

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P14-85-507

В.Ю.Беззаботнов, Д.Главата\*, И.Лабски\*,  
Ю.М.Останевич, И.Плештил

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙАНИЕ  
В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ.  
РАЗМЕРЫ ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
В БЕССОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Направлено в журнал Polymer

\* Институт макромолекулярной химии АН ЧССР, Прага

1985

## Введение

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей в растворах полиэлектролитов неизменно обнаруживают на кривых рассеяния одиночный широкий максимум. Иногда он интерпретируется с помощью моделей /1-4/. Такие модели обычно предполагают (явно или неявно), что макроионы обладают некоторой определенной конформацией и некоторой регулярной упорядоченностью в пространстве. Последние исследования /5-7/, однако, указывают, что с экспериментом согласуется и изотропная модель Де-Жена /8/, которая не пользуется представлениями об упорядочении макромолекул или их экстремальной конформации. В этой связи представляется важным выполнить прямое экспериментальное определение формфактора одиночного макроиона. Такое исследование не только дает сведения о конформации одиночного макроиона, но и позволяет изучать корреляции между различными макроионами.

Виллиамс и др. /9/ показали, что формфактор макроиона можно найти из эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов, если в качестве рассеивателя брать подходящую смесь протонированных и дейтерированных макромолекул при достаточно высокой общей концентрации. Позже этот метод был обобщен в работах Аксасу /10/ и Бенца /11/.

Интенсивность, когерентно рассеянная несжимаемым раствором обычных (H) и дейтерированных (D) макромолекул, может быть записана в виде /10, 11/

$$I(h) = (a_D - a_H)^2 c_D (1 - c_D) P(h) + (a_P - a_0)^2 S(h), \quad (1)$$

где функция рассеяния  $P(h)$  и  $S(h)$  отражает внутримолекулярную интерференцию и межмолекулярную интерференцию соответственно;

$h = (4\pi/\lambda) \sin \theta$  - модуль вектора рассеяния ( $\lambda$  - длина рассеиваемой волны,  $2\theta$  - угол рассеяния);  $a_D, a_H$  - когерентные амплитуды рассеяния дейтерированного и протонированного мономерного звена;  $a_0$  - амплитуда рассеяния объема растворителя, равного парциальному объему мономерного звена;  $a_P = c_D a_D + (1 - c_D) a_H$  - средняя амплитуда рассеяния полимерной смеси;  $c_D$  - молярная доля дейтерированных мономеров. Выбирая  $a_0$  или  $c_D$  так, чтобы  $a_P = a_0$ , можно устранить второе слагаемое в (1) и измерить, таким образом, только одночастичную функцию рассеяния  $P(h)$ .

Уравнение (1) и описанный путь являются точными, если H- и D-полимеры идентичны, за исключением только изотопного состава. Практически это условие никогда не выполняется точно. Однако уже имеется положительный опыт, показывающий, что этот подход успешно применим и при умеренном различии молекулярных весов H- и

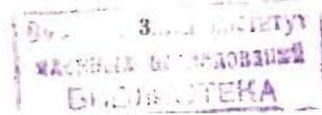
D-полимеров. Тангари и др. /12/, исследуя твердый полистирол, состоящий из H- и D-цепей, смогли определить структурный фактор индивидуальной цепи при отношении молекулярных весов  $M_w^D/M_w^H$  в интервале 0,3 + 1,9.

В нашей статье приводятся результаты исследований умеренно концентрированных растворов полиметакриловой кислоты в отсутствие солей. Найдены структурный фактор одиночной цепи, радиус инерции макроиона и их зависимость от степени нейтрализации.

## Эксперимент

**Образцы.** Нами были использованы обычная полиметакриловая кислота ( $M_w^H = 23000$ , индекс полидисперсности  $u = M_w/M_n - 1 = 1,2$ ) и её дейтерированный гомолог ( $M_w^D = 19000$ ,  $u = 1,5$ ). Все растворы готовились в тяжелой воде ( $D_2O$ ), в качестве противоиона использовался  $Na^+$ . Растворы, содержавшие смеси H- и D-форм, готовились так, чтобы средние плотности амплитуды рассеяния полимера и растворителя были одинаковыми ( $a_P = a_0$ ). Необходимая доля дейтерированных полимеров  $c_D$  зависит от степени нейтрализации  $\beta$  и вычислялась с использованием парциальных молярных объемов неионизированной ПМК  $V_{ПМК} = 59,3 \text{ см}^3/(\text{моль мономера})$  /13/ и ионизированной  $V_{ПМК} = 39,6 \text{ см}^3/(\text{моль мономера})$  /14/. Учитывалась также и конденсация противоионов. Используемые значения  $c_D$  менялись от 0,68 ( $\beta = 0$ ) до 0,29 ( $\beta = 1$ ). Суммарная концентрация полимера составляла 0,46 моль-номер-моль/литр или 0,04 г/см<sup>3</sup>. Для этих растворов мы ожидали, что рассеянная интенсивность будет прямо пропорциональна среднему структурному фактору одного макроиона. Для полностью нейтрализованного раствора ( $\beta = 1$ ), кроме того, была исследована зависимость этих характеристик от общей концентрации полимера и доли меченых полиионов.

**Малоугловое рассеяние.** Измерения рассеяния нейтронов проводились на спектрометре малоуглового рассеяния /15/ на импульсном реакторе ИБР-2 /16/ Объединенного института ядерных исследований в Дубне. Расстояние образец-детектор составляло 11,13 м, первичный пучок был коллимирован до диаметра 24 мм на образце. В этих условиях наблюдаемый диапазон векторов рассеяния составлял  $0,015 + 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ , средний ток тепловых нейтронов на образце был  $2 \cdot 10^7$  н/с. Раствор находился в кварцевой кювете толщиной 2 мм. Некогерентное рассеяние от образца учитывалось путем измерения рассеяния от смеси  $H_2O/D_2O$ , содержащей такое же количество протонов, как и исследуемый раствор. Для каждого образца (раствора или растворителя) накапливались два вида данных: 1) рассеяние только от образца и 2) рассеяние от образца и ванадиевого стандартного рассеивателя, помещаемого в пучок меж-



ду образцом и детектором. Такой набор данных позволял простым путем учитывать эффективность детектора и пропускание образца, а также нормализовать измеренные интенсивности на падающий спектр и перевести их в абсолютные единицы ( $\text{см}^{-1}$ ).

### Результаты и обсуждение

Для того чтобы выяснить, в какой мере форма кривых рассеяния чувствительна к составу полимерной смеси, для полностью нейтрализованного раствора была выполнена вариация  $C_D$  (рис.1).

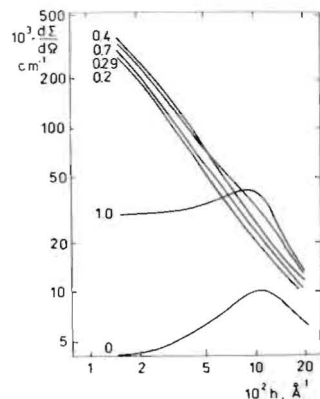


Рис.1. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов от смесей (H) и (D) – гомологов полиметакриловой кислоты (противоион  $N_4^+$ ,  $\beta = 1$ ) в  $D_2O$  при различных значениях доли дейтерированной фракции  $C_D$ . При  $C_D = 0,29$  средняя плотность амплитуды рассеяния полимеров совпадает с аналогичной плотностью растворителя, и кривая рассеяния воспроизводит структурный фактор одиночного макроиона.

Кривые рассеяния для  $C_D = 0$  и  $C_D = 1$  обнаруживали хорошо известный максимум при  $h \approx 0,1 \text{ Å}^{-1}$ . В диапазоне  $C_D = 0,2 + 0,7$  кривая рассеяния монотонно спадает с ростом  $h$ , как и ожидается для функции рассеяния одиночного макроиона. Этот удивительный результат полностью согласуется с выражением (1). Более детальный анализ показывает, что при  $0,1 \leq C_D \leq 0,7$  радиус инерции не меняется более, чем на 3%, по сравнению с значением при точной компенсации  $\alpha_p = \alpha_0$  ( $C_D = 0,29$ ).

Условия нашего эксперимента в некоторых отношениях отклоняются от идеальных. Макромолекулы не монодисперсны, а молекулярные веса обычных и меченых полимеров не совпадают вполне точно ( $M_w/M_n = 1,2$ ). Кроме того, область Гинье ( $hR < 1$ ) в данных условиях содержит мало экспериментальных точек. В связи с этими обстоятельствами, для описания экспериментальных данных мы использовали скорректированную функцию Дебая <sup>[17]</sup>:

$$P(x) = 2[x - 1 + (1 + ux)^{-1/u}] / (1 + u) / x^2, \quad (2)$$

где  $x = h^2 R_z^2 / (1 + 2u)$ ,  $u = M_w / M_n - 1$ ;

$R_z$  связан с радиусом инерции  $R_w$  цепи с молекулярным весом  $M_w$  с помощью соотношения <sup>[18]</sup>

$$R_z^2 = R_w^2 (1 + 2u) / (1 + u). \quad (3)$$

Формула (2) получена для гауссовых цепей с распределением молекулярного веса по Шульцу. Однако в области малых  $h$  ( $hR < 4$ ) кривые рассеяния возмущенных и невозмущенных цепей совпадают <sup>[19]</sup>. Мы также полагаем, что функция Дебая может достаточно хорошо описать результаты рассеяния в полиэлектролитах.

Индекс полидисперсности  $u$  подсчитывался независимо для каждой смеси и оставался постоянным при отыскании остальных параметров в (2). В таблице приведены найденные значения при различных степенях нейтрализации, а на рис.2 показаны некоторые экспериментальные кривые и их описание с помощью (2).

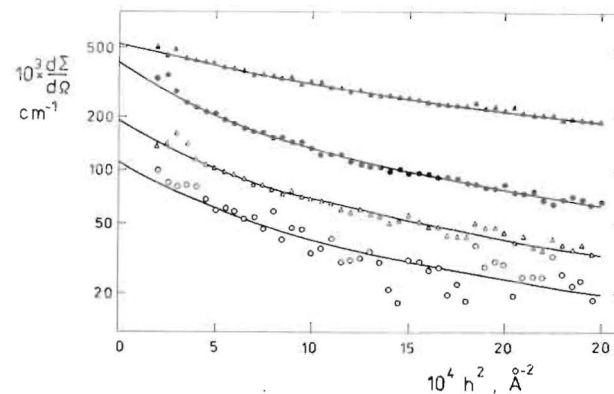


Рис.2. Кривые рассеяния для смесей протонированной и дейтерированной полиметакриловой кислоты в  $D_2O$  и описывающая их функция Дебая (сплошная кривая, ур.2).

▲	$\beta = 0$ , $c = 0,04 \text{ г/см}^3$ , $R_z = 44,7 \pm 0,5 \text{ Å}$
●	$\beta = 1$ , $c = 0,04 \text{ г/см}^3$ , $R_z = 75,0 \pm 1,3 \text{ Å}$
△	$\beta = 1$ , $c = 0,02 \text{ г/см}^3$ , $R_z = 71 \pm 4 \text{ Å}$
○	$\beta = 1$ , $c = 0,01 \text{ г/см}^3$ , $R_z = 70 \pm 8 \text{ Å}$

В области  $0 < \beta < 0,5$   $R_z$  возрастает с увеличением  $\beta$ . Это разрыхление макромолекулы является результатом электростатического взаимодействия между одноименно заряженными сегментами. Постоянство  $R_z$  в области  $\beta > 0,5$  объясняется конденсацией противоионов, при которой плотность заряда вдоль цепи полииона остается постоянной.

На рис.2 приведены кривые рассеяния для натриевой соли полиметакриловой кислоты ( $\beta = 1$ ), полученные при разных концентрациях. В диапазоне  $0,01 \div 0,04 \text{ г/см}^3$  не наблюдается заметной зависимости  $R_z$  от концентрации. Этот результат отличается от данных Моун и др. /20/, которые, исследуя растворы немеченной ПМК с  $M_w = 13000$ , нашли концентрационную зависимость вида  $R \sim I/c^{0,3}$ . Более того, после коррекции на полидисперсность и различия в молекулярных весах, наши значения радиуса инерции оказываются на 20-40% меньше, чем в работе Моун и др.

Сравнение наблюдаемого радиуса инерции с радиусом инерции полностью растянутой цепи ( $\sim 200 \text{ \AA}$ ) показывает, что даже при наибольшей плотности заряда конформация полииона остается далекой от полностью растянутой цепи.

В расширение полиионов вклад могут вносить как дальнедействующие, так и короткодействующие силы. Можно определить следующие три коэффициента расширения:

$$d_s = R_o(\beta) / R_o(\beta=0), \quad (4a)$$

$$d_L = R_w(\beta) / R_o(\beta), \quad (4b)$$

$$d_T = R_w(\beta) / R_o(\beta=0), \quad (4v)$$

где  $R_w$  и  $R_o$  относятся к возмущенному и невозмущенному радиусам инерции соответственно. Коэффициенты  $d_s$  и  $d_L$  описывают расширение, возникающее за счет короткодействия ( $S$ ) и дальнедействия ( $L$ ) соответственно, а  $d_T = d_s \cdot d_L$  - полный коэффициент расширения. Радиус  $R_o$  соответствует размеру гауссового клубка с заданными полной длиной цепи и длиной персистенции. Последняя определяется короткодействующими силами.  $R_w$  характеризует реально осуществляющийся размер клубка, который, в присутствии дальнедействующих сил отталкивания, будет превышать  $R_o$ . Радиус инерции невозмущенного клубка  $R_o$  может быть найден по формуле /21/.

$$R_o^2 = \frac{L_p \cdot L}{3} \cdot \left[ 1 - \frac{3}{N} + \frac{6}{N^2} - \frac{6}{N^3} (1 - e^{-N}) \right], \quad (5)$$

где  $L_p$  - длина персистенции,  $L$  - контурная длина цепи и  $N = L/L_p$ .

Значения длины персистенции  $L_p$  (таблица) найдены из эксперимента по положению точки  $h^*$ , которая отделяет участки кривой рассеяния, характерные для клубка (область малых  $h$ ), и для стержня (область больших  $h$ ) /22/:

$$L_p = 2,3 / h^* \quad (6)$$

Значения  $R_o$  получены из (5,6) с применением  $L = 590 \text{ \AA}$ , соответствующего  $M_w = 21000$  (подходящее приближение для использованных ( $N$ ))

и ( $D$ ) смесей), и находятся в хорошем согласии с значениями, полученными из измерений вязкости /23-25/.

Значения  $R_w$  получены из экспериментальных  $R_z$  введением поправки на полидисперсность. Внесение этой поправки, справедливой для гауссовых цепей, в нашем случае не должно приводить к ошибке более 2%. Значения  $R_w$ ,  $R_o$  и 3-х коэффициентов расширения содержатся в таблице, а рис.3 и 4 показывают соответствующие зависимости от  $\beta$

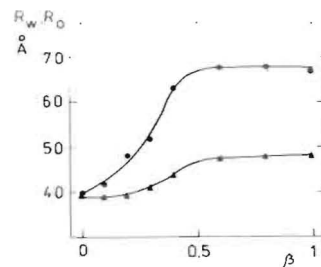


Рис.3. Зависимость возмущенного ( $\bullet$ ) и невозмущенного ( $\blacktriangle$ ) радиусов инерции полиионов ПМК от степени нейтрализации.

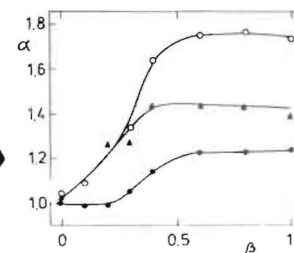


Рис.4. Зависимость коэффициентов расширения  $d_T$  ( $\circ$ ),  $d_L$  ( $\blacktriangle$ ) и  $d_s$  ( $\bullet$ ) полиионов ПМК от степени нейтрализации.

Для неионизированных цепей ( $\beta = 0$ ) все три коэффициента расширения  $d$  близки к 1, что позволяет считать роль дальнедействующих сил пренебрежимо малой. Соответственно, наблюдаемое расширение при  $\beta \neq 0$  следует связывать, в основном, с электростатическим взаимодействием ионизированных мономеров в цепи. В области  $\beta < 0,2$   $d_s = 1$ ,  $d_L > 1$  и, следовательно, только дальнедействующие силы отвечают за расширение. Этот результат легко понять, если учесть, что малым  $\beta$  соответствуют низкие плотности заряда, и, соответственно, расстояние между заряженными мономерами вдоль цепи больше длины персистенции. Электростатические взаимодействия вдоль цепи при этом оказываются слабыми и не возмущают локальной конформации цепи, хотя, конечно, влияют на общий размер клубка, если цепь достаточно гибкая (удаленные вдоль цепи звенья имеют возможность сближаться).

При  $\beta > 0,2$  коэффициент  $d_s$  нарастает с увеличением  $\beta$  и достигает предельного значения 1,2 при  $\beta \approx 0,5$ . В области  $\beta > 0,5$  коэффициенты расширения не зависят от  $\beta$ , что связано с конденсацией противоионов. В этой области плотность заряда на единицу дли-

ны полииона остается постоянной, и, следовательно, не меняются и электростатические взаимодействия.

#### Заключение

Размеры полиионов полиметакриловой кислоты увеличиваются с увеличением степени нейтрализации  $\beta$  в интервале  $0 < \beta < 0,5$  и остаются постоянными при  $\beta > 0,5$ . В исследованном диапазоне концентраций ( $c = 0,01 - 0,04$ ) не наблюдается зависимости радиуса инерции полииона от концентрации. Значения радиуса инерции всегда остаются много меньше, чем для полностью растянутой цепи.

Расширение полиионов связано с появлением электрических зарядов на цепи. При низких степенях нейтрализации ( $\beta \leq 0,2$ ) расширение связано только с далеко разнесенными зарядами (эффект исключенного объема).

Структурный фактор одиночного макроиона, при его исследовании с помощью смесей нормальных и дейтерированных полимеров, слабо чувствителен к отклонениям от идеального соотношения ( $H$ ) и ( $D$ ) компонентов.

#### Таблица

Зависимость характеристик одиночного полииона от степени нейтрализации

$\beta$	$R_z, \text{Å}$	$R_w, \text{Å}$	$L_p, \text{Å}$	$R_0, \text{Å}$	$\alpha_s$	$\alpha_L$	$\alpha_T$
0,0	44,7	39,8	7,9	38,6	1,00	1,03	1,03
0,1	47,3	42,2	7,8	38,4	0,99	1,10	1,09
0,2	54,1	48,2	7,8	38,4	0,99	1,26	1,25
0,3	58,2	51,9	8,8	40,8	1,06	1,27	1,34
0,4	71,2	63,3	10,2	43,9	1,14	1,44	1,64
0,6	76,0	67,7	11,9	47,4	1,23	1,43	1,75
0,8	76,4	68,1	12,0	47,6	1,23	1,43	1,76
1,0	75,0	66,8	12,2	48,0	1,24	1,39	1,73

$R_z$  - получен из экспериментальных данных с помощью формулы 2.

$R_w$  - вычислен из  $R_z$  с помощью формулы 3.

$L_p$  - длина персистенции.

$R_0$  - невозмущенный радиус инерции, полученный из ф.5 с  $L = 590 \text{ Å}$  ( $M = 21000$ ).

$\alpha$  - коэффициенты расширения (см. ф.4а-4в).

#### Литература

- Cotton and Moann M.J.Phys. Paris 1976, 37, L-75.
- Rinaudo, M. and Domard, A. J.Polymer Sci., Polymer Letters Ed- 1977, 15, 411.
- Piestil, J., Mikes, J. and J. and Dusek, K. Acta Polymerica 1979, 30, 29.
- Ise, N., Okubo, T., Kunugi, S., Matsuoka, H., Yamamoto, K. and Yshii Y. J.Chem.Phys. 1984, 81, 3294.
- Hayter, J., Jannink, G., Brochhard-Wyart, F. and de Gennes, P.-G. J.Phys. Paris, 1980, 41, L-451.
- Benmouna, M., Weil, G., Benoit, H. and Akcasu A.Z. J.Phys.Paris 1982, 43, 1679.
- Koyama, R. Physica 1983, 120B, 418.
- de Gennes, P.G.Pincus, P., Velasco, R.M. and Brochard, F. J.Phys.Paris 1976, 37, 1461.
- Williams, C.E., Nierlich, M., Cotton, J.P., Jannink, G., Boue, F., Daoud, M., Farnoux, B., Picot, C., de Gennes, P.-G., Rinaudo, M., Moan, M. and Wolf, C. J.Polymer Sci. Polymer Letters Ed., 1979, 17, 379.
- Akcasu, A.Z., Summerfield, G.C., Jahshan, S.N., Han, C.C., Kim, Y.C. and Yu, H.J. Polymer Sci., Polym.Phys.Ed. 1980, 18, 863.
- Benoit, H., Picot, C. and Benmouna, M. J.Polymer Sci., Polymer. Phys.Ed. 1984, 22, 1545.
- Tangari, C., King, J.S. and Summerfield, G.C. Macromolecules 1982, 15, 132.
- Tondre, C. and Zana, R. J.Phys.Chem. 1972, 70, 3451.
- Ikegami, A. Biopolymers 1968, 6, 431.
- В.А.Вагов, А.Б.Кунченко, Ю.М.Останевич, И.М.Саламатин. ОИЯИ ПИ4-83-898, Дубна, 1983.
- В.Д.Ананьев и др. Атомная энергия, 1984, 57, 227.
- Greschner, G.S. Makromol.Chem. 1973, 170, 203.
- Altgelt, K. and Schulz, G.V. Makromol.Chem. 1960, 36, 209.
- Kirste, R.G. and Oberthür R.C. in "Small-angle X-ray scattering" Glatter, O. and Kratky, O. editors, Academic Press 1982, London.

20. Moan, M., Wolff, C., Cotton, J.P. and Ober, R.J. *Polymer Sci: Polymer Symposium* 1977, 61, 1.
21. Benoit, J. and Doty, P. *J.Phys.Chem.* 1953, 57, 958.
22. Heine, S., Kratky, O. and Ropper, J. *Makromol. Chem.* 1962, 56, 150.
23. Davenport, J.N. and Wright, P.V. *Polymer* 1980, 21, 293.
24. Katchalsky, A. and Eisenberg, H. *J.Polymer Sci.* 1951, 6, 145.
25. Noda, I., Tsuge, T. and Nagasawa, M. *J.Phys.Chem.* 1970, 74, 710.

Рукопись поступила в издательский отдел  
3 июля 1985 года.

Беззаботнов В.Ю., Главата Д. и др. P14-85-507  
Малоугловое рассеяние в растворах полиэлектролитов. Размеры цепей  
полиметакриловой кислоты в бессолевых растворах

Исследованы одночастичная функция рассеяния и радиус инерции молекулы полиметакриловой кислоты /ПМК/ при разных степенях нейтрализации. Сравнение возмущенных и невозмущенных размеров молекулы показывает, что их увеличение, происходящее при нейтрализации, может быть связано только с появлением электрических зарядов на цепи. При низких степенях нейтрализации ( $\alpha \leq 0,2$ ) за увеличение размеров молекулы ответственны только дальнедействующие силы, тогда как при больших  $\beta$  включаются и короткодействующие силы.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод авторов

Bezzabotnov V.Yu. et.al. P14-85-507  
Small-Angle Scattering by Polyelectrolyte Solutions. Dimensions  
of poly (Methacrylic Acid) Chains in Salt-Free Solutions

Single-particle scattering function and radius of a poly (methacrylic acid) (PMA) molecule have been obtained as a function of the degree of neutralization. Comparison of perturbed and unperturbed dimensions indicates that the expansion of PMA can be ascribed to the presence of charges alone. At a low degree of neutralization ( $\alpha \leq 0.2$ ), only long-range interactions contribute to the expansion. At higher  $\alpha$ 's, both long-range and shortrange interactions are operative.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research, Dubna 1985