

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-85-521

Д.Главата,* К.Душек,* Ю.М.Останевич, И.Плештил

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ
В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ.
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЗАВИСИМОСТИ
ПОЛОЖЕНИЯ МАКСИМУМА ИНТЕНСИВНОСТИ
ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Направлено в журнал "Polymer"

* Институт макромолекулярной химии ЧСАН, Прага

1985

Кривые малоуглового рассеяния в бессолевым растворах поли-электролитов имеют широкий максимум интенсивности, положение которого, в основном, зависит от концентрации полиэлектролита и плотности электрических зарядов. Для интерпретации максимума был предложен ряд моделей структуры раствора. Цилиндрическая модель [1,2,3] предполагает локальное параллельное расположение полиионов. Изотропная модель [4] подразумевает, что цепи имеют ограниченную гибкость и ориентированы случайно. Модель двух состояний (Исе и Окубо, 1980) предполагает, что максимум на кривой рассеяния возникает из-за трехмерного упорядочения полимерных клубков, а раствор состоит из упорядоченных и неупорядоченных областей (состояний).

Недавно выполненные эксперименты [5,6] показали, что положение максимума зависит не только от концентрации, но и от молекулярного веса макромолекул. Максимум смещается в сторону малых h ($h = 4\pi s \sin \theta / \lambda$), где 2θ - угол рассеяния, λ - длина волны излучения) с увеличением молекулярного веса, что в [6] интерпретируется как подтверждение модели упорядоченных клубков. Мы здесь предлагаем альтернативную интерпретацию зависимости положения максимума от молекулярного веса M_w .

Экспериментальные кривые рассеяния рентгеновских лучей в растворах полистиренсульфоната натрия ($Na PSS$) взяты из работы Исе [6]. Они получены для молекулярных весов (весовое среднее) $M_w = 4600, 18000, 74000, 780000$ с индексом полидисперсности $M_w/M_n = 1,07, 1,14, 1,17$ и $2,1$ соответственно. Остальные экспериментальные процедуры и условия описаны в [6]. Кривые (рис.1), полученные при постоянной концентрации полимера в растворе $c = 0,04 \text{ г/см}^3$, обладают следующими характерными чертами:

- при $h \geq 0,12 \text{ \AA}^{-1}$ интенсивность рассеяния не зависит от M_w ;
- при $h \leq 0,12 \text{ \AA}^{-1}$ с ростом M_w интенсивность увеличивается;
- максимум интенсивности с ростом M_w смещается в сторону малых h ;
- при $M_w \geq 10^5$ интенсивность перестает зависеть от M_w .

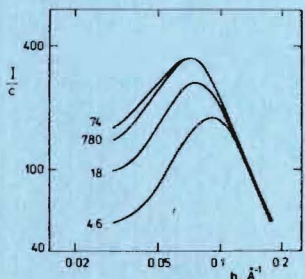


Рис.1. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в растворах $Na PSS$. Числа у кривых обозначают молекулярный вес в килодальтонах. Концентрация полимера $0,04 \text{ г/см}^3$. Данные из работы Исе и др. [6].

На рис.2 показаны нормализованные кривые рассеяния в растворе $Na PSS$ ($M_w = 74000$) при разных концентрациях. Видно, что отношение I/c зависит от концентрации только при малых h . При $h \geq 1,2 h_{max}$ кривые для разных концентраций совпадают друг с другом (h_{max} - положение максимума интенсивности).

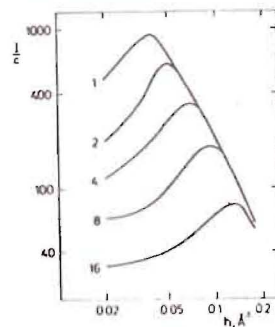


Рис.2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в растворах $Na PSS$. Числа у кривых обозначают концентрацию полимера в г/100 см^3 . Мол. вес $M_w = 74000$. Данные из работы Исе и др. [6].

Теоретическое описание кривых рассеяния. Для ансамбля N взаимодействующих между собой рассеивателей (частиц) кривая рассеяния может быть представлена в виде

$$I(h) = N \cdot \langle F^2(h) \rangle \cdot B(h) = I_1(h) \cdot B(h), \quad (1)$$

где $\langle F^2(h) \rangle$ - усредненный по ориентациям квадрат модуля амплитуды, рассеянной одной частицей, $B(h)$ - интерференционная функция.

Для систем, не обладающих дальним порядком и при достаточно больших значениях аргумента $B(h) = 1$, и рассеянная интенсивность, после нормировки на число частиц, совпадает с одночастичной функцией рассеяния $I_1(h)$. Если распределение ориентации частиц не коррелирует с их положением, интерференционная функция имеет вид [7]:

$$B(h) = 1 + f(h) \cdot P(h), \quad (2)$$

где функция $P(h)$ зависит от расположения центров частиц, а функция $f(h) = \langle F(h) \rangle^2 / \langle F^2(h) \rangle$ от формы частиц и корреляций между их ориентациями.

Отметим некоторые свойства одночастичной функции рассеяния для цепной молекулы. Для её описания широко используется функция Дебая [8]:

$$I_1(h) = A \cdot M \cdot (2/x^2) \cdot (e^{-x} + x - 1), \quad (3)$$

где $x = h^2 R^2$, R - радиус инерции, M - молекулярный вес, A - несущественная для дальнейшего константа. Функция Дебая описывает интенсивность рассеяния для гауссового клубка. Соответствующим образом

щие экспериментальные кривые хорошо согласуются с этой функцией при $h \lesssim 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, несмотря на то, что исходные допущения, принимаемые при выводе (3), перестают выполняться уже при $h \gtrsim 0,03 \text{ \AA}^{-1}$. Расширение области применимости (3), вероятно, происходит из-за взаимной компенсации различных отклонений от исходных допущений /9/. При $hR < 1$ уравнение (3) сводится к Гинье-приближению /10/,

$$I_2(h) = A \cdot M \cdot \exp(-h^2 R^2/3), \quad (4)$$

а при $hR > 3$

$$I_2(h) = A \cdot M \cdot (2/h^2 R^2). \quad (5)$$

Если принять во внимание, что $R^2 \sim M$, то в последнем случае интенсивность рассеяния для гауссового клубка не зависит от молекулярного веса.

При достаточно больших h интенсивность рассеяния от гауссовой цепи отражает стержнеподобное строение короткого участка макромолекулы:

$$I_2(h) = A \cdot M_L \cdot \pi \cdot e^{-h^2 R_c^2/2} / h, \quad (6)$$

где M_L — масса, приходящаяся на единицу длины, R_c — радиус инерции поперечного сечения эквивалентного стержня. Выражения (4) и (6) можно комбинировать в виде

$$I_2(h) = M / (M_L \cdot \pi) \cdot (h \cdot I_2(h)) \Big|_{h=0}, \quad (7)$$

что позволяет оценить $I_2(0)$ по экспериментальным данным, относимся к "хвосту" кривой рассеяния.

Значение h^* , соответствующее переходу от " $1/h^2$ " к " $1/h$ "-участку на кривой рассеяния, позволяет найти длину персистенции /11/:

$$a = 2,3/h^* \quad (8)$$

С этой величиной, в свою очередь, связан радиус инерции /12/

$$R^2 = a^2 \left\{ L/\beta a - 1 + 2a/L \cdot [1 - a/L \cdot (1 - \exp(-L/a))] \right\}, \quad (9)$$

где $L = M/M_L$ — длина макромолекулы.

Обсуждение экспериментальных кривых рассеяния. Независимость нормализованных интенсивностей от концентрации при $h > 1,2 h_{max}$ (рис.2) означает, что $B(h) = I$, или, что то же, экспериментальная интенсивность в этой области определяется одночастичной функцией рассеяния. Наблюдаемая в этой же области h зависимость интенсивности от молекулярного веса (рис.1), следовательно, связана с зависимостью одночастичной функции рассеяния $I_2(h)$ от M_w .

В области достаточно больших h (стержнеподобное поведение, ур. (6)) интенсивность рассеяния, как и ожидалось, не зависит от M_w .

Из Гинье-построения (ф. (6), рис.3) при этом определяются радиус инерции поперечного сечения $R_c = 8,5 \pm 0,4 \text{ \AA}$ и экстраполированная к $h = 0$ интенсивность $(I(h) \cdot h/c)_0 = 28 \pm 2$. Используя ф. (?), при этом можно вычислить интенсивность рассеяния $I_2(0)$ для гипотетического случая полного отсутствия интерференционных эффектов. Для серии молекулярных весов $M_w = 4600, 18000, 74000$ и 78000 при этом получаются значения $I_2(0)/c$ 500, 1950, 8000 и 84000 соответственно (в единицах, употребленных на рис.1). Эти значения уже позволяют качественно понять, почему возрастает интенсивность в максимуме наблюдаемой кривой рассеяния, а пик с ростом M_w смещается к малым h .

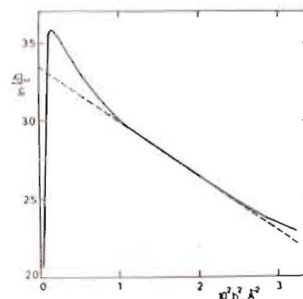


Рис.3. Построение Гинье для поперечного сечения. $M_w = 74000, c = 0,01 \text{ г/см}^3$

Действительно, для образцов с малым молекулярным весом максимум интенсивности находится вблизи области Гинье и $I_2(h)$ возрастает с ростом M_w . При достаточно больших h максимум оказывается уже на $1/h^2$ -участке (ф. (5)), где интенсивность перестает зависеть от M_w для гауссового клубка. Для цепного полиэлектролита, конечно, можно ожидать отклонения от гауссового поведения. Тем не менее, мы полагаем, что нечувствительность $I_2(h)$ к M_w сохраняется.

Кривая рассеяния одиночной цепи. Интерференционная функция содержит информацию о взаимном расположении и ориентации макроионов. Для отыскания этой функции из экспериментальных кривых необходимо знать кривую рассеяния одиночной цепи $I_2(h)$. Обычно из наблюдаемых кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в растворах сильно взаимодействующих полиэлектролитов эту функцию извлечь не удается. Однако мы находим, что обсуждаемые здесь экспериментальные результаты достаточно информативны для того, чтобы построить вполне правдоподобные кривые $I_2(h)$. Наш анализ базируется на свойствах кривых рассеяния, обсуждавшихся выше.

Для $h > 1,2 h_{max}$ (h_{max} — положение максимума интенсивности при наименьшей использованной концентрации) мы считаем, что $I_2(h)$

совпадает с экспериментально наблюдаемой $I(h)$. Соответствующий участок на рис. 4 показан сплошной кривой. Во внутренней области ($h < 1,2 h_{max}$) $I_1(h)$ аппроксимировалась согласно ф. (3) и (4) (пунктирные участки на рис. 4). Кривая рассеяния от образца с наименьшим молекулярным весом была описана с помощью приближения Гинье, из которого найдены радиус инерции 16,7 Å и $I_1(0)/c = 520$ (рис. 5). Последние значения хорошо согласуются с оценкой $I_1(0)/c = 500$, получаемой из анализа построения Гинье для поперечного сечения и молекулярного веса (см. ф. (7)). Для образцов с большим молекулярным весом мы использовали формулу Дебая (3), принимая для $I_1(0)/c$ значение, получаемое с помощью (7), и полагая, что при $h = 1,2 h_{max}$ функция Дебая совпадает с экспериментально наблюдаемой. При этом можно найти оба неизвестных параметра, содержащихся в (3). Интерес в первую очередь представляет радиус инерции, его значения содержатся в табл. I.

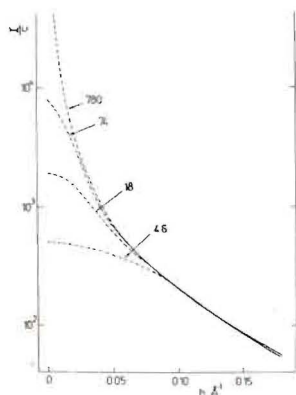


Рис. 4. Функция рассеяния одиночной цепи. Числа у кривых – молекулярный вес в килодальтонах. Сплошные линии – экспериментальные данные, прерывистые – экстраполяции согласно ф. (4) (для $M_w = 46000$, см. рис. 5) или ф. (5) (для $M_w = 18, 74$ и 780 кДальтон).

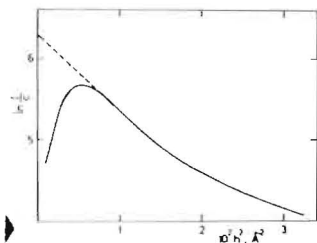


Рис. 5. Построение Гинье для интенсивности. $M_w = 4600$, $c = 0,02$ г/см³.

Альтернативный путь определения радиуса инерции заключается в отыскании длины персистенции и вычислении R по ф. (9). Точка перехода h^* от " $1/h^2$ " к " $1/h$ " области в обсуждаемом случае не мо-

жет быть найдена с хорошей точностью, так как достоверные данные имеются только для $1/h$ – области. Тем не менее, анализируя отклонения от закона $1/h$ (рис. 3), мы оценили $h^* \approx 0,08 \text{ Å}^{-1}$, что соответствует длине персистенции около 30 Å. Это значение приводит к радиусам инерции R_a , также приведенными в таблице I. Наконец, можно вычислить радиус инерции для полностью растянутых цепей $R_{rod}^2 = L^2/12 + R_c^2$. R_g , найденный из гинье-построения, есть \bar{r} -усредненный радиус инерции. Остальные значения R в таблице I соответствуют системе идентичных молекул с молекулярным весом, равным весовому среднему M_w .

Таблица I
Радиусы инерции $M_w PSS (в \text{Å})$

$M_w \cdot 10^{-3}$	R_D	R_a	R_G	R_{rod}
4,6	-	-	16,7	18,2
18	44	38	-	64
74	95	90	-	259
780	297	308	-	2372

Радиусы инерции получены следующим образом:

- R_D – с помощью функции Дебая (ур-е (3));
- R_a – согласно ф. (9) с использованием $a = 30 \text{ Å}$;
- R_G – из построения Гинье (рис. 5, ур-е (4));
- R_{rod} – вычисленное для полностью растянутой конформации макроиона.

В режиме сильного разбавления ($c < c^* = M/(NL)^3$, N – число Авогадро) ожидается полностью растянутая конформация цепей $1/4$. Такая ситуация реализуется для образца с $M = 4600$, для которого $c^* = 0,044$ г/см³. Действительно, экспериментально найденный радиус инерции R_g хорошо согласуется с R_{rod} – оценкой для вытянутой цепи. Более того, экспериментальное R_g , вероятно, несколько занижено, т.к. было найдено по области кривой рассеяния, где $h R_g = 1,5 \div 2$.

Радиусы инерции R_D , найденные с помощью функции Дебая, можно сравнивать с значениями R_a , полученными из длины персистенции. Эти два ряда значений находятся в разумном согласии, что в известной степени оправдывает принятую нами процедуру отыскания функции одиночной цепи.

Интерференционные функции были получены делением экспериментальных кривых рассеяния на соответствующие функции рассеяния одиночной цепи $I_1(h)$, найденные в предыдущем разделе. Найденные та-

ким образом $B(h)$ (рис. 6 и 7) монотонно возрастают от малых значений до 1. На них не наблюдается какого-либо максимума, который служил бы указанием на предпочтительное расстояние между частицами. Такое поведение $B(h)$ легко объяснить, используя представление о корреляционной полости [13]. Следует ожидать, что из-за электростатического отталкивания между сегментами полиэлектролита вероятность найти два сегмента на расстоянии, малом по сравнению со средним расстоянием между сегментами, мала. Каждый сегмент окружен областью (корреляционной полостью), которая недоступна для других сегментов. Соответствующая функция распределения расстояний между парами сегментов приводит к интерференционной функции, качественно похожей на показанные на рис. 6 и 7 [14].

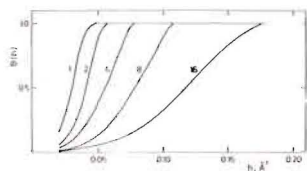
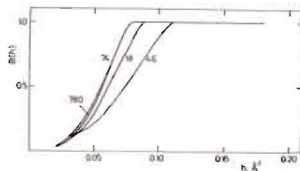


Рис. 6. Интерференционная функция при разных концентрациях полимера. Числа у кривых — концентрация полимера в г/100 см³. $M_w = 74000$.

Рис. 7. Интерференционная функция при разных молекулярных весах. Числа у кривых — молекулярный вес в килодальтонах. Концентрация полимера $C = 0,04$ г/см³.



Анализ кривых рис. 6 позволяет заключить, что концентрационная зависимость $B(h)$ может быть описана с помощью универсальной масштабной переменной вида $h \cdot c^{-\alpha}$. Для образца с $M_w = 74000$ показатель $\alpha = 0,45$ в диапазоне $C = 0,01 + 0,08$ г/см³. Для наиболее концентрированного раствора ($C = 0,16$ г/см³) интерференционная кривая совмещается с кривыми разбавленных растворов при $\alpha = 0,49$. Подобная масштабная переменная может быть найдена и для других молекулярных весов, причем показатель α оказывается 0,45 и 0,49 для $M_w = 18000$ и 4600 соответственно (диапазон концентраций 0,02 - 0,04 г/см³).

Может показаться, что близость α к 1/2 является указанием на двумерный характер структуры раствора полиэлектролита. Такой вывод был бы правомерным при условии, что функция $f(h)$ в ур. (2) не зависит от h в области, где $B(h) \neq 1$. Это условие точно выполняется для частиц со сферической симметрией и для систем параллельных стержней. Оба эти случая явно не относятся к полиионам в растворе. Однако

можно показать, что для стержней при $hL_r < 4$ ($f(h) > 0,95$ (L_r — длина стержня) безотносительно к степени ориентации. Для образца с $M_w = 4600$ длина полииона около 50 Å. В этом случае при $h < 0,1$ Å⁻¹ можно ожидать, что $f(h)$ практически не зависит от h , и интерференционная функция определяется только положениями центров тяжести полиионов, но не их ориентацией.

На рис. 7 показана зависимость интерференционной функции от молекулярного веса. Для несферических рассеивающих объектов существование подобной зависимости не является неожиданным. Мы полагаем, однако, что влияние M_w на $B(h)$ может быть учтено с помощью соответствующей зависимости $f(h)$. Для иллюстрации мы вычислили интерференционную функцию случайных клубков, состоящих из стержнеподобных сегментов, для стержней разной длины. Для этого были использованы формулы Койяма [15]. На рис. 8 видно, что вычисленные $B(h)$ при изменении длины сегментов меняются примерно таким же образом, как и найденные нами $B(h)$ при изменении M_w .

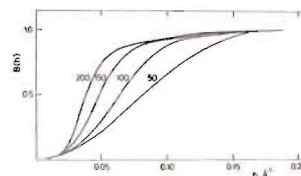


Рис. 8. Теоретические интерференционные функции $B(h) = 1 - f(h) \cdot \exp(-h^2 R_0^2 / 4)$, ожидаемые для клубков, состоящих из стержнеподобных сегментов. Числа у кривых обозначают длину сегментов в Å. Расстояние, характеризующее взаимодействие сегментов $R_0 = 20$ Å (см. [15]).

На наш взгляд, изменения положения максимума интенсивности с молекулярным весом не требуют изменения распределения макроионов в пространстве. Молекулярный вес влияет на положение максимума через факторы, связанные с характеристиками одиночных цепей ($\langle F(h) \rangle^2$ и $\langle F(h)^2 \rangle$).

Заключительные замечания. Мы показали, что зависимость характеристик максимума рассеянной интенсивности от молекулярного веса можно объяснить, не вводя в рассмотрение трехмерное упорядочение макроионов. Даже если допустить, что в структуре раствора полиионов существует некоторое выделенное расстояние, нет оснований его отождествлять с расстоянием между центрами тяжести линейных макроионов. Некоторым исключением мог бы явиться крайне разбавленный раствор, в котором это расстояние много больше линейных размеров полиионов. Однако обсуждаемые эксперименты по рассеянию очень далеки от этих условий. Следовательно, нет оснований для сравнения экспериментальных характерных расстояний (найденных по положению максимума) с расстояниями, получаемыми из мольной концентрации макроионов. Имен-

Но такое сравнение привело к трехмерной модели двух состояний, предложенной в /5/.

В предыдущих статьях /16/ при интерпретации малоугловых экспериментов в растворах полиэлектролитов мы использовали модифицированную цилиндрическую модель. Она предполагала, что раствор состоит из случайно ориентированных доменов, внутри которых сегменты полиионов предпочитают параллельную ориентацию. Эта модель не в состоянии объяснить зависимость интерференционной функции от молекулярного веса, так как в ней $f(k) = 1$ (для параллельных сегментов). Следовательно, строго параллельная ориентация должна быть исключена из рассмотрения. Этот факт, разумеется, не исключает некоторую корреляцию ориентации сегментов, оказавшихся в пространстве соседями. Таким образом, остается открытым выбор между полностью неупорядоченной структурой, которая может описываться моделью де Женна и др. /4/, и структурой с некоторой корреляцией ориентаций соседних сегментов. Экспериментальный выбор между этими ситуациями очень труден, так как кривые рассеяния для длинных коррелированных сегментов похожи на соответствующие кривые для коротких и некоррелированных сегментов.

Литература

1. Moan, M. J. Appl. Cryst., 1978, v.11, 519.
2. Rinaudo, M. and Donard, A., J. Polym. Sci., Polym. Lett., 1977, v.15, 411.
3. Pleštil, J., Mikes, J. and Dusek, K., Acta Polym., 1979, v.30, p.29.
4. de Gennes, P.G. et al., J. Phys. (Paris), 1976, v.37, 1461.
5. Ise, N. and Okubo, T., Accounts Chem. Res., 1980, v.13, 303.
Ise, N. et al., J. Amer. Chem. Soc., 1980, v.102, 7901.
6. Ise, N. et al., J. Chem. Phys., 1984, v.81, 3294.
7. Guinier, A. and Fournet, G., Small Angle Scattering of X-rays, p.30, Wiley, N.-Y., 1955.
8. Debye, P., J. Phys. Chem., 1947, v.51, 18.
9. Yoon, D.Y. and Flory, P.J., Macromolecules, 1976, v.9, 294.
10. Guinier, A., Ann. Phys., 1939, v.12, 161.
11. Heine, S., Kratky, O., Roppert, J., Makromol. Chem., 1962, v.56, 150.
12. Benoit, H. and Doty, P., J. Phys. Chem., 1953, v.57, 958.
13. de Gennes, P.G., Scattering Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
14. Benmouna, M. et al., J. Phys. (Paris), 1982, v.43, 1679.
15. Koyama, R., Physica, 1983, v.120B., 418.
16. Pleštil, J., et al. Polym. Bull., 1981, v.4, 225;
Pleštil, J. et al., Collect. Czech. Chem. Commun., 1984, v.49, p.2586.

Рукопись поступила в издательский отдел
9 июля 1985 года.

Гланата Д. и др.

P14-85-521

Малоугловое рассеяние в растворах полиэлектролитов. Интерпретация зависимости положения максимума интенсивности от молекулярного веса

Предлагается интерпретация кривых малоуглового рассеяния в растворах полистирен-сульфата натрия, существенно отличающаяся от приведенной в работе Исе и др. /1984 г./ . Основное отличие предлагаемой интерпретации связано с учетом роли формфактора индивидуальной макромолекулы и его зависимости от молекулярного веса. Анализ кривых рассеяния с использованием известных модельных формфакторов для разных участков кривой рассеяния позволил найти функцию межчастичной интерференции, которая не содержит указаний на существование специальной трехмерной упорядоченности, предложенной в работе Исе.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985