

Введение Вискозиметрия является одним из наиболее доступных и информативных методов исследования растворов полимеров. Широкое использование этого метода связано, помимо прочего, с тем, что по определяемому из данных вискозиметрии значению характеристической вязкости $[\eta]$, можно оценить как молекулярную массу полимера в растворе, так и его конформационное состояние (объем, занимаемый изолированной макромолекулой). В случае использования вискозиметрии для исследования растворов полиэлектролитов, достоверное определение характеристической вязкости с целью оценки их конформационного состояния, наталкивается на определенные трудности. В данной работе сделана попытка анализа некоторых способов оценки значений характеристической вязкости полимера природного происхождения – хитозана, который при растворении в кислых водных средах (например, в уксусной кислоте), приобретает свойства полиэлектролита [1].

Экспериментальная часть В качестве объектов исследования использован образец хитозана ХТЗ (производства ЗАО «Биопрогресс», Щелково), полученный щелочным дезацетилированием крабового хитина (степень деацетилирования ~84%) $M_n = 130000$ Значение M_n было рассчитано по уравнению $[\eta] = 1.38 \cdot 10^{-4} M^{0.85}$ в ацетатном буфере с $pH = 4.5$ [2]. В качестве растворителя была использована уксусная кислота с концентрацией 1, 5, 15, 50 и 70 г/дл и ацетатный буфер с $pH = 4.5$. Вискозиметрические исследования проводили согласно стандартной методике на вискозиметре Уббелодде при 25 °C [3].

Разбавление исходного раствора полимера при расчете характеристической вязкости по уравнениям Хаггинса, Кремера и Иржака-Баранова проводили растворителем, а при использовании уравнения Фуосса – водой. Результаты и их обсуждение Хорошо известно, что связь между вязкостью полимера и его концентрацией в растворе можно представить в виде экстраполяционных формул [4]: $\eta_{уд} = [\eta]c + k_1[\eta]^2c^2 + k_2[\eta]^3c^3 + \dots$ (1) или $(\ln \eta_{отн}) = [\eta]c - K_1[\eta]^2c^2 - K_2[\eta]^3c^3 - \dots$ (2) здесь c – концентрация полимера в растворе (г/дл); k_1 и k_2 , K_1 и K_2 – константы, отражающие взаимодействие полимера с растворителем; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора полимера, равная: $\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$. Под относительной вязкостью $\eta_{отн}$, в свою очередь, подразумевают отношение вязкости раствора полимера (η_p) к вязкости растворителя (η_0). Частным случаем уравнения (1), является уравнение Хаггинса (3) [5], а уравнения (2) – уравнение Кремера (4) [6], основным условием применимости которых является сохранение линейной зависимости приведенной ($\eta_{уд}/c$) вязкости или $(\ln \eta_{отн})/c$ от концентрации полимера в растворе и отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий между звеньями макроцепи: $\eta_{уд}/c = [\eta] + k_1[\eta]^2c$ (3) $(\ln \eta_{отн})/c = [\eta] - K_1[\eta]^2c$, (4) В этом случае, путем экстраполяции на нулевую концентрацию рассчитывается значение характеристической вязкости, по которой, используя известное для данной пары полимер-растворитель уравнение Марка-Куна-Хаувинка, определяется молекулярная

масса полимера. Чтобы оценить вискозиметрически молекулярную массу в случае растворов полиэлектrolитов, измерения нужно проводить в буферном растворе, компенсирующем заряд, имеющийся на макромолекуле (рис. 1, кривая 2). Рис. 1 Концентрационная зависимость приведенной вязкости раствора ХТЗ в ацетатном буфере (1) и 1% уксусной кислоте (2) Если же целью вискозиметрических исследований является не определение молекулярной массы, а оценка именно конформационного состояния полиэлектролита в изучаемом (не буферном) растворителе, то определение величины $[\eta]$ становится не однозначным. Например, при исследовании растворов ХТЗ в уксусной кислоте, экспериментальные данные по вязкости в области разбавленных растворов не подчиняется уравнению Хаггинса (рис. 1, кривая 2). Как видно из данных рис. 1, в области разбавленных растворов (с концентрацией ХТЗ в растворе менее 0.5 г/дл) приведенная вязкость падает с ростом концентрации полимера, в то время как, согласно уравнению (3), должен был наблюдаться рост приведенной вязкости. Причина наблюдаемого эффекта в области разбавленных растворов – хорошо известный эффект полиэлектролитного набухания [7]. Вызван этот эффект тем, что при разбавлении раствора полиэлектролита падает концентрация противоионов, что, в свою очередь, вызывает разворачивание макроиона, вследствие отталкивания одноименно заряженных цепей. В этом случае, определение характеристической вязкости по уравнениям (3) и (4) через экстраполяцию на нулевую концентрацию, обычно используемое для нейтральных полимеров, не возможно. В принципе, можно определить значение характеристической вязкости полиэлектролита ХТЗ, пользуясь уравнениями Хаггинса или Кремера, исследуя растворы более высокой концентрации, которые с формальной точки зрения этим уравнениям подчиняются (растворы с концентрацией выше 0.5 г/дл). Однако, в области полуразбавленных растворов, растворы ХТЗ являются ассоциированными [8-10], с сильно выраженным межмолекулярным взаимодействием. Следовательно, определенное в этой области концентраций значение характеристической вязкости (рис. 1, кривая 2), отражает скорее не размер отдельного макромолекулярного клубка, а размер некоторого ассоциата. Фуоссом и Страусом [11] было обнаружено, что кривую зависимости $\eta_{уд}/c$ от c можно описать уравнением следующего вида: $\eta_{уд}/c = [\eta]/(1+B\sqrt{c})$, (5) где B – коэффициент, характеризующий электростатическое взаимодействие полииона с простыми ионами. Это чисто эмпирическое уравнение справедливо вплоть до самой низкой концентрации, которой можно достигнуть, что позволяет оценить значение характеристической вязкости полиэлектролита. Напомним, однако, что в данном случае, разбавление раствора полимера исходной концентрации производят водой, а не растворителем, как в случае определения характеристической вязкости по уравнениям (3) и (4). В том случае, когда в качестве растворителя используется сильный электролит (например, соляная

кислота), то разбавление водой не изменяет степень диссоциации растворителя и не меняет ионную силу раствора. Следовательно, значение характеристической вязкости, определенное при экстраполяции на нулевую концентрацию, действительно, отражает размер клубка в растворителе исследуемой концентрации. Но, в нашем случае, в качестве растворителя применяется уксусная кислота, которая является слабой и разбавление которой сопровождается увеличением степени её диссоциации. Данный факт приводит к дополнительному протонированию макромолекул ХТЗ в растворе и вызывает дополнительное разворачивание макромолекулярного клубка. В результате, определенное по уравнению Фуосса значение характеристической вязкости (таблица 1) отражает не конформацию макромолекулы в 1% уксусной кислоте, которая была использована в качестве растворителя, а конформацию ХТЗ в растворе бесконечно разбавленной уксусной кислоты. Более обоснованным приемом определения характеристической вязкости полиэлектролитов с целью оценки конформационного состояния клубка рассматривается прием изоионного разбавления [12]. Однако, этот метод является крайне трудоемким, поскольку требует оптимизации, направленной на избежание «недосаливания» и «пересаливания» раствора. Таблица 1 Значения характеристической вязкости хитозана, определенное по анализируемым в работе формулам

Используемое для расчета $[\eta]$ уравнение

Используемый растворитель $[\eta]$, дл/г

(3) 1% уксусная кислота	3.06
(4) Ацетатный буфер	3.00
(5) 1% уксусная кислота	11.20
(6) 1% уксусная кислота	7.79
(6) 5	7.05
(6) 15	5.52
(6) 50	5.30
(6) 70	5.01
(6) Ацетатный буфер	3.02

Между тем, в работах [13, 14] было показано, что адекватной альтернативой методу изоионного разбавления является метод оценки текущего значения характеристической вязкости Иржака и Баранова [13]: $[h] = \frac{\ln \eta_{\text{отн.}}}{\ln c}$ (6) Используя уравнение (6) можно определить характеристическую вязкость по начальному наклону зависимости $\ln \eta_{\text{отн.}}$ от c (рис. 2). В этом случае, удастся оценить $[h]$ полиэлектролита избежав и экстраполяцию на нулевую концентрацию (определение $[h]$ по уравнениям (3) и (4)), и «завышения» значений $[h]$, сопутствующих определению характеристической вязкости по уравнению (5).

Рис. 2 Кривая зависимости относительной вязкости от концентрации хитозана в растворе 1 (1), 15 (2), 70 (3) % уксусной кислоты и ацетатного буфера (4)

Рис. 3 Зависимость характеристической вязкости хитозана от степени его протонирования в растворе уксусной кислоты

Пользуясь уравнением (6), были определены значения характеристической вязкости растворов ХТЗ в уксусной кислоте различной концентрации, а также ацетатном буфере (табл. 1). Обращает на себя внимание тот факт, что значения характеристической вязкости определенные в буферном растворе по уравнениям (3) и (4) совпадают со значением, полученным по уравнению (6), что может служить подтверждением адекватности использования уравнения Иржака-Баранова для

исследуемых нами систем. Между тем, с увеличением концентрации уксусной кислоты, используемой в качестве растворителя, происходит уменьшение значения характеристической вязкости ХТЗ в растворе, свидетельствующее об уменьшении размеров, занимаемого изолированным макро клубком. Данный факт становится понятным, если учесть, что повышение концентрации уксусной кислоты сопровождается уменьшением степени ее диссоциации, что в свою очередь, приводит к уменьшению степени протонирования макромолекул ХТЗ в растворе и закономерному уменьшению размеров клубка. Более того, наблюдается четкая корреляция между значением характеристической вязкости макромолекулярного клубка в изучаемом растворителе и степенью его протонирования, определенной в работе [15, 16] (рис. 3). Важным также представляется тот факт, что при экстраполяции прямой (рис. 3) на нулевое значение степени протонирования, получаемое путем экстраполяции значение характеристической вязкости совпадает со значением $[\eta]$, определенным в ацетатном буфере. Выводы 1. Особенности исследования растворов хитозана методом вискозиметрии вызваны тем, что при растворении приобретает свойства полиэлектролита, что приводит к некоторым сложностям при определении значений характеристической вязкости. 2. Предлагается определять значения характеристической вязкости хитозана в растворе методом Иржака и Баранова. Полученные с использованием данного метода значения характеристической вязкости хитозана в ацетатном буфере, совпадают со значениями, определенными по методу Хаггинса и Кремера в аналогичных условиях, что свидетельствует об адекватности подхода Иржака и Баранова для анализируемой нами системы. 3. Установлена корреляция между значениями характеристической вязкости хитозана в растворах уксусной кислоты и степенью его протонирования в растворе.