

УДК 541.64:539.199:532.72

## ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ВОДНЫХ И ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИДИМЕТИЛДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА<sup>1</sup>

© 2000 г. Е. А. Литманович\*, А. П. Орленева\*, Б. А. Королев\*,  
В. А. Касаинк\*, В. Г. Куличихин\*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 13.07.99 г.  
Принята в печать 02.11.99 г.

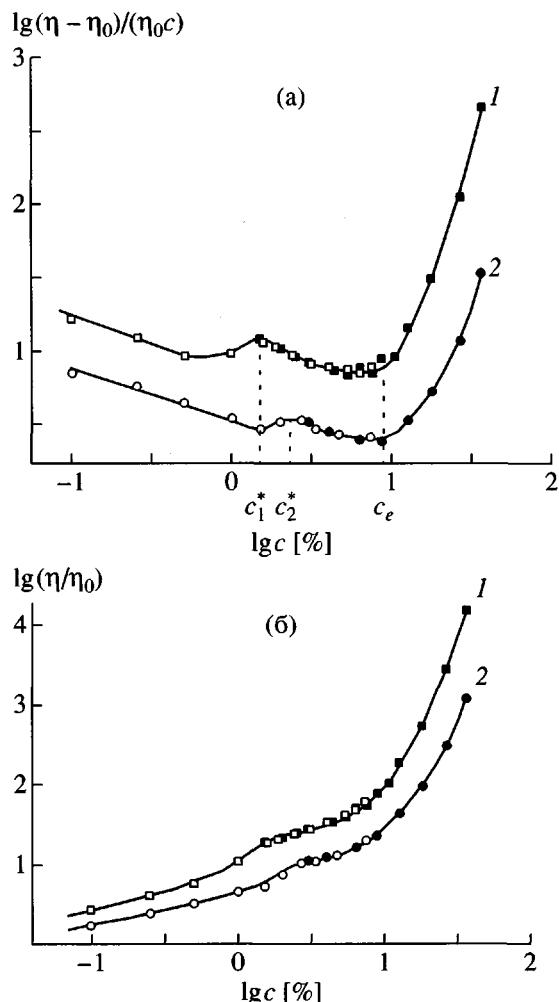
Методами вискозиметрии и квазиупругого светорассеяния исследовано структурообразование в водных и водно-солевых растворах полидиметилдиаллиламмоний хлорида в области концентраций, близких к концентрации кроссовера. Показано, что кроссовер в полиэлектролитах заключается в образовании ориентированных микродоменных структур и не сопровождается изменением механизма массопереноса при вязком течении.

Одной из важнейших характеристик растворов полимеров, определяющей границы между режимами разбавленного и умеренно-концентрированного растворов, является точка кроссовера. Для неионогенных полимеров как экспериментальные, так и теоретические критерии кроссовера разработаны достаточно подробно [1–3]. В случае ионогенных макромолекул понятие кроссовера определено не совсем точно. Это в первую очередь связано с сильными электростатическими взаимодействиями между одноименно заряженными полимерными клубками, препятствующими взаимопроникновению клубков и образованию флуктуационной сетки зацеплений. Немногочисленные теоретические работы, посвященные анализу перехода растворов полиэлектролита из режима разбавленного в режим концентрированного раствора, показывают, что в данных системах должна существовать протяженная концентрационная область, характеризующаяся возникновением ориентационного порядка (так называемый полуразбавленный раствор без зацеплений). Этим растворы полиэлектролитов кардинально отличаются от растворов неионогенных полимеров.

Для последних, как хорошо известно, переход через точку кроссовера приводит к формированию флуктуационной сетки зацеплений. Подавляющее большинство экспериментальных исследований структурообразования в растворах линейных синтетических полиэлектролитов [4–6] выполнены в относительно нешироком интервале концентраций и не позволяют сделать однозначных выводов о механизме смены концентрационных режимов в растворах полиэлектролитов.

Ранее нами на примере растворов полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ПДАХ) в водных и водно-солевых средах было показано [7], что образование флуктуационной сетки зацеплений, сопровождающееся изменением механизма массопереноса макромолекул в растворе, происходит при условии, когда ионная сила раствора становится достаточно высокой для полного экранирования электростатических взаимодействий между одноименно заряженными полимерными клубками. При этом концентрация, при которой образуется флуктуационная сетка зацеплений, не зависит от степени полимеризации полиона и

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33403а).



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости приведенной (а) и относительной (б) вязкости растворов ПДАХ.  $M_w = 4.6 \times 10^5$  (1) и  $14.7 \times 10^4$  (2).  $c_{\text{NaCl}} = 0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

более чем на два десятичных порядка превышает среднюю концентрацию звеньев в объеме изолированного клубка полиэлектролита.

Настоящая работа посвящена исследованию структурообразования в водных растворах ПДАХ в области концентраций, близкой к средней концентрации звеньев в объеме клубка полиэлектролита.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали поставляемый в виде водных растворов поли-*N,N*-диметилдиаллиламмоний хлорид (ПДАХ) марки Agefloc WT 35 VHV ( $c = 35.4$  мас. %,  $M_w = 4.6 \times 10^5$ ) и Agefloc WT 40 ( $c = 40.2$  мас. %,  $M_w = 14.7 \times 10^4$ ) фирмы "CPS Chemical Company, Inc." (США). Рабочие растворы по-

лимера различных концентраций готовили из исходных методом последовательного разбавления. Реологические характеристики исследуемых растворов в концентрационном диапазоне  $2\% < c < 35.4\%$  изучали на ротационном реовискозиметре "Реотест 2.1" (Германия) с постоянными скоростями сдвига и рабочим узлом типа цилиндр-цилиндр. Относительную вязкость растворов ПДАХ (в диапазоне концентраций  $0.1\% < c < 5\%$ ) определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде с подвешенным мениском при  $20^\circ\text{C}$ . Все растворы перед проведением реологических измерений термостатировали в течение 15 мин. Значения характеристической вязкости  $[\eta]$  водных растворов ПДАХ получали, экстраполируя величины  $[\eta]$  водно-солевых растворов ПДАХ к нулевой ионной силе.

Квазиупругое рассеяние лазерного света измеряли на малоугловом лазерном фотометре рассеянного света "Chromatix KMX-6" "Milton Roy" (Германия) под углом  $4.5^\circ$  Не-Не-лазером мощностью 2 мВт,  $\lambda = 630$  нм в качестве источника. Перед измерениями рассеяния света образцы обеспыливали 5–10-кратным фильтрованием через мембранные фильтры "Millipore" с размером пор 0.22 мкм. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света определяли при помощи 72-канального коррелометра "Фотокорр-М". Время накопления обрабатываемых значений корреляционных функций составляло от 20 мин до 6 ч в зависимости от концентрации исследуемого образца и ионной силы раствора.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурообразование в водных растворах ПДАХ в области концентраций, предшествующей образованию флюктуационной сетки зацеплений, исследовано методами вискозиметрии и динамического рассеяния лазерного света. На рис. 1а показана зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора в билогарифмических координатах. Значения вязкости раствора ПДАХ, определенные в вискозиметре Уббелоде (светлые точки) и на ротационном вискозиметре (темные точки) при концентрации раствора ПДАХ  $2\% < c < 5\%$ , в пределах ошибки эксперимента, совпадают друг с другом.

Из рис. 1а видно, что зависимость  $\lg((\eta - \eta_0)/(\eta_0 c))$  от  $\lg(c)$  немонотонна и характеризуется наличием максимума при концентрации  $c \approx c^*$  и минимума при  $c \approx c_e$ . Характер зависимости  $\lg((\eta - \eta_0)/(\eta_0 c))$  от  $\lg(c)$  хорошо согласуется с характером аналогичной зависимости, теорети-

чески предсказанной в работе [8]. Согласно этой работе, при  $c < c^*$  раствор полиэлектролита находится в режиме разбавленного раствора, а при  $c > c_e$  – в режиме концентрированного раствора. В области  $c^* \leq c < c_e$  раствор полиэлектролита представляет собой полуразбавленный раствор, в котором полностью экранированы гидродинамические взаимодействия, а  $c^*$  является концентрационной границей между режимом разбавленного и умеренно концентрированного раствора (концентрация кроссовера). Для растворов неионогенных полимеров концентрация кроссовера близка к средней концентрации звеньев в объеме макромолекулы и может быть связана со значением обратной характеристической вязкости соотношением  $c^* \approx (1.2-1.4)[\eta]^{-1}$  [9, 10]. Для раствора ПДАХ значения  $c^*$ , определенные из данных вискозиметрии (рис. 1а), равны 1.5 и 3 г/дл для образцов с  $M_w = 4.6 \times 10^5$  и  $14.7 \times 10^4$  соответственно и значительно превышают величину обратной характеристической вязкости (0.24 и 0.5 г/дл) образцов ПДАХ. Такое расхождение в значениях  $c^*$ , по-видимому, связано со значительной компактизацией клубков полиэлектролитов при приближении к точке кроссовера [11].

На рис. 1б приведена концентрационная зависимость относительной вязкости водных растворов ПДАХ в билогарифмических координатах. Видно, что относительная вязкость раствора полиэлектролита резко возрастает в сравнительно узком интервале концентраций вблизи  $c = c^*$ , что является следствием экранирования гидродинамических взаимодействий между клубками ПДАХ. Особо следует отметить, что при  $c^* < c < c_e$  тангенс угла наклона зависимости  $\lg(\eta/\eta_0)$  от  $\lg(c)$ , как и в разбавленных растворах, равен 0.5, т.е. в данном концентрационном режиме выполняется закон Фуосса [12]. Это означает, что в режиме умеренно-концентрированного раствора, как и в разбавленных растворах, массоперенос осуществляется путем поступательного движения клубков ПДАХ. Ранее аналогичный вывод был сделан в работах [8, 13] при теоретическом рассмотрении динамического поведения растворов полиэлектролитов. Полученные в данной работе результаты следует рассматривать как экспериментальное подтверждение цитируемых выше теоретических подходов.

Хорошо известно, что зависимость относительной вязкости от концентрации раствора полимера выражается степенной функцией  $\eta/\eta_0 = kc^m$ . Параметр  $k$  определяется степенью экранирования гидродинамических взаимодействий полимерных клубков в растворе, показатель степени  $m$  – механизмом массопереноса макромолекул, и

в растворах полиэлектролитов  $m = 0.5$  (закон Фуосса). Резкий рост относительной вязкости раствора вблизи  $c = c^*$  обусловлен повышением степени экранирования гидродинамических взаимодействий. При этом значение  $m = 0.5$  сохраняется неизменным при переходе через точку кроссовера вплоть до  $c = c_e$ , где происходит формирование флюктуационной сетки зацеплений. При  $c > c_e$   $m = 4-5$ , что свидетельствует о рептационном механизме массопереноса в этом концентрационном режиме раствора полимера.

Приведенные результаты показывают, что основная особенность явления кроссовера в растворах полиэлектролитов по сравнению с растворами неионогенных полимеров заключается в том, что переход из режима разбавленного в режим умеренно-концентрированного раствора не сопровождается изменением механизма массопереноса полимерных клубков. В литературе такое состояние названо полуразбавленным раствором без зацеплений. Можно полагать, что структурообразование в растворах полиэлектролитов в области кроссовера ( $c \sim c^*$ ) способствует формированию доменов, характеризующихся ориентационным порядком на уровне сегментов макромолекул. Возможность формирования доменных структур с параллельной упаковкой сегментов рассмотрена в работе [14]. Увеличение концентрации полиэлектролита в растворе приводит к прогрессирующей конденсации противоионов на полимерной цепи, в результате чего возникают относительно короткодействующие ( $\sim r^{-4}$ ) диполь-дипольные взаимодействия между сегментами макромолекул. Как следствие этого, начиная с некоторой концентрации, сегменты макромолекул ориентируются параллельно друг другу. При сдвиговом воздействии на раствор полиэлектролита в концентрационном интервале  $c^* < c < c_e$  происходит дезориентация сегментов, что вызывает резкое уменьшение энергии диполь-дипольного взаимодействия. При этом энергия электростатического отталкивания, обуславливающая подвижность полимерных клубков относительно друг друга, сохраняется практически неизменной. В результате течение раствора в указанном концентрационном режиме осуществляется за счет трансляционного переноса макромолекул.

Формирование микродоменных структур существенно влияет на механизм теплового движения макромолекул, что находит свое отражение в результатах исследования динамического рассеяния света [15, 16]. На рис. 2 в качестве примера приведены полученные нами автокорреляционные функции флюктуации интенсивности рассеянного света  $G(t)$  в растворах ПДАХ. Видно, что

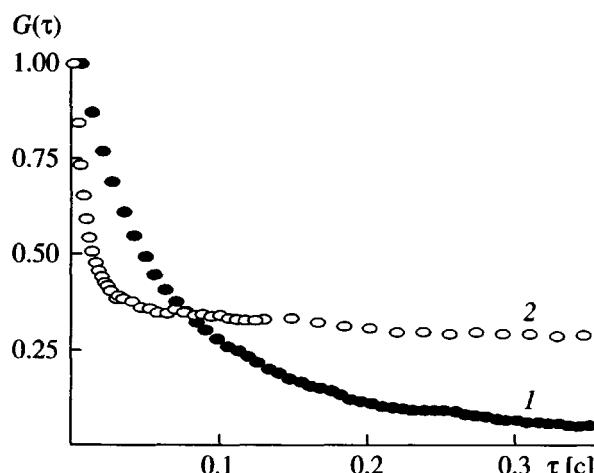


Рис. 2. Автокорреляционные функции светорассеяния растворов ПДАХ.  $c = 0.1$  (1) и  $1.5\%$  (2).  $M_w = 4.6 \times 10^5$ ,  $c_{\text{NaCl}} = 0.05$  моль/л,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

вид функции  $G(\tau)$  зависит от концентрационного режима раствора полиэлектролита. В разбавленных растворах  $G(\tau)$  представляет собой монотонно убывающую зависимость. При этом время выхода  $G(\tau)$  на уровень фонового шума соответствует характерному времени диффузии полимерного клубка. В полуразбавленном растворе на зависимости  $G(\tau)$  появляется область быстрого уменьшения значений  $G(\tau)$  и резко возрастает время выхода  $G(\tau)$  на уровень фонового сигнала.

Функции распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии  $z(D)$  для разных концентрационных режимов раствора ПДАХ рассчитаны из данных динамического рассеяния лазерного света методом регуляризации по Тихонову по алгоритму, описанному в работе [17], и приведены на рис. 3. Видно, что в области разбавленных растворов ( $c < c^*$ )  $z(D)$  унимодально, и ширина распределения обусловлена полидисперсностью образца. В этом концентрационном режиме значение коэффициента диффузии соответствует трансляционному движению изолированных макромолекулярных клубков. Увеличение концентрации раствора сопровождается уширением функции распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии, и при концентрации раствора  $c > 0.5$  на кривой распределения появляется мода медленной диффузии. При этом концентрационная зависимость средней интенсивности рассеян-

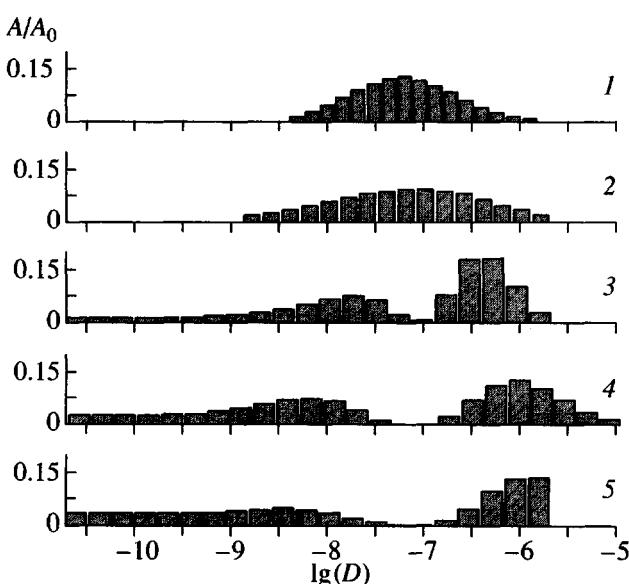


Рис. 3. Распределение по коэффициентам диффузии в растворах ПДАХ.  $c = 0.1$  (1),  $0.25$  (2),  $0.75$  (3),  $1.5$  (4) и  $2\%$  (5).  $M_w = 4.6 \times 10^5$ ,  $c_{\text{NaCl}} = 0.05$  моль/л,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

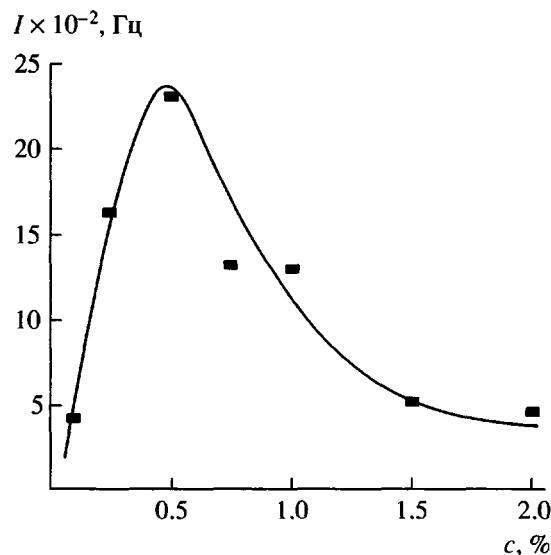


Рис. 4. Зависимость средней интенсивности рассеянного света от концентрации ПДАХ.  $M_w = 4.6 \times 10^5$ ,  $c_{\text{NaCl}} = 0.05$  моль/л,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

ного света характеризуется максимумом при концентрации раствора  $c \sim 0.5\%$  (рис. 4). Это означает, что появление медленной моды диффузии не связано с процессами агрегации, а обусловлено сильным электростатическим взаимодействием,

препятствующим свободным флюктуациям полимерных клубков.

Вопрос о природе быстрой и медленной диффузионных мод многократно обсуждался в литературе [18, 19]. Тем не менее до настоящего времени этот вопрос остается дискуссионным. С нашей точки зрения, быстрая диффузионная мода соответствует диффузии микродоменов. Из рис. 3 видно, что средний коэффициент диффузии быстрой моды равен  $D_f = 5 \times 10^{-7}$ – $1.6 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. Оценка размера гидродинамической сферы, соответствующей диффузии домена  $R_d$ , проведенная по уравнению Стокса, показывает, что  $R_d = 1.5$ – $4$  нм, что по порядку величины совпадает с размерами сегмента цепи ПДАХ. Медленная диффузионная мода является следствием роста корреляционной длины флюктуаций концентрации, обусловленного электростатическими взаимодействиями между сегментами цепи полиэлектролита.

Электростатические взаимодействия в растворах заряженных макромолекул во многом определяются ионной силой раствора. Поэтому в работе исследовано влияние добавок низкомолекулярного электролита (NaCl) на реологическое поведение фракции ПДАХ с  $M_w = 4.6 \times 10^5$  и полученные зависимости относительной вязкости растворов от концентрации ПДАХ в билогарифмических координатах приведены на рис. 5. Влияние низкомолекулярного электролита наиболее заметно при  $c < c_e$ . В области разбавленных растворов ( $c < c^*$ ) введение низкомолекулярного электролита приводит к уменьшению размеров и асимметрии полимерных цепей, что сопровождается падением относительной вязкости раствора. При этом степенной показатель зависимости относительной вязкости от концентрации раствора не меняется и остается равным 0.5. По мере увеличения концентрации низкомолекулярного электролита в растворе значение  $c^*$  растет, а значение  $c_e$  падает. При  $c_{\text{NaCl}} = 0.75$  моль/л зависимость  $\lg(\eta/\eta_0) = f(\lg c)$  представляет собой плавную кривую. Это сопровождается увеличением степенного показателя  $m$  от 0.5 до 1.25, что хорошо согласуется с результатами работ [8, 13]. Можно полагать, что в этих условиях  $c^* \approx c_e$ .

Данные по светорассеянию полуразбавленных растворов ПДАХ различной ионной силы свидетельствуют о существенном влиянии экранирующих добавок низкомолекулярной соли на характер диффузии полиэлектролитных цепей (рис. 6). По мере увеличения концентрации NaCl электростатическое отталкивание заряженных полимерных цепей ослабевает и при  $c_{\text{NaCl}} = 0.75$  моль/л

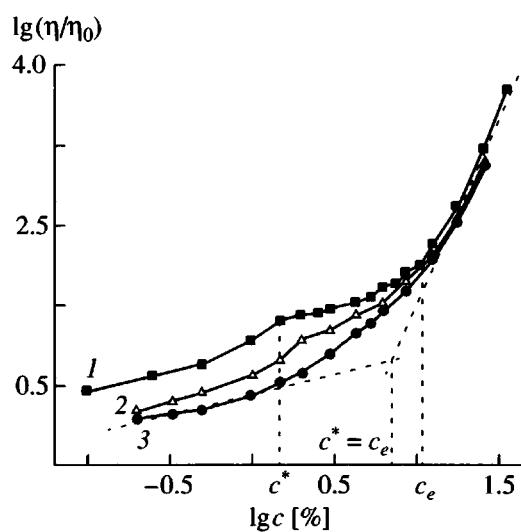


Рис. 5. Концентрационные зависимости относительной вязкости растворов ПДАХ.  $c_{\text{NaCl}} = 0$  (1), 0.2 (2) и 0.75 моль/л (3);  $M_w = 4.6 \times 10^5$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

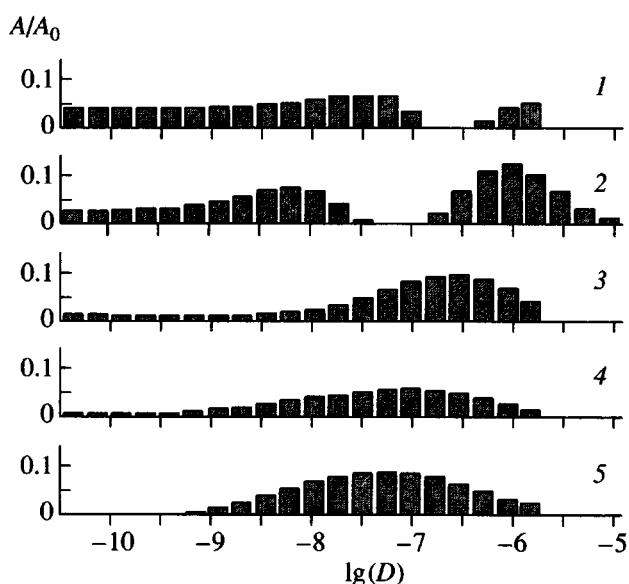


Рис. 6. Распределение по коэффициентам диффузии в полуразбавленных растворах ПДАХ.  $c_{\text{NaCl}} = 0$  (1), 0.05 (2), 0.2 (3), 0.35 (4) и 0.75 моль/л (5).  $M_w = 4.6 \times 10^5$ ,  $c = 1.5\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

полностью экранируется, что выражается в уменьшении вклада медленной моды движения и ее исчезновении при  $c_{\text{NaCl}} = 0.75$  моль/л. Уменьшение дебаевского радиуса приводит к торможению быстрой моды движения, и при  $c_{\text{NaCl}} = 0.75$  моль/л

распределение по коэффициентам диффузии совпадает с распределением в разбавленных растворах ПДАХ.

Таким образом, введение в раствор полиэлектролита низкомолекулярной соли сопровождается уменьшением (а в высокосолевом режиме и исчезновением) области полуразбавленного раствора без зацеплений, характеризующейся наличием своеобразных доменных структур. Введение низкомолекулярного электролита приводит к экранированию электростатических взаимодействий между отдельными цепями и их участками, при этом полностью исчезает кооперативная диффузия полимерных цепей и микродоменная структура раствора, а следовательно, вырождается и область полуразбавленных растворов без зацеплений.

В области концентрированных растворов (при  $c > 10\%$ ) низкомолекулярный электролит практически не влияет на реологические свойства растворов ПДАХ: различия в величинах динамических вязкостей растворов полиэлектролита в присутствии и в отсутствие NaCl становятся пренебрежимо малы. Последний факт означает, что низкомолекулярный электролит оказывает незначительное влияние на строение флюктуационной сетки зацеплений, образующейся в концентрированных растворах полиэлектролита.

Приведенные данные показывают, что кроссовер в полиэлектролитах заключается в образовании ориентированных микродоменных структур, а образование флюктуационной сетки зацеплений возможно лишь в условиях полного экранирования электростатического взаимодействия сегментов макромолекул. Сильным электростатическим взаимодействием обусловлено принципиальное отличие структурообразования в растворах полиэлектролитов от растворов неионогенных полимеров, а именно, существование обширной области полуразбавленных растворов, характеризующейся наличием ориентационного порядка при отсутствии флюктуационной сетки зацеплений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

2. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
3. Farnoux B., Boue F., Cotton J.P., Daoud M., Jannink G., Nierlich M., De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. (Paris). 1978. V. 39. № 1. P. 77.
4. Cohen J., Priel Z., Rabin Y. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 11. P. 7111.
5. Бельникович Н.Г., Будтова Т.В., Николаева О.В., Френкель С.Я. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 7. С.1223.
6. Takahashi Y., Iio S., Matsumoto N., Noda I. // Polym. Int. 1996. V. 40. № 4. P. 269.
7. Орленева А.П., Королев Б.А., Литманович А.А., Захарова Ю.А., Касаикин В.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С.1179.
8. Muthukumar M. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 7. P. 2619.
9. Daoud M., De Gennes P.G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 11. P. 1971.
10. Nystrom B., Roots J. // Progr. Polym. Sci. 1982. V. 8. P. 333.
11. Yethiraj A., Shew C.-Y. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3937.
12. Rabin J. // Polym. Sci., Polym. Lett. 1988. V. 26. № 9. P. 397.
13. Dobrynin A.V., Rubinstein M., Colby R.H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
14. Ray J., Manning G.S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 19. P. 5739.
15. Smits R.G., Kuill M.E., Mandel M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 20. P. 5599.
16. Wang L., Bloomfield V.A. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. P. 2742.
17. Stanley E.H. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. London: Oxford Univ. Press, 1971.
18. Sedlak M. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 22. P. 10123.
19. Forster S., Schmidt M., Antonietti M. // Polymer. 1990. V. 31. № 5. P. 781.

**Dynamics of Polymer Chain in Aqueous and Salt-Containing Aqueous Solutions of Poly(dimethyl diallylammonium Chloride)**

E. A. Litmanovich\*, A. P. Orleneva\*, B. A. Korolev\*, V. A. Kasaikin\*,  
and V. G. Kulichikhin\*\*

\**Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

\*\**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, 117912 Russia*

**Abstract**—Structuring in aqueous and salt-containing aqueous solutions of poly(dimethyldiallyl ammonium chloride) in the concentration region close to the cross-over concentration was studied by viscometry and quasi-elastic light scattering. In polyelectrolytes, cross-over was shown to involve the development of oriented microdomain structure and is accompanied by no changes in the mass transfer mechanism upon viscous flow.