

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-85-923

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

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙЯНИЕ
В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
Гидратация и конформация
полиметакриловой кислоты

Направлено в журнал "Polymer"

* Институт макромолекулярной химии ЧСАН, Прага

1985

Введение

Полиэлектролиты - это макромолекулы, содержащие группы атомов, способные в определенных условиях диссоциировать, образуя заряженный полиион и малые противоионы. Заряды, возникающие на макромолекуле, существенно изменяют как конформацию макромолекулы, так и свойства растворителя вблизи полииона. Исследование этих явлений совершенно необходимо для понимания свойств полиэлектролитов и процессов, происходящих с их участием. Малоугловое рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей позволяет экспериментально определить как структурные характеристики макроионов, так и дать количественные характеристики сольватации и взаимодействия полииона с противоионами /1-4/.

В данной работе представлены результаты исследования водных растворов полиметакриловой кислоты при различных степенях ее нейтрализации. Одни и те же растворы были исследованы с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и нейтронов (МУРН). По сравнению с более ранней работой /2/ диапазон изменения длины вектора рассеяния $h = 4\pi \sin \theta / \lambda$ расширен до $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ (λ - длина волны, 2θ - угол рассеяния), что позволило определять структурные характеристики полимера на уровне размера нескольких мономерных звеньев.

Экспериментальная часть

Образцы: полиметакриловая кислота (ПМК) имела мол. вес 51000. Процедура полимеризации детально описана в /5/. Полимер растворялся в D_2O и нейтрализовался гидроксидами $LiOD$ или $NaOD$, свободными от карбонатов. Концентрация ПМК во всех образцах была $0,036 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей: кривые рассеяния были получены с помощью камеры Кратки. Экспериментальные условия и коррекция первичных данных описаны в /5/. Дифференциальное сечение рассеяния единицы объема раствора (в см^{-1}) вычислялось исходя из скорректированных интенсивностей I , с помощью соотношения

$$d\Sigma(h)/d\Omega = \alpha \cdot I(h) / [I_s(h) \cdot K_L \cdot T \cdot d],$$

где α - расстояние образец-детектор, d - толщина образца, T - его пропускание, I_s - интенсивность рассеяния от стандартного образца LUPOLEN /6/, K_L - калибровочная постоянная.

Малоугловое рассеяние нейтронов: измерения выполнялись на спектрометре МУРН /7/ на реакторе ИБР-2 ОИЯИ /8/. Для каждого образца регистрировались два типа данных: 1) рассеяние от образца (I_s) и 2) рассеяние от образца и стандартной ванадиевой фольги, помещаемой в прямой пучке между образцом и детектором (I_{vs}). Дифференциальное сечение рассеяния при этом имеет вид:

$$\frac{d\Sigma(h)}{d\Omega} = \frac{I_s}{I_{vs} - I_s} \cdot \frac{\Omega_v}{\Omega_s} \cdot \frac{T_v d_v}{d} \cdot \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_v,$$

где Ω_s и Ω_v - телесные углы на детектор от образца и стандартного рассеивателя, T_v , d_v и $(d\Sigma/d\Omega)_v$ - пропускание, толщина и дифференциальное сечение рассеяния ванадиевого стандарта соответственно. Фон некогерентного рассеяния измерялся с помощью смесей H_2O/D_2O , содержащих такое же количество протонов, как и исследуемые образцы.

Результаты и обсуждение

Кривые рассеяния. На рис. I показаны МУРР и МУРН кривые рассеяния $I(h)$ от растворов полиметакриловой кислоты в D_2O при нейтрализации с помощью $LiOD$ (α - степень нейтрализации). Похожие кривые рассеяния наблюдались и при нейтрализации с помощью $NaOD$. При $\alpha = 0$ интенсивность рассеянного излучения монотонно уменьшается с ростом длины вектора рассеяния h . При $\alpha > 0$ на кривых наблюдается максимум, связанный с электростатическим взаимодействием между полиионами /5/. В области максимума с увеличением α интенсивность рассеяния уменьшается в случае нейтронов и увеличивается для рентгеновских лучей. Различное поведение зависимости $I(\alpha)$ для двух видов излучения является следствием возникновения гидратационного слоя с плотностью, превышающей плотность растворителя, и различного контраста для нейтронов и рентгеновских лучей /2/.

Измерения МУРН в смесях дейтерированных и протонированных макромолекул позволяют найти функции рассеяния, описывающие внутри-молекулярную и межмолекулярную интерференции /9-11/. Для растворов ПМК такие исследования показали, что именно межмолекулярная интерференция приводит к подавлению интенсивности в области малых h и формированию максимума на кривой рассеяния /12/. С увеличением h влияние межмолекулярной интерференции ослабляется и при $h > 1,2 h_{\max}$ (h_{\max} - положение максимума интенсивности) становится несущественной. Другими словами, при достаточно больших h наблюдае-

мая интенсивность описывается функцией рассеяния индивидуального полииона. Кроме того, в области больших h рассеяние от линейного полимера оказывается таким же, как от системы стержней, и кривая рассеяния имеет вид /13/

$$\frac{d\Sigma(h)}{d\Omega} = (M_L C (\Delta\theta)^2 \tau / N_A) \exp(-h^2 R_c^2 / 2) / h \quad (I)$$

для $1/R_c > h > 2/L_p$, (Ia)

где M_L - молекулярная масса на единицу длины цепи ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), C - концентрация полимера ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$), $\Delta\theta = \theta - \theta_p$ - избыточная амплитуда рассеяния на 1 грамм полимера ($\text{см} \cdot \text{г}^{-1}$), \bar{v} - парциальный объем полимера ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), ρ - плотность амплитуды рассеяния растворителя (см^{-2}), θ - амплитуда рассеяния 1 грамма полимера, N_A - число Авогадро, R_c - радиус инерции поперечного сечения цепи, L_p - длина персистенции.

Длина персистенции характеризует жесткость цепи. Ее можно найти из малоугловых экспериментов по положению точки h^+ , в которой кривая рассеяния переходит от зависимости, характерной для клубка ($I \sim h^{-4}$, $q = 2$ для гауссового клубка, $q = 5/3$ для расширенного клубка), к зависимости, характерной для стержня ($I \sim \exp(-h^2 R_c^2 / 2) / h$). В случае коротких цепей ($L \leq 10^2 L_p$) L_p можно найти с помощью соотношения /14/

$$L_p = 2.3 / h^+ \quad (2)$$

Другими словами, если выполняется условие (Ia), т.е. $R_c \ll L_p / 2$, на кривой рассеяния существует область h , в которой макромолекула рассеивает как длинный стержень, что позволяет с помощью соотношений (I) и (2) определить M_L , R_c и L_p .

Анализ экспериментальных кривых рассеяния с этой точки зрения показывает, что неравенство (Ia) выполняется при нейтронном съемке и не выполняется при рентгеновской, т.е. $R_{cN} \ll L_p / 2$, но

$R_{cX} \geq L_p / 2$. Таким образом, соотношение (I) не может быть непосредственно использовано для анализа рентгеновской кривой рассеяния. Однако мы нашли, что отношение интенсивностей $I_X(h) / I_N(h)$ в гинье-координатах снова имеет вид прямой линии (рис.2). Мы допускаем, что в некоторой области h кривая рассеяния может быть представлена в виде двух сомножителей, один из которых описывает клубковое строение макромолекулы на расстояниях порядка нескольких L_p , второй - поперечное сечение. Поскольку обе кривые рассеяния $I_X(h)$ и $I_N(h)$ относятся к одним и тем же макромолекулам и отличаются только контрастом для гидратационных эффектов, следует ожидать, что

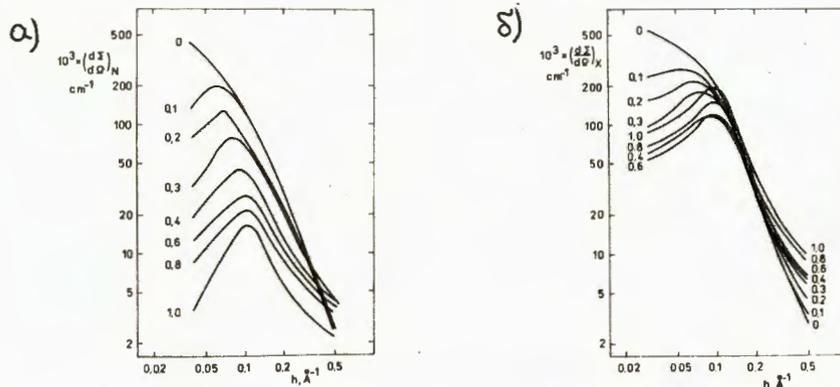


Рис.1. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов (а) и рентгеновских лучей (б) в растворах ПМК в D_2O ($c = 0.036 \text{ г/см}^3$, противоион L_1^+). Числа на кривых - степень нейтрализации.

их отношение будет зависеть только от отношения множителей, описывающих поперечное сечение макромолекулы. Такой подход оправдывается еще и тем, что $R_c^2 \ll R_g^2$, где R_g - радиус инерции всей макромолекулы. Иначе говоря, мы полагаем, что зависимость $I(h)$ (с точностью до постоянного множителя) не зависит от контраста в области h , в которой определяющую роль играет клубковое строение макромолекулы.

Исходя из этих соображений, для описания наблюдаемых прямых (рис.2) мы использовали соотношение

$$\left(\frac{d\Sigma/d\Omega}{d\Sigma/d\Omega} \right)_X / \left(\frac{d\Sigma/d\Omega}{d\Sigma/d\Omega} \right)_N = \exp\left(-\frac{(R_{cX}^2 - R_{cN}^2)h}{2} \right) \cdot \frac{(\Delta\theta)_X^2}{(\Delta\theta)_N^2} \quad (3)$$

Располагая R_{cN}^2 , получаем из $I_N(h)$ с помощью ф. I, и разностью $R_{cX}^2 - R_{cN}^2$, получаемой из отношения $I_X(h) / I_N(h)$, мы нашли R_{cX}^2 . Интересно отметить, что аппроксимация (3) оказывается применимой достаточно далеко в области $h \ll 2/L_p$, что свидетельствует об эффективной компенсации "клубковых" компонентов $I(h)$ и может рассматриваться как эмпирическое обоснование примененной процедуры.

Гидратация полиионов и связывание противоионов. На рис.3 показана зависимость радиусов инерции поперечного сечения цепей ПМК (R_c) от степени нейтрализации для двух видов излучения (см. также табл. I). Для рентгеновских лучей наблюдаемый радиус всегда больше,

чем для нейтронов, причем с ростом α R_{cx} возрастает, в то время как R_{cN} уменьшается. Этим наблюдениям легко дать качественную интерпретацию на основе представлений о гидратации полиионов. В непосредственной близости от полииона образуется гидратный слой с повышенной плотностью воды. Избыточная амплитуда рассеяния, связанная с этим слоем, одного знака с амплитудой рассеяния полимерного остатка в случае рентгеновских лучей и противоположного – в случае нейтронов. В этих условиях должны наблюдаться указанные выше различия зависимостей R_c и интенсивностей от степени нейтрализации для двух видов излучения. К таким же представлениям приводят исследования зависимостей плотности раствора и его показателя преломления от α [15]. Однако анализ данных малоуглового рассеяния позволяет найти еще одну характеристику системы – толщину гидратного слоя.

Отыскание этой характеристики осложнено тем, что гидратный слой содержит некоторое количество конденсированных противоионов с неизвестным пространственным распределением. Поэтому мы прибегаем к следующей последовательности рассуждений. Результаты, полученные для R_{cx}^2 , показывают, что при низких степенях ионизации ($\alpha < 0,3$) нейтрализация с помощью Na^+ и Li^+ приводит к совпадающим результатам. При $\alpha > 0,3$ ситуация иная, для Na^+ R_{cx}^2 и экстраполированная к $h = 0$ интенсивность $h \cdot (d\Sigma/d\Omega)_x|_{h \rightarrow 0}$ аналогичные величины для Li^+ . Естественным объяснением этого пове-

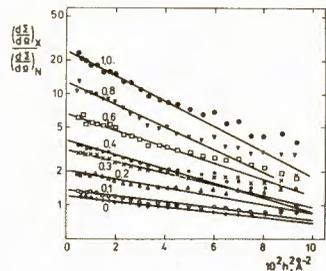


Рис.2. Гинье-построение отношения интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей к интенсивности рассеяния нейтронов. Раствор ПМК в D_2O , противоион Na^+ . Числа на кривых – степень нейтрализации.

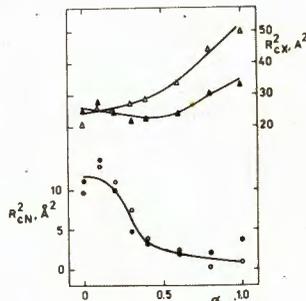


Рис.3. Рентгеновские (R_{cx}) и нейтронные (R_{cN}) радиусы поперечного сечения цепи ПМК в D_2O в зависимости от степени нейтрализации α . Δ , \circ – противоион Na^+ ; \blacktriangle , \bullet – противоион Li^+ .

заметно превышает

дения является конденсация противоионов, т.е. локализация части противоионов в непосредственной близости от макроиона. Для оценки количества связанных противоионов можно снова воспользоваться отношением интенсивностей $I_x(h)/I_N(h)$, которое при $h = 0$ равно отношению квадратов избыточных амплитуд рассеяния (см. ф.3). Таким образом мы исключаем из рассмотрения параметр M_L , в общем случае зависящий от конформации полииона. Кроме того, это отношение удается определить с лучшей точностью ($\pm 15\%$), чем по отдельности интенсивности числителя и знаменателя в ф.3 ($\sim 25\%$). Улучшение точности вызвано расширением диапазона, в котором можно использовать аппроксимационную формулу (ф.3), в сторону малых h .

На рис.4 показана зависимость отношения $(\Delta b)^2_x / (\Delta b)^2_N$ от степени нейтрализации для Na^+ и Li^+ , а также ожидаемое отношение, вычисленное без учета конденсации противоионов (сплошная линия) с использованием парциального объема ПМК при $\alpha = 0$ ($\bar{V} = 59,3 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$)/16/ и его зависимости от α [15]. При низких α ($\alpha < 0,3$) экспериментальные значения $|\Delta b_x / \Delta b_N|$ хорошо согласуются с расчетными (конденсация несущественна), тогда как при $\alpha > 0,3$ без учета конденсации противоионов согласия нет, в особенности в случае Na^+ . Оценка числа конденсированных противоионов происходит следующим образом. Избыточную амплитуду рассеяния одного мономерного звена можно представить в виде

$$\Delta b = \Delta b^{\text{mono}} + B \cdot \Delta b^{\text{ion}}, \quad (4)$$

где B – число связанных противоионов на один мономер, Δb – избыточная амплитуда рассеяния мономерного звена и противоиона соответственно. Введя обозначение

$$C = \left(\frac{d\Sigma/d\Omega_x}{d\Sigma/d\Omega_N} \right)_{h \rightarrow 0}^{1/2},$$

мы получаем соотношение

$$B = - \frac{C \Delta b_N^{\text{mono}} + \Delta b_x^{\text{mono}}}{C \Delta b_N^{\text{ion}} + \Delta b_x^{\text{ion}}}, \quad (5)$$

с помощью которого из наблюдаемых C находится число связанных противоионов B .

Для вычисления $\Delta b^{\text{ion}} = v^{\text{ion}} \cdot \rho_s \bar{V}^{\text{ion}}$ использовался парциаль-

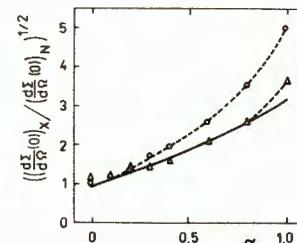


Рис.4. Зависимость экстраполированных к $h = 0$ отношений интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов от степени нейтрализации ПМК в D_2O . Сплошная линия вычислена с использованием парциального объема ПМК из [15,16] и без учета конденсации противоионов; экспериментальные точки относятся к противоионам Na^+ (\circ) и Li^+ (Δ).

Таблица I. Зависимости от степени нейтрализации α : радиусы инерции поперечного сечения полиметакриловой кислоты в D_2O , наблюдаемые с помощью рассеяния рентгеновских лучей (R_{cx}) и нейтронов (R_{cn}); экстраполированные к $h=0$ интенсивности; число связанных противоионов Z на мономер и длина персистенции L_p (ур.2, рис.5). а) - противоион Na^+ ; б) - противоион Li^+

α	R_{cx}	R_{cn}	$(h \frac{dE}{d\Omega})_x^{h \rightarrow 0}$		B	L_p
			10^5 см^{-2}	10^5 см^{-2}		
	Å	Å			± 0.1	Å
а)						
0.0	4.5	3.1	6.2	5.2	(0.07)	7.9
0.1	5.1	3.6	7.9	5.6	0.04	7.8
0.2	5.1	3.4	7.3	3.8	0.05	7.8
0.3	5.3	2.8	8.2	2.6	0.15	8.8
0.4	5.4	1.9	9.9	2.5	0.15	10.2
0.6	5.8	1.6	14.8	2.3	0.18	11.9
0.8	6.7	0.4	20.5	1.6	0.30	12.0
1.0	7.1	1.0	31.0	1.2	0.42	12.2
б)					± 0.2	
0.0	5.1	3.3	6.9	5.1	(0.26)	7.9
0.1	5.3	3.7	8.3	5.5	0.15	8.2
0.2	5.0	3.2	7.5	3.7	0.15	8.2
0.3	4.7	2.2	7.0	3.5	-0.11	8.8
0.4	4.7	1.8	7.9	2.7	0.04	10.5
0.6	4.8	1.4	9.7	2.1	0.07	12.7
0.8	5.6	1.5	13.6	2.0	0.02	12.7
1.0	5.8	2.0	17.8	1.3	0.29	12.6

ный объем $\bar{V} = -7 \text{ см}^3/\text{моль}$, относящийся к бесконечно разбавленным растворам. Истинное значение \bar{V} может быть несколько больше, что, в свою очередь, может привести к небольшому увеличению оценок B . Найденные значения B приведены в табл. I. Отличные от нуля значения B , получаемые при $\alpha = 0$ (противоионы отсутствуют), характеризуют погрешность изложенного метода. Эта погрешность оказывается сравнительно большой, в особенности для противоионов Li^+ , поэтому мы воздерживаемся от детального сравнения полученных значений с теоретическими предсказаниями на основе уравнения Пуассона-Больцмана /18, 19/ или теорий конденсации Осавы /20/ и Маннинга /21/. Заметим лишь, что учет конденсации противоионов совершенно необходим при интерпретации абсолютных интенсивностей кривых рассеяния в растворах полиэлектролитов.

Согласно результатам Икегами /15/, нейтрализация ПМК с помощью $NaOH$ сопровождается уменьшением объема системы. Уменьшение объема, приходящееся на одно мономерное звено, равно объему 1,1 молекулы воды в нормальной воде. Наши результаты, полученные из опытов по рассеянию, после учета конденсации противоионов, согласуются с этой величиной, если принять, что потеря объема вызвана появлением уплотненного слоя гидратированной воды вблизи полииона. Теперь мы попытаемся оценить толщину этого слоя. Радиус инерции поперечного сечения двухкомпонентного стержня можно представить в виде /22/

$$R_c^2 = f \cdot R_{cp}^2 + (1-f) \cdot R_{ci}^2, \quad (6)$$

где R_{cp} и R_{ci} - радиусы инерции гидратированного полииона и оболочки, содержащей конденсированные противоионы соответственно,

$f = \Delta v^{mac} / \Delta v$. По-видимому, нет оснований допускать, что R_{cp} могут заметно отличаться для Na^+ и Li^+ противоионов, другими словами, мы полагаем, что структура цепи и ее ближайшего окружения не меняется при переходе от Na^+ к Li^+ . С этим допущением, используя экспериментальные значения R_{cx} (Na^+) и R_{cn} (Li^+), в области $\alpha \geq 0,4$ можно определить R_{cp} и R_{ci} из уравнения (6) (табл.2). Радиус инерции поперечного сечения гидратированной цепи R_{cp} в этой области α очень близок к R_{cx} для противоиона Li^+ (ср. табл. Iб и 2), а при меньших значениях α близости этих величин следует ожидать в еще большей степени. Таким образом, мы заключаем, что $R_{cx}(Li^+)$ является хорошим приближением к R_{cp} во всем диапазоне изменения α .

Переходя к оценке толщины гидратационного слоя, мы должны прибегнуть к модели поперечного сечения макромолекулы. Мы снова употребляем двухкомпонентную модель (сухой полимер + гидратационная оболочка) с радиусами инерции R_1 и R_2 . Если полагать, что центры масс обоих компонентов совпадают, мы получим уравнение, аналогичное уравнению (6), но уже относительно R_1 и R_2 , с долей $f = \Delta v^{mac} / \Delta v^{hyd}$. Более того, полагая, наконец, радиусы R_1 и R_2 не зависящими от контраста, оба радиуса можно отыскать по значениям $R_{cx}(Li^+)$ и $R_{cn}(Li^+)$:

$$R_2^2 = R_{cx}^2 + \frac{f_1}{f_N - f_1} (R_{cn}^2 - R_{cx}^2), \quad (7a)$$

$$R_1^2 = R_2^2 - (R_{cn}^2 - R_{cx}^2) / (f_N - f_1). \quad (7б)$$

Из этих величин можно построить выражение для радиуса гидратирован-

ной цепи r_H в виде

$$r_H^2 = R_2^2 + \sqrt{R_2^2 - (2A_1/\pi)(R_2^2 - R_1^2)}, \quad (8)$$

где A_1 - площадь поперечного сечения "сухого" полииона. Для вычисления $\Delta \epsilon^{вире}$ необходимо знать объем полииона V^{int} , недоступный для растворителя. Эта величина недоступна непосредственным измерениям. Если рассматривать парциальный объем и макроскопическую плотность неионизированной ПМК, можно соответственно дать две оценки V^{int} : 0,70 и 0,76 см³/г. Приведенные в таблице 2 радиусы R_1 , R_2 и r_H получены с $V^{int} = 0,73$ см³/г. Неопределенность V^{int} приво-

Таблица 2. Радиусы инерции поперечного сечения компонентов полииона при различных степенях нейтрализации α ;

R_{cp} - гидратированный полиион (ур.6);
 R_{cl} - слой, содержащий противоионы (ур.6);
 R_1 - "сухой" полиион (ур-е 7б);
 R_2 - гидратная оболочка (ур-е 7а);
 r_H - радиус полного сечения гидратированного полииона (ур-е 8)

α	$R_{cp}, \text{Å}$	$R_{cl}, \text{Å}$	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$r_H, \text{Å}$
0.0	-	-	4.1	8.9	12.1
0.1	-	-	4.5	7.6	10.3
0.2	-	-	4.1	6.8	9.2
0.3	-	-	3.6	6.4	8.5
0.4	4.8	9.1	3.6	6.2	8.1
0.6	5.3	8.9	3.8	5.9	7.8
0.8	5.8	10.2	4.5	6.5	8.8
1.0	6.2	10.0	4.9	6.5	8.8

дит к ощутимым погрешностям R_2 и r_H , особенно при малых α . Однако чувствительность к значению V^{int} быстро уменьшается с увеличением α . Например, возможные вариации r_H , связанные с указанной неопределенностью V^{int} , от α зависят следующим образом: (проценты отклонения) +90, -20 ($\alpha = 0$); +30, -12 ($\alpha = 0,1$); +11, -7 ($\alpha = 0,4$); +3, -2 ($\alpha = 1,0$). Таким образом, в области $\alpha \geq 0,4$ все 3 радиуса могут быть определены с приемлемой точностью.

Радиус инерции поперечного сечения полимерной сердцевины $R_1 = 4,1 \pm 0,5 \text{Å}$ (табл.2) оказывается заметно большим, чем значение,

ожидаемое в предположении круглого однородного поперечного сечения (2,6 Å). Этот результат нельзя считать неожиданным, т.к. поперечное сечение ПМК в указанном масштабе длин вряд ли имеет вид круга. Более реалистичная модельная оценка R_1 требует учета атомных координат, что выходит за рамки данной работы.

Используя найденные характеристики размеров компонент, мы можем предложить следующую упрощенную модель структуры сечения полностью ионизированной цепи ПМК ($\alpha = 1$). Цепь ПМК окружена мономолекулярным слоем гидратной воды с внешним радиусом 8,8 Å, содержащим примерно 18 молекул воды на мономерное звено. Плотность упаковки молекул в этом слое примерно на 8% выше, чем в обычной воде. Связанные противоионы находятся на расстоянии 10 Å от центра полииона.

Длина персистенции нами определялась из нейтронных кривых рассеяния с помощью соотношения (2). Для отыскания характерной точки h^* мы использовали построение величины $I(h) \cdot h^2 \cdot \exp(h^2 R_c^2 / 2)$ в зависимости от h (рис.5). Экспоненциальный множитель здесь учитывает влияние конечных размеров поперечного сечения цепи на кривую рассеяния. Длина персистенции тесно связана с размерами невозмущенного клубка. Для достаточно длинных цепей ($L \gg L_p$) невозмущенный радиус инерции $R_0^2 = L_p \cdot L / 3$ (L - контурная длина цепи). Альтернативной характеристикой гибкости цепи является характеристическое отношение $c_\infty = 6R_0^2 / (ne^2)$, где n - число C-C связей в хребте цепи, e - длина одной связи. Очевидно, что характеристическое отношение пропорционально длине персистенции:

$c_\infty = (2L / (ne^2)) \cdot L_p$, причем константа пропорциональности $2L / (ne^2)$ для ПМК равна $1,07 \text{Å}^{-1}$.

На рис.6 показаны наблюдаемые зависимости L_p и c_∞ от степени нейтрализации. Различия для противоионов N_0^+ и L_i^+ незначительны (см.табл.1). При $\alpha \leq 0,2$ L_p остается постоянной ($\approx 8 \text{Å}$), в области $\alpha = 0,2+0,5$ L_p возрастает до значения 12Å , при дальнейшем увеличении α L_p не меняется. Такая зависимость L_p от α находится в хорошем согласии с зависимостью $c_\infty(\alpha)$ (от 8 при $\alpha = 0$ до 15 при $\alpha \geq 0,5$), обсуждаемой Дейвенпортом и Райтом [23], а также с размерами невозму-

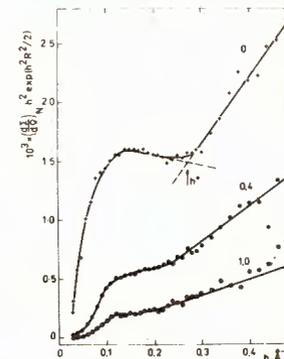


Рис.5. Примеры построения Кратки, используемого для нахождения длины персистенции ПМК ($C = 0,036$ г/см³ противоион, нейтроны). Числа на кривых - степень нейтрализации.

щенного клубка, найденными по вязкости растворов в работах Качальского и Эйзенберга ^{/24/} ($\alpha = 0$), и Нода и др. ^{/25/} ($\alpha = 0,2-1$).

Длина персистенции определяется взаимодействием нескольких соседних по цепи мономеров. Ее постоянство при $\alpha \leq 0,2$ указывает на то, что в этой области α маловероятно появление двух (или более) ионизированных мономеров в качестве ближайших соседей. Вследствие этого локальная структура цепи остается неизменной, а длина персистенции полииона при низких степенях ионизации совпадает с L_p нейтральной цепи. При повышении α между соседними мономерами возникают новые взаимодействия, и длина персистенции возрастает. Последнее может быть следствием либо включения нового типа связей между соседними мономерами, либо следствием электростатического отталкивания соседних ионизированных мономеров, несущих одноименный заряд. Первая возможность была рассмотрена Дейвенпортом и Райтом ^{/23/} и заключается в введении водородной связи кислотно-солевого типа между соседними карбоксильными группами по схеме $\text{COO-H} \cdots \text{COO} (\alpha = 0,5)$. Соответствующее возрастание L_p обсуждалось выше. Альтернативная интерпретация, основанная на учете электростатических взаимодействий, дана Одийком ^{/26/}. В случае бессолевых растворов полиэлектролитов для электростатической добавки к длине персистенции ΔL_{pe} в ^{/26/} получено выражение

$$\Delta L_{pe} = (16\pi a m)^{-1} \lambda_e c_m^{-1}, \quad (9)$$

где a - длина Бьеррума, m - длина мономера, $\lambda_e = a/A$ - зарядовый параметр, A - среднее расстояние между соседними заряженными группами, c_m - концентрация мономеров. Согласно теории конденсации Осасава ^{/20/} и Маннинга ^{/21/}, при высокой плотности заряда часть противоионов конденсируется и в этой области принимается $\lambda_e = 1$. Для исследованного нами раствора ($c = 0,036 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ мономеров $\cdot \text{Å}^{-3}$) с использованием $a = 7 \text{ Å}$ и $m = 2,5 \text{ Å}$ мы получили $\Delta L_{pe} = 4,6 \text{ Å}$. Это значение находится в прекрасном согласии с экспериментальными значениями при $\alpha = 1$, равными $4,7 \text{ Å}$ и $4,3 \text{ Å}$ для Li^+ и Na^+ соответственно.

Можно принимать во внимание оба типа взаимодействий и считать, что при $\alpha = 0,5$ доминирует водородная связь, тогда как при дальней-

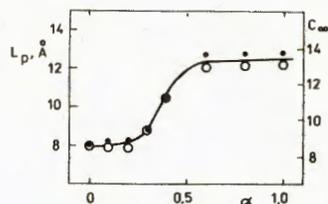


Рис. 6. Зависимость длины персистенции от степени нейтрализации ПМК: \circ - противоион Na^+ , \bullet - противоион Li^+ .

шем увеличении α ее место занимает электростатическое взаимодействие соседних мономеров. Совпадение L_p при $\alpha = 0,5$ и $\alpha = 1$ при этом следует признать случайным. Однако, скорее всего, мы еще далеки от полного и однозначного описания взаимодействий между мономерами. Весьма вероятно, что массивная гидратная оболочка, описанная нами, также оказывает определенное влияние на длину персистенции как путем создания стерических ограничений на поворотную подвижность мономеров, так и из-за локального изменения диэлектрической проницаемости. В этой связи представляется интересным дальнейшее уточнение строения гидратной оболочки и локальной структуры полииона.

Литература

1. Borso, C.S. and Stamatoff, J.B. Biopolymers 1980, v.19, p.1887.
2. Plestil, J., Mikes, J., Dusek, K. et al., Polymer Bulletin 1981, v.4, p.225.
3. Li, Z.Q., Giege, R., Jacrot, B., et al. Biochemistry 1983, v.22, p.4380.
4. Ragnetti, M., Ph D Thesi, University Mainz, 1984.
5. Plestil, J., Mikes, J., Dusek, K. Acta Polymerica 1979, v.30, p.29.
6. Kratky, O., Pilz, I., Schmitz, P.J. J. Colloid Interface Sci., 1966, v.21, p.24.
7. Вагов В.А., Кунченко А.Б., Останевич Д.М. и др. Сообщение ОИЯИ, Р14-83-898, Дубна, 1983.
8. Ананьев В.Д., Архипов В.А., Бабаев А.И. и др. Атомная энергия, 1984, т.57, с.227.
9. Williams, C.E., Nierlich, M., Cotton, J.P. et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1979, v.17, p.379.
10. Akcasu, A.Z., Summerfield, G.C., Jahshan, S.N. et al. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, v.18, p.863.
11. Benoit, H., Picot, C., and Benmouna, M., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1984, v.22, p.1545.
12. В.Д. Беззаботнов, Д. Главата, И. Лабски и др. ОИЯИ, Р14-85-507, Дубна, 1985.
13. Kratky, O. Progr. Biophys., 1963, v.13, p.105.
14. Heine, S., Kratky, O. and Roppert, J. Macromol. Chem., 1962, v.56, p.150.
15. Ikegami, A., Biopolymers, 1968, v.6, p.431.

16. Tondra, C., Zana, R., J.Phys.Chem., 1972, v.76, p.3451.
17. Akitt, J.W., J.Chem.Soc.Faraday I, 1980, v.76, p.2259.
18. Lifson, F., Katchalsky, A., J.Polym.Sci., 1953, v.13, p.43.
19. Katchalsky A., Pure Appl.Chem., 1971, v.26, p.327.
20. Oosawa, F., "Polyelectrolytes"; Marcel Decker ed. New York 1971.
21. Manning, G.S., "Polyelectrolytes," Selegny, E., Mandel, M., Strauss, U.P. ed-s; D.Reidel, Dordrecht 1974.
22. Serdyuk, I.N. and Fedorov, B.A. J.Polym.Sci., Polym.Lett.Ed., 1973, v.11, p.654.
23. Davenport, J.N. and Wright, P.V., Polymer, 1980, v.21, p.293.
24. Katchalsky, A., Eisenberg, H., J.Polym.Sci., 1951, v.6, p.145.
25. Noda, I., Tsuge, T. and Nagasawa, M., J.Phys.Chem., 1970, v.74, p.710.
26. Odijk, T., Macromolecules, 1979, v.12, p.688.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 декабря 1985 года.

Беззаботнов В.Ю. и др.
Малоугловое рассеяние в растворах полиэлектролитов.
Гидратация и конформация полиметакриловой кислоты

P14-85-923

Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов исследованы гидратация и локальная конформация полиметакриловой кислоты в водных растворах (D_2O) при концентрации полимера $0,036 \text{ г.см}^{-3}$, в диапазоне степени нейтрализации $0 \leq \alpha \leq 1$ с использованием $NaOD$ или $LiOD$ в качестве нейтрализующих добавок. Большое различие радиусов инерции поперечного сечения, наблюдаемых с помощью рентгеновских лучей и нейтронов, интерпретировано с помощью представлений о гидратной оболочке, окружающей полиион. Толщина этой оболочки соответствует мономолекулярному слою воды с плотностью, превышающей (при $\alpha = 1$) плотность нормальной воды на 10%. С ростом α наблюдается монотонно возрастающая конденсация противоионов на полимерной цепи. Длина персистенции полииона составляет 8 \AA при $\alpha \leq 0,2$, возрастает до 12 \AA при $\alpha = 0,5$ и остается постоянной при дальнейшем увеличении α . Обсуждаются взаимодействия, приводящие к таким изменениям конформации.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод авторов

Bezzabotnov V.Yu. et al.
Small-Angle Scattering in Polyelectrolytes.
Hydration and Conformation of Poly(methacrylic) Acid

P14-85-923

Hydration and conformation of poly(methacrylic acid) in D_2O ($c=0,036 \text{ g cm}^{-3}$), neutralized by $NaOD$ or $LiOD$, was studied by combination of neutron and X-ray small-angle scattering in the whole range of the degree of neutralization α . Differences in the radii of gyration of the polymer cross-sections determined from the X-ray and neutron data indicate the existence of a monomolecular hydration shell, density of which for $\alpha = 1$ is about 10% higher than that of bulk water. Condensation of counterions on the polymer chain, increasing with α has been proved. Persistence length is about 8 \AA for $\alpha \leq 0.2$, increases up to 12 \AA for $\alpha = 0.2-0.5$ and then remains constant. The interactions responsible for the observed conformation changes are briefly discussed.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985