

УДК 541.64.539.199

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КОНФОРМАЦИЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА КЛУБОК-ГЛОБУЛА

© 1996 г. В. О. Асеев, И. А. Барановская, С. И. Кленин

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

Поступила в редакцию 13.03.95 г.

Для трех образцов высокомолекулярного полиэлектролита полидиметиламиноэтилметакрилата ($M_w = 28 \times 10^6$, 20×10^6 и $M_w = 15 \times 10^6$) рассмотрено влияние концентрации раствора, состава растворителя и градиента скорости на кинетику конформационного перехода клубок–глобула. Исследована зависимость приведенной вязкости от состава растворителя вода–ацетон γ (γ – доля ацетона в смеси) и скорости сдвига g в интервале концентраций от 6×10^{-2} до 5×10^{-4} г/дл. При $g \approx 1000 \text{ с}^{-1}$ и $\gamma \leq 0.50$ концентрационная зависимость приведенной вязкости линейна, а при $\gamma > 0.50$ ниже концентраций, соответствующих критерию $c[\eta] \approx 1$, происходит резкое падение вязкости и отклонение указанной зависимости от линейной. Наблюдаемое явление можно связать с изменением баланса сил внутри- и межмолекулярных взаимодействий при достижении концентрации, при которых число межмолекулярных контактов заметно уменьшается, и образованием при наложении гидродинамического поля локальных узлов компактизации на макромолекулярной цепи. Для малых g концентрационная зависимость приведенной вязкости наиболее выражена при $\gamma = 0.50$ и постепенно ослабевает по мере увеличения γ . По достижении $\gamma = 0.76$ исследуемый полиэлектролит претерпевает переход клубок–глобула и величина характеристической вязкости $[\eta]$ не зависит от градиента скорости.

В работе [1] исследовали высокомолекулярный полидиметиламиноэтилметакрилат (ПДМА) с $M_w = 28 \times 10^6$ в смеси вода–ацетона при варьировании массовой доли ацетона γ . Использование полиэлектролита (поликатиона) позволило избежать агрегации в растворе, расширить интервал концентраций и наряду с методом светорассеяния применить методы ДЛП и вискозиметрии для исследования перехода клубок–глобула, сопровождающегося резким падением характеристической вязкости $[\eta]$, среднеквадратического радиуса инерции макромолекулы $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$, гидродинамического радиуса $\langle R_h \rangle$ и второго вириального коэффициента A_2 при сохранении M_w . Экспериментально показано, что в точке перехода асимметрия формы глобулы равна единице, что соответствует полностью симметричной частице. Для

$M_w = 28 \times 10^6$ размеры глобулы $\langle R^2 \rangle_z^{1/2} = (54 \pm 10)$ нм. Содержание сухого вещества 6–8%. Это дало основание предположить, что имеет место образование не обычной поджатой глобулы с большим содержанием полимера в ней [2–4], а своего рода мицеллы на молекулярном уровне.

Логическим продолжением проведенных в работе [1] исследований стало расширение интервала ММ и измерение вязкости в области малых градиентов, поскольку градиент может повлиять

на баланс гидрофильно-гидрофобных взаимодействий и электростатических сил, определяющих формирование глобулы.

При рассмотрении кинетики конформационного перехода нельзя также не обратить внимание на концентрационные эффекты, связанные с ролью межмолекулярных взаимодействий в растворе. Изменение характера концентрационных зависимостей η_{ud}/c при уменьшении концентрации растворов для систем со сложным строением макромолекулярной цепи, включающей сильно взаимодействующие функциональные группы, как и в работе [1], наблюдали в работах [5, 6].

В настоящей работе методами светорассеяния, ДЛП и градиентной вискозиметрии исследовали два образца ПДМА в системе вода–ацетон при варьировании γ , концентрации и скорости сдвига в области перехода клубок–глобула.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММ, радиусы инерции, значения вторых вириальных коэффициентов двух образцов ПДМА определяли методом светорассеяния [7]. Методика, условия эксперимента и экспериментальная техника описаны в работе [1]. В настоящей работе измеряли также характеристическую вязкость на низкоградиентном ротационном вискозиметре (АВ-1 СКБ Биологического приборостроения

АН РАН, Пущино), дающим значения скорости сдвига g в интервале $1.0\text{--}0.1 \text{ с}^{-1}$. Для изученных образцов значения M_w , измеренные в солевом растворе (1 M NaNO_3) и в смеси вода–ацетон при $\gamma = 0.76$, совпали в пределах погрешности и составляют $(20 \pm 3) \times 10^6$ и $(15 \pm 2) \times 10^6$. Радиусы инерции равны соответственно 55 ± 5 и 50 ± 5 нм. Контроль за молекулярным состоянием растворов проводили на протяжении всего эксперимента.

В области $\gamma = 0.76$, как и в работе [1], для изученных образцов наблюдали обратимый конформационный переход клубок–глобула с уменьшением объема в 250 раз.

Оценка плотности, аналогичная проведенной в работе [6], по экспериментальным значениям M_w и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ дает количество сухого вещества в глобулярной структуре 6–8%, тогда как по теоретическим оценкам оно должно быть близко к 60% [8, 9].

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ

Исследование ДЛП не выявило принципиальных отличий в поведении зависимости $\Delta n = f(g)$ при изменении γ исследованных образцов ПДМА и описанного в работе [1]. Поэтому мы приводим только основные результаты эксперимента.

Как было показано, наблюдаемый экспериментально эффект ДЛП определяется в основном эффектом макроформы и является функцией параметра асимметрии p . По мере увеличения γ оптическая анизотропия уменьшается и обращается в нуль при $\gamma = 0.76$. В нашем случае для образца с $M_w = 15 \times 10^6$ в точке перехода наблюдается резкое падение приведенной анизотропии до нуля, что свидетельствует о сферической симметрии получающейся конформационной структуры (рис. 1).

Отличием образцов с меньшим M_w является меньшая стабильность растворов во времени. Если при $M_w = 28 \times 10^6$ агрегация не происходила в течение 10–14 сут, то для образцов с $M_w = 20 \times 10^6$, и особенно с $M_w = 15 \times 10^6$ указанный временной интервал уменьшается до 1–3 сут. Образование надмолекулярных структур видно по изменению характера зависимости $\Delta n = f(g)$. Этот факт может быть связан с ММР сопоставляемых образцов. Можно сделать также предположение о дефиците полимерного вещества в получающейся конформационной структуре индивидуальной глобулизованной макромолекулы (нарушение соотношения между объемом и минимальной площадью поверхности).

В пользу такого предположения свидетельствуют результаты измерений светорассеяния для

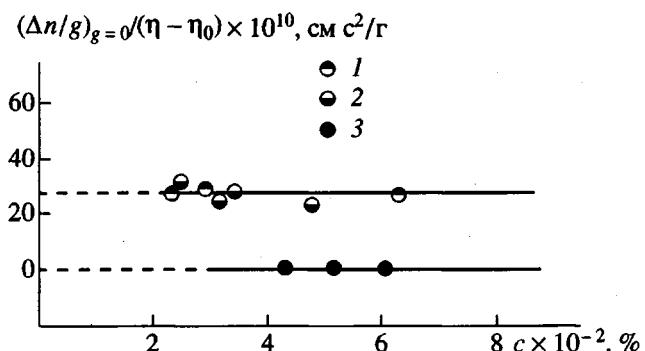


Рис. 1. Зависимость $(\Delta n/g)_{g=0}/(\eta - \eta_0)$ от концентрации полимера с $M_w = 15 \times 10^6$ при $\gamma = 0.733$ (1), 0.757 (2) и 0.764 (3).

образца с $M_w = 1.8 \times 10^6$. По достижении точки перехода ($\gamma = 0.76$) измеренный радиус инерции $\langle R^2 \rangle_z^{1/2} = 130$ нм, что с очевидностью указывает на ассоциацию в растворе, поскольку для образцов с $M_w = (20\text{--}30) \times 10^6$ значение $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ в точке перехода не превышает 60 нм.

ВЯЗКОСТЬ

В широком интервале концентраций проводили исследования характеристической вязкости в зависимости от состава растворителя вода–ацетон γ и градиента скорости. Исследования поведения [1] при малых скоростях сдвига были предприняты для выяснения влияния этого фактора на баланс сил внутри- и межмолекулярных взаимодействий для полимера ДМА в водно-органическом растворителе.

Изменение конформации макромолекулы при воздействии на нее гидродинамических полей – явление известное и достаточно хорошо исследованное особенно для продольных градиентов скоростей, инициирующих разворачивание макромолекул и их ориентацию вдоль потока. Следует подчеркнуть, что переход клубок–развернутая цепь не является переходом из одного равновесного состояния в другое. В данном случае протекает динамический фазовый переход первого рода с образованием диссипативной структуры.

Существенно более сложным представляется воздействие на конформацию макромолекулы гидродинамического поля с поперечным градиентом скорости. Такое поле скоростей приводит к вращательному движению макромолекул в потоке и благодаря этому увеличению динамики и флюктуации плотности сегментов внутри клубка, а также ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия. При наличии в макромолекулярной цепи функциональных групп или при смещении фазовой диаграммы системы при наложении гид-

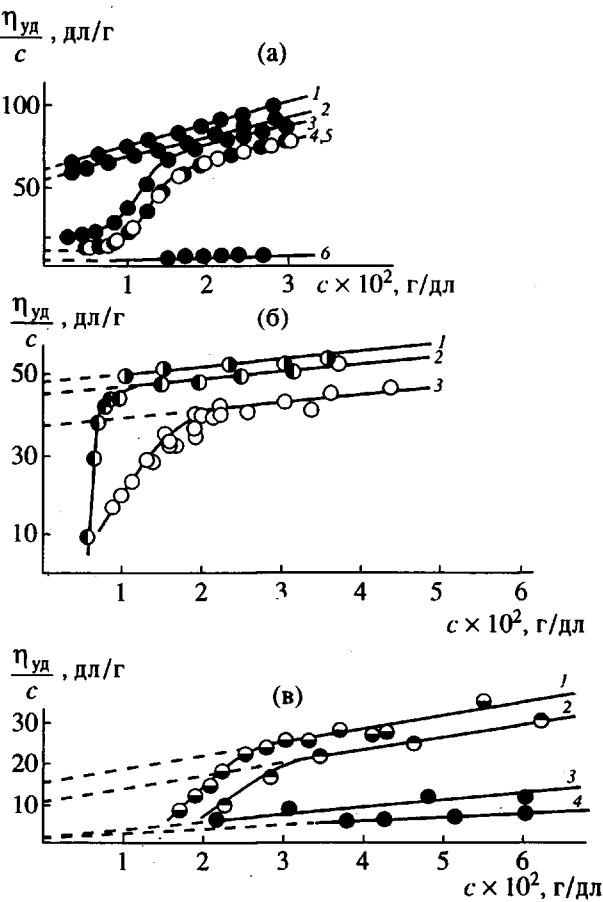


Рис. 2. Зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации в растворах с различными массовыми долями ацетона γ при скорости сдвига $g \approx 1000 \text{ с}^{-1}$. а – образец с $M_w = 28 \times 10^6$; $\gamma = 0.15$ (1), 0.35 (2), 0.50 (3), 0.65 (4), 0.70 (5) и 0.76 (6); б – образец с $M_w = 20 \times 10^6$; $\gamma = 0.50$ (1), 0.60 (2) и 0.70 (3); в – образец с $M_w = 15 \times 10^6$; $\gamma = 0.733$ (1), 0.757 (2) и 0.764 (3); 4 – точки получены на ротационном вискозиметре, $\gamma = 0.764$.

родинамического поля конформация макромолекулы может претерпеть заметные изменения. Так, например, макромолекулы гидролизованного полиакриламида (ГПАА) при воздействии сдвигового гидродинамического поля изменяют свой объем, характеристическая вязкость заметно падает при сохранении ММ [10]. Этот факт мы интерпретировали как следствие резкого увеличения взаимодействия карбоксильных и амидных групп в макромолекуле ГПАА под воздействием гидродинамического поля.

Можно ли ожидать подобного воздействия сдвигового поля на систему ПДМА–вода–ацетон вблизи точки перехода клубок–глобула?

На рис. 2 представлены зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$ при различных γ для исследованных образцов с $M_w = 28 \times 10^6$, 20×10^6 и 15×10^6 , полученные в вискозиметре Оствальда с временем истечения

воды $55.0 \pm 0.1 \text{ с}$ ($g \approx 1 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$). Для всех образцов при $\gamma \leq 0.50$ зависимость $\eta_{уд}/c$ от $f(c)$ линейна. Это позволяет определить величину $[\eta]$, характеризующую объем макромолекулы. Как видно, $[\eta]$ убывает по мере увеличения доли осадителя (ацетона) γ и связанного с этим уменьшением диэлектрической постоянной среды и, следовательно, уменьшением полиэлектролитного набухания. По мере увеличения γ ($\gamma > 0.6$) вблизи точки перехода клубок–глобула наблюдается резкое отклонение зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$ от линейной. Так как при этом методом светорассеяния не зарегистрировали изменение M_w или образование надмолекулярных частиц, наблюдавшееся уменьшение вязкости обусловлено уменьшением размеров макромолекул – началом первой стадии перехода клубок–глобула, когда под воздействием гидродинамического поля происходит глобуляция только отдельных частей макромолекулы. Как видно из рис. 2, изменение хода кривой $\eta_{уд}/c = f(c)$ заметно зависит от молекулярных размеров исследованных полимеров: чем больше M_w , тем большая область перегиба сдвинута в сторону меньших концентраций, соответствующих критерию $c[\eta] \approx 1$. Аналогичное явление – уменьшение размеров клубка при снижении концентрации раствора – было продемонстрировано в работе [5] на примере поли-бис-(трифторметилфосфазена) с $M = 12 \times 10^6$.

Из рис. 2 видно также, что для образцов с разным значением M_w , отличны и значения γ , при которых на зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$ появляется перегиб: чем меньше M_w , тем больше величина γ . С уменьшением размеров макромолекул ослабевает влияние на них гидродинамического поля и, следовательно, для перехода клубок–глобула необходимо приблизить конфигуративную точку системы к бинодали, т.е. увеличить γ . Подтверждением сказанному служит тот факт, что в глобулярном состоянии (при $\gamma = 0.76$) никаких аномалий в вязкостном поведении не наблюдается, а значение полученных $[\eta]$ согласуется с размерами, полученными из независимых измерений светорассеяния.

Для сравнения вязкостного поведения вблизи точки перехода системы ПДМА–вода–ацетон при сильно различающихся градиентах скоростей в вискозиметре Оствальда ($g \approx 1000 \text{ с}^{-1}$) и в ротационном вискозиметре ($g = 0.1\text{--}1.0 \text{ с}^{-1}$) исследовали зависимость $[\eta]$ от скорости сдвига. На ротационном низкоградиентном вискозиметре определяли относительную вязкость растворов при четырех значениях скорости сдвига в диапазоне $0.1\text{--}1.0 \text{ с}^{-1}$. Параллельно с измерениями растворов в системе вода–ацетон вели измерения в стандартном для полиэлектролита водно–солевом растворе (1 M NaNO_3). В указанном интервале g $[\eta]$ не зависит от g как для водно–солевых растворов, так и для системы вода–ацетон. Сравнение

величины $[\eta] = 8.9$, полученной в 1 M NaNO_3 на ротационном вискозиметре, с величиной $[\eta] = 6.4$, полученной в вискозиметре Оствальда для образца с $M_w = 20 \times 10^6$, позволяет сделать вывод о наличии слабой градиентной зависимости $[\eta]$ для водно-солевого раствора 1 M NaNO_3 лишь при существенном изменении скорости сдвига от 0.1 до 1000 c^{-1} .

При малых скоростях сдвига влияние межмолекулярных взаимодействий в системе вода–ацетон оказывается в области c на порядок меньших, чем при 1000 c^{-1} . На рис. 3 представлены графики зависимостей $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = f(c)$ для образца с $M_w = 20 \times 10^6$ при трех значениях γ . Наблюдается резкая нелинейность этой зависимости, обусловленная сильными межмолекулярными взаимодействиями. Действительно, в переходной области при $\gamma = 0.60$ – 0.65 в растворе имеют место столь значительные межмолекулярные взаимодействия, что вторые вириальные коэффициенты A_2 (полученные в эксперименте из концентрационных зависимостей обратной интенсивности светорассеяния) на 1–2 порядка выше (при $\gamma = 0.65 A_2 = 30$ – 35×10^4) значений A_2 для аналогичных M_w в стандартных системах полимер–растворитель (например ПС–бензол).

Доверительный интервал концентраций, где зависимость можно было бы аппроксимировать прямой, мал, что затрудняет экстраполяцию к $c = 0$. Поэтому мы экстраполировали кривые к величинам $[\eta]$, полученным с помощью вискозиметра Оствальда. Таким образом, эксперимент позволяет констатировать, что использование малых скоростей сдвига не приводит к инициированию в макромолекуле локальных областей переходов клубок–глобула.

На рис. 1в сравниваются величины $[\eta]$, полученные в капиллярном и ротационном вискозиметрах для полимера в глобулярном состоянии. Как видно, значения $[\eta]$ совпадают, но углы наклона прямых различны. Поскольку переход вызван ухудшением термодинамического качества растворителя при увеличении доли ацетона в смеси, в нашем случае наблюдается увеличение параметра Хаггинса k' .

Предложенная интерпретация явления “аномального” поведения вязкости растворов ПДМА–вода–ацетон вблизи перехода коррелирует с работами по исследованию кинетики этого перехода. В этих работах методами квазиупругого рассеяния света [11] и калориметрии [12] показано, что в точке перехода не происходит глобулизация всей молекулы сразу, а глобулизируются сначала отдельные фрагменты цепи, а затем во времени происходит дальнейшее уменьшение размеров на 30–40%, и увеличение плотности глобулы.

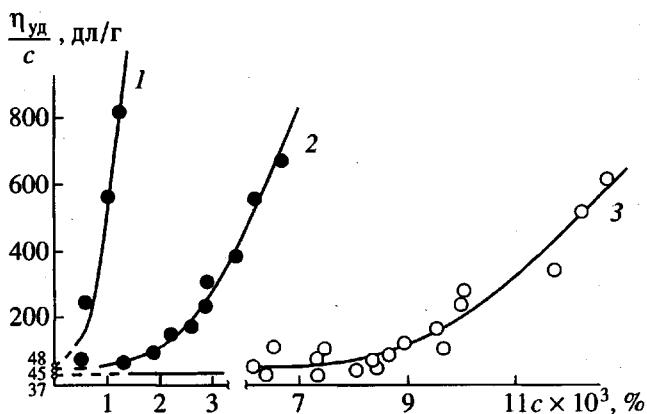


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$ от концентрации в растворах с различными массовыми долями ацетона γ , полученные на ротационном вискозиметре при скорости сдвига $g \rightarrow 0$ для образца $M_w = 20 \times 10^6$; $\gamma = 0.50$ (1), 0.60 (2) и 0.70 (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вся совокупность полученных экспериментальных данных позволяет интерпретировать их, исходя из влияния на сложный баланс меж- и внутримолекулярных гидрофобно–гидрофильных, электростатических взаимодействий и водородных связей таких внешних факторов как состав растворителя, концентрация раствора и градиент скорости. Можно полагать, что уменьшение числа межмолекулярных контактов, связанное с уменьшением концентрации раствора, наложением внешнего гидродинамического поля, действующего в сторону ослабления роли межмолекулярных контактов, и с увеличением объемной доли ацетона, ухудшающего термодинамическое качество растворителя, – усиливает роль взаимодействия групп одной макромолекулярной цепи. По мере усиления роли взаимодействия гидрофобных и гидрофильных групп одной макромолекулы могут образовываться локальные узлы компактизации на макромолекулярной цепи, подготавливая тем самым кооперативный переход при $\gamma = 0.76$. Выдерживание раствора во времени приводит к аналогичным процессам вследствие теплового (бронновского) движения [11].

Альтернативное (или параллельное) объяснение наблюдаемого эффекта можно привести, основываясь на хорошо известном эффекте смещения фазовой диаграммы под воздействием гидродинамического поля в область меньших концентраций и температур (в нашем случае, в область увеличения доли осадителя γ) [13]. Учитывая достаточно большие размеры макромолекул вблизи точки перехода, можно предположить, что при наложении поля переход клубок–глобула происходит в отдельных фрагментах молекулярной цепи, что может привести к умень-

шению размеров клубка. Очевидно, что по такому механизму наблюдается переход клубок–глобула только для сверхвысокомолекулярных образцов, поскольку для низкомолекулярных глобулизация индивидуальных макромолекул должна сопровождаться агрегацией и осаждением образца, что собственно и было обнаружено в работе [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленин С.И., Барановская И.А., Валуева С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 838.
2. Tanaka T., Nishio I., Swislow G., Shao-Tang-Sun // Nature. 1979. V. 281. № 5728. P. 208.
3. Tanaka T., Nishio I., Swislow G., Shao-Tang-Sun // Chem. Phys. 1980. V. 73. № 12. P. 5971.
4. Kunner A.I., Валуева С.В., Быкова Е.Н., Самарова О.Е., Румянцева Н.В., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 976.
5. Васильева Н.В., Куличихин В.Г., Голова Л.К., Тур Д.Р., Виноградова С.В., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 852.
6. Барановская И.А., Кленин С.И., Молотков Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 607.
7. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
8. Лишиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6(12). С. 2408.
9. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1982.
10. Кленин С.И., Любина С.Я., Барановская И.А., Быкова Е.Н., Макагон Б.П., Молотков В.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 439.
11. Yu Jign, Wang Zhulun, Chu Benjamin // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1618.
12. Tiktopulo E.I., Bychkova V.E., Rička J., Ptitsyn O.B. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 10. P. 2879.
13. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. Теория формирования химических волокон. М.: Химия, 1975. С. 91.
14. Fujishige Shoei // Polym. J. 1987. V. 19. № 2. P. 297.

Effect of Hydrodynamic Field of the Conformation of Polyelectrolyte in the Coil–Globule Transition Region

V. O. Aseev, I. A. Baranovskaya, and S. I. Klenin

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

Abstract—The effects of solution concentration, solvent composition, and velocity gradient on the kinetics of coil–globule transition were studied for three samples of high-molecular-mass polyelectrolyte poly(dimethylaminoethyl methacrylate) ($M_w = 28 \times 10^6$, 20×10^6 , and 15×10^6). Variation of reduced viscosity with composition of water–acetone solvent γ (γ is the fraction of acetone in the solvent) and shear gradient g was studied in the range of solution concentrations extending from 6×10^{-2} to 5×10^{-4} g/dl. At $g \approx 1000 \text{ s}^{-1}$ and $\gamma \leq 0.50$, the plot of reduced viscosity versus concentration is linear, whereas, at $\gamma > 0.50$ in the concentration range below that conforming to the criterion $c[\eta] \approx 1$, the viscosity drastically decreases, and the corresponding plot deviates from linearity. This phenomenon may be related to the rearrangement of intra- and intermolecular interactions when concentrations at which the number of intermolecular contacts significantly decreases are attained and to the formation of local compaction nodes on a macromolecular chain induced by the applied hydrodynamic field. For small g , the dependence of reduced viscosity on concentration is most pronounced at $\gamma = 0.50$; as γ increases, the dependence gradually becomes less prominent. At $\gamma = 0.76$, the examined polyelectrolyte undergoes the coil–globule transition, and the magnitude of intrinsic viscosity is independent of the velocity gradient.