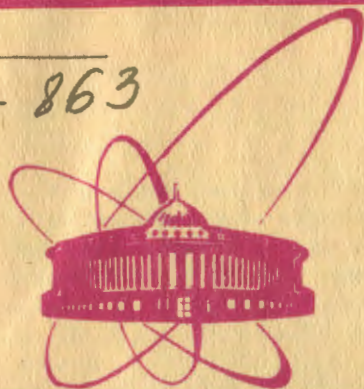


Д-863



объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

3571/2-81

20/11-81

3-81-215

К.Душек*, А.Б.Кунченко, И.Микеш*,
Ю.М.Останевич, И.Плештил *

НАБЛЮДЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ПОЛИИОНОВ
С ПОМОЩЬЮ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ
НЕЙТРОНОВ И РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ
В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Направлено в журнал "Polymer Bulletin"

* Институт макромолекулярной химии ЧСАН,
Прага, Чехословакия.

1981

Структура умеренно концентрированных растворов полиэлектролитов недавно была изучена как с помощью малоуглового рассеяния нейтронов^{/1-3/}, так и с помощью рентгеновских лучей^{/4,5/}. Отличительной чертой этих экспериментов является появление максимума рассеянной интенсивности при нейтрализации раствора. Максимум появляется при переданном импульсе, пропорциональном $c^{1/2}$, где c - концентрация полимера в растворе. Этот результат можно интерпретировать с помощью решеточной модели^{/6/}, согласно которой в растворе возникают упорядоченные области, содержащие параллельные стержнеобразные макромолекулы. Была предложена и альтернативная модель^{/7/}, которая рассматривает нерегулярную структуру из цепей с ограниченной гибкостью.

При сопоставлении результатов работ^{/1-5/} обнаруживается целый ряд расхождений. По-видимому, часть из них может быть связана с приготовлением препаратов или техникой съемки. Наиболее поразительным и интересным, однако, является противоположный характер зависимости интенсивности дифракционного максимума от степени нейтрализации α . В нейтронных исследованиях интенсивность монотонно уменьшалась с ростом α , в рентгеновских - возрастала при $0,6 \leq \alpha \leq 1$.

Так как нейтронные исследования велись в растворах с тяжелой водой D_2O , рентгеновские - с легкой H_2O , а обсуждаемое расхождение было получено разными исследователями при использовании различных препаратов, мы выполнили новую серию экспериментов с препаратами полиметакриловой кислоты ПМК в D_2O как с помощью рентгеновских лучей, так и с помощью нейтронов.

Исследовались растворы радикально полимеризованной метакриловой кислоты с молекулярным весом 15000 в D_2O . Нейтрализация растворов производилась $NaOD$ и $LiOD$. Рентгеновская съемка производилась в Институте макромолекулярной химии /Прага/ с помощью камеры Кратки. Подробное описание условий приготовления препаратов и съемки дано в работе^{/4/}. Нейтронные исследования проводились в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ с помощью спектрометра с аксиально-симметричной геометрией. Отличительной чертой этого спектрометра являются малые коллимационные искажения^{/8/}.

Экспериментальные кривые рассеяния /зависимость рассеянной интенсивности от $h = 4\pi \sin\theta/\lambda$, где λ - длина волны излучения; 2θ - угол рассеяния/ представлены на рис.1,2. Положе-

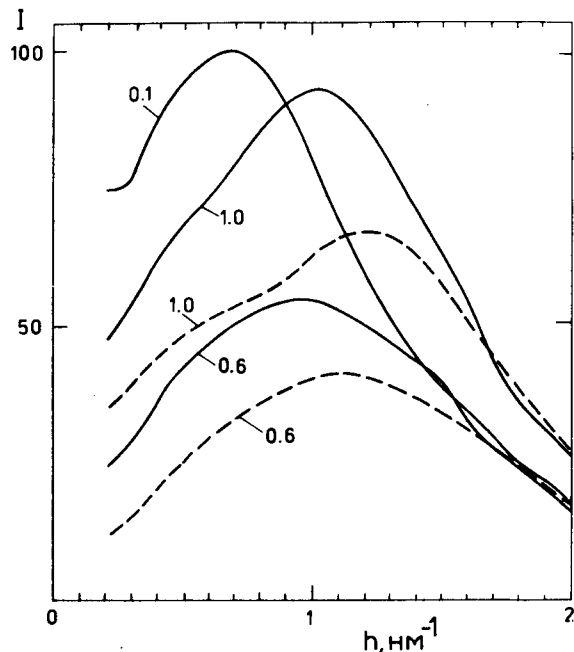


Рис.1. Интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от раствора ПМК в D₂O: ——— — противоионы Na⁺; - - - - противоионы Li⁺; числа на кривых обозначают степень нейтрализации.

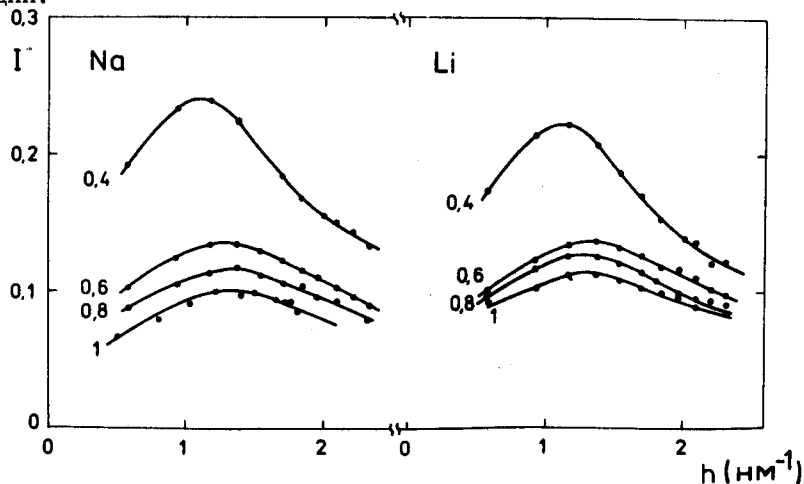


Рис.2. То же, что на рис.1 при нейтронографической съемке. Левая часть рисунка - противоионы Na⁺, правая - противоионы Li⁺.

нию максимума h_m можно найти соответствующее ему брэгговское расстояние $d_B = 2\pi/h_m$. Приведенные в табл.1 значения d_B обнаруживают сравнительно большой разброс, однако нейтронные эксперименты в среднем обнаруживают несколько меньшие значения d_B и величины sd_B^2 , чем рентгеновские. Противоположная зависимость интенсивности максимума от α для двух излучений видна непосредственно на рис.1,2.

Эти различия, связанные с переходом от одного типа излучения к другому, можно интерпретировать с помощью представлений об образовании гидратационного слоя воды вокруг заряженных ионов, который имеет большую по сравнению с обычной водой плотность⁹. Допустим, что раствор состоит из доменов, внутри каждого из которых полимерные цепи длиной L расположены параллельно, а сами домены ориентированы случайно, так что в целом раствор изотропен.

Закон рассеяния для такой системы при $hL \gg 1$ может быть записан в виде

$$I(h) = |F(h)|^2 \cdot |B(h)|^2 / \pi hL, \quad /1/$$

где $F(h)$ - амплитуда рассеяния одной цепью; $|B(h)|^2$ - интерференционная функция, ход которой определяется взаимным расположением цепей. Нашей ближайшей целью будет исследование функции $F(h)$.

Для ее построения допустим, что полимерная цепь и гидратационный слой могут рассматриваться как однородные цилиндр и цилиндрический слой, характеризующиеся размерами r_1 и r_2 , и избыточными по сравнению с растворителем плотностями рассеяния ρ_1 и ρ_2 . Сечение такой модели и радиальные распределения ρ_1 и ρ_2 показаны на рис.3.

Для принятой модели амплитуда рассеяния имеет вид /см., например, /¹⁰/

$$F(h) = 2[(v_1 + v_2)\rho_2 J_1(hr_2)/hr_2 + v_1(\rho_1 - \rho_2)J_1(hr_1)/hr_1], \quad /2/$$

где v_1 и v_2 - соответствующие объемы; $J_1(x)$ - функция Бесселя. В интересной для нас области $h \sim h_m \leq 1,3 \text{ nm}^{-1}$ при оценочных размерах модели $r_1 = 0,4 \text{ nm}$, $r_2 = 0,7 \text{ nm}$, $hr_1 < hr_2 < 1$ и оба значения функции $\phi(u) = 2J_1(u)/u$ близки к 1.

Рассмотрим влияние нейтрализации раствора на $F(h)$. Нейтрализация кислоты сопровождается ее ионизацией. Химическая формула мономерного звена при этом меняется с $C_4H_5O_2D$ до $C_4H_5O_2^-$, а плотность рассеяния ρ_1 становится линейной функцией α :

$$\rho_1 = a_1 + b_1\alpha. \quad /3/$$

Таблица 1

Наблюдаемые брэгговские расстояния / в нм/ и параметр cd^2_B / в скобках/ для растворов ПМК при разных α

Противоион. концентрация полимера в г/мл, с	Растворитель	d в: (cd ² _B)		Тип излучения	Лит-ра
		$\alpha=0,1$	$\alpha=0,6$		
Na ⁺ /0,0365/ Na ⁺ /0,0331/ Na ⁺ /0,0439/	D ₂ O	11,9	5,6 /1,1/	нейтроны	[3]
	H ₂ O	9,9 /4,7/	7,3 /1,8/	рентген	[4]
		6,6 /1,9/	7,0/1,6/ 6,3 /1,7/	- " -	Данный эксперимент
Li ⁺ /0,052/ Na ⁺ /0,052/ Li ⁺ /0,052/	D ₂ O	5,7 /1,7/	5,3 /1,5/	- " -	- " -
		4,8 /1,2/	4,6 /1,1/	нейтроны	- " -
		4,6 /1,1/	4,8 /1,2/	нейтроны	- " -

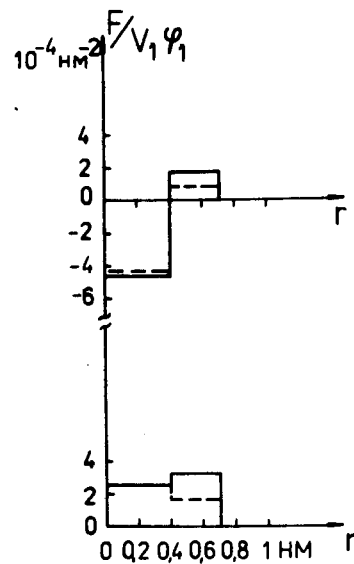
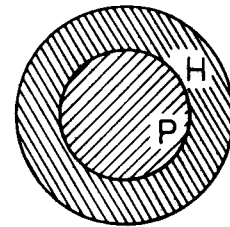


Рис.3. Поперечное сечение модели гидратированной макромолекулы и ожидаемые распределения избыточной плотности амплитуды рассеяния /верхняя кривая - нейтроны, нижняя - рентген/: — — $\alpha = 1$; - - - - $\alpha = 0,6$.

Второй фактор, меняющийся при нейтрализации раствора, - на-
растание гидратационной оболочки на ионизированный остов поли-
мера. Допустим, что соответствующая добавка к амплитуде рас-
сеяния также линейно связана с α :

$$\rho_2 v_2 = a b_2 v_2, \quad /4/$$

где комбинация $b_2 v_2$ нам неизвестна. Комбинируя выражения /2/,

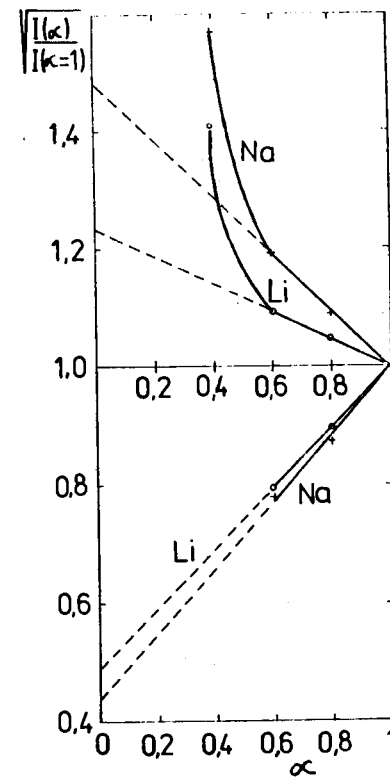


Рис.4. Линеаризованное пред-
ставление зависимости ампли-
туды рассеяния от степени
нейтрализации /верхняя часть
рисунка - нейтроны, нижняя -
рентген/.

/3/, /4/, легко построить линейную функцию, описывающую зависимость $F(\alpha)$:

$$F(\alpha) = v_1 \phi(u_1) [a_1 + \alpha [b_1 + \rho_0 x \psi(u_1, u_2)]], \quad /5/$$

где $x = \frac{b_2 v_2}{\rho_0 v_1}$ - безразмерная комбинация, пропорциональная относительному вкладу гидратационной оболочки в амплитуду рассеяния;

$$\psi(u_1, v_2) = \frac{\phi(u_2)}{\phi(u_1)} + \frac{\phi(u_2) - \phi(u_1)}{\phi(u_1)} \cdot \frac{u_1^2}{u_2^2 - u_1^2} - \quad /6/$$

- функция, учитывающая параметры модели; $u_1 = h r_1$; $u_2 = h r_2$. При указанных выше значениях h_m , r_1 и r_2 $\psi = 0,89$ и слабо меняется при их изменении.

Значения констант, содержащихся в /5/, приведены в табл.2. Если их подставить в /5/ и /1/, мы обнаружим, что при $0,1 < x < 0,8$ интенсивность рассеяния нейтронов уменьшается с ростом α , а рентгеновских лучей - возрастает. При $x = 0$ /без учета гидратации/ для нейтронов должна наблюдаться противоположная зависимость, а для рентгеновских лучей интенсивность перестает зависеть от α . Кажущееся противоречие экспериментальных данных тем самым разрешено. Различная зависимость интенсивности дифракционного пика от α при рентгеновской и нейтронографической съемках свидетельствует о существенной роли гидратации макроиона в формировании этой интенсивности.

По-видимому, существенный интерес представляет определение параметра x из экспериментальных данных. Для того чтобы формулу /5/ применить к экспериментально наблюдаемой зависимости $I(\alpha)$, необходимо, чтобы интерференционная функция $V(h)$ в /1/ не зависела от α . Как было показано в /4/, для $\alpha < 0,5$ это требование не выполняется, так как наблюдаемое положение максимума сильно зависит от степени нейтрализации. При $\alpha > 0,5$, однако, стабилизируются как d_B , так и форма максимума. Это дает основания надеяться, что $V(h)$ остается постоянной при $\alpha > 0,5$, и последующий анализ мы будем проводить, принимая это допущение. Комбинация уравнений /1/ и /5/ может быть представлена в виде линейной функции α :

$$\frac{\sqrt{I(\alpha)}}{\sqrt{I(\alpha=1)}} = 1 - c(1-\alpha). \quad /7/$$

Если из экспериментальных данных определено c , интересующая нас величина x выражается следующим образом:

$$x = \frac{a}{\rho} \left(\frac{c}{1-c} - \frac{b}{a} \right) \cdot \frac{1}{\psi}. \quad /8/$$

На рис.4 приведены экспериментальные данные, соответствующие построению /7/. Линейная зависимость действительно теряется

Таблица 2

Значения плотностей амплитуды рассеяния /в 10^{-4} нм⁻² /

Вещество	ПМК/D ₂ O		
	D ₂ O	a ₁	b ₁
Излучение	ρ_0	a ₁	b ₁
нейтроны	6,401	-4,021	-0,607
рентген	9,427	2,368	0,0

$\rho_0 = \frac{1}{M} \sum_i b_i d A_v$, где $\sum_i b_i$ - сумма когерентных амплитуд по молекуле; d - плотность; M - молекулярный вес; A_v - число Авогадро. Для ПМК приведены значения избыточной плотности в форме $\rho_1 = \rho_0 - \rho_{D_2O} = a_1 + \alpha b_1$. Значения когерентных амплитуд взяты из /11/. Плотность ПМК $d = 1,30$ г/см³.

Таблица 3

Излучение,	противоион	ΔN_0	b ₁	ΔN_1	β
нейтроны	Na ⁺	1,08	0,36	1,01	0,36
рентген	Na ⁺	1,37	2,818		
нейтроны	Li ⁺	0,81	-0,214	0,90	0,83 _r
рентген	Li ⁺	1,07	0,564		

Амплитуды рассеяния b_1 приведены в единицах 10^{-5} нм, $b_0 = 1,915$ /нейтроны/ и $2,818$ /рентген/.

Таблица 4

ΔN_d , вычисляемые из значений плотности 0,5 молярных водных растворов

Электролит	NaOH	$\frac{1}{2} Na_2 CO_3$	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ OH
ΔN_d	1,25	1,14	0,33	0,20

при $\alpha < 0,5$. Ограничиваясь областью $\alpha \geq 0,6$, мы определили параметры x для четырех исследованных нами случаев. Их значения лежат в интервале $0,2 \pm 0,4$.

Переходя к интерпретации этих величин, заметим, что

$$\Delta N_0 = x \cdot \frac{\nu_M}{\nu_0} \quad /9/$$

имеет смысл усредненного избыточного числа молекул воды в гидратационном слое, приходящегося на одно мономерное звено ν_M и ν_0 - молярные объемы мономерного звена и растворителя. Численные значения ΔN_0 приведенные в табл. 3, имеют приемлемый порядок величины, но заметно зависят от природы противоиона и применяемого излучения. Последнее явно указывает на то, что гидратационный слой с некоторым весом включает в себя противоионы, то есть происходит заметная конденсация противоионов. Если β - доля конденсированных противоионов, их вклад легко учесть:

$$\Delta N_1 = \Delta N_0 - \frac{\beta b_1}{b_0}, \quad /10/$$

где b_1 и b_0 - амплитуды рассеяния противоиона и молекулы воды. Поскольку мы не располагаем независимыми сведениями о значениях β , имеет смысл определить их из наших данных, требуя, чтобы ΔN_1 , определяемые из рентгеновских и нейтронографических экспериментов, совпали. Возникающие при этом значения ΔN_1 и β содержатся в табл. 3.

Несмотря на схематичность модели и не слишком подробные экспериментальные данные, полученные значения ΔN_0 и ΔN_1 можно признать удовлетворительными. Найденное значение β для Li противоиона поразительно большое. Однако эта величина очень чувствительна к ошибке в ΔN_0 , поэтому достоверное определение β требует более подробных экспериментальных данных.

Величина ΔN_1 хорошо согласуется с ожидаемой по простым оценкам, основанным на табличных сведениях о плотности растворов простых электролитов. Соответствующая оценка имеет вид

$$\Delta N_d = \left[\frac{d_p - d_0}{c} - \left(1 - \frac{d_0}{d_e}\right) \right] \frac{M_e}{M_0}, \quad /11/$$

где d_p - плотность раствора; d_0 - плотность воды; c - весовое содержание электролита в единице объема; d_e - плотность сухого электролита; M_e и M_0 - молекулярные веса.

В табл. 4 приведены соответствующие значения как для типичных сильных электролитов /щелочь, соль/, так и для слабо диссоциированной кислоты и недиссоциирующего спирта. Последние два случая указывают на то, что полярные молекулы также обра-

зуют заметную гидратационную сферу, а найденное нами значение может быть увеличено на $\sim 0,2$.

Таким образом, простейший учет гидратационных эффектов позволяет объяснить зависимость интенсивности дифракционного максимума от степени нейтрализации. В рамках принятых допущений из этих данных удастся оценить число избыточных молекул воды в гидратационном слое. Из комбинации рентгеновских и нейтронных данных можно извлечь оценку доли конденсированных противоионов. Количественные результаты, однако, пока имеют предварительный характер. Необходимы дальнейшие более детальные эксперименты в области $\alpha \geq 0,6$ как для проверки принятых допущений, так и для более уверенного определения итоговых значений. Второй, отмеченный в начале статьи эффект - вариации положений и формы дифракционных пиков - будет рассмотрен в отдельной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cotton J.P., Moan M. J.Phys.(Paris), 1976, 37, p.75.
2. Rinando M., Domard A. J.Polym.Sci., Polym.Lett.Ed., 1977, 15, p.411.
3. Moan M. J.Appl.Cryst., 1978, 11, p.519.
4. Pleštil J., Mikeš J., Dušek K. Acta Polymerica, 1979, 30, p.29.
5. Ise N. et al. J.Am.Chem.Soc., 1979, 101, p.5836.
6. Lifson S., Katchalsky A. J.Polym.Sci., 1954, 13, p.45.
7. De Gennes P.D. et al. J.Phys. (Paris), 1976, 37, p.1461.
8. Гладких И.А. и др. ОИЯИ, РЗ-11487, Дубна, 1978.
9. Friedman H.L., Krishnan C.V., Water Aqueous Solutions of Simple Electrolytes, Plenum Press, New York-London, 1973, vol.3, ch.1.
10. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. Изд-во АН СССР, М., 1963.
11. Jacrot B. Rep. on Progr. in Phys., 1976, 39, p.911.

Рукопись поступила в издательский отдел
31 марта 1981 года.