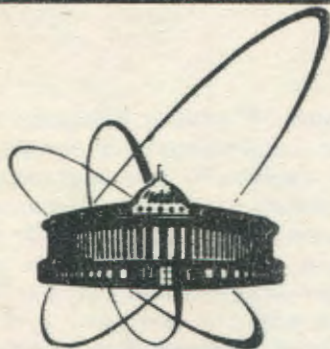


С 342г2

82-804



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

717/83

14-82-804

Д.Главата*, А.Б.Кунченко,
Ю.М.Останевич, И.Плештил*

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ
В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ:
ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ
ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
МЕТОДОМ ВАРИАЦИИ КОНТРАСТА

Направлено в журнал "Polymer Bulletin"

* Институт макромолекулярной химии
ЧСАН, Прага

1982

В предыдущей работе ^{1/} было показано, что малоугловое рассеяние в водных растворах полиэлектролитов обнаруживает существование гидратационной оболочки. Сопоставление рентгеновских и нейтронных данных позволило оценить число избыточных молекул воды в этой оболочке и степень конденсации противоионов.

Цель настоящей работы - дальнейшее изучение гидратации водных растворов полиэлектролитов с помощью метода вариации контраста ^{2/}. Отметим, что для случая рассеяния нейтронов вариация контраста осуществляется достаточно просто путем изменения изотопного состава смеси $H_2O - D_2O$.

Интенсивность, рассеянная однородной макромолекулой, без учета эффектов гидратации, дается выражением ^{2/}

$$I(h) = (\rho - \rho_s)^2 V^2 F^2(h), \quad /1/$$

где $\rho = \frac{b}{V}$ - плотность когерентной амплитуды рассеяния b , усредненная по сухому объему макромолекулы V ; ρ_s - плотность амплитуды рассеяния растворителя; $F(h)$ - функция, зависящая от формы макромолекул и их взаимного расположения в растворе.

Явление гидратации, обусловленное сильным взаимодействием между растворенной макромолекулой /макроионом/ и молекулами растворителя, приводит к локальному изменению плотности растворителя вблизи растворенной молекулы.

Легко показать*, что плотность рассеяния гидратированной макромолекулы связана с величиной парциального мольного объема V_{II} - хорошо известной макроскопической характеристикой, учитывающей возмущающее действие растворенной молекулы на растворитель. Учет влияния гидратации при этом сводится к замене в формуле ^{1/} V на v_{II} / $v_{II} = \frac{V_{II}}{N_A}$, N_A - число Авогадро/ и ρ на ρ_{II} , где

$$\rho_{II} = \frac{b}{v_{II}}. \quad /2/$$

Вообще говоря, при гидратации меняется и формфактор, однако в данной работе его изменение не обсуждается. В точке компенсации выполняется условие $\rho = \rho_s \equiv \rho_s^c$. и из ^{2/} следует, что экспериментальное значение точки компенсации непосредственно связано с парциальным объемом макромолекулы, который в свою очередь сильно зависит от степени ионизации.

* См. приложение.

Нами были исследованы растворы радикально полимеризованной метакриловой кислоты /ПМК/ с молекулярным весом $M = 15000$ при степенях нейтрализации $\alpha = 0$, $\alpha = 0,6$ и $\alpha = 1$.

Концентрация ПМК во всех растворах составляла $42 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

Необходимый изотопный состав растворов получался путем смешивания исходных растворов в H_2O и D_2O . Нейтрализация исходных растворов осуществлялась NaOH и NaOD соответственно. Измерения проводились в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ на установке малоуглового рассеяния нейтронов $^3\text{A}'$. В отличие от предыдущих исследований, диапазон переданных импульсов был расширен до $h = 3 \text{ нм}^{-1}$ / $h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, λ - длина волны нейтрона, 2θ - угол рассеяния/.

При обработке результатов из интенсивности, рассеянной раствором, вычиталась независимо измеренная интенсивность, рассеиваемая растворителем, содержащим соответствующее количество щелочи. Кривые рассеяния $I(h)$ при $\alpha = 0$ монотонно спадают с ростом h , оставаясь подобными друг другу при всех концентрациях D_2O в растворе. Точка компенсации при $\alpha = 0$ была определена по зависимости усредненного по h отношения $[I(h)_{c_D} / I(h)_{c_D=1}]^{1/2}$ от концентрации D_2O в растворе - c_D /% объемные/. При $\alpha = 0,6$ и $\alpha = 1$ на кривых рассеяния наблюдается характерный максимум при $h = 1,3 \text{ нм}^{-1}$, связанный с интерференцией рассеяния от соседних макромолекул 4 . Наблюдавшиеся зависимости $I(h)$ для разных значений c_D при $\alpha = 1$ приведены на рис. 1, из которого видно, что максимум полностью исчезает в области $c_D = 60\%$. При $\alpha = 0,6$ зависимости $I(h)$ в общих чертах повторяют соответствующие кривые при $\alpha = 1$, однако максимум исчезает при нескольких меньших значениях c_D .

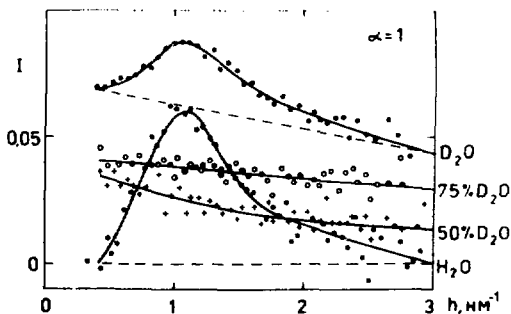


Рис. 1. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния растворами ПМК с различным содержанием D_2O при степени нейтрализации $\alpha = 1$ от переданного импульса.

Новым и неожиданным для нас результатом было существование плавно спадающей компоненты /в дальнейшем будем называть ее подложкой/, которая сохраняется в точке компенсации максимума и компенсируется вблизи $c_D = 0$. Такая двухкомпонентная структура указывает на существование в растворе двух, различных по своей природе, типов неоднородностей. Мы попытались разделить соответствующие им компоненты интенсивности, исходя из предположения

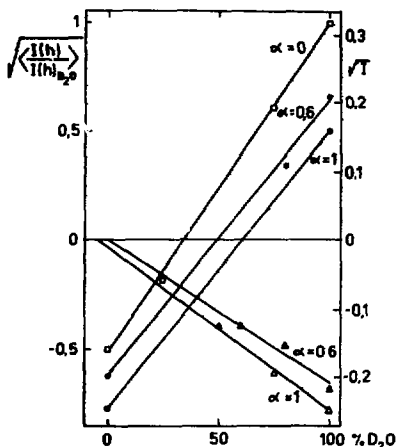


Рис. 2. □ - зависимость нормированной на значение в D₂O амплитуды рассеяния молекулы ПМК при $\alpha=0$ от контраста; ▲, Δ - зависимости \sqrt{I} от контраста для подложки при $\alpha=0,6$ и $\alpha=1$ соответственно; ●, ○ - аналогичные зависимости для максимума.

о гладкости спадающей подложки, а также отсутствия интерференции между рассеянием от двух типов неоднородностей. Заметим, что условия проведенного эксперимента не позволяют выполнить такое разделение строго.

Тем не менее, для каждой из двух компонент интенсивности были построены зависимости $\sqrt{I(h)}$ от c_D /при $h = 1,3 \text{ nm}^{-1}$ / /рис. 2/. Значения найденных из этого построения точек компенсации c_D^0 для обоих компонентов приведены в таблице. Там же приведены вычисленные по формуле /2/ значения c_D^0 для $\alpha=0$. Значение $v_{II} = 99 \text{ \AA}^3$ для мономерного звена взято из /5/. Для $\alpha=0,6$ и $\alpha=1$ в расчетах приняты во внимание конденсация ионов Na^+ на поликислоте. Число конденсированных противоионов, согласно /6/, равно $\alpha=0,3$ на каждый мономер. При этом формула /2/ для случая $\alpha=1$ примет вид:

$$\rho = \frac{b_1^- + b_2^+ \cdot 0,7}{v_{II}^- + v_{II}^+ \cdot 0,7} \quad /3/$$

Здесь b_1^- - когерентная амплитуда ионизированного мономерного звена с учетом изотопного обмена с растворителем, b_2^+ - то же для противоиона Na^+ , v_{II}^- и v_{II}^+ - соответствующие парциальные объемы, равные $64,3 \text{ \AA}^3$ и $-8,8 \text{ \AA}^3 / 7,8 / 1 \text{ \AA}^3 = 10^{-80} \text{ м}^3 /$.

Из таблицы видно, что наблюдаемая экспериментально зависимость точки компенсации полииона от степени ионизации хорошо согласуется с вычисленной по известным парциальным объемам.

О природе подложки в настоящее время мы можем высказать лишь предварительные суждения.

Имеющаяся в настоящее время рабочая гипотеза ставит в соответствие подложке несконденсировавшиеся ионы Na^+ с присущими им мощными гидратными "шубами", известные в литературе как кластеры Франка-Вена /9,10/.

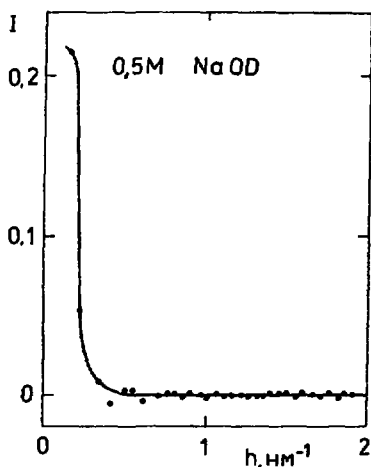
Однако ряд соображений заставляет нас с осторожностью относиться к этой гипотезе. Так, оцениваемая по парциальному объему

Таблица
 Экспериментальные и вычисленные значения точек компенсации
 для различных степеней нейтрализации

Степень нейтра- лизации	Значение точки компенсации, с %		
	экспериментальное		вычисленное
0	34		36
0,6	50	максимум	50
0,6	0	подложка	
1	60	максимум	62
1	-5	подложка	

точка компенсации такого кластера равна $-47\% D_2O$, тогда как экспериментальная точка лежит в области $0 \div -5\% D_2O$. Отметим также, что в опытах по малоугловому рассеянию кластеры Франка-Вена еще не наблюдались. Еще одной неожиданностью для нас явился результат эксперимента, призванного ответить на вопрос, почему подложка оказалась не вычитенной при вычитании фоновой интенсивности, измеренной от раствора щелочи. С этой целью было выполнено измерение интенсивности рассеяния от $0,5 M$ раствора $NaOD$ против чистой D_2O в качестве фонового рассеивателя /рис. 3/. Видно, что раствор $NaOD$ не создает заметной интенсивности в области h , соответствующей предшествующим измерениям, но обладает ярко выраженным максимумом в области существенно меньших переданных импульсов.

Этот максимум может соответствовать крупномасштабным кластерам с $r \approx 7,0$ нм в растворе простого 1-1 электролита. Весьма похожий эффект недавно наблюдался для ряда 2-1 электролитов при более высоких концентрациях /11/:



Очевидно, что выяснение природы обнаруженной нами подложки - тема дальнейших экспериментов. Однако следует заметить, что поведение малых ионов в двух рассматриваемых ситуациях /1-1 и 174-1 электролиты/ вполне может оказаться различным из-за существенно разных условий для возникновения кооперативных явлений.

Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса для $0,5 M$ раствора $NaOD$.

Для полимерной компоненты точка компенсации сильно зависит от степени ионизации, что в значительной мере является следствием гидратации полииона. Это обстоятельство, по-видимому, является важным при исследовании биополимеров /РНК, ДНК и др./ в условиях, при которых степень их ионизации заметно меняется. Учет влияния гидратации для таких объектов в опытах по малоугловому рассеянию возможен, если известны парциальные объемы полииона, противоиона и степень конденсации противоиона.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приведем простые рассуждения, позволяющие связать избыточную амплитуду рассеяния гидратированной макромолекулы в растворе с величиной ее парциального объема. Пусть b - амплитуда рассеяния "сухой" макромолекулы, V - ее "сухой" объем, b_w - амплитуда рассеяния молекулы растворителя, V_w - ее объем, N_1 - количество молекул растворителя в гидратационной оболочке, V_1 - ее объем.

При растворении собственно макромолекула /без гидратационной оболочки/ вытеснила $N = \frac{V}{V_w}$ молекул растворителя, и для избыточной амплитуды ее рассеяния запишем

$$b - \frac{V}{V_w} b_w = (\rho - \rho_s) V. \quad /1/$$

Аналогично можно сказать, что гидратационная оболочка, имеющая суммарную амплитуду рассеяния $N_1 b_w$, вытеснила $N_2 = V_1/V_w$ молекул растворителя, так что для избыточной амплитуды рассеяния оболочки имеем

$$(N_1 - N_2) b_w. \quad /2/$$

Избыточная амплитуда макромолекулы с гидратационной оболочкой есть сумма /1/ и /2/.

Изменение объема раствора при добавлении к нему одной макромолекулы - парциальный ее объем - при этом будет меньше V на величину объема избыточного числа молекул растворителя в гидратационной оболочке

$$v_{\Pi} = V - (N_1 - N_2) V_w. \quad /3/$$

Из /1/, /2/, /3/ получаем выражение для избыточной амплитуды рассеяния гидратированной макромолекулы

$$b - \frac{v_{\Pi}}{V_w} \cdot b_w$$

или

$$b_{\text{гидр.}} = \left(\frac{b}{v_{\text{п}}} - \frac{b_{\text{в}}}{V_{\text{в}}} \right) v_{\text{п}} = (\rho_{\text{п}} - \rho_{\text{в}}) v_{\text{п}}. \quad /4/$$

Последнее выражение используется при вычислении интенсивности рассеяния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Plestil J. et al. Polymer Bulletin, 1981, 4, p. 225.
2. Jacrot B. Rep.Prog.Phys., 1976, 39, p. 911.
3. Gladkikh I.A. et al. J.Polymer Sci.: Polymer Symposium, 1977, 61, p. 359.
4. Plestil J., Mikes J., Dusek K. Acta Polymerica, 1979, 30, p. 29.
5. Roy-Chowdhury Ph. J.Appl.Polym.Sci., 1968, 12, p. 751.
6. Oosawa F. "Polyelectrolytes", M.Dekker Inc., N.-Y., 1971.
7. Ikegami A. Biopolymers, 1968, 6, p. 431.
8. Millero F. In: "Water and Aqueous solutions", ed. Horne R.A., Willey-Interscience, 1972, pp. 519-595.
9. Frank H.S., Wen W.Y. Discussions Farad. Soc., 1957, No. 24, p. 133.
10. Horne R.A. Advanced Hydrosci., 1970, 6, p. 107.
11. Maisano G. et al. Solid State Comm., 1981, 38, p. 827.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 ноября 1982 года.