

УДК 541.64:532.77

## ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА СТЕПЕНЬ АСИММЕТРИИ ФОРМЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГИБКИХ ПОЛИИОНОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

© 2000 г. С. В. Валуева, А. И. Киппер, Н. В. Румянцева, С. И. Кленин

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 09.06.1999 г.  
Принята в печать 03.02.2000 г.

Методами ДЛП в потоке, вискозиметрии и светорассеяния изучены водно-солевые разбавленные растворы высокомолекулярных гибкоцепных полиэлектролитов: соли поли-2-метакрилоилоксистилтриметиламмония ( $M_w = 9.6 \times 10^6$ ) и сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с акриламидом ( $M_w = 6 \times 10^6$ ). Установлено, что в области умеренных ионных сил  $I$  степень асимметрии формы полионов  $p$  изменяется от 2–2.5 при  $I = 1$  моль/л (гауссов клубок) до ~4–4.5 при  $I = 0.05$  моль/л (развернутый асимметричный клубок). Полученные данные сопоставлены с основными результатами теоретических и экспериментальных исследований зависимости  $p$  от  $I$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о влиянии ионной силы среды на конформацию (форму) полионов до сих пор широко обсуждается как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения. Однако расхождения в оценках конформации полионов свидетельствуют о том, что изучение этой проблемы еще далеко от завершения. По оценкам одних авторов [1–6], электростатическое отталкивание в разбавленном растворе полионов приводит к конформации жесткого стержня  $p \gg 2–2.5$  ( $p = 2–2.5$  соответствует степени асимметрии формы гауссового клубка [7]). По другим оценкам, набухание макромолекулного клубка сопровождается незначительным изменением параметра  $p$  [8, 9]; некоторые авторы отдают предпочтение конформации развернутого асимметричного клубка  $2–2.5 < p \ll \infty$  [10, 11].

Внимание исследователей привлекает также математическое моделирование конформации полионов в растворах [12–17]. При этом авторы упомянутых работ преимущественно рассматривают частные случаи – слабо заряженные, сильно заряженные или короткоцепные полиэлектролиты.

Имеются также работы, посвященные уточнению показателя степени  $a$  в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для характеристической вязкости  $[\eta]$ , в которых авторы расходятся в оценках конформации даже по отношению к одному и то-

му же полиэлектролиту – полистиролсульфонату натрия. Так, авторы [6] объясняют гидродинамическое поведение макромолекул этого полиэлектролита в воде их стержнеподобной конформацией ( $a \sim 2$ ). Напротив, в работе [11] приходят к заключению, что при  $I = 0$  конформация полианиона (полистиролсульфоната натрия) отлична от стержнеобразной даже при предельном разбавлении ( $a \sim 1–1.5$ ).

Следует отметить, что параметр  $a$ , превышающий 0.5, может быть получен как вследствие дальнодействия (наличия объемных эффектов в макромолекуле), так и в результате протекаемости (изменения равновесной жесткости полимерной цепи A) [7]. Иными словами, при анализе эксперимента по гидродинамике (особенно в области низких значений  $I$ ) перед исследователем встает вопрос, какую из двух концепций следует применять для обработки полученных результатов. В свою очередь ответ на этот вопрос требует привлечения дополнительных экспериментальных методов.

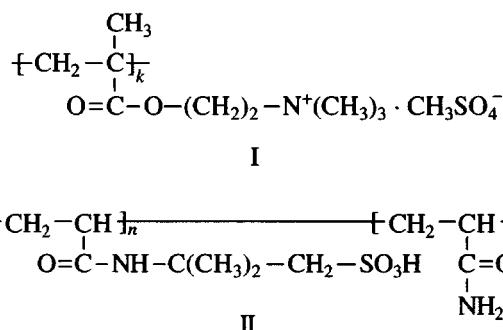
Цель настоящей работы – количественное определение методом ДЛП в потоке параметра асимметрии формы макромолекулы  $p$  для высокомолекулярных гибкоцепных полиэлектролитов в области умеренных ионных сил ( $I = 1–0.05$  моль/л), где, как известно [18–20], основную роль играют дальние

электростатические взаимодействия, а эффект протекаемости пренебрежимо мал ( $A \sim \text{const}$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследования

Объектами исследования служили высокомолекулярные гибкоцепные [21–23] полиэлектролиты двух типов: поликатионного, соль поли-2-метакрилоилоксистриметиламмония (I) с  $M_w = 9.6 \times 10^6$ , и полианионного, статистический сополимер 2-акриламидо-2-метил-пропансульфокислоты с акриламидом (II) в соотношении 20 : 80 мас. % ( $M_w = 6 \times 10^6$ ). Их формулы даны ниже.



Соединения I и II получали по стандартной методике [24] путем радикальной полимеризации с использованием в качестве инициатора комплекса сульфата Co(III) с глицином. Для удаления остаточного мономера и других примесей полученные продукты дialisировали. Полимеры выделяли путем лиофильной сушки.

### Методы исследования

**ДЛП в потоке.** Величину ДЛП  $\Delta n$  в зависимости от градиента скорости вращения ротора  $g$ , концентрации полимера  $c$  и ионной силы среды  $I$  измеряли по методике [7]. Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором высотой 4 см и величиной зазора между ротором и статором  $3 \times 10^{-2}$  см. Все исследования ДЛП проводили при термостатировании растворов (при  $21^\circ\text{C}$ ), так как градиент температуры вызывает изменения вязкости раствора и оптические искажения. Для градуировки установки использовали фенилэтиловый спирт, обладающий значительным ДЛП ( $\Delta n/g = 17 \times 10^{-12}$ ), а также систему ПС-брюмоформ. Погрешность измерения характеристической величины ДЛП  $[n]$  (или оптического коэффициента сдвига  $[n]/[\eta]$ ) составляла 10%.

Экспериментальная величина  $[n]$  в общем случае ( $\partial n/\partial c \neq 0$ , где  $\partial n/\partial c$  – инкремент показателя преломления раствора) складывается из трех эф-

фектов:  $[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f$ , где  $[n]_e$  – собственная анизотропия,  $[n]_{fs}$  – эффект микроформы,  $[n]_f$  – эффект макроформы [7]. Величина полной сегментной анизотропии  $[n]_e + [n]_{fs}$  определяется параметром  $A$  и структурой мономерного звена. Величина  $[n]_f$  связана с асимметрией формы макромолекулы  $p$  соотношением

$$[n]_f = ((n_s^2 + 2)/3)^2 \times (M(\partial n/\partial c)^2 f(p)) / (30\pi RT n_s) = \text{const } Mf(p), \quad (1)$$

где  $M$  – молекулярная масса,  $n_s$  – показатель преломления растворителя,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $f(p)$  – табулированная функция отношения осей жесткого (непротекаемого для растворителя) эллипсоида, аппроксимирующего макромолекулу [7]. Для высокомолекулярных гибкоцепных полимеров с незначительной массой и анизотропией мономерного звена  $[n]_e \ll [n]_f$ ,  $[n]_{fs} \ll [n]_f$  (или в случае  $[n]_e < 0$  и  $|[n]_e| \approx [n]_{fs}$ ) выполняется приближение  $[n] \approx [n]_f$ , что позволяет непосредственно определять параметр  $p$  из экспериментальных данных [7].

**Светорассеяние.** Молекулярную массу  $M_w$  определяли с помощью метода светорассеяния. Для измерения приведенной интенсивности рассеяния растворов  $R_0$  использовали фотогениодиффузометр "Fica". Длина волны падающего, вертикально поляризованного света составляла 546.1 нм. Измерения проводили для углов рассеяния в интервале  $\theta = 30^\circ - 150^\circ$ . Очистку растворов и растворителя осуществляли центрифугированием при  $15 \times 10^3$  об/мин в течение 1–1.5 ч. Значение инкремента показателя преломления  $\partial n/\partial c$  получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23. Обработку экспериментальных данных светорассеяния осуществляли по методу Зимма [7] путем двойной экстраполяции (к  $c = 0, \theta = 0$ ) графиков зависимости  $K_c/R_0$  от  $\sin^2(\theta/2) + kc$  ( $K$  – калибровочная константа,  $k$  – численная константа). Пример такой экстраполяции для соединения II при  $I = 1$  моль/л дан на рис. 1.

**Вискозиметрия.** Вискозиметрические измерения проводили в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем истечения воды ( $120 \pm 0.2$ ) с при  $21^\circ\text{C}$ . Изучали только разбавленные растворы.

При измерении концентрационных зависимостей вязкости выбирали такие концентрации раствора, для которых величина относительной вязкости была заключена в интервале  $1.2 \leq \eta_r \leq 3$ . Это обеспечивало надежное измерение характеристической вязкости  $[\eta] = ((\eta_r - 1)/c)_{c \rightarrow 0} = (\eta_{yd}/c)_{c \rightarrow 0}$  с точностью до 3%.

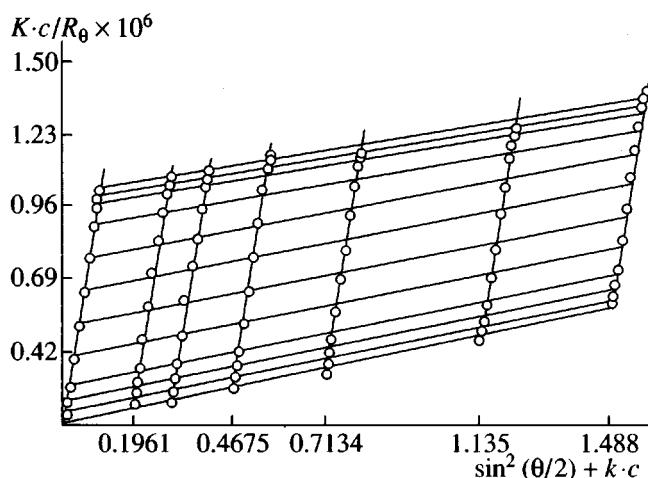


Рис. 1. Диаграмма Зимма для соединения II в 1 M  $\text{NaNO}_3$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/c$  от  $c$  в области  $c \leq c^* \sim 1/[\eta]$ , где  $c^*$  – концентрация звеньев в полимерном клубке [25], для водно-солевых растворов соединений I и II при  $I = 1$  в интервале 1–0.05 моль/л, приведены на рис. 2. Данные, относящиеся к случаю  $I = 1$  моль/л соответствуют случаю подавленных электростатических взаимодействий. Как видно,  $\eta_{\text{уд}}/c$  является линейной функцией концентрации полимера. Это указывает на неизменность размеров и формы полионов при разбавлении раствора [4, 26, 27]. Вискозиметрические данные (таблица) свидетельствуют о достаточно сильном полиэлектролитном набухании полионов при уменьшении  $I$ .

Молекулярно-конформационные характеристики соединений I и II при различных значениях  $I$

Полимер	$I$ , моль/л	$[\eta]$ , дл/г	$[\eta]/[\eta] \times 10^{10}$ , см $c^2/\text{г}$	$[\eta] \times 10^8$ , см $^4 c^2/\text{г}^2$	$p$
I	1	4.4	45	198	2.0
	0.1	8.6	50	430	3.0
	0.05	11.4	60	684	3.8
II	1	11.5	20	230	2.5
	0.1	14.5	44	638	3.8
	0.05	16.0	56	896	4.5

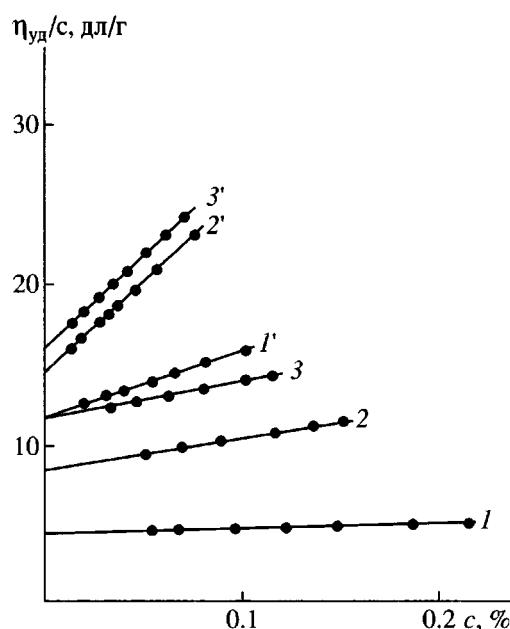
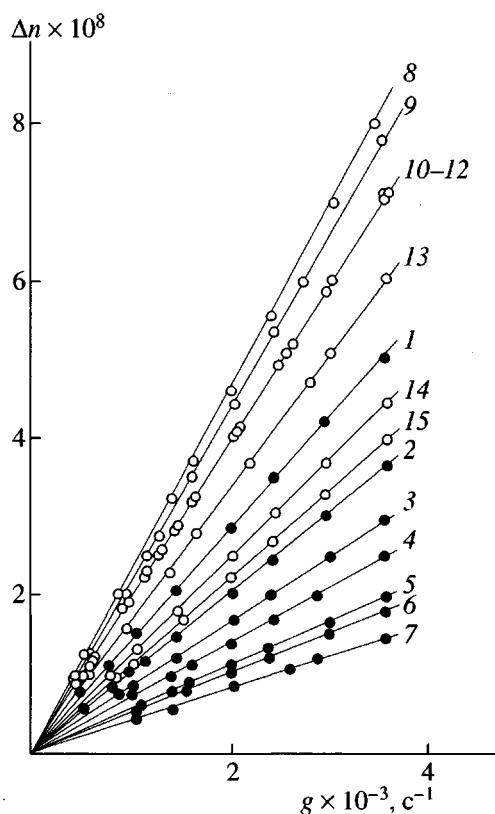


Рис. 2. Зависимость  $\eta_{\text{уд}}/c$  от концентрации полимера  $c$  для соединений I (1–3) и II (1'–3') при  $I = 1$  (1, 1'); 0.1 (2, 2') и 0.05 моль/л (3, 3'). Величину  $I$  регулировали с помощью  $\text{NaNO}_3$ .

Зависимости  $\Delta n = f(g)$  были исследованы в интервале  $g < g_k$ , где  $g_k$  – градиент скорости, при котором наступает турбулентность потока. В этом диапазоне указанные зависимости линейны и проходят через начало координат (см., например, рис. 3, где представлены данные для соединения II в 1 и 0.05 M  $\text{NaNO}_3$ ). Такой характер зависимостей  $\Delta n/g$  свидетельствует о молекулярной дисперсности растворов [7]. Дополнительным подтверждением молекулярной дисперсности растворов является нормальный (монотонно убывающий) характер зависимости угла ориентации  $\Phi_m$  от градиента скорости  $g$  (рис. 4) [7].

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости приведенной анизотропии  $(\Delta n/(g\eta_0(\eta_r - 1)))_{g \rightarrow 0}$  ( $\eta_0$  – вязкость растворителя) при  $c \leq c^*$  для соединений I и II. Видно, что величина  $(\Delta n/(g\eta_0(\eta_r - 1)))_{g \rightarrow 0}$  во всех случаях убывает с ростом концентрации полимера. Такая зависимость в области относительно малых  $c$  ( $c < c^*$ ), как известно, обусловлена уменьшением анизотропии формы молекулы полимера (эффекта макроформы) в растворителе с  $d\eta/dc \neq 0$ ; для соединения I  $d\eta/dc = 0.155 \text{ см}^3/\text{г}$ , для соединения II  $d\eta/dc = 0.157 \text{ см}^3/\text{г}$ . Это явление имеет место, как правило, для гибкоцепных полимеров. Оно обусловлено тем, что возрастание “оптического взаимодействия” макромолекул с увеличением концентрации раствора приводит к падению эффективной анизотропии формы клубка  $\theta_f^*$  (анизотропии ма-



**Рис. 3.** Зависимость величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  от градиента скорости  $g$  для растворов соединения II в 1 М (1–7) и 0.05 М NaNO<sub>3</sub> (8–15). Концентрация полимера  $c = 0.103$  (1), 0.0802 (2), 0.0652 (3), 0.0544 (4), 0.0405 (5), 0.0312 (6), 0.0212 (7), 0.0702 (8), 0.0598 (9), 0.0493 (10), 0.0406 (11), 0.0347 (12), 0.0246 (13), 0.0203 (14), 0.0151 мас. % (15).

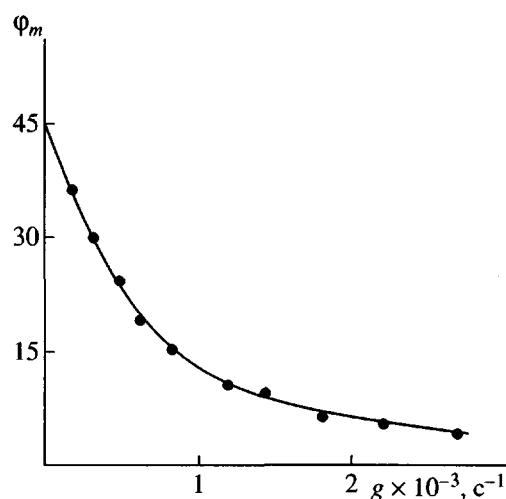
кроформы при конечном значении концентрации раствора) согласно уравнению

$$\theta_f^* = \theta_f(1 - q[\eta]c + \dots),$$

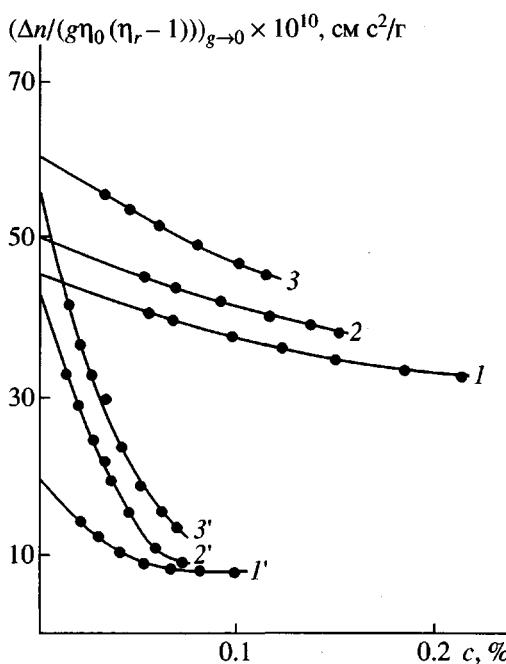
где  $q$  – положительная константа,  $\theta_f$  – анизотропия макроформы в бесконечно разбавленном растворе [28].

Таким образом, для изученных систем в 1–0.05 М NaNO<sub>3</sub> определяющим является эффект макроформы.

В таблице приведены величины оптического коэффициента сдвига  $[\eta]/[\eta] = \{(\Delta n/(g\eta_0(\eta_r - 1)))_{g \rightarrow 0}\}_{c \rightarrow 0}$ , а также характеристические величины ДЛП  $[n]$  при различных значениях  $I$ . Как видно, величина  $[n]/[\eta]$  (и особенно  $[n]$ ) значительно возрастает при разворачивании полионов вследствие дальних электростатических взаимодействий.



**Рис. 4.** Зависимость угла ориентации  $\Phi_m$  от градиента скорости  $g$  для раствора соединения II ( $c = 0.0495$  мас.%) в 0.1 М NaNO<sub>3</sub>.



**Рис. 5.** Зависимость  $(\Delta n/(g\eta_0(\eta_r - 1)))_{g \rightarrow 0}$  от концентрации полимера  $c$  для растворов соединения I (1–3) и II (1'–3') при  $I = 1$  (1, 1'), 0.1 (2, 2') и 0.05 моль/л (3, 3').

В работе [23] было показано, что при  $I = 1$  моль/л для соединения I и гомополимера 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты (а значит, и для соединения II, так как сегментная анизотропия полиакриламида мала [29])  $[\eta_e] + [\eta_{fs}] \ll [\eta_f]$ , т.е. выполняется приближение  $[\eta] \approx [\eta_f]$ . Отсутствие эффекта близкодействия ( $A \sim \text{const}$ ) в исследуемой области изменения  $I$  позволяет использо-

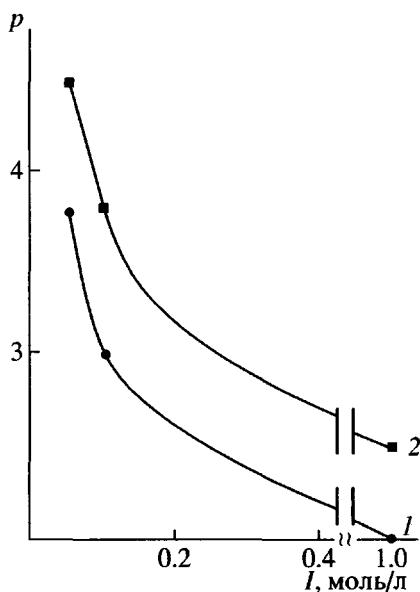


Рис. 6. Зависимость степени асимметрии формы макромолекулы  $p$  от ионной силы среды  $I$  для соединений I (1) и II (2).

вать указанное приближение и в случае  $I = 0.1$  и  $0.05$  моль/л.

В таблице и на рис. 6 представлены величины степени асимметрии формы макромолекулы  $p$ , полученные на основании соотношения (1), для соединений I и II при различных значениях  $I$ . Как видно, величина  $p$  при уменьшении ионной силы от 1 до 0.05 моль/л возрастает в ~2 раза: от  $p = 2-2.5$ , что соответствует гауссовому клубку, до  $p \approx 4-4.5$  (конформация развернутого асимметричного клубка); асимметрия формы для макромолекулы соединения II  $p = 2.5$  совпадает с таковой для полиакриламида [29]. Это свидетельствует о достаточно сильном влиянии объемных взаимодействий в полиионах, имеющих полиэлектролитную природу, на форму полиационов. Отсюда следует, что объемные эффекты в полиионах отличаются от объемных эффектов в неионогенных полимерах, где набухание полимерного клубка за счет сил дальнодействия не приводит к заметному изменению параметра  $p$  [7].

Таким образом, конформация высокомолекулярных гибких полиационов в разбавленном растворе с умеренной ионной силой значительно отличается как от конформации жесткого стержня, так и от конформации набухшего клубка с  $p = 2-2.5$ . Полученные данные коррелируют с результатами математического моделирования [14, 17] и выводами, сделанными в работах [10, 11] для гибкоцепных полиэлектролитов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Manning G.S. // Accounts. Chem. Phys. 1979. V. 12. № 12. P. 443.
- Scolnick J., Fixman M. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 944.
- Odijk T. // Polymer. 1978. V. 19. № 8. P. 989.
- Де Жени П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
- Matoussi H., Karasz F.E., Langley K.H. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 5. P. 3593.
- Krause R., Meier E.E., Deggemann M., Hagenbuchle M., Schulz S.F., Weber R. // Physica. A. 1989. V. 160. № 2. P. 135.
- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 9. С. 1401.
- Крон А.К., Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 8. С. 1235.
- Фостер С., Шмидт М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1900.
- Yamanaka J., Matsuoka H., Kitano H., Hasegawa M., Ise N. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 2. P. 587.
- Higgs P.G., Orland H. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 5. P. 4506.
- Peterson C., Sommelius O., Soderberg B. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 12. P. 5233.
- Dobrynin A.V., Rubinstein M., Colby R.H. // Macromolecules. 1995. V. 26. № 6. P. 1859.
- Christos G.A., Garnie S.L., Creamer T.P. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 3. P. 1121.
- Abscal J.L.F., Sassi A.P., Blanch H.W., Prausnitz J.M. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 5. P. 4231.
- Seidel C., Schlacken H., Mueller I. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 2. P. 333.
- Alexandrovic Z. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 11. P. 4377.
- Noda J., Truge T., Nagasawa M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 74. № 4. P. 710.
- Веселков А. Н., Морошкин В.А., Полякова П. Д., Шпунгин И. Л., Фрисман Э. В. // Молек. биол. 1976. Т. 10. № 5. С. 1050.
- Кленин С. И., Валуева С. В., Любина С. Я., Петрова С. Ф., Шишкова Г. В., Молотков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1164.
- Валуева С. В., Киппер А. И., Любина С. Я., Шишкова Г. В., Молотков В. А., Кленин С. И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 35.

23. Валуева С. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: ИВС РАН, 1996.
24. Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. Р.238.
25. Debye P. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. № 10. P. 636.
26. Pals D.T.E., Hermans J. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 5. P. 733.
27. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
28. Frisman E. V., Tsvetkov V. N. // J. Polym. Sci. 1958. V. 30. № 121. P. 297.
29. Кленин С. И., Любина С. Я., Барановская И.А., Быкова Е. Н., Макогон Б. П., Молотков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 439.

## The Effect of Ionic Strength on the Shape Assymetry of High-Molecular-Mass Flexible Polyions in Dilute Aqueous-Saline Solutions

S. V. Valueva, A. I. Kipper, N. V. Rumyantseva, and S. I. Klenin

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—The aqueous-saline dilute solutions of high-molecular-mass flexible polyelectrolytes, salts of poly(2-methacryloyloxyethyltrimethyl ammonium) ( $M_w = 9.6 \times 10^6$ ) and 2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid copolymer with acrylamide ( $M_w = 6 \times 10^6$ ) were studied by flow birefringence, viscometry, and light scattering. It was found that, in the region of moderate ionic strengths  $I$ , the shape asymmetry of polyions  $p$  varies from 2.0–2.5 at  $I = 1 \text{ mol/l}$  (a Gaussian coil) to ~4–4.5 at  $I = 0.05 \text{ mol/l}$  (an extended asymmetric coil). The experimental evidence is compared with the results from the theoretical and experimental studies of  $p$  as a function of  $I$ .