

2/1-83  
СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

5075/83

14-83-422

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

РЕНТГЕНОВСКОЕ И НЕЙТРОННОЕ  
МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙАНИЕ  
РАСТВОРАМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

---

\* Институт макромолекулярной химии ЧСАН, ЧССР

1983

## ВВЕДЕНИЕ

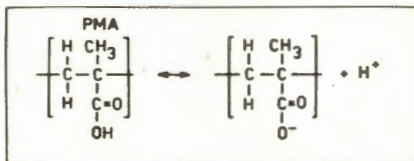
Несмотря на то, что структура растворов синтетических полиэлектролитов исследуется с помощью малоуглового рассеяния почти десять лет, нельзя сказать, что разрешены основные структурные проблемы.

В первой части этого сообщения упомянем о некоторых экспериментальных результатах, а также о структурных моделях, которые были предложены для их объяснения. Во второй части будут представлены результаты исследований водных растворов полиметакриловой кислоты с помощью рентгеновского и нейтронного малоуглового рассеяния.

В мономерном звене молекулы полиэлектролита содержится группа, способная ионизироваться /например,  $\text{COOH}$  /. В качестве примера рассмотрим формулу мономерного звена полиметакриловой кислоты /ПМК/ /рис.1/. В группе  $\text{COOH}$  при определенных условиях протон может диссоциировать. ПМК является слабой кислотой, поэтому число диссоциированных протонов в ее водном растворе невелико. При добавлении щелочи число диссоциированных протонов, а также число отрицательных зарядов на макромолекулярной цепи увеличивается. Количество щелочи определяет степень нейтрализации  $\alpha$ , которая численно равна количеству молекул щелочи, приходящихся на одно мономерное звено поликислоты.

И хотя мы будем говорить в дальнейшем о полиметакриловой кислоте, основные идеи верны и для других полиэлектролитов.

Рис.1. Мономерное звено ПМК в неионизированном и ионизированном состоянии.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ

Форма кривых малоуглового рассеяния зависит от степени нейтрализации  $\alpha$  /рис.2/. Для  $\alpha = 0$  /незаряженная цепь/ интенсивность рассеяния монотонно убывает при увеличении вектора рассеяния  $h$  и форма кривой рассеяния не отличается от формы кривой при рассеянии на нейтральных линейных макромолекулах.

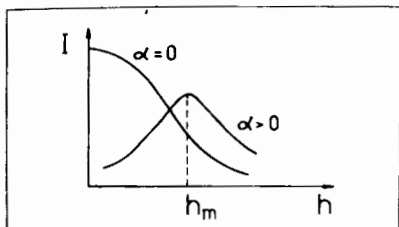


Рис.2. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния от переданного импульса для растворов полиэлектролитов при разных степенях нейтрализации.

Кривые рассеяния ионизированных цепей ( $\alpha > 0$ ) имеют максимум, положение которого зависит в основном от концентрации полимера и от степени его нейтрализации. С увеличением  $\alpha$  положение максимума ( $h_m$ ) сдвигается в сторону больших переданных импульсов и при значениях выше  $\alpha = 0,4$  сохраняет свое постоянное положение /рис.3/. Для заданного  $\alpha$  концентрационная зависимость описывается /рис.4/ выражением

$$h_m \sim c^a,$$

где показатель  $a$  примерно равен  $1/2$  для большинства изученных синтетических полиэлектролитов. Этот результат является общим при рассеянии как рентгеновских лучей, так и нейтронов. Позже мы обсудим некоторые расхождения, обнаруживающиеся в результатах, полученных этими двумя методами.

В литературе используются три основных модели для интерпретации данных рассеяния: цилиндрическая модель<sup>1/2/</sup>, изотропная модель<sup>3/</sup> и трехмерная двухфазная модель<sup>4/</sup>.

а/ Цилиндрическая модель /рис.5/

Эта модель аппроксимирует заряженные цепи параллельными палочками. Выражение для концентрационной зависимости  $h_m$  тогда становится следующим:

$$h_m = kc^{1/2},$$

где  $k$  - параметр, определяемый локальной структурой цепи. Это соотношение находится в качественном согласии с экспериментальными результатами.

б/ Изотропная модель /рис.6/

Согласно этой модели цепочки не являются жесткими и параллельными, но частично гибкими и запутанными. Эти модели были предложены де Женом с сотрудниками на основе рассуждений, касающихся стабильности различных возможных состояний полиионов. Эти авторы приходят к мысли, что кривые рассеяния должны давать максимум, положение которого пропорционально корню квадратному из концентрации

$$h_m \propto c^{1/2}.$$

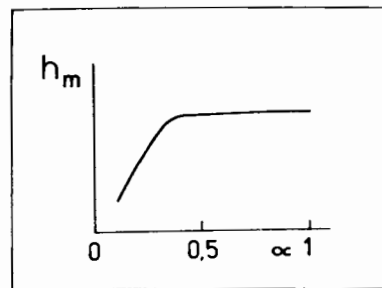


Рис.3. Зависимость положения максимума в картине рассеяния от степени нейтрализации полиэлектролита.

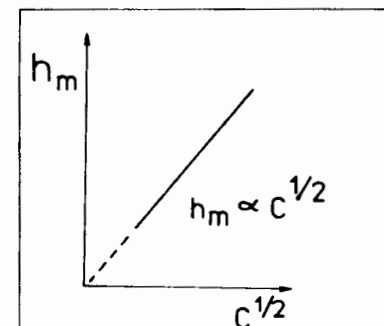


Рис.4. Зависимость положения максимума в картине рассеяния от концентрации.

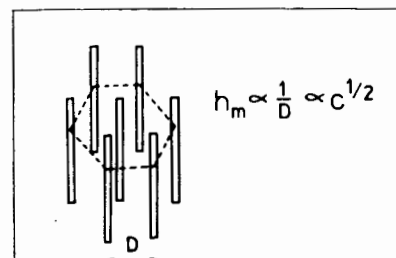


Рис.5. Упаковка макромолекул в цилиндрической модели.

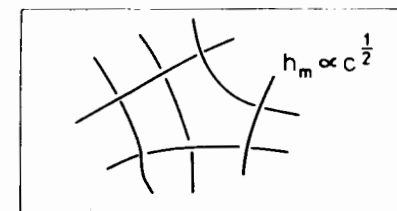


Рис.6. Упаковка макромолекул в изотропной модели.

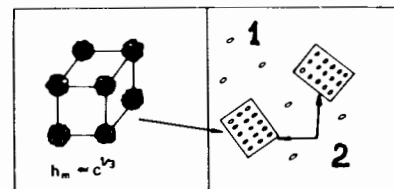


Рис.7. Упаковка макромолекул в трехмерной двухфазовой модели. 1 - неупорядоченная область; 2 - упорядоченные области.

Их теория предсказывает только изменение положения максимума при изменении концентрации, но не позволяет определить собственно его положение.

с/ Трехмерная двухфазная модель<sup>4/</sup> /рис.7/

Изе с сотрудниками объясняет максимум в картине рассеянной интенсивности как следствие трехмерного упорядочения полиэлектролитных клубков. Положение максимума в этом случае должно быть пропорционально кубическому корню концентрации

$$h_m = k'c^{1/3}.$$

Принимая во внимание расхождение между ожидаемым и экспериментально наблюдаемым положением максимума, автор предполагает,

что раствор содержит две различные структуры: упорядоченную, которая отвечает за наличие максимума, и разупорядоченную. Объемная часть упорядоченной области оценивается равной около 10%. Экспериментальные данные не позволяют окончательно отдать предпочтение одной из предложенных моделей. Однако мы полагаем, что существуют серьезные аргументы против трехмерной двухфазной модели:

1/ трехмерная модель может давать интерференционный максимум только в предположении, что размеры клубков должны быть много меньше, чем расстояния между ними. Однако это не так из-за того, что используемые молекулярные веса и концентрации полимеров должны привести к значительному перекрытию клубков.

2/ Двухфазная модель должна давать сильное светорассеяние в направлении вперед ( $h \rightarrow 0$ ), и его интенсивность должна уменьшаться с увеличением  $h$ . Экспериментально наблюдаемая интенсивность светорассеяния мала в направлении вперед и увеличивается с  $h$ .

Эти аргументы свидетельствуют о том, что трехмерная двухфазная модель не согласуется с экспериментальными данными и не может использоваться для объяснения кривых малоуглового рассеяния растворов полиэлектролитов. Трудно отдать предпочтение одной из двух оставшихся моделей /цилиндрической и изотропной/, так как обе модели предсказывают одинаковую концентрационную зависимость положения максимума. Добавим лишь, что изотропная модель предсказывает только изменение  $h_m$  с концентрацией, но не собственно его положение. поэтому будет не просто отклонить или подтвердить такую модель. Многообещающим здесь, вероятно, может оказаться путь комбинирования данных по нейтронному и рентгеновскому рассеянию.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ ПОЛИИОНАМИ

Самый простой способ интерпретации данных по рассеянию полиэлектролитами заключается в определении характерного расстояния между полиионами с помощью выражения Брэгга

$$d = 2\pi/h_m, \quad /1/$$

где  $h_m$  - положение максимума кривой рассеяния.

Из рис.8 ясно видно, что такая процедура не вполне корректна для растворов полиэлектролитов. Нейтронные и рентгеновские кривые рассеяния не совпадают, и расхождение в положении максимумов составляет примерно 20% для раствора полиметакриловой кислоты в  $D_2O$  с натриевыми противоионами. Постараемся сейчас объяснить такое расхождение и определить истинное расстояние между полиионами. Предположим, что раствор состоит из доменов, внутри которых полиионы расположены параллельно друг

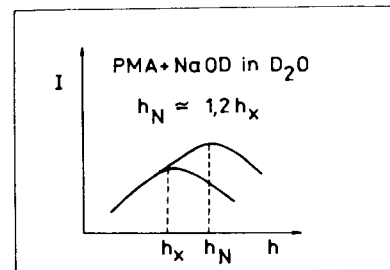
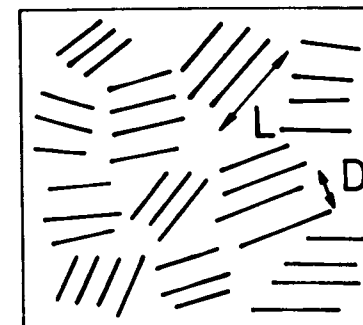


Рис.8. Модификация цилиндрической модели. Полиионы упакованы параллельно друг другу в доменах. Домены разупорядочены.

Рис.9. Положение максимума в картине малоуглового рассеяния для рентгена и нейтронов.



другу, в то время как сами домены ориентированы случайно /рис.9/. Очевидно, что модель, которую собираемся рассматривать, является модификацией цилиндрической модели. Закон рассеяния для такой системы при  $hL \gg 1$  /  $L$  - длина полииона/ может быть записан как

$$I(h) = B(h) \cdot F_c(h)/h, \quad /2/$$

где  $F_c(h)$  - функция рассеяния поперечного сечения цепи,  $B(h)$  - интерференционная функция, вид которой определяется упорядочением цепей. Функция поперечного сечения может быть аппроксимирована следующим выражением:

$$F_c(h) = \exp\left(-\frac{h^2 R_q^2}{2}\right) \quad |hR_q| \leq 1, \quad /3/$$

где  $R_q$  - радиус инерции поперечного сечения.

Можно сказать, что различие между рентгеновским и нейтронным положением максимума является следствием гидратации полииона. Плотность рассеяния гидратационной оболочки отличается от плотности рассеяния полимерной цепи. Для различных контрастов значения радиусов инерции поперечного сечения будут различными. Мы полагаем, что именно по этой причине не совпадают кривые рентгеновского и нейтронного рассеяния. Вблизи максимума рассеяния можно описать интерференционную функцию как

$$B(h) = \exp\left[-(h - h_0)^2 / 2\sigma^2\right], \quad /4/$$

где  $h_0$  соответствует истинному расстоянию между полиионами. Используя приближенные выражения /3/ и /4/, можем записать формулу

$$h_0 = h_m + \sigma^2(1 + h_m^2 R_q^2) / h_m, \quad /5/$$

которая соотносит  $h_0$  с положением максимума экспериментальной кривой.

Для определения  $h_0$  необходимо знать величины  $\sigma$  и  $R_q$ . Их можно получить, комбинируя рентгеновские и нейтронные данные. Истинное расстояние между полиионами

$$D = k_\sigma \cdot 2\pi / h_0,$$

где  $k_\sigma = 1,15$  для идеальной гексагональной двумерной решетки. Структура раствора полиэлектролита, конечно, далека от идеальной, так как имеется всего один максимум на кривой рассеяния. В этом случае ожидается уменьшение величины  $k_\sigma$  на несколько процентов.

В цилиндрической гексагональной модели теоретическое расстояние между полиионами

$$D_{th} = [M_{RU} / (N_a \cdot \cos(\pi/6) \cdot \rho_{RU} \cdot c)]^{1/2}; \quad /7/$$

где  $M_{RU}$  и  $\rho_{RU}$  - масса и длина на единицу длины повторения соответственно,  $N_a$  - число Авогадро,  $c$  - концентрация полимера.

Предложенная выше процедура определения истинного расстояния между полиионами сейчас будет иллюстрирована с помощью результатов изучения растворов ПМК в  $D_2O$ , нейтрализованных  $NaOD$ , методами рентгеновского и нейтронного рассеяния. На рис.10 показан график Гинье отношения рентгеновской и нейтронной интенсивностей  $I_x/I_N$ . Видно, что экспериментальная зависимость находится в хорошем согласии с соотношениями /2/ и /3/. По наклону прямой можно определить разность квадратов радиусов поперечного сечения  $R_{qx}^2 - R_{qN}^2$ . Однако для определения структурных параметров необходимо знать величины  $R_{qx}$  и  $R_{qN}$  по отдельности. Эти величины можно получить, пользуясь модельными представлениями о сечении цепи. Мы используем модель с круговым сечением и двумя concentрическими областями с разными плотностями рассеяния /рис.11/. Квадрат радиуса инерции такой модели

$$R_q^2 = f_1 R_{q1}^2 + f_2 R_{q2}^2, \quad /8/$$

где  $f_i$  и  $R_i$  - относительные вклады в амплитуду рассеяния ( $f_1 + f_2 = 1$ ) и радиусы инерции отдельных компонентов соответственно.

Эта модель довольно груба, если рассматривать точную структуру цепи. Однако она является достаточной для оценки радиусов инерции. Радиусы  $R_{q1}$  и  $R_{q2}$  задаются геометрией цепи и гидратационной оболочки и не зависят от вида используемого излучения. Вид излучения влияет на полный радиус инерции  $R_q$ , так как от вида излучения зависят относительные вклады в амплитуду рассея-

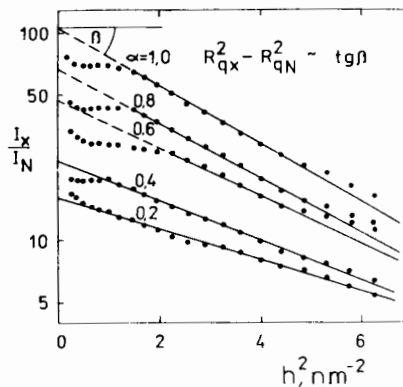


Рис.10. Зависимости отношения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей к интенсивности рассеяния нейтронов в координатах Гинье для разных степеней нейтрализации полиионов.

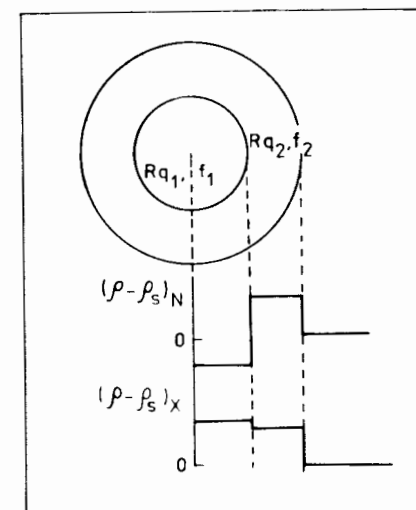


Рис.11. Распределение избыточной плотности рассеяния для нейтронов и рентгена в модели с круговым сечением.

ния  $f_i$ . Эти амплитуды могут быть вычислены по атомным амплитудам рассеяния с использованием парциальных объемов полииона и противоиона. Величина  $R_{q1}^2$  /квadrat радиуса инерции поперечного сечения негидратированной цепи/ оценена в  $0,07 \text{ nm}^2$  для ПМК. Из выражения /8/ следует выражение для  $R_{q2}^2$ :

$$R_{q2}^2 = \frac{R_{qx}^2 - R_{qN}^2}{f_{1N} - f_{1X}}. \quad /9/$$

Индексы X и N обозначают величины для рентгеновского и нейтронного рассеяния соответственно. Предполагая, что  $h_0$  не зависит от контраста, и используя /5/, запишем выражение

$$\sigma^2 = \frac{h_{mX} - h_{mN}}{k_N - k_X}, \quad /10/$$

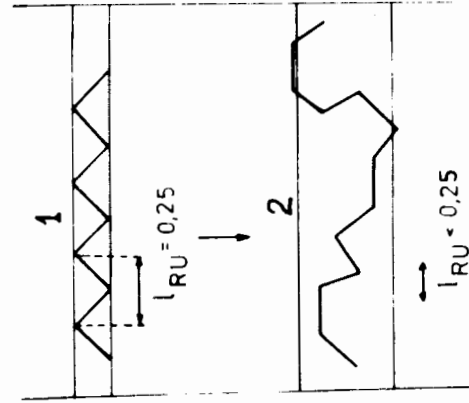
где  $k = (1 + h_m^2 R_q^2) / h_m$ .

Таким образом можно определить величины  $\sigma$  и  $R_q$  и, следовательно, истинное расстояние между полиионами  $D$ .



Таблица. ПМК +  $\alpha$ NaOD в D<sub>2</sub>O

$\alpha$	$h_x$ $\frac{nm^{-1}}{nm^{-1}}$	$h_N$ $\frac{nm^{-1}}{nm^{-1}}$	$R_{qx}^2 - R_{qN}^2$ $\frac{nm^2}{nm^2}$	$R_{qx}^2$ $\frac{nm^2}{nm^2}$	$R_{qN}^2$ $\frac{nm^2}{nm^2}$	$\sigma^2$ $\frac{nm^2}{nm^2}$	$h_0$ $\frac{nm^{-1}}{nm^{-1}}$	D $\frac{nm}{nm}$
0,2	0,80	0,95	0,34	0,25	-0,09	0,31	1,25	5,8
0,4	1,00	1,15	0,40	0,27	-0,13	0,27	1,35	5,4
0,6	1,15	1,25	0,54	0,30	-0,24	0,14	1,32	5,5
0,8	1,15	1,30	0,61	0,28	-0,33	0,18	1,36	5,3
1,0	1,10	1,30	0,65	0,24	-0,41	0,21	1,35	5,4

Рис.12. Схематическое изображение 1 - полностью растянутой цепи и 2 - реальной цепи полииона.  $l_{RU}$  - длина цепи полииона, приходящаяся на одно мономерное звено.

Результаты для ПМК +  $\alpha$ NaOD в D<sub>2</sub>O представлены в таблице. Концентрация раствора равна 0,052 г ПМК/1 см<sup>3</sup>. Величина  $R_{qN}^2$  отрицательна для всех  $\alpha$ . Это связано с тем фактом, что для нейтронов контраст  $\rho - \rho_s$  отрицателен для полимерной цепи и положителен для гидратационной оболочки /рис.11/. Расстояние между полиионами D можно считать одинаковым для  $\alpha \geq 0,4$ . Это согласуется с теорией конденсации противоионов<sup>18/</sup>, согласно которой сверх некоторого порогового значения  $\alpha$  имеет место конденсация противоионов и число зарядов на полиионе больше не увеличивается с увеличением  $\alpha$ .

Теоретическое расстояние между полиионами  $D_{th} = 3,6$  нм для указанных ранее концентраций полиионов. Эта оценка основана на величине  $l_{RU} = 0,25$ , которая соответствует полностью растянутой цепи. Следовательно, указанное выше значение  $D_{th}$  является нижней оценкой истинного расстояния между полиионами. Экспериментальное значение на 50% выше. Это можно объяснить, предположив, что длина, приходящаяся на одно мономерное звено фактической цепи, наполовину меньше, чем у полностью растянутой цепи /рис.12/. Если к тому же примем во внимание присутствие противоионов вблизи полииона, то такую конформацию нельзя исключить.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные по рассеянию на растворах полиэлектролитов до сих пор не позволяют сделать выбора между цилиндрической и изотропной структурными моделями. Совершенно ясно, что невозможно интерпретировать данные по рассеянию только на основе соотношения Брэгга без учета свойств рассеяния отдельной цепи. Нами предложена более строгая процедура для определения расстояния между полиионами, которая основана на комбинации данных рентгеновского и нейтронного малоуглового рассеяния. Однако даже такая процедура не в состоянии отвергнуть или подтвердить одну из двух предложенных моделей. И, кажется, невозможно сделать следующий шаг в этом отношении без определения конформации полииона. Обнадеживающим, вероятно, является путь изучения смесей меченых и немеченых полиионов с помощью малоуглового рассеяния нейтронов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Plestil J., Mikes J., Dusek K. Acta Polymerica, 1979, 30, p. 29.
2. Lifson S., Katchalsky A. J. Polym. Sci., 1954, 13, p. 43.
3. De Gennes P.G. et al. J. Phys. (Paris), 1976, 37, p. 1461.
4. Ise N. et al. J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, p. 7901.

5. Moan M. J. Appl. Cryst., 1978, 11, p. 519.
6. Plestil J. et al. Polymer Bulletin, 1981, 4, p. 225.
7. Serdyuk I.N., Fedorov B.A. J. Pol. Sci. (Polymer Letters), 1973, 11, p. 645.
8. Manning G. J. Chem. Phys., 1969, 51, p. 924, 934, 3249.

## НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D13-11182	Труды IX Международного симпозиума по ядерной электронике. Варна, 1977.	5 р. 00 к.
D17-11490	Труды Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1977.	6 р. 00 к.
D6-11574	Сборник аннотаций XV совещания по ядерной спектроскопии и теории ядра. Дубна, 1978.	2 р. 50 к.
D3-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978.	3 р. 00 к.
D13-11807	Труды III Международного совещания по пропорциональным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. 00 к.
	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
D1,2-12036	Труды V Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1978	5 р. 00 к.
D1,2-12450	Труды XII Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.	3 р. 00 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
D11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
дч-80-2/1	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
D4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
D2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
D10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
D1,2-81-728	Труды VI Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 60 к.
D17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
D1,2-82-27	Труды Международного симпозиума по поляризационным явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 20 к.
P18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:  
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79  
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 июня 1983 года.

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ  
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Главата Д. и др. 14-83-422  
Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние растворами полиэлектролитов

На основе экспериментальных данных по малоугловому рассеянию критически рассмотрены современные модели, предложенные для описания структуры линейных полиэлектролитов в растворах /цилиндрическая, изотропная и трехмерная двухфазная модели/. Приведены аргументы против трехмерной двухфазной модели. Традиционный подход к интерпретации кривых рассеяния, однако, не позволяет отдать предпочтение какой-либо из структурных моделей. Сочетая данные по рентгеновскому и нейтронному малоугловому рассеянию, удастся реализовать более строгую процедуру для определения расстояния между полиионами в растворе, которая учитывает модельный формфактор гидратированной макромолекулы. Получены средние значения расстояний  $D$  между макроионами полиметакриловой кислоты для разных степеней ее нейтрализации натриевыми противоионами. Значения  $D$  на 50% выше значений  $D_{\text{ц}}$ , вычисленных в предположении, что цепь полииона полностью растянута.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Hlavata D. et al. 14-83-422  
X-Ray and Neutron Small Angle Scattering by Polyelectrolyte Solutions

Different structure models of linear polyelectrolytes (cylindrical, isotropic, two-state three-dimensional) are discussed on the base of small-angle scattering data. There exist serious objections against the 2-state 3-dimensional model. However, the commonly used methods of interpretation of polyelectrolyte scattering data do not allow one to decide conclusively in favor of one of the rest two models. A more rigorous procedure for the determination of distance between polyions, which is based on the combination of X-ray and neutron small-angle scattering data and takes into account the form factor of hydrated polyion is proposed. Inter-polyion distances for poly (methacrylic acid) neutralized by NaOD have been determined as a function of degree of neutralization. Experimental  $D$  values are about 50% higher than theoretical value  $D_{\text{ц}}$  for completely extended chain.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой