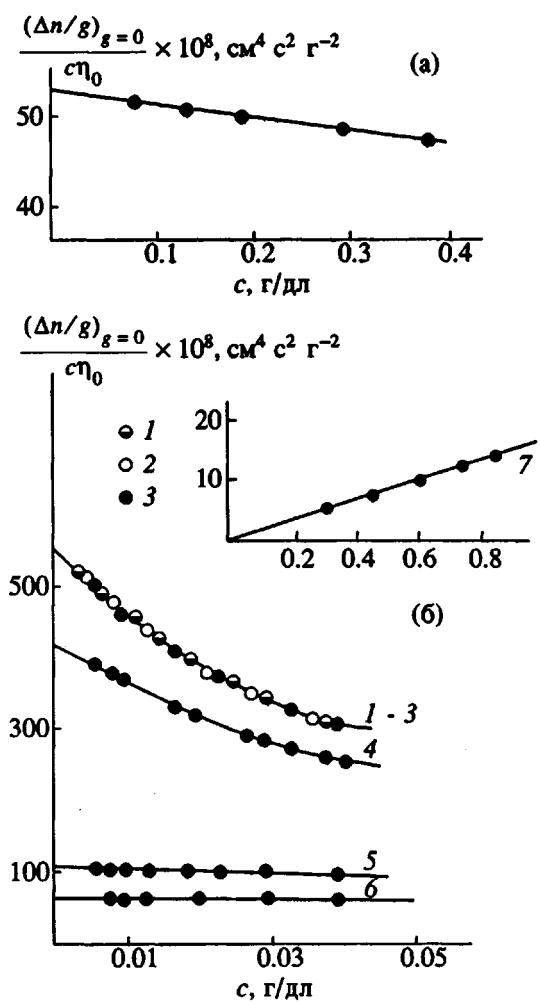


Рис. 6. Зависимость $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{c\eta_0}$ от концентрации полимера в 1 N NaNO_3 (а) и при $\gamma = 0.30$ (1); 0.40 (2); 0.50 (3); 0.60 (4); 0.70 (5); 0.72 (6); 0.76 (7) (б).

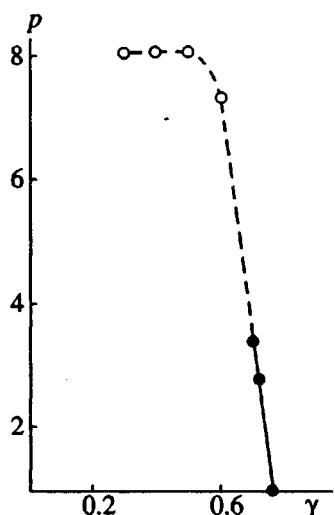


Рис. 7. Зависимость степени асимметрии формы макромолекулы p от массовой доли ацетона в растворителе γ .

раствора эффективная анизотропия формы клубка θ_f^* уменьшается согласно уравнению

$$\theta_f^* = \theta_f(1 - k[\eta]c + \dots).$$

Здесь k – положительная константа; θ_f – анизотропия формы клубка в бесконечно разбавленном растворе [16, 21, 22]. С увеличением γ концентрационная зависимость $\Delta n/gc\eta_0$ сглаживается, что связано с уменьшением эффекта макроформы. При этом уменьшается и величина $[n]$ (табл. 2).

Используя экспериментальные значения оптической анизотропии (табл. 2) и полагая $[n] \approx [n]$, можно рассчитать параметр асимметрии формы макромолекулы p для Na-ПАМПС в водно-солевом растворе (при $I = 1$ моль/л) и в смеси вода–ацетон по уравнению

$$[n]_f = \frac{M(dn/dc)^2}{30\pi RTn_s} \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 f(p) = \text{const } f(p), \quad (3)$$

где $f(p)$ – табулированная функция отношения осей молекулярного эллипсоида [16].

При $I = 1$ моль/л и при $\gamma = 0.72$ значения степени асимметрии близки ($p = 2.5$ и 2.8 соответственно, рис. 7), что практически совпадает со значением этой величины для гауссова клубка [16]. При $\gamma < 0.70$ $p \sim 7 - 8$. Однако степень асимметрии формы в данном случае может оказаться завышенной, так как разворачивание полигона под действием электростатических сил отталкивания ($[\eta]$) при $\gamma < 0.70$ на порядок превышает значение $[\eta]$ в 1 N NaNO_3 сопровождается не столько увеличением эффекта макроформы, сколько возрастанием величины сегмента Куна и соответственно эффекта микроформы (см. формулу (2)) [16]. Очевидно, что равенство $[n] \approx [n]$, положенное в основу вычисления значений p , при $\gamma < 0.70$ выполняется весьма приблизительно и величины $p \sim 7 - 8$ имеют значение оценки. Тем не менее следует заметить, что при $\gamma = 0.30 - 0.50$ зависимости

степени асимметрии $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{c\eta_0}$ совпадают (рис. 6б, кривые 1 - 3),

и это приводит к появлению в указанном интервале γ “плато” на кривой $p = f(\gamma)$ (рис. 7). При $\gamma > 0.70$ параметр асимметрии уменьшается и достигает значения $p = 1$ (соответствующего $[n] = 0$) при $\gamma = 0.76$, что является прямым экспериментальным доказательством сферической формы частицы.

Таким образом, наблюдаемое резкое изменение молекулярных характеристик $\langle R^2 \rangle^{1/2}, A_2, [\eta], p$ и постоянство ММ Na-ПАМПС при вариации содержания ацетона в бинарном растворителе вода–ацетон можно трактовать как обратимый переход клубок–глобула. В результате добавления к водному раствору Na-ПАМПС ацетона уменьшается диэлектрическая проницаемость растворителя, что приводит к конденсации про-

Таблица 2. Гидродинамические и оптические характеристики Na-ПАМПС в 1 N NaNO₃ и в бинарном растворителе вода–ацетон с массовой долей ацетона γ

γ	[η], дл/г	[n] × 10 ⁸ , см ⁴ с ² г ⁻²	p	γ	[η], дл/г	[n] × 10 ⁸ , см ⁴ с ² г ⁻²	p
0*	5	52.5	2.5	0.60	33	430	7.2
0	65	—	—	0.63	31	—	—
0.10	50	—	—	0.66	20	—	—
0.30	37	555	8	0.70	10	105	3.3
0.40	37	555	8	0.72	6	60	2.8
0.50	37	555	8	0.76	0.05	0	1.0

* 1 N NaNO₃.

тивоионов на полионе и уменьшению полиэлектролитного набухания клубков. Кроме того, с увеличением содержания ацетона происходит ухудшение термодинамического качества растворителя (A_2 падает до нуля при $\gamma = 0.76$). Образование глобулы при неотрицательных значениях второго вириального коэффициента не характерно для подробно описанных в литературе нейлоногенных полимеров, в случае которых глобула образуется при $A_2 < 0$. В исследованной системе высокомолекулярный полиэлектролит–бинарный растворитель конформационный переход клубок–глобула и достижение глобулярного состояния при $A_2 = 0$ являются следствием изменения баланса конкурирующих взаимодействий различной природы (электростатического и дифильного характера). Равенство нулю второго вириального коэффициента в конечной точке перехода наблюдалось и для других полиэлектролитов [13].

При переходе изменяется форма макромолекулы – клубок с асимметрией $p = 2.5$ превращается в сферическую частицу. Отношение $p = \langle R_g^2 \rangle^{1/2} / \langle R_h^2 \rangle^{1/2}$ для статистического клубка и глобулы существенно различно и соответственно равно 1.3 - 2 и 1.0. Это коррелирует с теоретическими и экспериментальными данными для таких структур, описанными в литературе [23].

Объем макромолекулы в процессе перехода уменьшается в ~1000 раз. При этом в конечной точке перехода доля ван-дер-ваальсового объема (коэффициент молекулярной упаковки k) в общем объеме глобулы с $\langle R_h^2 \rangle^{1/2} = 9.4$ нм составляет $k = 0.64$. Расчет ван-дер-ваальсова объема макромолекулы проводили по аддитивной схеме с использованием инкрементов объемов ΔV_i атомов, образующих повторяющееся звено Na-ПАМПС [24].

Таким образом, в процессе увеличения концентрации ацетона в системе Na-ПАМПС–вода–ацетон макромолекулы Na-ПАМПС переходят от конформации статистического клубка (с $k = 3.0 \times 10^{-4}$ при $\gamma = 0.72$) к конформации довольно

плотной сферической глобулы с коэффициентом молекулярной упаковки, приближающимся к таковым для глобулярных белков ($k \sim 0.7$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shao-Tang-Sun, Nishio I., Swislow G., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 12. P. 5971.
- Nishio I., Shao-Tang-Sun, Swislow G., Tanaka T. // Nature. 1979. V. 281. № 5728. P. 208.
- Yu J., Wang Zh., Chu B. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1618.
- Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
- Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 736.
- Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р., Василевская В.В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 392.
- Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 885.
- Василевская В.В., Рябина В.А., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 713.
- Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р., Павлова Н.Р., Василевская В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 500.
- Meewes M., Ricka J., M. de Silva, Nuffenegger R., Binkert Th. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.
- Барановская И.А., Кленин С.И., Молотков В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 607.
- Барановская И.А., Кипнер А.И., Любина С.Я., Дьяконова Н.В., Самарова О.Е., Шишкова Г.В., Молотков В.А. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1991. С. 110.
- Кленин С.И., Барановская И.А., Валуева С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 838.
- Эскин В.Е. Раассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. С. 47.
- Berry G.C. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 12. P. 4550.
- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. Гл. 6 - 8.

17. Fisher L.W., Sochor A.R., Tan J.S. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 949.
18. Tanford Ch. Physical Chemistry of Macromolecules. N.Y.: Wiley, 1961. P. 457.
19. Morawetz H. Macromolecules in Solution. N.Y.; London; Sydney: Intersci. Publ., 1965. P. 330.
20. Валуева С.В., Куннер А.И., Любина С.Я., Шишкина Г.В., Молотков В.А., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 35.
21. Фрисман Э.В., Сибилева М.А., Красноперова А.В. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 4. С. 597.
22. Frisman E.V., Tsvetkov V.N. // J. Polym. Sci. 1958. V. 30. № 121. P. 297.
23. Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5614.
24. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 248.

Coil–Globule Transition in Sodium Poly(2-acrylamido-2-methylpropane Sulfonate) in Aqueous Acetone Solution

A. I. Kipper, S. V. Valueva, E. N. Bykova, O. E. Samarova,
N. V. Rumyantseva, and S. I. Klenin

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr., 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – Sodium poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate) ($M_w = 3.6 \times 10^6$) in aqueous acetone solutions with a variable acetone content was examined using light scattering, flow birefringence, diffusion, and viscometry. As the weight fraction of acetone in solution increases, the macromolecules sustain a reversible transition from the random coil conformation to the globular conformation. This transition is accompanied by abrupt decrease in intrinsic viscosity, mean-square radius of gyration, hydrodynamic radius, second virial coefficient, and asymmetry of macromolecular shape. Moreover, the system remains a true molecular solution. As a result of the transition, the volume of macromolecule decreases by more than 10^3 times, and the density of the resultant spherical particle approaches the density of globular proteins.