

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. ЛОМОНОСОВА

Кафедра физики полимеров и кристаллов

Физический факультет

Филиппова О.Е., Хохлов А.Р.

**ВЯЗКОСТЬ
РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

Москва – 2002 г.

Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. Вязкость разбавленных растворов полимеров. М.: Физический факультет МГУ, 2002.- 24 с.

Учебное пособие

Филиппова Ольга Евгеньевна

Хохлов Алексей Ремович

Вязкость разбавленных растворов полимеров

Лицензия ЛР № 021293 от 18.06.98.

Подписано в печать 23.12.2002. Объем 1 п.л.

Тираж 100 экз., Заказ №

Физический факультет МГУ

Москва, 119992, ГСП-2, Ленинские горы, МГУ им. М.В.Ломоносова

Отпечатано в отделе оперативной печати физического факультета МГУ

ISBN 5-8279-0030-3 © Филиппова О.Е., Хохлов А.Р., 2002 г.

© Физический факультет МГУ, 2002 г.

Измерение вязкости (вискозиметрия) широко используется для определения молекулярной массы полимеров. Кроме того, из значений вязкости можно определить такие важные характеристики полимера в растворе, как

- размер макромолекул (напр., среднеквадратичное расстояние между концами цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$),
- форму макромолекул,
- термодинамическое качество растворителя по отношению к полимеру,
- концентрацию полимера, соответствующую переходу от разбавленного к полуразбавленному раствору.

Понятие вязкости. Вязкость жидкости, или внутреннее трение, характеризует сопротивление жидкости сдвигу и проявляется при ее течении. Вязкость обусловлена взаимодействием молекул жидкости между собой.

Пусть жидкость заключена между двумя пластинами (рис.1). Нижняя пластина плотно закреплена, а верхняя пластина площадью S движется со скоростью V под действием силы сдвига F . Рассмотрим ламинарное («послойное») течение жидкости, при котором отдельные слои движутся параллельно друг другу. Между поверхностью твердого тела и

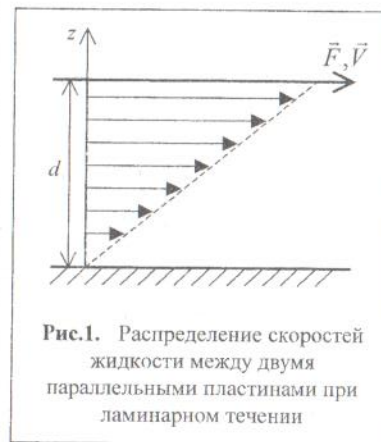


Рис.1. Распределение скоростей жидкости между двумя параллельными пластинами при ламинарном течении

жидкостью всегда существуют силы молекулярного взаимодействия, приводящие к тому, что непосредственно примыкающий к пластине слой жидкости прочно связывается с пластиной. Поэтому молекулярный слой, непосредственно примыкающий к нижней пластине, остается неподвижным, а слой, примыкающий к верхней пластине, движется с максимальной скоростью V . Иными словами, течение жидкости характеризуется градиентом скорости $\dot{\gamma} = dV/dz$ (рис.1). Чем дальше слой жидкости от неподвижной пластины, тем больше скорость. Если скорость увеличивается линейно с увеличением расстояния текущего слоя от нижней пластины, то $\dot{\gamma} = V/d$, где d - расстояние между пластинами.

Течение жидкости описывается законом Ньютона-Стокса, согласно которому напряжение сдвига τ ($\tau = F/S$), вызывающего течение жидкости, пропорционально градиенту скорости течения:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}.$$

Чем сильнее взаимодействие между молекулами жидкости, тем больше внутреннее трение и тем большее напряжение сдвига нужно приложить, чтобы поддерживать течение жидкости с заданным градиентом скорости $\dot{\gamma}$. Коэффициент пропорциональности η между напряжением сдвига и градиентом скорости течения называется коэффициентом вязкости, или просто вязкостью.

Для поддержания течения вязкой жидкости с заданным градиентом скорости $\dot{\gamma}$ необходимо затратить энергию ΔE . Эта

энергия ΔE передается системе внешней силой F , которая совершает работу A :

$$\Delta E = A = \vec{F} \vec{V} = FV = \eta(\dot{\gamma})^2 Sd$$

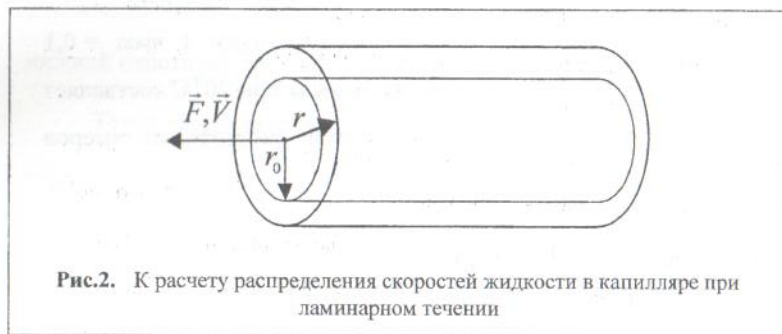
$$\eta = \frac{A/Sd}{\dot{\gamma}^2}$$

Энергия внешней силы затрачивается на преодоление сил трения между молекулами жидкости при течении. Внутреннее трение при течении приводит к рассеянию энергии, которая переходит в тепло. Вязкость можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости.

Единицей измерения вязкости является пуаз: 1 пуаз = 0,1 н·сек/м² = 0,1 Па·сек. Например, вязкость воды при 20⁰ С составляет 0,010 пуаз, или 1 сантипуаз. Разбавленные растворы полимеров имеют вязкость 10⁻²-10⁻¹ пуаз. Вязкость увеличивается с ростом концентрации раствора, достигая значений порядка 10¹² пуаз. Таким образом, полимеры обладают гораздо более высокой вязкостью, чем низкомолекулярные жидкости. Это обусловлено большим размером полимерных макромолекул. Даже в разбавленном растворе макромолекула разными своими частями оказывается в слоях, движущихся с разными скоростями, что вызывает её вращение. Это требует дополнительных затрат энергии на перемещение макромолекулы. В концентрированном растворе вязкость полимера значительно увеличивается из-за перепутанности макромолекул между собой.

Измерение вязкости. Вязкость разбавленных растворов чаще всего измеряют в капиллярных вискозиметрах.

Рассмотрим ламинарный поток жидкости в капилляре. Вблизи стенок капилляра скорость течения жидкости равна нулю. При наибольшем удалении от стенок (т.е. у оси капилляра) скорость течения жидкости максимальна. Рассмотрим распределение скоростей жидкости в зависимости от удаления от стенок капилляра. Для этого выразим скорость, с которой перемещается цилиндр жидкости радиуса r_0 относительно стенок капилляра радиуса r и длины l , если к этому цилиндру жидкости приложена сила F (рис.2).



Согласно закону Ньютона-Стокса,

$$V = \frac{Fd}{S\eta} = \frac{F(r-r_0)}{2\pi r_0 l \eta},$$

где $2\pi r_0 l$ - площадь поверхности движущегося цилиндра, $(r-r_0)$ - расстояние между поверхностью цилиндра и стенкой капилляра.

Давление, действующее при этом на цилиндр движущейся жидкости, можно представить как

$$P = \frac{F}{\pi r_0^2} \left(\frac{\text{сила}}{\text{площадь}} \right),$$

где πr_0^2 - площадь сечения цилиндра движущейся жидкости. Тогда

$$V = \frac{pr_0(r-r_0)}{2l\eta}$$

Считая, что радиус r_0 бесконечно близок к r , так что $V \rightarrow dV$, и интегрируя от поверхности капилляра (где $V_0 \rightarrow 0$) до r_1

$$\int_0^{r_1} dV = -\frac{P}{2l\eta} \int_r^r r dr,$$

получаем скорость жидкости в любой точке внутри капилляра:

$$V_1 = \frac{P}{4l\eta} (r^2 - r_1^2)$$

Таким образом, зависимость скорости жидкости от положения внутри капилляра описывается параболой (рис.3).

Определим объем жидкости Q , вытекающей в единицу времени из капилляра радиуса r и длины l . Объем жидкости, протекающей за единицу времени через



бесконечно малое поперечное сечение, равен произведению скорости движения жидкости на площадь бесконечно малого тонкого кольца $V \cdot 2\pi r dr$. Суммарный поток жидкости (объем/время), протекающей через всю площадь поперечного сечения капилляра:

$$\frac{Q}{t} = \frac{\pi p}{2\eta l} \int_0^r (r^2 - r_1^2) r dr = \frac{\pi p r^4}{8\eta l}$$

Таким образом, при ламинарном движении в капилляре вязкость раствора

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho t}{8 Q l}$$

Это уравнение называется уравнением Пуазейля [1]. Интересно, что оно было выведено Пуазейлем для потока крови по кровеносным сосудам.

Чтобы измерить вязкость с помощью капиллярного вискозиметра, определяют время истечения t фиксированного объема раствора Q через капилляр радиуса r и длины l . Если жидкость течет под действием собственной силы тяжести, то разность давлений на концах капилляра

$$p = h \rho g,$$

где h - высота столба жидкости, ρ - плотность жидкости. Отсюда

$$\eta = \left(\frac{\pi r^4 h g}{8 Q l} \right) \rho t = K_b \rho t,$$

где K_b - константа для данного вискозиметра. Она может быть определена по времени течения t_1 в данном вискозиметре жидкости с известной плотностью ρ_1 и вязкостью η_1 :

$$K_b = \frac{\eta_1}{\rho t_1}.$$

Виды вязкости. Обычно при исследовании разбавленных растворов полимеров определяют не абсолютную, а относительную вязкость $\eta_{\text{отн}}$, то есть отношение вязкости раствора полимера η к вязкости чистого растворителя η_0 (табл.1). Поскольку в разбавленном растворе плотности раствора ρ и чистого

растворителя ρ_0 практически совпадают, относительная вязкость приблизительно равна отношению времен истечения раствора t и чистого растворителя t_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{K_b \rho t}{K_b \rho_0 t_0} \approx \frac{t}{t_0}.$$

Таблица 1. Виды вязкости.

Виды вязкости	Определение	Размерность
<i>относительная (relative)</i>	$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$	безразмерна
<i>удельная (specific)</i>	$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$	безразмерна
<i>приведенная (reduced)</i>	$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = \frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c}$	дл/г (или см ³ /г)
<i>характеристическая (intrinsic)</i>	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c}$	дл/г (или см ³ /г)

Чтобы охарактеризовать относительный прирост вязкости за счет растворенного полимера, используют удельную вязкость или отношение удельной вязкости к концентрации полимера (приведенную вязкость) (табл.1). Если необходимо исключить влияние межмолекулярных взаимодействий и рассматривать макромолекулы в растворе как изолированные друг от друга и не взаимодействующие между собой, используют

характеристическую вязкость (табл.1). Она не зависит от концентрации полимера и представляет собой меру потерь энергии на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении и поступательном движении в растворе.

Определение характеристической вязкости раствора полимера проводят, измеряя приведенную вязкость при нескольких концентрациях полимера, а затем экстраполируют зависимость $\frac{\eta_{sp}}{c} = f(c)$ к нулевой концентрации (рис.4). Эта зависимость

описывается уравнением

Хаггинса:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_x [\eta]^2 c + \dots,$$

и при малых c представляет собой прямую линию. Величина k_x в этом уравнении называется константой Хаггинса. Она характеризует взаимодействие полимера с растворителем.

Константа Хаггинса практически не зависит от молекулярной массы и постоянна для данной системы полимер - растворитель при данной температуре. Она зависит от гибкости полимера и термодинамического качества растворителя. Для гибких линейных полимеров $k_x \approx 0,2-0,4$ в хорошем растворителе, $k_x \approx 0,5$ в θ -условиях и $k_x > 0,5$ в плохом растворителе. Таким образом, величина k_x тем больше, чем хуже термодинамическое качество

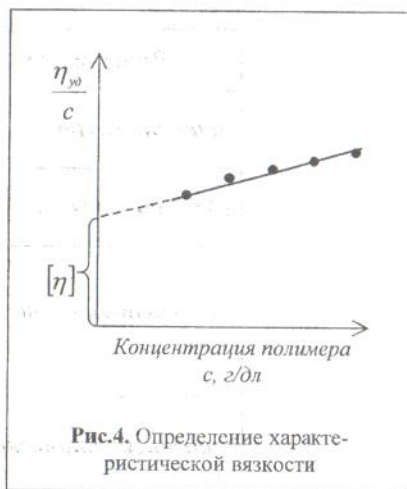


Рис.4. Определение характеристической вязкости

растворителя. Это связано с тем, что при ухудшении качества растворителя возрастает число случайных контактов макромолекул между собой.

Другое известное уравнение, предложенное для вычисления характеристической вязкости по относительной вязкости, - уравнение Кремера [2]:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] - k_k [\eta]^2 c.$$

Между постоянными k_x и k_k выполняется приближенное соотношение: $k_x + k_k = 0,5$.

Вязкость раствора сплошных сфер. Выражение для вязкости η раствора непроницаемых сплошных не взаимодействующих сфер в растворителе с вязкостью η_0 было получено Эйнштейном в 1905 г. [3]:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi),$$

здесь φ - объемная доля растворенного вещества. Отсюда характеристическая вязкость раствора твердых сфер:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c} = 2,5 \frac{\varphi}{c} = 2,5 \frac{V_{сф}}{m_{сф}} = 2,5 \frac{1}{\rho_{сф}},$$

поскольку $\varphi = \frac{V_{сф} \cdot N}{V_{р-ра}}$, а $c = \frac{m_{сф} \cdot N}{V_{р-ра}}$, где $V_{сф}$ - объем одной сферы, N - общее число сфер, $V_{р-ра}$ - объем раствора, $m_{сф}$ - масса одной сферы, $\rho_{сф}$ - плотность вещества в сфере.

Таким образом, уравнение Эйнштейна показывает, что для раствора сплошных частиц характеристическая вязкость не зависит

от размеров частиц (!), а определяется только их плотностью. Полимерный объект, аналогичный сплошным сферам, - это глобулярный белок. По его характеристической вязкости нельзя определить ни молекулярную массу, ни размер глобулы. Для глобулярных белков $[\eta]$ определяется плотностью глобулы и обычно составляет около 0,04 дл/г.

Несмотря на то, что характеристическая вязкость сплошных частиц не зависит от их размеров, измерение $[\eta]$ и в этом случае может принести полезную информацию. А именно, оно позволяет судить о форме частиц, поскольку коэффициент пропорциональности, связывающий характеристическую вязкость $[\eta]$ с плотностью вещества в частице, меняется в зависимости от формы частиц.

Таким образом, основная информация, которая может быть получена из измерений характеристической вязкости сплошных частиц - это информация об их форме, но не о размере.

Вязкость раствора клубков в θ -растворителе. Гибкие макромолекулы в θ -растворителе принимают конформацию статистического клубка. Допустим, что макромолекулярный клубок имеет форму шара радиуса R (радиус эквивалентной сферы). Примем этот радиус равным среднеквадратичному радиусу инерции $(\bar{R}_g^2)^{1/2} = \frac{1}{6}(\bar{h}_0^2)^{1/2}$. Заметим, что для обычных длин макромолекул в таком клубке до 98% объема занято растворителем [4].

Несмотря на это, еще в 1953 году Б.Зиммом было показано [5,6], что клубки гидродинамически непроницаемы, т.е. при движении они увлекают с собой весь содержащийся в них

растворитель. Поэтому для описания вязкости разбавленного раствора полимерных клубков можно применить уравнение Эйнштейна. В этом случае объемная доля ϕ учитывает не собственный объем макромолекул, а их эффективный объем в растворе вместе с включенным в них растворителем.

$$[\eta]_0 = 2,5 \frac{\phi}{c} = 2,5 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{6} \right)^{3/2} \frac{c N_A}{M c} = 2,5 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{6} \right)^{3/2} N_A \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M},$$

где $\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{6} \right)^{3/2}$ - объем полимерного клубка, а $\frac{c N_A}{M}$ - число полимерных клубков в единице объема.

Если вынести отдельно все численные коэффициенты и обозначить их через Φ_0 , то получим формулу Флори-Фокса для вязкости полимера в θ -растворителе:

$$[\eta]_0 = \Phi_0 \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M}.$$

Φ_0 - постоянная Флори, единая для всех полимерных растворов. $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{21}$, если $[\eta]$ выражено в дл/г. $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{23}$, если $[\eta]$ выражено в см³/г.

Из формулы Флори-Фокса следует, что в отличие от случая сплошных сфер измерение $[\eta]$ раствора клубков позволяет получить информацию и о молекулярной массе полимера, и о размерах клубка. Это обусловлено прежде всего тем, что при увеличении длины полимерной цепи эффективный объем клубка в растворе растет быстрее, чем молекулярная масса, т.е. чем длиннее макромолекула, тем более рыхлый клубок она образует. В случае же

сплошной частицы (типа эйнштейновской) масса частицы всегда строго пропорциональна ее объему.

Формулу Флори-Фокса обычно используют для определения невозмущенных размеров макромолекулы $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ для полимера с известной молекулярной массой M . Зная $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, можно определить сегмент Куна l ($l = \bar{h}_0^2 / L$, где L - контурная длина макромолекулы).

Таким образом, из величины характеристической вязкости в θ -растворителе можно определить невозмущенные размеры макромолекулы и сегмент Куна.

Вязкость раствора клубков в хорошем растворителе.
Улучшение термодинамического качества растворителя приводит к разворачиванию полимерного клубка. Отношение размеров макромолекулы в хорошем растворителе к ее размерам в θ -растворителе называется коэффициентом набухания макромолекулы α :

$$\alpha = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{(\bar{h}_0^2)^{1/2}}.$$

Принимая, что формула Флори-Фокса справедлива также для раствора полимера в хорошем растворителе, получаем

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{\alpha^3 (\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M}.$$

Следовательно, зная величины характеристической вязкости в θ -условиях $[\eta]_0$ и в хорошем растворителе $[\eta]$, можно определить коэффициент набухания макромолекулы α .

Определение молекулярной массы. В общем виде зависимость $[\eta]$ от молекулярной массы описывается уравнением Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^a.$$

Первоначально это уравнение было получено эмпирически, а затем подтверждено многочисленными теоретическими исследованиями, в частности, теорией Флори-Фокса. Это уравнение справедливо для широкого круга полимерных веществ и является основным уравнением вискозиметрии разбавленных растворов полимеров.

В уравнении Марка-Куна-Хаувинка характеристические параметры K и a являются константами для данной системы полимер-растворитель при данной температуре. Значения K обычно лежат в диапазоне 10^{-2} - 10^{-5} , а величина a может меняться от 0 до 2.

Таблица 2. Характеристика формы макромолекул в растворе по величине константы a в уравнении Марка-Куна-Хаувинка.

a	Форма макромолекулы в растворе
0	сплошная частица (типа эйнштейновской)
0,5	гауссов клубок в θ -условиях
0,6-0,8	гибкая макромолекула в форме клубка в хорошем растворителе
1,0-1,5	полужесткая макромолекула в форме полупроницаемого клубка
1,7-2,0	жесткая макромолекула в форме стержня

Величина a характеризует степень свернутости макромолекул и позволяет судить об их конформации в растворе (табл.2). Действительно, из формулы Флори-Фокса следует, что в θ -условиях $[\eta] \sim M^{1/2}$, поскольку $(\bar{h}_0^2)^{1/2} \sim M^{1/2}$, а в хорошем растворителе $[\eta] \sim M^{4/5}$, так как $\alpha \sim M^{1/5}$. Учет проницаемости макромолекулы для растворителя приводит к более высоким значениям a [7].

Для определения молекулярной массы полимера по формуле Марка-Куна-Хаувинка необходимо знать константы K и a . Поэтому вискозиметрический метод определения молекулярных масс является относительным. Чтобы найти константы K и a , измеряют $[\eta]$ для нескольких образцов данного полимера с разными M . Из прямолинейной зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ находят K и a (рис.5).

В случае полимолекулярного полимера использование уравнения Марка-Куна-Хаувинка приводит к получению средней молекулярной массы, которая называется средневязкостной $\bar{M}_\eta$. Учитывая, что вязкость разбавленного раствора является аддитивным свойством и что константы K и a не зависят от M , для полимолекулярного полимера можно написать:



Рис.5. Определение констант в уравнении Марка-Куна-Хаувинка.

$$\eta_{sp} = \sum_i (\eta_{sp})_i = \sum_i K M_i^a c_i,$$

где M_i — молекулярная масса i -той фракции, c_i — ее концентрация.

$$[\eta] = \frac{\sum_i K M_i^a c_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i K M_i^{a+1} N_i}{\sum_i N_i M_i} = K \bar{M}_\eta^a,$$

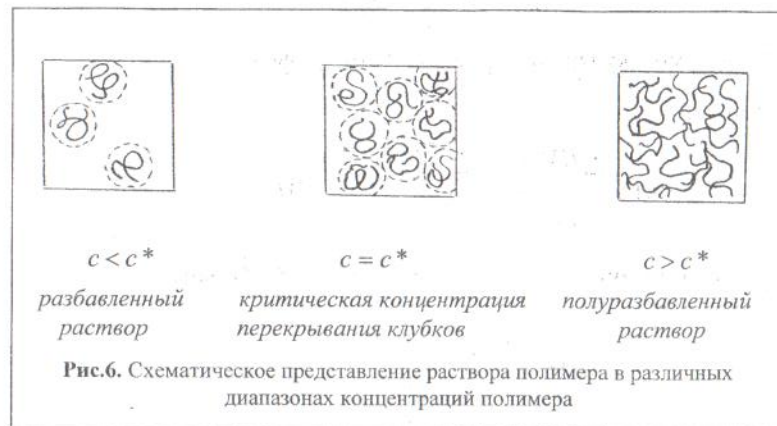
где N_i — число молекул с молекулярной массой M_i . Отсюда

$$\bar{M}_\eta = \left(\frac{\sum_i M_i^{a+1} N_i}{\sum_i M_i N_i} \right)^{1/a}.$$

Из этого уравнения следует, что средневязкостная молекулярная масса $\bar{M}_\eta$ равна средневесовой $\bar{M}_w$ при $a=1$. Обычно $\bar{M}_w > \bar{M}_\eta > \bar{M}_n$.

Величина $\bar{M}_\eta$ может быть использована для характеристики полидисперсности полимера. Для этого определяют $[\eta]$ полимера в двух растворителях с разными константами a в уравнении Марка-Куна-Хаувинка и получают два средних значения $(\bar{M}_\eta)_1$ и $(\bar{M}_\eta)_2$. Их отношение может служить мерой полидисперсности так же, как $\bar{M}_w/\bar{M}_n$. Эта мера полидисперсности будет тем точнее, чем больше разница между a_1 и a_2 .

Определение c^* . Метод вискозиметрии широко используется для определения концентрации полимера c^* , соответствующей переходу от разбавленного к полуразбавленному раствору (рис.6).



При этой концентрации макромолекулы в растворе начинают перекрываться, и средняя концентрация звеньев полимера в растворе становится равной концентрации звеньев внутри одного макромолекулярного клубка:

$$c^* = \frac{N}{R^3},$$

где R - радиус клубка, N - число звеньев в клубке. Используя соотношение Флори-Фокса, можно показать, что при переходе от разбавленного к полуразбавленному раствору $c^*[\eta] \approx 1$. Следовательно, измеряя $[\eta]$, можно определить c^* :

$$c^* \approx \frac{1}{[\eta]}.$$

В общем случае, если форма макромолекулы в растворе неизвестна, для оценки c^* используют уравнение Хаггинса. При этом нельзя ограничиваться первыми двумя членами, как это делают

в случае разбавленных растворов (с.10), а следует учитывать члены более высокого порядка:

$$\eta_{sp} = c[\eta] + k'(c[\eta])^2 + B(c[\eta])^n.$$

В этом уравнении третье слагаемое, объединяющее члены более высокого порядка ($n > 2$), отражает эффекты перекрывания полимерных цепей. Таким образом, переход от разбавленного к полуразбавленному раствору можно обнаружить по отклонению зависимости $\eta_{sp} = f(c[\eta])$ от прямой линии. Для оценки c^* строят график зависимости $\eta_{sp} = f(c[\eta])$ и определяют значение параметра $c^*[\eta]$, при котором начинается отклонение от линейной зависимости. Затем, зная $[\eta]$, определяют концентрацию перекрывания клубков c^* .

Вязкость растворов полиэлектролитов. Обычно вязкость растворов полиэлектролитов больше, чем соответствующих незаряженных полимеров той же молекулярной массы. Это обусловлено набуханием заряженных макромолекул из-за (1) осмотического давления подвижных противоионов, компенсирующих заряды полимерной цепи, и из-за (2) электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев полимера.

Вязкость растворов полиэлектролитов имеет некоторые особенности, связанные с наличием зарядов на цепях. Основная особенность состоит в резком возрастании приведенной вязкости полиэлектролитов при разбавлении раствора (рис.7), что указывает на "разворачивание" заряженной макромолекулы при уменьшении концентрации полиэлектролита в растворе. Это явление получило

название "полиэлектrolитного эффекта". Он связан с тем, что с разбавлением все большая часть противоионов покидает полимерный клубок, так как при разбавлении возрастает выигрыш в энтропии ΔS при высвобождении противоиона из клубка ($\Delta S = k \ln V_2/V_1$, где V_2 и V_1 - объемы системы в конечном и в исходном состояниях). Поскольку клубок лишается части противоионов, компенсировавших его заряд, он набухает из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев.

Зависимость удельной вязкости от концентрации полиэлектролита c описывается полуэмпирической формулой Штраусса-Фуосса [8]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}},$$

где A и B - константы, которые можно определить из графика зависимости $c/\eta_{sp} = f(\sqrt{c})$. Фуосс предположил, что константа A соответствует характеристической вязкости полиэлектролита, а величина B является мерой электростатических взаимодействий между полиионом и противоионами.

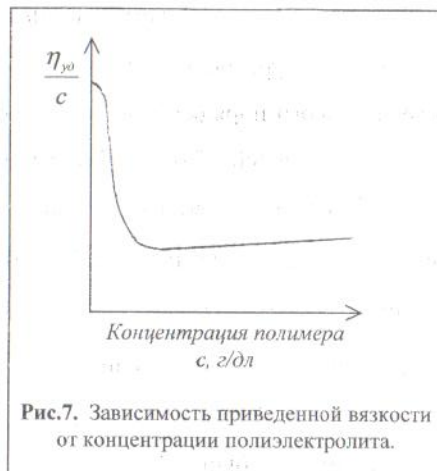


Рис.7. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полиэлектролита.

Полиэлектrolитный эффект может быть полностью подавлен при добавлении в систему низкомолекулярной соли, которая экранирует отталкивание между заряженными звеньями. В присутствии избытка низкомолекулярной соли вязкость полиэлектролита уменьшается и становится равной вязкости соответствующего незаряженного полимера той же молекулярной массы.

Наиболее ярко роль зарядов проявляется при изучении вязкости растворов полиамфолитов. Полиамфолиты - полимеры, содержащие разные типы ионогенных групп, одни из которых способны диссоциировать с образованием положительно заряженных звеньев, а другие - с образованием отрицательно заряженных звеньев.

К полиамфолитам относятся такие биологически важные полимеры, как белки. Вязкость растворов белков сильно зависит от pH раствора (рис.8). Белки содержат как кислотные группы, способные заряжаться отрицательно (напр., $-\text{COOH}$), так и основные группы, способные заряжаться положительно (напр., $-\text{NH}_2$). Суммарный заряд макромолекулы белка зависит от pH окружающего раствора. При низких значениях pH происходит ионизация основных групп ($-\text{NH}_2$

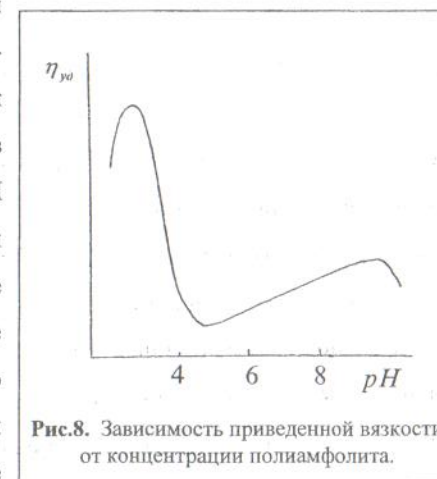
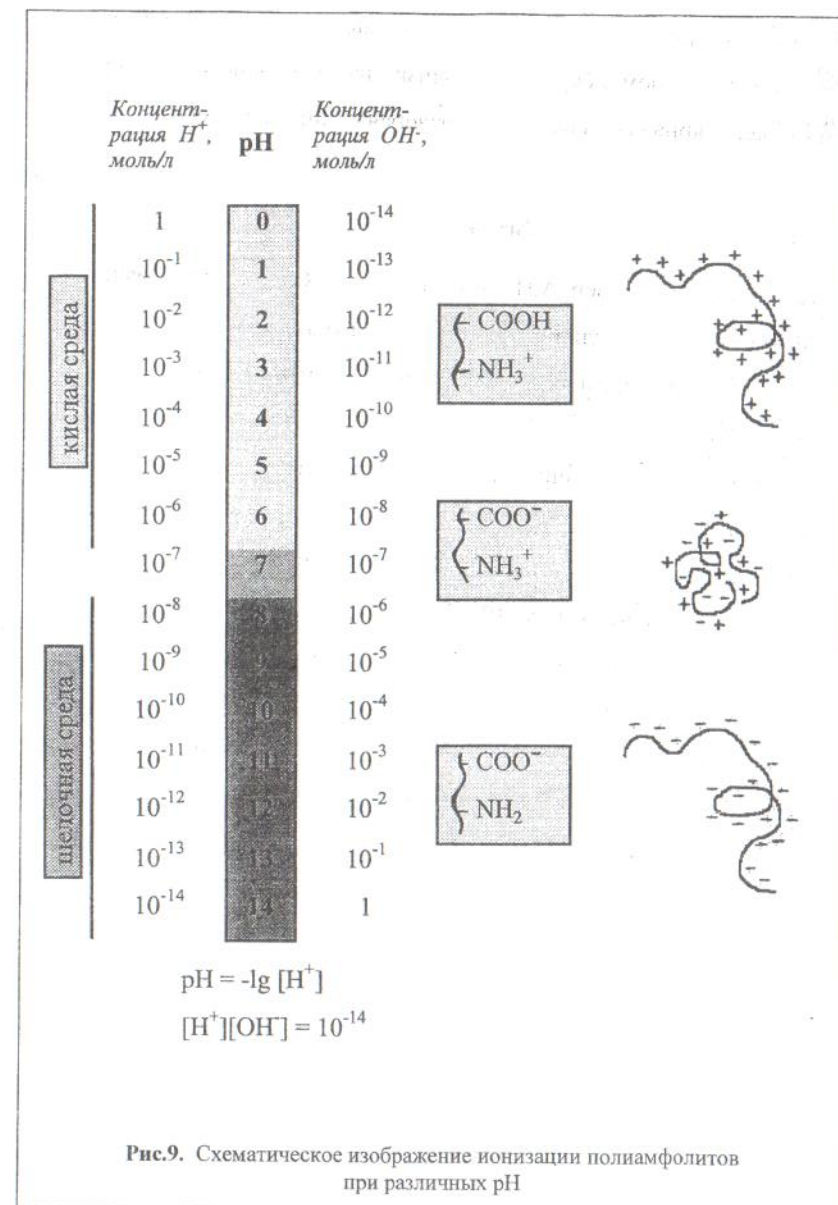


Рис.8. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полиамфолита.

→ $-\text{NH}_3^+$) белка, при этом кислотные группы в основном не заряжены (рис.9). При высоких рН, наоборот, ионизируются кислотные группы ($-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^-$), а основные группы не заряжены (рис.9). В обоих случаях макромолекула содержит заряды преимущественно одного знака: при низких рН она заряжена положительно, при высоких рН - отрицательно. При некотором промежуточном значении рН число ионизированных кислотных и основных групп макромолекул полиамфолита равно и минимально, в этом случае суммарный заряд макромолекул равен нулю. Это значение рН называется изоэлектрической точкой. Величина изоэлектрической точки не зависит от концентрации полиамфолита. Она является важной константой полиамфолита и зависит от соотношения кислотных и основных групп в макромолекуле и от их природы.

В изоэлектрической точке вязкость растворов полиамфолитов минимальна (рис.8), так как из-за взаимного притяжения присутствующих в равном количестве противоположно заряженных групп полимерная цепь дополнительно компактизуется. При удалении от изоэлектрической точки как увеличение, так и уменьшение рН приводит к заряду макромолекулы и к значительному возрастанию вязкости вследствие разворачивания макромолекул из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных звеньев. Некоторое уменьшение рН в сильно кислой или сильно щелочной среде (рис. 8) вызвано экранирующим действием ионов кислоты или щелочи, добавляемых для изменения рН.



Интересно влияние низкомолекулярной соли на вязкость полиамфолита. Если вдали от изоэлектрической точки низкомолекулярная соль приводит к подавлению разворачивания заряженных макромолекул, то вблизи изоэлектрической точки низкомолекулярная соль вызывает разворачивание макромолекул.

Литература.

1. Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. М.: Наука, 1969.
2. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983, ч.1.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1953.
4. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
5. Zimm B. J. Chem. Phys., 1956, v.24, p.269.
6. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
7. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. С.-Петербург: Химия. 1992.
8. Fuoss R.M., Strauss U.P. J. Polym. Sci., 1948, v.3, p.246.