

УДК 541.64.532.77

## СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1993 г. С. Фостер, М. Шмидт

Университет Байерута, Макромолекулярная химия II  
D-W-8580 Байерут, ул. Университетская, 30, Германия

Рассмотрены экспериментальные и теоретические проблемы, связанные с изучением растворов полиэлектролитов. Представлены новые доказательства в пользу того, что полионы при низкой ионной силе раствора имеют конформацию развернутого клубка, а не жесткого стержня. Расхождения между результатами экспериментального исследования и теорией возникают вследствие неадекватного представления электростатического потенциала в терминах Дебай–Хюккелевского экранирования и Маннингговской конденсации противоионов, которые переоценивают вклад электростатических взаимодействий.

Свойства растворов полиэлектролитов все еще недостаточно изучены, несмотря на большие усилия теоретиков и экспериментаторов. Результаты изучения полиэлектролитов разными методами часто приводят к противоречивым выводам. Созданию единой картины структуры и динамического поведения растворов полиэлектролитов препятствует также очень большой разброс в экспериментальных результатах.

В настоящей работе рассмотрены гибкие линейные полионы. Главное внимание удалено свойствам изолированной цепи, таким как "электростатическая персистентная длина", межмолекулярным взаимодействиям преимущественно электростатической природы, статическим и динамическим свойствам в области кроссовера (переходная область между разбавленными и полуразбавленными растворами), а также возникновению "неидентифицированных" структур, которые иногда называют экстраординарной (ЭО) фазой, кластерами, ассоциатами или, согласно современной феноменологии, "медленными модами".

Одно из наиболее запутанных (и еще непонятных) явлений в динамике полиэлектролитов заключается в том, что при определенном значении параметра  $\lambda$ , равного отношению концентрации полионов  $C_p^m$  (выраженной в осново-молях или молярной концентрации заряженных групп, сокращенно мономоль/л) к концентрации добавленной соли  $C_s^m$ , при измерении динамического светорассеяния наблюдается медленная мода, появлению которой сопутствует сильное возрастание интенсивности рассеяния [1, 2]. Можно только приблизительно указать значение  $\lambda$ , которое по данным, имеющимся в литературе, в случае одновалентных противоионов находится в пределах  $1 \leq \lambda \leq 5$ . Несомненно, однако, что такая медленная мода наблюдается в основном для всех изученных полиэлектролитов, и ее возникнове-

ние связывают с образованием ЭО-фазы. Одновременно с возникновением ЭО-фазы в обычной фазе<sup>1</sup> наблюдается переход от диффузии отдельных полионов к значительно более быстрой, связанной диффузии полионов и противоионов, или коионов, подробное рассмотрение которой приведено ниже. При этом существенно, что растворы полиэлектролитов в самом деле ведут себя универсальным образом, и их поведением управляет указанный выше параметр  $\lambda$  (рис. 1).

В случае избытка соли ( $\lambda < 1$ ) можно по крайней мере в принципе наблюдать свойства отдельных полионов, в то время как при избытке полионов ( $\lambda > 1$ ) проявляется сильное взаимодействие полионов и противоионов. Это сопровождается возникновением крупных неидентифицированных образований (ЭО-фаза), что препятствует количественной интерпретации большинства экспериментально измеряемых величин.

Поведение полиэлектролитов не было бы столь сложным, если бы приведенные выше факты были бы единственным препятствием в экспериментальных исследованиях. При любых значениях  $\lambda$  свойства полионов зависят также и от абсолютной концентрации добавленной соли. При высокой концентрации соли и низкой концентрации полионов, т.е. при  $\lambda < 1$ , полионы на самом деле ведут себя "нормально". Это хорошо известный режим, при котором можно измерить характеристики цепей полиэлектролитов, избе-

<sup>1</sup> До последнего времени возникновение обычной фазы рассматривали в связи с явлением значительного возрастания коэффициента диффузии при увеличении концентрации полионов и при постоянной концентрации соли. Ее возникновение в терминах скэйлинговых законов рассматривали как переход в область полуразбавленного раствора полиэлектролита. Поскольку теперь установлено, что положение области кроссовера не зависит от молекулярной массы, концепция связанной (коллективной) диффузии, очевидно, лучше описывает обычную фазу.

жав серьезных затруднений, хотя, например, сильные гидрофобные эффекты могут привести к возникновению агрегатов (особенно в случае слабо заряженных цепей) и затруднить интерпретацию экспериментальных результатов.

При очень низкой концентрации "добавленной" соли<sup>2</sup> за счет сильных электростатических взаимодействий возникают удивительно устойчивые интерполимерные образования, которые можно легко обнаружить методами рассеяния по появлению интерференционных (структурных) пиков. Эти структурные пики наблюдаются при очень низких концентрациях добавленной соли и еще меньших концентрациях полионов ( $\lambda < 1$ ), они наблюдаются также и при высоких концентрациях полионов и низких концентрациях добавленной соли ( $\lambda > 1$ ). Это и есть те межцепные взаимодействия, которые затрудняют трактовку экспериментальных данных в терминах конформации отдельных полионов при низкой ионной силе, даже при сравнительно простом режиме  $\lambda \ll 1$ . И это те межцепные взаимодействия, которые делают и без того сложное поведение полиэлектролитов при  $\lambda > 1$  еще менее понятным.

В противоположность довольно ясно определенным в терминах параметра  $\lambda$  "режимам", вклад интерполимерных структур в измеряемые при различных режимах величины оказывается гораздо менее определенным. При низкой концентрации соли интерполимерные взаимодействия легко обнаруживаются на угловых зависимостях интенсивности рассеяния света, нейтронов или рентгеновского излучения по возникновению структурного (брэгговского) пика. При концентрациях соли  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  моль/л и выше максимум на кривых рассеяния исчезает независимо от концентрации полионов [3, 4]. Проблема, однако, в том, что отсутствие брэгговского пика совершенно не означает, что интерполимерные взаимодействия становятся совершенно неэффективными. Мы в самом деле имеем некоторые свидетельства искажения экспериментальных характеристик из-за влияния интерполимерных взаимодействий при таких высоких концентрациях соли<sup>3</sup>, как  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  моль/л. В дополнение к указанным выше проблемам изменение конформации гибкоцепных полиэлектролитов при варьировании ионной силы также усложняет понимание поведения растворов полиэлектролитов. Представление о конформации гибкоцепных полиэлектролитов обычно включает конформационный переход из конформации гибкого (почти идеального) клубка при высокой ионной силе

<sup>2</sup> В "добавленную" соль включаются также низкомолекулярные ионные примеси, которые часто невозможно исключить при экспериментальных исследованиях.

<sup>3</sup> Несомненно, что приведенные аргументы теряют силу для бесконечно малой концентрации полионов. Однако они сохраняют силу для наименьших экспериментально достижимых концентраций  $C_p^m > 5 \times 10^{-4}$  г/л.

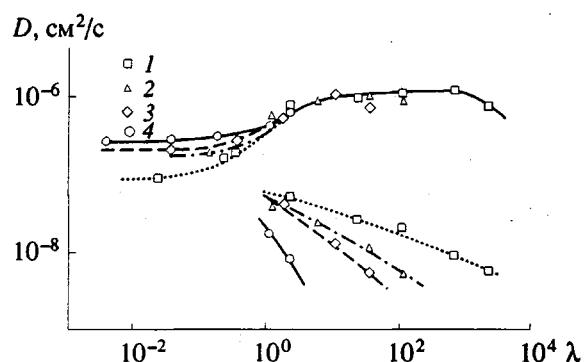


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии  $D$  от  $\lambda = C_p^m / C_s^m$  для поли-N-бензил-4-винилпиридиний бромида при различных концентрациях соли  $C_s^m = 10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3) и  $10^{-1}$  моль/л (4); 1 – в отсутствие добавленной соли.

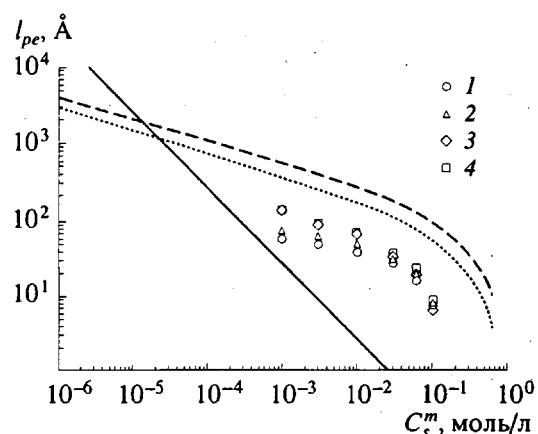


Рис. 2. Зависимость электростатической перпендикулярной длины от концентрации добавленной соли для фракций поли-N-бензил-4-винилпиридиний бромидов: 1, 2 –  $l_{pe}$  получена из  $R_h$ ; 3, 4 –  $l_{pe}$  получена из  $R_g$ . Контурная длина цепи 8850 (1, 3) и 22400 Å (2, 4). Сплошная прямая – теория Школьника-Фиксмана-Одижка, штриховая кривая – численный расчет для  $L_w = 22400$  Å, точечная кривая – численный расчет для  $L_w = 8850$  Å.

(при которой электростатические взаимодействия эффективно экранированы) в стержнеобразную конформацию при низкой ионной силе. Считается, что эти представления, включенные в учебники, если и не являются строго доказанными, то по крайней мере качественно подтверждают результаты обширных теоретических и экспериментальных исследований, выполненных в последние 40 - 50 лет. Однако новые эксперименты и расчеты заставляют усомниться в том, что при низкой ионной силе гибкие полимерные ионы имеют стержнеобразную конформацию. На самом деле предпочтительна конформация развернутого

клубка, которую также можно описать в терминах довольно гибкой червеобразной цепи. Результаты экспериментального исследования конформации гибких полиэлектролитов не согласуются с теориями Школьника и Фиксмана [5], Одижка [6] и предсказаниями обычной скэйлинговой теории. Это показано на рис. 2, на котором приведены экспериментальные результаты, а также численные расчеты [7], основанные на функциях плотности вероятности для червеобразных цепей, полученных Коямой.

Видно, что имеется качественное согласие между численными расчетами и измеренными при различных ионных силах величинами  $l_{pe}$  (электростатическая персистентная длина). Однако количественного соответствия нет, при этом рассчитанные величины  $l_{pe}$  оказываются сильно завышенными. Такое несоответствие скорее всего возникает из-за слишком высокого вклада электростатических сил, предсываемого Дебай-Хюккелевским потенциалом и Маннинггской теорией конденсации противоионов. К тому

же, предсказываемая численными расчетами молекулярно-массовая зависимость электростатической персистентной длины не подтверждается экспериментально. Это в настоящее время является предметом более детального исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmitz K.S. Введение в динамическое светорассеяние макромолекул. Boston: Acad. Press, 1990.
2. Forster S., Schmidt M., Antonetti M. // Polymer. 1990. V. 31. P. 781.
3. Li X., Reed W.F. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 4568.
4. Nierlich M., Williams C.E., Boné F., Cotton J.P., Daoud M., Farnunk B., Jannink G. // J. Phys. 1979. V. 40. P. 701.
5. Skolnick J., Fixman M. // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 944.
6. Odijk T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 477.
7. Schmidt M. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 5361.

## Structure and Dynamics of Polyelectrolyte Solutions

© 1993 г. S. Forster and M. Schmidt

*Universität Bayreuth, Makromolekulare Chemie II, Universitätsstr. 30,  
D-W-8580 Bayreuth, Germany*

**Abstract** – The experimental and theoretical problems connected with the investigation of polyelectrolyte solutions are briefly described. New evidence is presented that the conformation of polyions at low ionic strength is better described as an extended coil-like conformation than as a rigid rod. Discrepancies between experimental and theoretical results are thought to originate from inadequate description of the electrostatic interaction potential in terms of the Debye-Hückel screening length and the Manning counterions condensation, which apparently overestimate the electrostatic interaction.