

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

P14-86-692

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

**МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ  
В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ:  
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ  
В ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ БЕССОЛЕВЫХ  
РАСТВОРАХ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Направлено в журнал "Polymer"

Институт макромолекулярной химии ЧСАН, Прага

**1986**

## Введение

В недавних работах /1,2/ мы сообщали о результатах исследования структурных параметров цепей полиметакриловой кислоты (ПМК) в бессольных растворах, выполненных с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) и нейтронов (МУРН). Комбинация этих двух методов позволила получить сведения о строении поперечного сечения гидратированного полииона и о связывании противоионов /1/. Эту информацию удалось получить, исследуя кривую рассеяния в области сравнительно больших длин вектора рассеяния  $h$ , где эффекты межмолекулярной интерференции играют пренебрежимо малую роль. Исследование растворов полиэлектролитов в масштабах размеров отдельной макромолекулы, однако, сильно затруднено тем, что в области малых  $h$  кривая рассеяния определяется двумя функциями  $P(h)$  и  $Q(h)$ , зависящими от внутримолекулярной и межмолекулярной интерференции, или, что равносильно, от структуры отдельной макромолекулы и взаимного расположения разных макромолекул в растворе. Например, в работе Каджи и др. /3/ из опытов МУРР в умеренно концентрированных растворах поливинилсульфата на функции распределения расстояний между мономерами удалось обнаружить два максимума, которые были соотнесены с внутри- и межмолекулярными корреляциями соответственно. Однако разделить эти два типа корреляций таким путем невозможно.

Как было показано Виллиамс и др. /4/, раздельное определение этих двух корреляционных функций возможно с помощью МУРН, если использовать подходящую смесь макромолекул, отличающихся только изотопным составом (например, протонированных и дейтерированных). В последующем этот метод был обобщен в работах Акцасу и др. /5/ и Бенуа и др. /6/. В предыдущей работе /2/ мы применили этот метод для отыскания одночастичной функции рассеяния (определяемой внутримолекулярной интерференцией) в растворах ПМК и определили радиус инерции и коэффициенты расширения полиионов, а также их зависимость от степени нейтрализации. В настоящей работе мы описываем результаты анализа распределения межмолекулярных расстояний, базирующегося на межмолекулярной интерференции. Мы полагаем, что такой анализ позволяет делать ряд заключений о надмолекулярной структуре растворов полиэлектролитов.

## Эксперимент

Образцы: были использованы протонированная полиметакриловая кислота ( $M_w^H = 23000$ , индекс полидисперсности  $u = M_w/M_n - 1 = 0,2$ ) и ее дейтерированный гомолог ( $M_w^D = 19000$ ,  $u = 0,5$ ). Растворы готовились в  $D_2O$  с противоионами  $N_4^+$ , концентрация полимера была 0,46 моль-мономеров/литр (0,04 г.см<sup>-3</sup>).

Малоугловое рассеяние нейтронов исследовалось на времяпролетном спектрометре малоуглового рассеяния /7/ на импульсном реакторе ИБР-2 /8/ в Объединенном институте ядерных исследований, Дубна. Для каждого образца выполнялись две съемки - рассеяние от образца ( $I_S$ ) и от образца с добавленным стандартным рассеивателем из ванадия, помещаемым в прямой пучке между образцом и детектором ( $I_{Sv}$ ). Сечение рассеяния, отнесенное к единице объема образца толщиной  $d$ , при этом имеет вид

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

где  $\Omega_s$  и  $\Omega_v$  - 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 ванадия. Вклад некогерентного рассеяния учитывался с помощью аналогичной съемки смесей  $H_2O/D_2O$ , содержащих такое же число протонов, как и исследуемые растворы макромолекул.

## Теория

Зависимость интенсивности когерентного рассеяния нейтронов в смеси  $H$  и  $D$  полимеров от длины волнового вектора  $I(h)$ , отнесенной к одному мономеру, имеет следующий вид (далее при записи функций для краткости опускается аргумент  $h$ ):

$$I = (a_H - a_D)^2 \cdot n_H \cdot P_H + (a_D - a_D)^2 \cdot n_D \cdot P_D + (a_H - a_D)^2 \cdot n_H^2 \cdot Q_{HH} + (a_D - a_D)^2 \cdot n_D^2 \cdot Q_{DD} + 2(a_H - a_D)(a_D - a_D) Q_{HD} \cdot n_H \cdot n_D, (I)$$

где индексы  $H$  и  $D$  относятся к протонированным и дейтерированным макромолекулам;  $a_H$  и  $a_D$  - амплитуды рассеяния соответствующих мономеров;  $a_0$  - амплитуда рассеяния растворителя, содержащегося в объеме, равном парциальному объему мономера;  $n_H$  и  $n_D$  - относительные концентрации соответствующих мономеров ( $n_H + n_D = 1$ );  $(P_H, P_D) = P(h)$  - формфакторы одиночной цепи, описывающие внутримолекулярную интерференцию;  $Q_{HH}, Q_{HD}, Q_{DD}$  - функции межмолекулярной интерференции. В случае смеси макромолекул, идентичных во всех отношениях, кроме значений  $a_H$  и  $a_D$ , (I) можно преобразовать к более удобному виду:

$$I = (a_D - a_H)^2 \cdot n_D \cdot n_H \cdot P + (a_D - a_0)^2 (P + Q), \quad (2)$$

где  $a_D = n_H \cdot a_H + n_D \cdot a_D$  - средняя амплитуда рассеяния мономера в смеси. Из (2) немедленно видно, что, выбирая  $a_0 = a_D$ , мы обращаем в нуль второе слагаемое и тем самым получаем возможность измерить  $P(h)$  - формфактор индивидуальной макромолекулы. Этот путь в последние годы интенсивно применяется для исследования  $P(h)$  /5,6/.

Менее исследованы возможности отыскания  $Q(h)$  с помощью метода смешивания изотопических "двойников". Проблема здесь связана с тем, что условия идеальной идентичности меченных и обычных макромолекул можно выполнить только с некоторым приближением по крайней мере по двум причинам. Во-первых,  $H$  и  $D$  полимеры нельзя приготовить строго идентичными как по средней степени полимеризации, так и по мерам полидисперсности. Обсуждение этой трудности в /5/ заканчивается рекомендацией "по возможности избегать различий в распределениях молекулярных весов". Другая трудность, наиболее сильно проявляющаяся в случае линейных полиэлектролитов, вызвана взаимодействием макромолекул с растворителем. Если сольватационные эффекты, меняющие плотность растворителя вблизи макромолекулы, существенны, формфакторы (а также соответствующие интерференционные функции) будут довольно сильно отличаться для  $H$  и  $D$  макромолекул. Из исследований гидратационных эффектов в /1/ следует, что их влияние на формфакторы должно быть существенным в области  $h \cdot R_g > 1$  ( $R_g$  - радиус инерции поперечного сечения гидратированной макромолекулы). В частности, для полиметакриловой кислоты заметных отличий в  $P_H$  и  $P_D$  следует ожидать уже при  $h \approx 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Возможный, хотя практически едва-ли приемлемый обход этой трудности может состоять в использовании растворителя с  $a_0 = 0$ . Наконец, нельзя полностью исключить возмущения взаимодействий мономер-мономер, вызываемых  $H$ - $D$  замещением,

которые, несмотря на их малость, вполне могут проявиться, например, вблизи  $\Theta$ -точки, фазовых переходов и др.

Имея в виду перечисленные трудности, теперь перейдем к рассмотрению стратегии эксперимента, позволяющего определить  $P(h)$  и  $Q(h)$ . Для тождественных изотопомеров, описываемых с помощью формулы (2), достаточно двух измерений, например, в точке  $a_D = a_0$  и в какой-либо точке по  $a_0$  при  $n_H = 1$ . Первое из них позволяет найти  $P(h)$ , второе - сумму  $P(h) + Q(h)$ . В случае нетождественных  $(P, Q)_{H,D}$  мы имеем задачу с 5 неизвестными функциями. На первый взгляд кажется, что для их отыскания достаточно выполнить 5 аналогичных измерений и решить соответствующую систему уравнений. Но при рассмотрении правой части (I) легко заметить, что для заданного  $a_0$  мы имеем квадратичную форму от  $n_H$ , которая позволяет найти не более 3-х независимых величин. Для нахождения всех 5 функций, т.о., необходима вариация как  $n_H$ , так и  $a_0$ . Таким способом, по крайней мере в принципе, можно получить экспериментальные данные, достаточные для определения всех 5 функций рассеяния, например, для смесей изотопомеров, с достаточно сильно различающимися распределениями молекулярных весов. Однако, если нетождественность формфакторов в основном обусловлена взаимодействиями макромолекулы с растворителем, сами формфакторы становятся функциями, зависящими от  $a_0$ , и число неизвестных продолжает оставаться больше числа независимых уравнений. Таким образом, по этому пути можно продвинуться только, если прибегнуть к модельным функциям  $P$  и  $Q$ , допускающим явную параметризацию их зависимости от  $a_0$ , что, однако, сильно снижает ценность подобных усилий.

Альтернативный путь состоит в использовании допущения о малости различий между формфакторами  $P_H$  и  $P_D$  (и, соответственно, интерференционными функциями  $Q_{HH}, Q_{HD}, Q_{DD}$ ). При этом, с приближением, имеющим тот же порядок величины неточности, что и различия  $|P_H - P_D|$ , можно ввести в рассмотрение эффективные  $\tilde{P}$  и  $\tilde{Q}$ , определяемые по следующей схеме.

Выражение (I) в точке  $a_0 = a_D = n_H \cdot a_H + n_D \cdot a_D$  может быть преобразовано к виду

$$I_{n_D} = (\Delta a)^2 [\tilde{P} + n_H \cdot n_D \cdot \delta(Q)], \quad (3)$$

$$\tilde{P} = n_D \cdot P_H + n_H \cdot P_D, \quad (4)$$

$$\delta(Q) = Q_{HH} + Q_{DD} - 2Q_{HD}, \quad (5)$$

где индексы  $H$  и  $D$  относятся к протонированным и дейтерированным макромолекулам;  $a_H$  и  $a_D$  - амплитуды рассеяния соответствующих мономеров;  $a_0$  - амплитуда рассеяния растворителя, содержащегося в объеме, равном парциальному объему мономера;  $n_H$  и  $n_D$  - относительные концентрации соответствующих мономеров ( $n_H + n_D = 1$ );  $(P_H, P_D) = P(h)$  - формфакторы одиночной цепи, описывающие внутримолекулярную интерференцию;  $Q_{HH}, Q_{HD}, Q_{DD}$  - функции межмолекулярной интерференции. В случае смеси макромолекул, идентичных во всех отношениях, кроме значений  $a_H$  и  $a_D$ , (I) можно преобразовать к более удобному виду:

$$I = (a_D - a_H)^2 \cdot n_D \cdot n_H \cdot P + (a_D - a_0)^2 (P + Q), \quad (2)$$

где  $a_D = n_H \cdot a_H + n_D \cdot a_D$  - средняя амплитуда рассеяния мономера в смеси. Из (2) немедленно видно, что, выбирая  $a_0 = a_D$ , мы обращаем в нуль второе слагаемое и тем самым получаем возможность измерить  $P(h)$  - формфактор индивидуальной макромолекулы. Этот путь в последние годы интенсивно применяется для исследования  $P(h)$  /5,6/.

Менее исследованы возможности отыскания  $Q(h)$  с помощью метода смешивания изотопических "двойников". Проблема здесь связана с тем, что условия идеальной идентичности меченных и обычных макромолекул можно выполнить только с некоторым приближением по крайней мере по двум причинам. Во-первых,  $H$  и  $D$  полимеры нельзя приготовить строго идентичными как по средней степени полимеризации, так и по мерам полидисперсности. Обсуждение этой трудности в /5/ заканчивается рекомендацией "по возможности избегать различий в распределениях молекулярных весов". Другая трудность, наиболее сильно проявляющаяся в случае линейных полиэлектролитов, вызвана взаимодействием макромолекул с растворителем. Если сольватационные эффекты, меняющие плотность растворителя вблизи макромолекулы, существенны, формфакторы (а также соответствующие интерференционные функции) будут довольно сильно отличаться для  $H$  и  $D$  макромолекул. Из исследований гидратационных эффектов в /1/ следует, что их влияние на формфакторы должно быть существенным в области  $h \cdot R_g > 1$  ( $R_g$  - радиус инерции поперечного сечения гидратированной макромолекулы). В частности, для полиметакриловой кислоты заметных отличий в  $P_H$  и  $P_D$  следует ожидать уже при  $h \approx 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Возможный, хотя практически едва-ли приемлемый обход этой трудности может состоять в использовании растворителя с  $a_0 = 0$ . Наконец, нельзя полностью исключить возмущения взаимодействий мономер-мономер, вызываемых  $H$ - $D$  замещением,

которые, несмотря на их малость, вполне могут проявиться, например, вблизи  $\Theta$ -точки, фазовых переходов и др.

Имея в виду перечисленные трудности, теперь перейдем к рассмотрению стратегии эксперимента, позволяющего определить  $P(h)$  и  $Q(h)$ . Для тождественных изотопомеров, описываемых с помощью формулы (2), достаточно двух измерений, например, в точке  $a_D = a_0$  и в какой-либо точке по  $a_0$  при  $n_H = 1$ . Первое из них позволяет найти  $P(h)$ , второе - сумму  $P(h) + Q(h)$ . В случае нетождественных  $(P, Q)_{H,D}$  мы имеем задачу с 5 неизвестными функциями. На первый взгляд кажется, что для их отыскания достаточно выполнить 5 аналогичных измерений и решить соответствующую систему уравнений. Но при рассмотрении правой части (I) легко заметить, что для заданного  $a_0$  мы имеем квадратичную форму от  $n = n_H$ , которая позволяет найти не более 3-х независимых величин. Для нахождения всех 5 функций, т.о., необходима вариация как  $n_H$ , так и  $a_0$ . Таким способом, по крайней мере в принципе, можно получить экспериментальные данные, достаточные для определения всех 5 функций рассеяния, например, для смесей изотопомеров, с достаточно сильно различающимися распределениями молекулярных весов. Однако, если нетождественность формфакторов в основном обусловлена взаимодействиями макромолекулы с растворителем, сами формфакторы становятся функциями, зависящими от  $a_0$ , и число неизвестных продолжает оставаться больше числа независимых уравнений. Таким образом, по этому пути можно продвинуться только, если прибегнуть к модельным функциям  $P$  и  $Q$ , допускающим явную параметризацию их зависимости от  $a_0$ , что, однако, сильно снижает ценность подобных усилий.

Альтернативный путь состоит в использовании допущения о малости различий между формфакторами  $P_H$  и  $P_D$  (и, соответственно, интерференционными функциями  $Q_{HH}, Q_{HD}, Q_{DD}$ ). При этом, с приближением, имеющим тот же порядок величины неточности, что и различия  $|P_H - P_D|$ , можно ввести в рассмотрение эффективные  $\tilde{P}$  и  $\tilde{Q}$ , определяемые по следующей схеме.

Выражение (I) в точке  $a_0 = a_D = n_H \cdot a_H + n_D \cdot a_D$  может быть преобразовано к виду

$$I_{n,D} = (\Delta a)^2 [\tilde{P} + n_H \cdot n_D \cdot \delta(Q)], \quad (3)$$

где 
$$\tilde{P} = n_D \cdot P_H + n_H \cdot P_D, \quad (4)$$

$$\delta(Q) = Q_{HH} + Q_{DD} - 2Q_{HD}, \quad (5)$$

$$\text{и } \overline{(\Delta a)^2} = n_H \cdot n_D \cdot (a_H - a_D)^2$$

Эффективную интерференционную функцию  $\tilde{Q}$  из эксперимента можно определить с помощью следующего соотношения:

$$n_H \cdot I_H + n_D \cdot I_D - I_{HD} = \overline{(\Delta a)^2} [\tilde{Q} + n_H \cdot n_D \cdot \delta(Q)], \quad (6)$$

$$\text{где } \tilde{Q} = n_D \cdot Q_{HH} + n_H \cdot Q_{DD}, \quad (7)$$

а величины  $I_H$  и  $I_D$  - интенсивности, измеренные в растворах чистых  $H$  и  $D$  полимеров в растворителе с  $a_0 = a_p$ , используем для измерений  $I_{HD}$  в смеси  $H$  и  $D$  полимеров, и описываемые формулой (1) при  $n_H = 1$  и  $n_D = 1$  соответственно. Из (4) и (7) видно, что при  $n_H = n_D = 0,5$  введенные нами эффективные  $\tilde{P}$  и  $\tilde{Q}$  совпадают с обычными средними величинами. При сближении свойств меченных и немеченных макромолекул  $\tilde{P}$  и  $\tilde{Q}$ , естественно, превращаются в обычные  $P$  и  $Q$  для идеальной смеси изотопмеров.

Приближение, которым мы далее пользуемся, состоит в пренебрежении величиной  $\delta(Q)$  в формулах (3) и (6), что позволяет очевидным образом выразить  $\tilde{P}$  и  $\tilde{Q}$  через измеренные величины  $I$ . Схема "трех растворов" (формула 6) предпочтительнее схемы "двух растворов", обсуждавшейся после формулы (2), так как в последней оценка  $\tilde{Q}$  обязательно содержит разность вида  $n_D P_H - n_H P_D$ . Эта добавка, полностью скомпенсированная в (6), может сильно исказить  $\tilde{Q}$  в области сравнительно больших  $h$ , где  $P \gg Q$ . Вместе с тем, именно эта область представляется особенно интересной при исследовании структуры растворов. Легко увидеть, что отброшенный член в (6),  $\sim (Q_{HH} + Q_{DD} - 2Q_{HD})/4$ , будет затухать с ростом  $h$  не медленнее, чем  $\tilde{Q}$  и мы, во всяком случае, избегаем катастрофически больших погрешностей. Общее представление о погрешности, возникающей из-за пренебрежения функцией  $\delta(Q)$  можно получить, если ввести в рассмотрение вспомогательную амплитуду рассеяния одной макромолекулы  $f(h) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{h} \cdot \vec{r}) dV$ , распределение плотности рассеяния которой нормировано на единицу:  $\int \rho(\vec{r}) dV = 1$ . Если принять, что  $\rho(\vec{r})$  не зависит от присутствия других молекул и взаимное расположение центров тяжести макромолекул не зависит от их изотопного состава, то

$$\frac{n_H \cdot n_D \cdot \delta(Q)}{\tilde{Q}} \approx \frac{1}{2} \frac{(\langle f_D(h) \rangle - \langle f_H(h) \rangle)^2}{\langle f_D(h) \rangle^2 + \langle f_H(h) \rangle^2}, \quad (8)$$

где  $\langle \dots \rangle$  означает обычные усреднения по молекулярному весу, конформациям, ориентациям и др. Эта оценка обращается в нуль при  $h \rightarrow 0$  и никогда не превышает 1. Дальнейшие уточнения возможны с помощью модельных представлений об отличиях в распределениях плотности  $f_H(\vec{r})$  и  $f_D(\vec{r})$ , и мы их для краткости опускаем. Простые оценки, выполненные на основе результатов исследования /1/, показывают, что в интересной для нас области  $h$  погрешность (8) не превышает 10%.

Таким образом, схема трех растворов, которой мы придерживались в данном исследовании, позволяет определить эффективные формфактор и интерференционную функцию, имеющие смысл усредненных величин, причем роль веса при усреднении играет величина  $1-h$ , где  $n$  - доля соответствующего изотопмера. Такое своеобразие является следствием условия  $a_p = a_0$ , при выполнении которого контраст для одного компонента ( $a - a_0$ ) оказывается тем больше, чем меньше его содержание в смеси. Эта особенность метода смешивания позволяет как найти обычные средние величины  $P$  и  $Q$  (при  $n = 0,5$ ), так и, в определенных пределах варьируя долю  $H$  и  $D$  полимеров и  $a_0$ , оценить степень их неодинаковости. Вместе с тем ясно, что обсуждаемая схема не снижает ценности требования иметь по возможности идентичные пары  $H$  и  $D$  макромолекул.

Если ввести в рассмотрение корреляционную функцию  $\gamma^2(\tau)$  и функцию распределения расстояний  $\rho(\tau)$ , то сечение рассеяния можно записать в виде /10,11/:

$$\frac{d\Sigma(h)}{d\Omega} = \int_0^\infty \rho(\tau) \cdot \sin(h\tau) / (h\tau) \cdot d\tau, \quad (9)$$

$$\text{где } \rho(\tau) = 4\pi \tau^2 \gamma^2(\tau) \quad (10)$$

$$\text{и } \gamma^2(\tau) = \langle \eta(\vec{x}) \cdot \eta(\vec{x} + \vec{\tau}) \rangle; \quad (11)$$

$\eta(\vec{x}) = \rho(\vec{x}) - \bar{\rho}$  - избыточная плотность амплитуды рассеяния, а скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по объему образца и по всем ориентациям вектора  $\vec{\tau}$ . Функция  $\rho(\tau)$  (и, очевидно,  $\gamma^2(\tau)$ ) может быть найдена из экспериментальных данных с помощью обычного преобразования Фурье или метода косвенного Фурье-преобразования /10,11/. Если в качестве экспериментальных данных использовать комбинацию (6), дающую межмолекулярную функцию рассеяния  $Q(h)$ , соответствующая  $\gamma^2(r)$  отражает корреляции между сегментами, принадлежащими только разным макромолекулам.

## Результаты и обсуждение

На рис. I приведены экспериментальные кривые  $\tilde{Q}(h)$ , полученные при нескольких степенях нейтрализации ПМК. Кривые получены

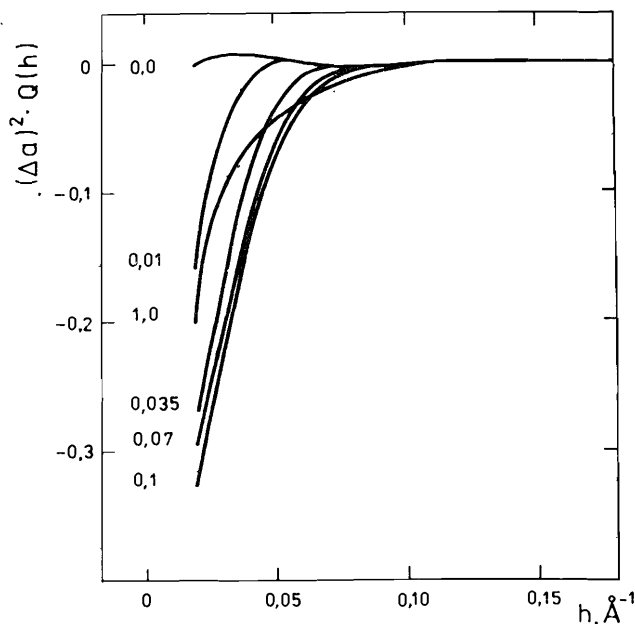


Рис. I. Часть сечения рассеяния, определяемая межмолекулярной интерференцией (см. ф-лу 6), отнесенная к единице объема раствора ПМК в  $D_2O$  при различных степенях нейтрализации с помощью  $N_aOD$ . Концентрация полимера 0,46 (молей оснований)/литр ( $\approx 0,039$  г/см<sup>3</sup>). Числа возле кривых соответствуют степени нейтрализации.

комбинацией кривых рассеяния от изотопических смесей  $H$  и  $D$  полимеров и от чистых компонентов согласно формуле (6). В случае неионизированных цепей ( $\alpha = 0$ ) вклад межмолекулярной интерференции в суммарное рассеяние невелик. Однако уже при  $\alpha = 0,01$  межмолекулярная интерференция становится существенной. Другими словами, появление сравнительно малого числа зарядов вызывает существенные перестройки структуры раствора.

При  $\alpha > 0$  все кривые  $Q(h)$  качественно похожи друг на друга. Кроме того, при  $h > 0,12 \text{ \AA}^{-1}$   $Q(h)$  в пределах ошибок эксперимента обращается в нуль. Соответственно, суммарная кривая рассеяния от однокомпонентного раствора в этой области  $h$  оказывается пропорциональной одночастичному формфактору  $P(h)$ , а параметры, описывающие структуру поперечного сечения полииона, можно определять без применения изотопически меченных образцов /1/. При малых  $h$  межцепная интерференционная функция отрицательна и плавно возрастает, достигая нулевых значений при  $h = 0,05 + 0,12 \text{ \AA}^{-1}$  (в зависимости от степени нейтрализации). Подобный результат был получен Виллиамс /4/ для полуразбавленных водных растворов полистирен-сульфоната натрия.

Для выявления происходящих изменений структуры раствора в координатном представлении с помощью программы ГТР /10,11/ были вычислены функции распределения расстояний  $\rho(r)$  и корреляционная функция  $\gamma(r)$ . Последняя может быть представлена на языке локальной концентрации мономерных звеньев  $N(\vec{r})$ :

$$\gamma(r) = \overline{(\Delta a)^2} [ \langle N(\vec{r}) \cdot N(\vec{r} + \vec{r}) \rangle - \bar{N}^2 ], \quad (12)$$

где  $\bar{N}$  - средняя концентрация мономеров (число мономеров в см<sup>3</sup>),  $\overline{(\Delta a)^2}$  - среднеквадратичная избыточная амплитуда рассеяния мономерного звена (ф-ла 5). Выполнив усреднение в (12), мы получаем

$$\gamma(r) = \overline{(\Delta a)^2} [ \bar{N} \cdot N(r) - \bar{N}^2 ], \quad (13)$$

где  $N(r)$  - концентрация мономеров на расстоянии  $r$  от избранного мономера, усредненная по всем возможным выборам этого начала отсчета. Однако в нашем случае ( $\gamma(r)$  получается фурье-преобразованием межмолекулярной интерференционной функции  $Q(h)$ ) функция  $N(r)$  описывает концентрацию мономеров, не принадлежащих той же макромолекуле, что и мономер, избранный в качестве начала отсчета.

Средняя концентрация мономеров вычислялась по соотношению  $\bar{N} = c \cdot N_A / M_0$  ( $c$  - концентрация полимера в г/см<sup>3</sup>,  $N_A$  - число Авогадро,  $M_0$  - молекулярный вес мономерного звена). Для использованных растворов ( $c = 0,039$  г/см<sup>3</sup>)  $\bar{N} = 2,8 \cdot 10^{20}$  (мономерных звеньев/см<sup>3</sup>). Относительная концентрация "чужих" мономерных звеньев связана с функцией распределения расстояний

$$n(r) \equiv N(r) / \bar{N} = 1 + \rho(r) / (4\pi r^2 \overline{(\Delta a)^2} \bar{N}^2). \quad (14)$$

В этом представлении мы и приводим основные результаты эксперимента (рис.2).

При  $\alpha = 0$  относительная концентрация  $N(r)/\bar{N}$  близка к единице почти во всей области исследованных  $r$ . Это означает, что между положениями сегментов разных макромолекул никакой корреляции нет. Малое положительное отклонение  $n(r)$  от 1 при  $r < 40 \text{ \AA}$  может указывать на образование некоторых контактов между нейтральными макромолекулами. Возможными местами контактов являются гидрофобные метильные группы, которые, как полагают в [12], ответственны за "компактную" конформацию ПМК при низких плотностях заряда. Однако с этим наблюдением следует быть осторожным, так как наблюдаемые отклонения  $n(r)$  от 1 примерно равны оценке вероятных погрешностей.

Как уже отмечалось, достаточно очень небольшого количества зарядов, чтобы надмолекулярная структура раствора существенно изменилась. Эти изменения вызываются электростатическим отталкиванием между одноименно заряженными сегментами. В результате,  $n(r)$  вблизи начала координат становится меньше 1. Например, при  $r = 20 \text{ \AA}$   $n(r) = 0,83; 0,35$  и  $0,09$  для значений  $\alpha = 0,01; 0,035$  и  $0,07$  соответственно. При этом следует иметь в виду, что радиус поперечного сечения гидратированного полииона составляет примерно  $10 \text{ \AA}$  [11].

Из рис.2 видны некоторые черты, общие для всех корреляционных кривых при  $\alpha \geq 0,035$ . При малых  $r$  функция  $n(r)$  много меньше единицы, с увеличением  $r$  она монотонно возрастает и достигает 1 при  $r \geq 120-150 \text{ \AA}$ . На зависимости  $n(r)$  нет каких-либо указаний (например, в виде осцилляций) на упорядоченную структуру. Все эти черты экспериментальных корреляционных кривых согласуются с качественными предсказаниями де-Жена, основанными на представлении о корреляционной полости [13].

В качестве параметра, характеризующего размер корреляционной полости, мы выбрали расстояние  $R_0$ , такое, что  $n(R_0) = 0,632 = 1 - e^{-1}$ . На рис.3 показана зависимость характерного радиуса  $R_0$  от степени нейтрализации. При самых низких степенях нейтрализации ( $\alpha < 0,1$ )  $R_0$  возрастает с ростом  $\alpha$ , однако после некоторого максимального значения при  $\alpha \approx 0,12$  наступает спад  $R_0$ , который продолжается до  $\alpha \approx 0,5$ . При  $\alpha > 0,5$   $R_0$  перестает зависеть от  $\alpha$ .

Качественное объяснение такой зависимости  $R_0$  от  $\alpha$  мы связываем с проявлением двух процессов, приводящих к противоположным результатам. При  $\alpha < 0,1$  появление зарядов на цепях и электростатические взаимодействия приводят к выталкиванию сегментов "чужих" макромолекул из объема, занимаемого молекулой с реперным сегментом.

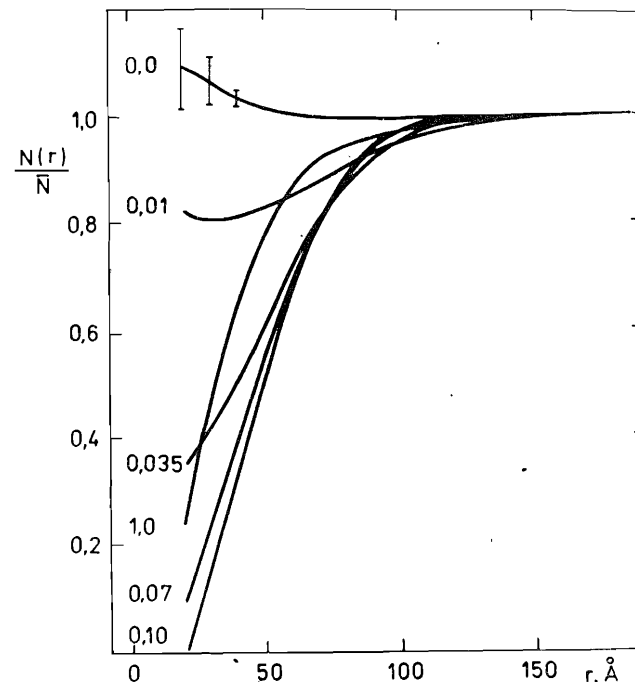


Рис.2. Относительная концентрация мономерных звеньев "чужих" макромолекул на разных расстояниях от реперного звена, усредненная по всем возможным выборам реперного звена (межмолекулярная корреляционная функция). Средняя концентрация  $\bar{N} = 2,8 \cdot 10^{20}$  (мономерных звеньев)/см<sup>3</sup>. Числа возле кривых соответствуют степени нейтрализации.

Одновременно, с ростом  $\alpha$  происходит разбухание молекул, и при некотором  $\alpha$  объем, занимаемый одной молекулой  $V$ , сравнивается с объемом, приходящимся в растворе на одну молекулу  $V_1 = c \cdot M / N_A$ . В области  $\alpha > 0,1$  ( $V/V_1 > 1$ ) преобладающую роль начинает играть второй процесс - взаимное проникновение полиионных клубков и связанное с ним сближение сегментов, принадлежащих различным макромолекулам. Объем  $V$ , занимаемый разбухшей макромолекулой, оценивался как

$$V = (4\pi/3) \cdot (5/3)^{3/2} \cdot R_g^3, \quad (15)$$

где  $R_g$  - радиус инерции макромолекулы. В предыдущей публикации <sup>/2/</sup> мы показали, что при увеличении  $\alpha$  от 0 до 1  $R_g$  возрастает от 40 до 67 Å. Вычисленное с помощью (15) отношение  $V/V_1$ , также показанное на рис.3, действительно становится больше 1 в области,

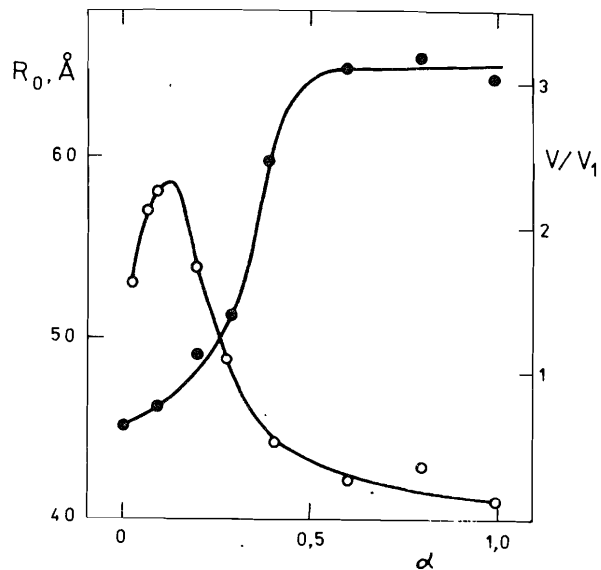


Рис.3. Зависимость радиуса корреляционной полости ( $R_0$ , o) и параметра перекрытия макромолекул ( $V/V_1$ , ●) от степени нейтрализации  $\alpha$ . Раствор полиметакриловой кислоты в  $D_2O$  нейтрализуется с помощью  $NaOD$ . В области  $\alpha \geq 0,12$  наступает перекрытие полиионов ( $V/V_1 \geq 1$ ) и  $R_0$  становится монотонно убывающей функцией  $\alpha$ .

где меняется знак производной  $dR_0/d\alpha$ . При достаточно высокой степени нейтрализации ( $\alpha > 0,5$ ) перекрытие клубков, образуемых индивидуальными макромолекулами, становится весьма сильным ( $V/V_1 \sim 3$ ). Проникновение клубков в области, занятые соседними клубками, связанное с возрастанием длины персистенции и дальними (по цепи) взаимодействиями в отдельной макромолекуле при ее ионизации <sup>/2/</sup>, естественно приводит к увеличению вероятности нахождения сегмента "чужой" макромолекулы вблизи сегмента, избранного в качестве

начала отсчета. Представляется очевидным, что при достаточно больших перекрытиях клубков ( $V/V_1 \gg 1$ )  $R_0$  достигает асимптотического по  $\alpha$  значения, зависящего только от средней концентрации полимера в растворе. Оценка этого значения может быть легко получена, например, с помощью цилиндрической модели вытянутых макромолекул <sup>/14/</sup>. Для использованного нами раствора эта оценка составляет 41 Å, что находится в полном согласии с рис.3. Однако этому согласию не следует придавать особого значения, так как определение  $R_0$  является в некоторой мере произвольным, а форма макромолекулы - достаточно далека от вытянутой <sup>/2/</sup>.

Поскольку  $\bar{N}$  есть средняя концентрация любых мономеров, а  $N(z)$  - концентрация только "чужих" мономеров, интеграл

$$N_M = \int_0^\infty 4\pi z^2 (\bar{N} - N(z)) dz \quad (16)$$

должен равняться среднему числу мономеров, принадлежащих одной цепи, т.е. степени полимеризации. Из экспериментальных данных (рис.2), после соответствующих вычислений, мы получили  $N_M = 260 \pm 50$  для всех ионизированных образцов ( $\alpha > 0$ ), что удовлетворительно согласуется с фактической степенью полимеризации ( $N_w^H = 267$ ,  $N_w^0 = 206$ ). Такое согласие можно расценивать как независимое подтверждение внутренней согласованности экспериментальных данных и процедур обработки.

#### Литература

1. Беззаботнов В.Ю., Главата Д., Останевич К.М., Плештил И. ОИЯИ, PI4-85-923, Дубна, 1985.
2. Plestil J., Ostanovich Yu.M., Bezzabotnov V.Yu., Hlavata D. and Labsky J. Polymer, 1986, 27, 839-842.
3. Kaji K., Urakawa H., Kanaya T., and Kitamaru R., Macromolecules, 1984, 17, 1835.
4. Williams C.E., Nierlich M., Cotton J.P., Jannink G., Boue F., Daoud M., Farfoux B., Picot C., de Gennes P-G., Rinaudo M., Moan M. and Wolff C., J.Polym.Sci.Polym.Letters Edn. 1979, 17, 379.
5. Akcasu A.Z., Summerfield G.C., Jahshan S.N., Han C.C., Kim Y.C., and Yu H. J.Polym.Sci., Polym.Phys.Edn. 1980, 18, 863.



6. Benoit H., Picot C. and Benmouna M., J.Polym.Sci., Polym Phys.Edn. 1984, 22, 1545.
7. Вагов В.А., Кунценко А.Б., Останевич Ю.М., Саламатин И.М. ОИЯИ, Р14-83-898, Дубна, 1983.
8. Ананьев В.Д. и др. Атомная энергия, 1984, 57, 227.
9. Debye P. and Bueche A.M., J.Appl.Phys. 1949, 20, 518.
10. Glatter O., Acta Phys. Austriaca, 1977, 47, 83.
11. Glatter O., J.Appl.Cryst., 1977, 10, 415.
12. Lyte J.C. and Mandel M.J., Polym.Sci., Part A, 1964, 2, 1879.
13. de Gennes P.-G. "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press: Ithaca (NY) and London, 1979.
14. Lifson S., and Katchalsky A., J.Polym.Sci., 1954, 13, 43.

Рукопись поступила в издательский отдел  
17 октября 1986 года.

Беззаботнов В.Ю. и др.

P14-86-692

Малоугловое рассеяние в растворах полиэлектролитов: молекулярная корреляционная функция в полуразбавленных бессольевых растворах полиметакриловой кислоты

С помощью малоуглового рассеяния нейтронов исследованы межмолекулярные корреляции в бессольевых растворах полиметакриловой кислоты (ПИК). Вид функции межмолекулярных корреляций существенно зависит от  $\alpha$ -степени нейтрализации ПМК. При  $\alpha = 0$  относительная концентрация мономеров "чужих" макромолекул  $n(r) = N(r)/\bar{N}$  близка к 1 и почти не зависит от расстояния до мономерного звена, выбранного в качестве начала координат и принадлежащего выделенной ("своей") макромолекуле. Однако уже при  $\alpha = 0,01$ , вблизи  $r = 0$ ,  $n(r)$ , становится заметно меньше. 1. Для всех  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 1$ )  $n(r)$  является монотонно возрастающей функцией, достигающей 1 в области 120-150 Å. Не наблюдается каких-либо осцилляций  $n(r)$ , которые можно было бы рассматривать как указания на упорядочение макромолекул в растворе. Форма кривых  $n(r)$  согласуется с концепцией корреляционной полости. Радиус корреляционной полости  $R_0$  немонотонно зависит от степени нейтрализации  $\alpha$  ( $dR_0/d\alpha > 0$  при  $0 < \alpha < 0,1$  и  $dR_0/d\alpha < 0$  при  $\alpha > 0,1$ ). В первой области преобладающую роль играет межмолекулярное отталкивание, во второй - разбухание макромолекул и их взаимное проникновение, связанное с нехваткой свободного объема в растворе.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединяющего института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Bezzabotnov V. Yu. et al.

P14-86-692

Small-Angle Scattering in Solutions of Polyelectrolytes: the Intermolecular Correlation Function in Semidilute Saltless Solutions of Poly (methacrylic) Acid

The intermolecular correlations in saltless solutions of poly (methacrylic) acid (PMA) are investigated using small-angle scattering of neutrons. The intermolecular correlation function strongly depends on  $\alpha$ -degree of neutralization of PMA. The relative concentration of monomers of "foreign" macromolecules  $n(r) = N(r)/\bar{N}$  at  $\alpha = 0$  is found to be very near to 1 and does not depend on distance to monomer unit taken as a reference one and belonging to "own" macromolecule. However, even at  $\alpha = 0,01$  near  $r = 0$  the  $n(r)$  diminishes remarkably. For all  $\alpha$  ( $0 < \alpha \leq 1$ ) the  $n(r)$  is found to be monotonically increasing function of  $r$  becoming equal to 1 in the 120-150 Å distance. There are no remarkable oscillations of  $n(r)$  found which could be considered as a signs of ordering macromolecules in solutions. The shape of  $n(r)$  agrees well with the correlation hole concept. The radius of the correlation hole  $R$  exhibits a nonmonotonically dependence on  $\alpha$  ( $dR_0/d\alpha > 0$  at  $0 < \alpha < 0.1$  but  $dR_0/d\alpha < 0$  at  $\alpha > 0.1$ ). The increase of  $R_0$  vs  $\alpha$  is thought to be caused by intermolecular repulsion while in the descending part the swelling of single macromolecules and their interpenetration caused by free volume shortage in solution are the overcoming factors.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986