

И. Э. СУЛЕЙМЕНОВ, Э. М. ШАПЕНОВА, Е. А. БЕКТУРОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ОБОБЩЕННОГО ПРАВИЛА ФУОССА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ЗАРЯДА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО КЛУБКА

Обобщенное правило Фуосса установлено в работе [1]. Показано, что приведенная вязкость раствора, содержащего как низко-, так и высокомолекулярный электролит, с удовлетворительной точностью может быть охарактеризована единственным параметром подобия (отношением дебаевской длины λ к среднему расстоянию между макромолекулярными клубками R):

$$(\lambda/R)^3 = \left(\frac{4\pi M}{3M_0} \right) \lambda^3 c N_A, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса полимера; M_0 – масса мономерного звена; c – концентрация полимера; N_A – число Авогадро.

В настоящей работе показано, что обобщенное правило Фуосса создает основу для определения эффективного заряда макромолекулы на основании измерений вязкости. Предлагаемая методика может представлять интерес для экспериментального изучения гидрофильных полимерных систем, у которых электростатический заряд меняется в результате различных физических или химических взаимодействий и не может быть определен заранее.

Примерами таких систем являются комплексы, образующиеся в результате взаимодействия гидрофильных полимеров с ионами переходных металлов (в этом случае заряд системы может существенно уменьшаться вследствие химического связывания иона с образованием водонерастворимого соединения), а также комплексы полиэлектролитов с другими малыми молекулами. Другой пример – слабые поликислоты и полиоснования, диссоциация которых протекает частично и требует определения. Весьма актуальным остается вопрос об определении заряда слабосвязанных (в том числе биологических и биомодельных) интерполимерных комплексов неразрушающими методами, в частности, не требующими использования источников тока.

Метод определения эффективного заряда макромолекулы здесь в отличие от [1] рассматрива-

ется на примере полиоснования (полидиаллилдиметиламмонийхлорида, ПДАДМАХ).

При проведении экспериментов использовалась методика, предложенная в [1], а именно в отличие от традиционных (в частности, изоионного разбавления) для каждой из серий измерений создавалась смесь полиоснования и низкомолекулярной соли, которую затем разбавляли дистиллированной водой. При таком способе разбавления отношение концентрации соли к концентрации полимера остается постоянным для каждой серии измерений.

Типичный пример экспериментальных результатов представлен на рис. 1. Полученные кривые демонстрируют классический полиэлектролитный эффект, выражающийся в резком увеличении приведенной вязкости (величины, пропорциональной размерам клубка) с уменьшением концентрации полимера в системе [2]. Как известно, этот эффект определяется электростатическим отталкиванием одноименных зарядов на макромолекулярной цепи, которое подавляется при высоких концентрациях полимера или соли вследствие экранировки.

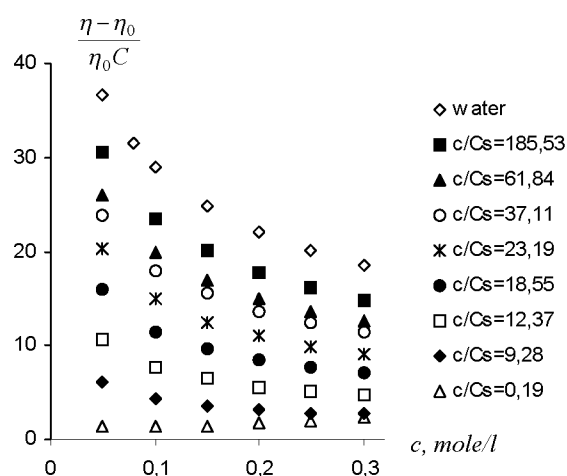


Рис. 1. Зависимости приведенной вязкости раствора полидиаллилдиметиламмонийхлорида, содержащего $K_3[Fe(CN)_6]$, от концентрации полимера при постоянных значениях параметра $p = [соли] : [полимер]$; η – вязкость раствора, η_0 – вязкость растворителя

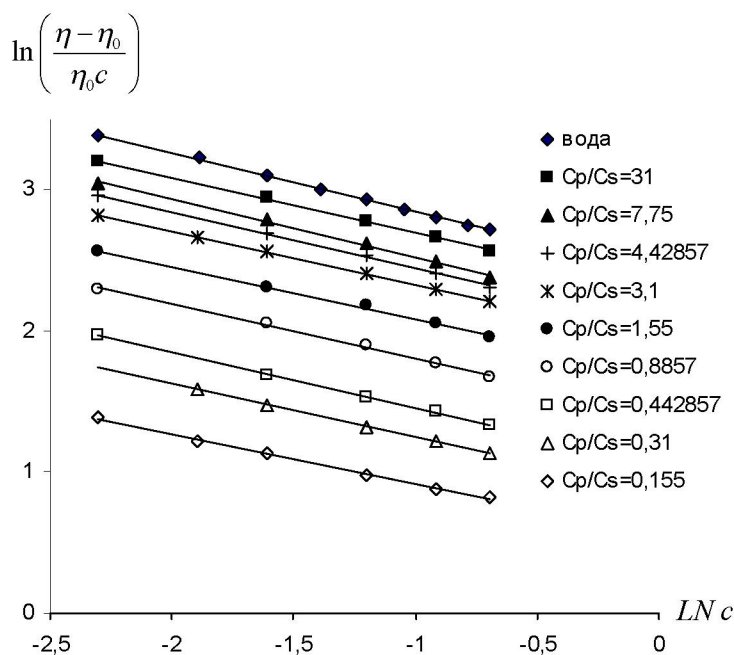


Рис. 2. Зависимости логарифма приведенной вязкости раствора полидиаллилдиметиламмонийхлорида, содержащего NaCl, от логарифма концентрации полимера при постоянных значениях параметра $p = [\text{соль}] : [\text{полимер}]$

На рис. 2 показаны экспериментальные результаты для раствора того же полиоснования, содержащего NaCl, в двойных логарифмических координатах. Полученные зависимости представляют собой прямые линии, параллельные друг другу. Подчеркнем, что такой результат определяется выбранным способом разведения [1] и отвечает выполнению обобщенного правила Фуосса в форме [1]:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = A c^\sigma + B, \quad (2)$$

причем значение константы B близко к нулю, так как исследуется гибкоцепной полимер [1].

Параметр подобия (1) может быть также представлен в эквивалентном виде, более удобном для сопоставления с экспериментальными результатами:

$$\lambda^3 c N_A \approx \frac{1}{\sqrt{c}} 4,82 \cdot 10^{-2} \left(1 + \sum p_i z_i^2\right)^{-\frac{3}{2}}, \quad (3)$$

где p_i – отношение концентрации ионов i -го сорта к концентрации полимера. Величины p_i , очевидно, также остаются постоянными для каждой из серий измерений, т.е. для каждой из кривых на рис. 1 и 2.

Запись (3), в частности, показывает, что в логарифмических координатах зависимости, отвечающие различным значениям отношения [соль]:[полимер], отличаются друг от друга

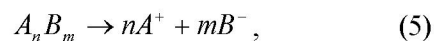
только сдвигом вдоль оси абсцисс на величину, определяемую соотношением

$$\ln(\lambda^3 c N_A) = -\frac{1}{2} \ln c - \frac{3}{2} \ln \left[4,82 \cdot 10^{-2} \left(1 + \sum p_i z_i^2\right) \right], \quad (4)$$

что и подтверждается графиком на рис. 2. Соответствие формул (3) и (4) экспериментальным результатам можно проверить и непосредственно. На рис. 3 изображен график зависимости приведенной вязкости раствора ПДАДМАХ, содержащего сульфат натрия, от параметра подобия, использованного без постоянного численного коэффициента $4,82 \cdot 10^{-2}$. Видно, что все значения приведенной вязкости укладываются на унифицированную кривую.

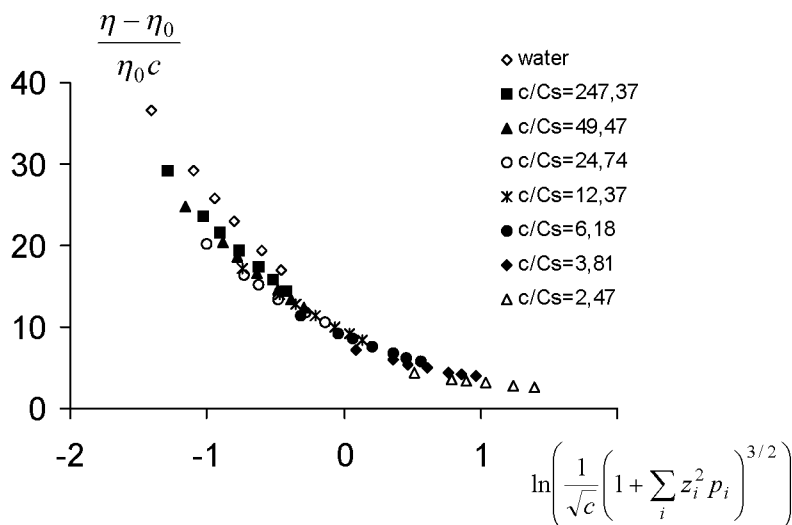
Таким образом, принимая во внимание теоретические и экспериментальные результаты [1, 3, 4], а также указанные выше данные, обобщенное правило Фуосса можно считать установленным для широкого круга полиэлектролитов.

Рассмотрим возможности его практического использования. Пусть раствор содержит один полимер и одну соль сильного основания и сильной кислоты. Тогда отношения p_i определяются только коэффициентами в реакции диссоциации соли



которая для упрощения выкладок записана применительно к случаю одновалентных катионов.

Рис. 3. Унифицированная кривая вязкости раствора полидиаллилдиметиламмонийхлорида, содержащего Na_2SO_4 , – зависимость приведенной вязкости от параметра подобия



В этом случае величины p_i будут связаны с отношением

$$p = \frac{[\text{соль}]}{[\text{полимер}]} \quad (6)$$

постоянными для данной физико-химической системы коэффициентами. В частности, для катионов:

$$p_i = mp. \quad (7)$$

Следовательно, для рассматриваемой системы соотношение (4) можно переписать в виде

$$\ln(\lambda^3 c N_A) = -\frac{1}{2} \ln c - \frac{3}{2} \ln \left[4,82 \cdot 10^{-2} \left(1 + p \sum \alpha_i z_i^2 \right) \right], \quad (8)$$

где постоянные для данной системы величины α_i определяются коэффициентами уравнения реакции диссоциации.

Параметр p , определяющий вклад собственных ионов полиэлектролита в ионную силу раствора, определяется концентрацией полимера, т.е. соотношением (6), только для сильного полиоснования или сильной поликислоты, функциональные группы которых диссоциируют полностью. Для слабых полиэлектролитов в формулу (6) следует подставлять значение концентрации диссоциированных групп.

Однако, как экспериментально показано в [4, 5], для такого случая тем не менее остается в силе основной вывод, вытекающий из установленного в [1] обобщенного правила Фуосса. А именно зависимости логарифма приведенной вязкости от логарифма концентрации (при используемом способе разведения раствора) представляют собой семейство параллельных прямых [4]. Поскольку диссоциация слабого полиэлектролита

(например, полиакриловой кислоты) может протекать только частично, для определения параметра подобия пользоваться соотношением (6) нельзя. Однако сдвиг параллельных прямых относительно друг друга может быть найден непосредственно на основании экспериментальных данных. Иными словами, построение, аналогичное представленному на рис. 2, позволяет отыскать величину

$$p = \frac{[\text{соль}]}{[\text{диссоциированные функциональные группы}]} \quad (9)$$

исходя из коэффициентов линейной аппроксимации прямых.

При этом существенно, что теория, развитая в [1], может быть обобщена на случай любых объектов, находящихся в растворе и несущих на себе электростатический заряд, в частности на случай интерполимерных комплексов или комплексов полимеров с малыми молекулами. Более того, если указанный комплекс образуется между заряженным и незаряженным полимером или в результате реакции между полимером и низкомолекулярным ионом, то ее можно применить непосредственно. Действительно, в этом случае наличие дополнительного реагента (незаряженного полимера или низкомолекулярного иона) сводится к появлению фактора, уменьшающего средний заряд полииона. Следовательно, теория [1] остается в своих границах применимости, поскольку можно указать эффективную сферу, в которой находится заряженный объект, и описать его взаимодействие с соседями через среднюю величину радиуса этой сферы, как это и было сделано в [3].

Усредненный заряд может быть определен в соответствии с указанным выше методом.

Таким образом, обобщенное правило Фуосса позволяет описывать реологические свойства и поликислот, и полиоснований, а также представляет собой основу для метода определения электростатических характеристик гидрофильных полимерных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Шапенова Э.М., Бельникевич Н.Г., Бектуров Е.А. Обобщенная форма соотношения Фуосса для вязкости полиэлектролитов в солевых растворах сложного состава // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2005. Т. 47, № 10. С. 1841–1853.

2. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб., 1992. 384 с.

3. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Шапенова Э.М., Бектуров Е.А. Полиэлектролитный эффект как кооперативное явление // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2004. №1(33). С. 114–117.

4. Suleimenov I., Budtova T., Shapenova E., Belnikievich N., Bekturov E. Generalized form of Fuoss equation for polyelectrolytes in multi-component salt solutions // 5-th Intern. Symp. "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems". St. Petersburg, 2005. Abstr. P. 020.

5. Bekturov E., Suleimenov I. Behavior of linear and crosslinked polyelectrolytes in metal salt solutions // 11 IUPAC Internat. Symp. "Macromolecule-metal complexes". Pisa, 2005. Abstr. L7.

Резюме

Экспериментті түрде ортақтырылған Фуосс заңы ерте-рек теріс зарядталған макромолекулаларға анықталған, еритін оң зарядталған полимерлерге де қолданылатыны көрсетілген. Тұтқырлық өлшеу жолымен макромолекула зарядының тиімді тығыздығын анықтайтын әдістеме ұсынылған.

Summary

The generalized Fuoss law earlier had been settled on negatively charged macromolecules fairly also for water-soluble polymers loaded positive charges has been shown experimentally. Method allows to determine effective density of macromolecular charge on a base of measured viscosity has been offered.

УДК 541.64+678.744

Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МОН РК,
г. Алматы

Поступила 19.04.06г.