

УДК 541.64:535.5:532.73

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИБКОЦЕПНОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ИОННОЙ СИЛЫ СРЕДЫ

© 2002 г. С. В. Валуева, А. И. Киппер, И. Г. Силинская,
Н. А. Калинина, С. И. Кленин

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

Поступила в редакцию 22.01.2001 г.

Принята в печать 02.07.2001 г.

Методами ДЛП в потоке и рассеяния поляризованного света изучены водно-солевые полуразбавленные растворы высокомолекулярного ($M_w = 6 \times 10^6$) гибкоцепного полиэлектролита – сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с акриламидом при варьировании ионной силы среды I ($I = 1$ и 0.1 моль/л). Показано, что в растворах исследованного сополимера образуются “доменные” структуры, морфология которых задается ионной силой раствора. В случае подавленных электростатических взаимодействий формируется флюктуационная сетка зацеплений.

В настоящее время опубликовано множество работ, посвященных полуразбавленным растворам неионогенных полимеров [1–4]. Для таких систем установлено, что в области перехода от режима разбавленного к режиму полуразбавленного раствора происходит формирование флюктуационной сетки зацеплений [5]. Этот процесс обычно наблюдается при концентрации раствора, сравнимой со средней концентрацией звеньев в полимерном клубке и вполне удовлетворительно коррелирует с величиной обратной характеристической вязкости данного полимера в соответствующем растворителе [6]. Положение области перехода от режима разбавленного к режиму полуразбавленного раствора определяется степенью полимеризации, гибкостью полимерной цепи, термодинамическим качеством растворителя [5, 7–9].

Значительно менее изучено поведение полуразбавленных растворов полиэлектролитов. В этом случае существенным фактором, определяющим структуру раствора, является электростатическое отталкивание между полионами, что, по-видимому, должно влиять как на положение области перехода, так и на параметры, характеризующие морфологию полуразбавленного раствора.

Немногочисленные работы, посвященные полуразбавленным растворам полиэлектролитов,

E-mail: kipper@imc.macro.ru (Киппер Альберт Иванович).

указывают на существование области концентраций (полуразбавленный раствор без зацеплений), характеризующейся возникновением ориентационного порядка [10, 11]. Этим растворы полиэлектролитов кардинально отличаются от растворов неионогенных полимеров.

Следует отметить, что в качестве экспериментальных методов исследования полуразбавленных растворов полимеров чаще всего использовали вискозиметрию и динамическое рассеяние света. Для уточнения картины поведения полуразбавленных растворов полимеров целесообразно привлекать данные, полученные и другими методами современной физикохимии полимеров.

Цель настоящей работы – исследование процесса структурообразования полуразбавленных растворов высокомолекулярного гибкоцепного полиэлектролита при варьировании ионной силы среды I методами ДЛП в потоке и рассеяния поляризованного света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объекта исследования использовали высокомолекулярный ($M_w = 6 \times 10^6$) гибкоцепной полиэлектролит – статистический сополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с ак-

риламидом (I) в соотношении 20 : 80 мас. %. Способ получения и детальный анализ молекулярно-конформационных параметров данного образца описаны в работе [12]. Растворы сополимера изучали при двух значениях $I = 1$ и 0.1 моль/л (NaNO_3).

Очистку растворов и растворителей осуществляли центрифугированием при скорости вращения ротора 15 000 об/мин в течение 1–1.5 ч.

Методы исследования

ДЛП в потоке. Величину ДЛП ΔI в зависимости от градиента скорости вращения ротора g , концентрации полимера c и ионной силы среды I измеряли по методике [13]. Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором высотой 4 см и величиной зазора между ротором и статором 3×10^{-2} см. Измерения проводили при $g < g_k$, где g_k – градиент скорости, при котором наступает турбулентность потока. Исследованные растворы обладают положительным ДЛП.

Вискозиметрия. Величину относительной вязкости η_r определяли на капиллярном вискозиметре Оствальда со временем истечения воды 120 ± 0.2 с при 21°C.

Рассеяние поляризованного света. Исследования проводили на приборе ФПС-3М с фотоэлектрической системой регистрации интенсивности света, рассеянного в интервале углов $\theta = 40^\circ$ – 140° (длина волны падающего света 546 нм). Калибровку осуществляли по бензолу: рэлеевское отношение для бензола при данной длине волны падающего света составляет $16.3 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

В настоящей работе угловые зависимости вертикальной V_v и горизонтальной H_v поляризованных компонент рассеянного света измеряли по методике [14]. Расчет параметров рассеивающей среды проводили в рамках статистической теории Дебая–Бики [15]. Это позволяет определить из угловой зависимости V_v изотропные параметры структуры: средний квадрат флуктуации средней поляризуемости рассеивающего микрообъёма $\overline{\langle \eta \rangle^2}$ и радиус корреляции флуктуаций поляризуемости α_v ; из угловой зависимости H_v – квадрат средней оптической анизотропии $\langle \delta \rangle^2$ и радиус корреляции ориентации оптических осей рассеивающих элементов объема α_H . В работах [16, 17] показано, что параметры изотропной структуры связаны с размерами α_v макромолекул или ассоциатов и с микрогетерогенностью $\overline{\langle \eta \rangle^2}$ как функцией флуктуации плотности; характер зависимости параметров анизотропной структуры от концентра-

ции позволяет определить упорядоченность системы и статистические размеры ориентированных областей.

Известно, что макромолекулы обладают некоторой собственной оптической анизотропией, которая обуславливает существование деполяризованной компоненты в молекулярном рассеянии света. В работе [18] используются модельные представления: анизотропное рассеяние от раствора конечной концентрации, характеризуемое значениями параметров $\langle \delta \rangle^2$ и α_H , описывается как рассеяние от частиц, обладающих определенной эффективной оптической анизотропией. Эта величина при нулевой концентрации ($c = 0$) совпадает со значением собственной сегментной анизотропии макромолекулы полиамидиомида [16], полученным из экспериментальных данных по ДЛП в потоке. Совместное изучение структуры разбавленных растворов методом ДЛП в потоке и рассеяния поляризованного света (несмотря на различие методических и теоретических подходов) дает возможность исследовать структурную организацию полуразбавленных растворов сложных полимерных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных по концентрационной зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ ($\eta_{\text{уд}} \equiv \eta_r - 1$) в области разбавленного раствора определили характеристическую вязкость $[\eta] \equiv (\eta_{\text{уд}}/c)_c \rightarrow 0$ ($[\eta] = 11.5$ при $I = 1$ моль/л, $[\eta] = 14.5$ при $I = 1$ моль/л [12]) и оценили концентрацию Дебая $c^* \sim 1/[\eta]$, выше которой раствор является полуразбавленным. Было установлено, что $c^* \sim 0.09\%$ ($I = 1$ моль/л), $c^* \sim 0.07\%$ ($I = 0.1$ моль/л) (рис. 1).

Анализ вискозиметрических данных, представленных на рис. 1, показал, во-первых, что во всей исследованной области концентраций при уменьшении I наблюдается увеличение приведенной вязкости растворов, т.е. имеет место полиэлектролитное набухание полимеров, во-вторых, что в 0.1M NaNO_3 помимо c^* существуют дополнительные критически точки ($c \sim 0.2$, ~ 0.4 и $\sim 0.5\%$) – точки изменения наклона касательной к кривой $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$.

Согласно данным по рассеянию света, для раствора 1M NaNO_3 угловые зависимости $(V_v - 4/3H_v)^{-1/2}$ линейны во всем исследованном интервале концентраций (рис. 2а), за исключением $c = c^* \sim 0.09\%$. В этом случае на экспериментальной кривой наблюдается излом, указывающий на существование в растворе дополнительных более крупных рассеивающих элементов. Это харак-

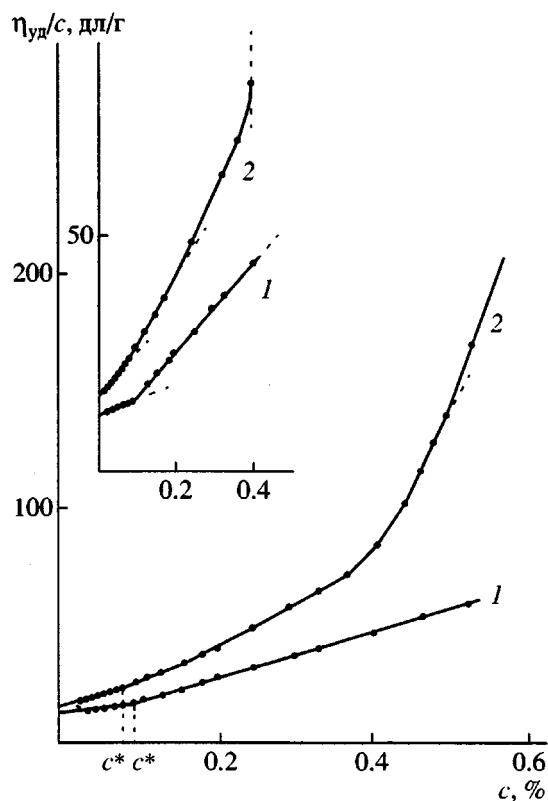


Рис. 1. Концентрационная зависимость η_{ud}/c для сополимера I при $I = 1$ (1) и 0.1 моль/л (2).

терно для системы с подавленным полиэлектролитным эффектом, находящейся в состоянии перехода из разбавленного в полуразбавленный раствор, что сопровождается формированием флюктуационной сетки зацеплений. Для системы в растворе 0.1М NaNO_3 характерна более сложная зависимость (рис. 2б): для всех изученных концентраций растворов в области углов 40° – 80° наблюдаются аномально высокие значения интенсивности светорассеяния. При экстраполяции к нулевому углу рассеяния это приводит к значениям размеров рассеивающих образований сравнимым с длиной световой волны. Такой эффект может быть связан с ограничением свободных флюктуаций полимерных клубков в растворе вследствие не-полностью подавленных полиэлектролитных взаимодействий и соответственно с увеличением радиуса корреляции этих флюктуаций.

Области критических концентраций, обнаруженные методом вискозиметрии в системе полимер–0.1М NaNO_3 соответствуют экстремальным значениям изотропного и анизотропного рассеяния света (рис. 3). В области $c \sim 0.2$ – 0.5% имеется максимум значений приведенной интенсивности изотропной ($V_{v,90^\circ}$) и анизотропной ($H_{v,90^\circ}$) компонент света, рассеянного под углом 90° . Угловой

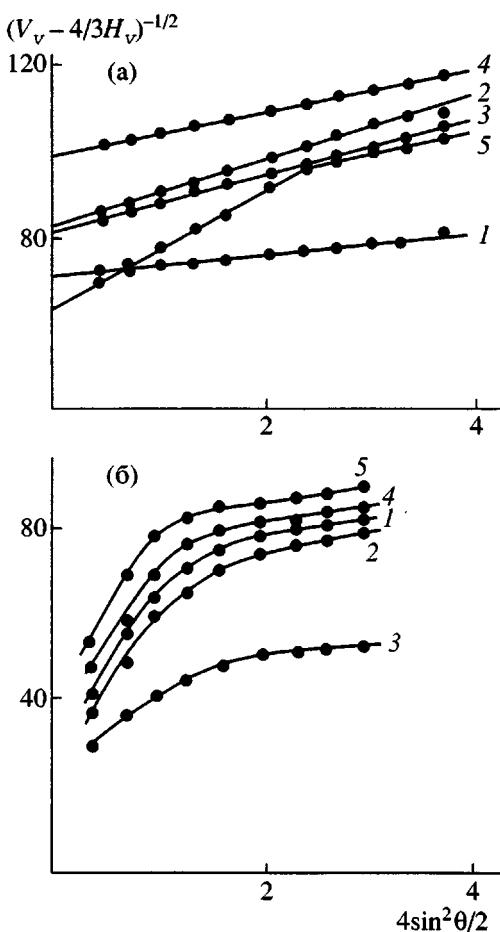


Рис. 2. Зависимость $(V_v - 4/3H_v)^{-1/2}$ от $4\sin^2(\theta/2)$ (θ – угол рассеяния) для системы сополимер I–1М NaNO_3 при $c = 0.53$ (1), 0.40 (2), 0.31 (3), 0.20 (4), 0.09% (5) (а) и для системы сополимер I–0.1М NaNO_3 при $c = 0.61$ (1), 0.50 (2), 0.40 (3), 0.20 (4), 0.07% (5) (б).

зависимости приведенной интенсивности анизотропного рассеяния в этом случае не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии взаимной ориентации сегментов макромолекул между собой.

Аналогичная картина наблюдается при рассмотрении концентрационной зависимости величины приведенного ДЛП $(\Delta n/(g\eta_0 c))_{g \rightarrow 0}$ (рис. 4, η_0 – вязкость растворителя)¹. Обычно, для высокомолекулярных гибкоцепных полимеров в разбавленном растворе с ненулевым инкрементом показателя преломления $\partial n/\partial c$ (в нашем случае $\partial n/\partial c = 0.157 \text{ см}^3/\text{г}$ [12]) имеет место монотонно убывающий характер концентрационной зависимости величины приведенного ДЛП, что обусловлено

¹ Ввиду значительной кривизны графика $\eta_{ud}/c = f(c)$ (рис. 1) вместо часто используемой зависимости $(\Delta n/(g\eta_0(\eta_r - 1)))_{g \rightarrow 0} = f(c)$ на рис. 4 представлена зависимость $(\Delta n/(g\eta_0 c))_{g \rightarrow 0} = f(c)$.

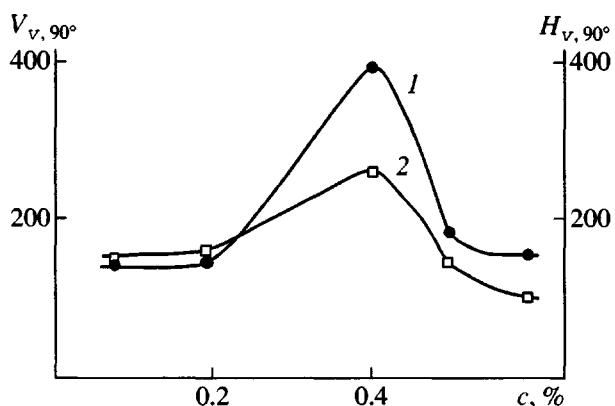


Рис. 3. Концентрационные зависимости рэлеевского отношения изотропной $V_{v, 90^\circ}$ (1) и анизотропной $H_{v, 90^\circ}$ (2) компонент света, рассеянного под углом 90° для системы сополимер I-0.1M NaNO_3 .

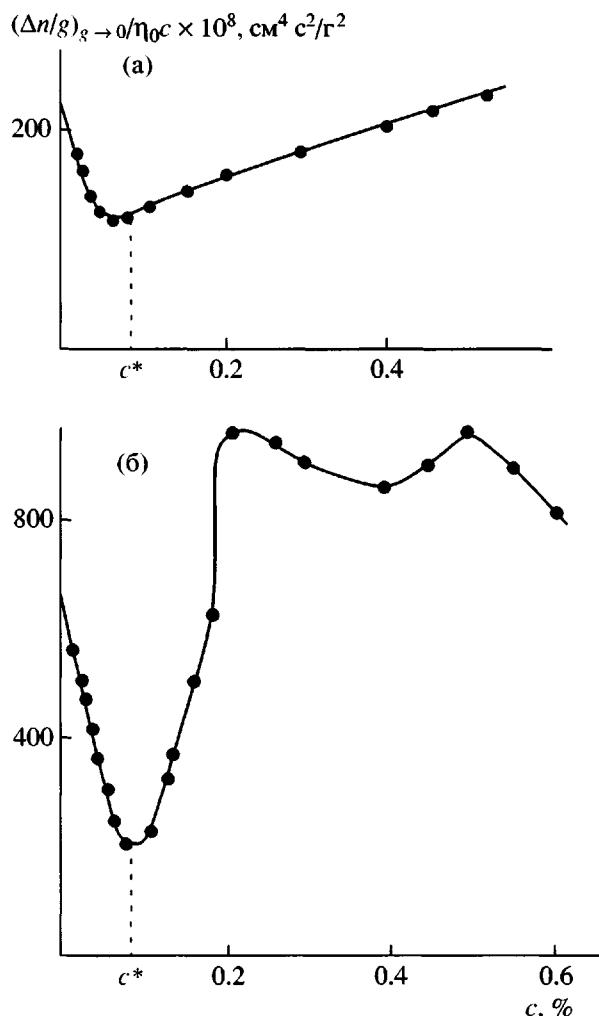


Рис. 4. Концентрационная зависимость приведенной величины двойного лучепреломления $(\Delta n/(g\eta_0 c))_{g \rightarrow 0}$ для растворов сополимера I при $I = 1$ (а) и 0.1 моль/л (б).

уменьшением эффекта макроформы [13]. В рассматриваемом случае зависимость немонотонная: для $I = 1$ моль/л (рис. 4а) она имеет критическую точку при $c = c^* \sim 0.09\%$; в 0.1M NaNO_3 (рис. 4б) критические точки существуют при $c = c^* \sim 0.07\%$, $c \sim 0.2$; 0.4 и 0.5%, что коррелирует с данными по вискозиметрии и рассеянию света.

Известно, что при $c > c^*$ для неионогенных высокомолекулярных гибкоцепных полимеров происходит полное исчезновение эффекта макроформы [13], поэтому наблюдаемая оптическая анизотропия преимущественно является сегментной анизотропией. Таким образом, возрастание оптической анизотропии при $c > c^*$ в 1M NaNO_3 и $c \sim 0.07$ –0.2% в 0.1M NaNO_3 можно объяснить увеличением параметров сегмента цепи сополимера I вследствие образования вторичных структур, обусловленных, например, сильными специфическими взаимодействиями по типу водородных связей ($-\text{NH}_2 \dots \text{O}=\text{C}$; $-\text{SO}_3\text{H} \dots \text{O}=\text{C}$) и диполь-дипольных взаимодействий в 1M NaNO_3 или взаимодействиями ионогенных групп в 0.1M NaNO_3 [19]. В частности, на повышенную жесткость цепи указывает “стремление” к насыщению кривых $\Delta n = f(g)$ ($I = 1$ моль/л, $c^* < c < 0.4\%$) в области больших значений g (рис. 5) [13].

Известно, что для растворов неионогенных гибкоцепных полимеров средний радиус корреляции флюктуаций поляризуемости α_V по мере роста концентраций вплоть до концентрации Дебая сначала уменьшается до величин $\alpha_{V,0}$, соответствующих невозмущенным размерам макромолекул $\langle R_g^2 \rangle_0^{1/2}$, а затем возрастает вследствие их агрегации [16]. Для неионогенных полимеров, характеризующихся наличием функциональных групп, обуславливающих сильные специфические взаимодействия (что, по-видимому, имеет место при $I = 1$ моль/л), существенное увеличение α_V отражает процесс межмолекулярной локальной ассоциации в растворе [17].

В отличие от неионогенных полимерных систем, величины параметра α_V , определенные для конечных концентраций растворов полимера в 1M NaNO_3 , оказываются существенно меньшими (рис. 6, кривая 1), чем теоретически рассчитанная величина $\alpha_{V,0} = 65$ нм ($\alpha_{V,0}^2 = 1/6 \langle R_g^2 \rangle_0$, где $\langle R_g^2 \rangle_0^{1/2} = 160$ нм [12]). Этот параметр несколько уменьшается с ростом c , что свидетельствует об отсутствии межмолекулярной ассоциации в области $c > c^*$. Отсутствие микроагрегации во всем исследованном интервале концентраций подтверждает также характер зависимости $\Delta n = f(g)$: в широком ди-

апазоне изменения g зависимости линейны и проходят через начало координат (рис. 5) [13].

В связи с тем, что в системе с подавленными полиэлектролитными эффектами в изученной области концентраций, вероятно, происходит образование флуктуационной сетки зацеплений [10, 11], параметр α_V , по-видимому, характеризует корреляционный размер ее междуузлия, а возрастающий при $c > 0.4\%$ параметр $\langle \eta^2 \rangle$ (рис. 7, кривая 1) – увеличение количества зацеплений.

Данные, представленные на рис. 6 (кривая 2) показывают, что в системе сополимер I–1М NaNO₃ при $c > c^*$ наблюдается также взаимная ориентация анизотропных элементарных рассеивающих объемов в пределах размеров макромолекулы (образуются “микродомены” флуктуационного характера [20]), поэтому величина радиуса корреляции ориентации главных оптических осей рассеивающих элементов объема раствора $\alpha_H \sim 50–65$ нм, рассчитанная на основании экспериментальной зависимости $(H_V)^{-1/2} = f(4\sin^2\theta/2)$, близка к величине $\alpha_{V,0} = 65$ нм. Последняя соответствует размерам изолированной макромолекулы. Вывод об образовании “микродоменов” согласуется с предположением, сделанным выше, на основании данных по ДЛП в потоке (рис. 4а).

Поскольку угловая зависимость H_V компоненты рассеяния для этой системы при $c < 0.4\%$ представляет собой прямую с изломом в области 90°, расчет анизотропных параметров структуры раствора дает возможность выделить два одновременно существующих типа корреляции ориентации в системе [16]: менее протяженные области с более высокой анизотропией и более крупные, но менее анизотропные области (рис. 6, 7). Полученные данные показывают, что, наряду с жесткими взаимно ориентированными сегментами макромолекул, образующих “микродомены” с корреляционными размерами $\alpha_H = 60–65$ нм, существуют небольшие ориентированные области с $\alpha_H = 20$ нм и высокой плотностью анизотропии. Наличие “микродоменов” двух типов, по-видимому, связано с сополимерной природой полииона: различным влиянием растворителя на акриламидные (образуются преимущественно водородные связи) и кислотные группы (превалируют диполь-дипольные взаимодействия). При дальнейшем росте концентрации полимера влияние растворителя уменьшается, и в системе возникает более однородная анизотропная структура.

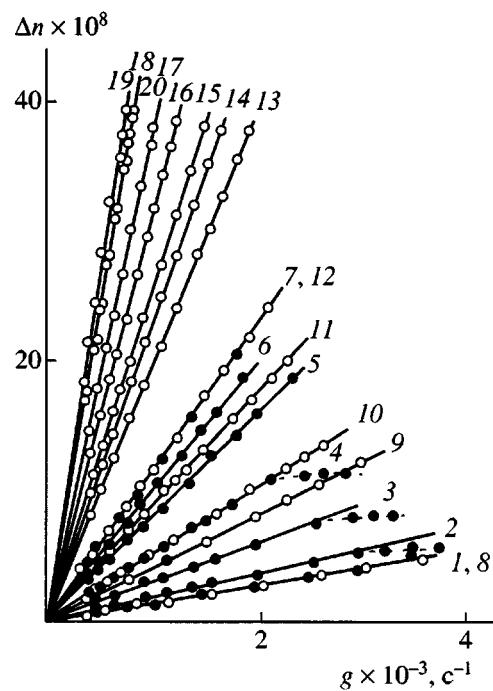


Рис. 5. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g для растворов сополимера I при $I = 1$ (1–7) и 0.1 моль/л (8–20). Концентрации раствора $c = 0.103$ (1), 0.151 (2), 0.195 (3), 0.292 (4), 0.402 (5), 0.465 (6), 0.527 (7), 0.089 (8), 0.125 (9), 0.138 (10), 0.162 (11), 0.189 (12), 0.21 (13), 0.258 (14), 0.29 (15), 0.398 (16), 0.445 (17), 0.505 (18), 0.55 (19) и 0.6 мас. % (20).

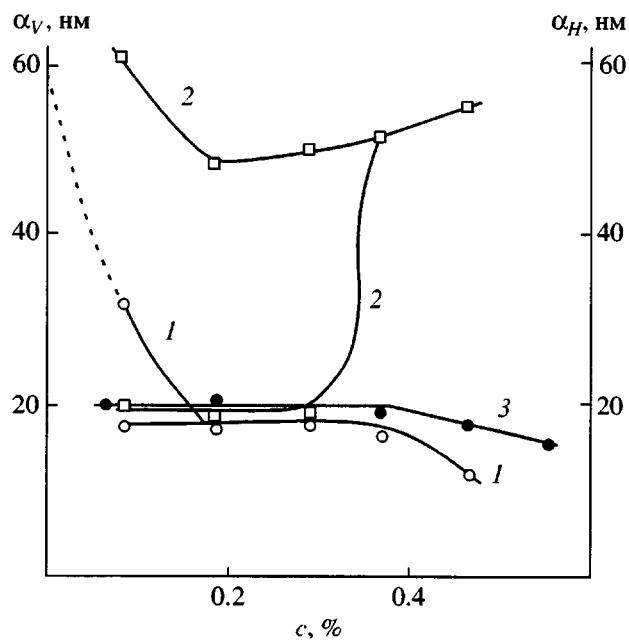


Рис. 6. Концентрационные зависимости параметров α_V (1) и α_H (2) для системы сополимер I–1М NaNO₃ и параметра α_V (3) для системы сополимер I–0.1М NaNO₃.

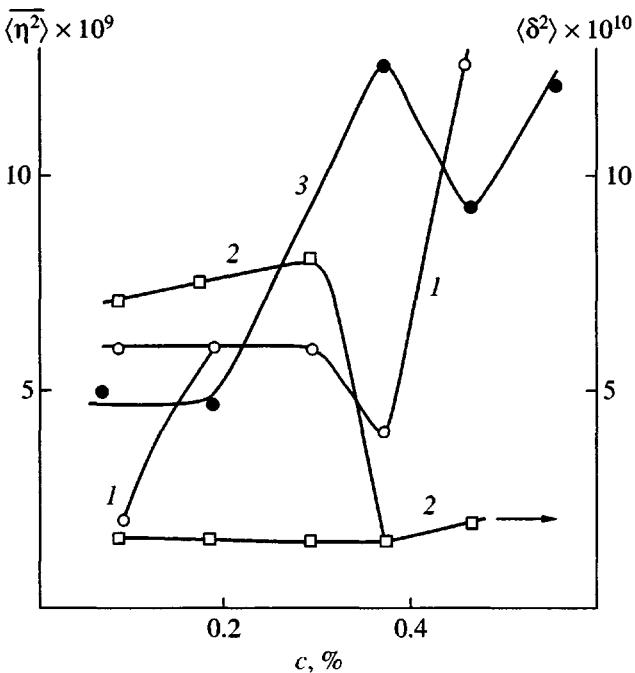


Рис. 7. Концентрационные зависимости параметров $\langle \eta^2 \rangle$ (1) и $\langle \delta^2 \rangle$ (2) для системы сополимер I-1M NaNO₃ и параметра $\langle \eta^2 \rangle$ (3) для системы сополимер I-0.1M NaNO₃.

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные методами ДЛП в потоке и рассеяния поляризованного света, позволяют заключить, что в полуразбавленном растворе сополимер I при подавленных электростатических взаимодействиях, наряду с формированием флюктуационной сетки зацеплений образуются микродоменные структуры, представляющие собой ориентированные относительно друг друга сегменты макромолекул.

Величина параметра изотропной структуры α_v для полимера в 0.1M NaNO₃, рассчитанная из линейного участка угловой зависимости $1/(V_v - 4/3H_v)^{1/2}$ (рис. 2б), составляет 20 нм. Этот размер превышает аналогичную величину для сополимера I в 1M NaNO₃, что отражает несколько большие макромолекулярные размеры для меньшей ионной силы (рис. 6, кривые 1 и 3). Наряду с этими сравнительно небольшими областями в системе с не-полностью подавленными полиэлектролитными эффектами во всем изученном концентрационном интервале существуют флюктуационные области с размерами, сопоставимыми с длиной волны падающего света. Данные динамического рассеяния света для полиэлектролита, полученные в

работе [10, 21], показывают, что в полуразбавленных растворах существует бимодальное распределение: быстрая мода соответствует диффузии "микродоменов", мода медленной диффузии обусловлена электростатическим взаимодействием, ограничивающим свободную флюктуацию полимерных клубков, и не связана с процессами ассоциации. Таким образом, и для исследованной системы в 0.1M NaNO₃ электростатические взаимодействия между одноименно заряженными фрагментами макромолекул препятствуют как образованию ассоциатов, так и взаимопроникновению клубков и формированию флюктуационной сетки зацеплений в точке Дебая. Данные ДЛП в потоке (рис. 5) также позволяют исключить наличие микроассоциатов в системе сополимер I-0.1M NaNO₃.

При измерении анизотропного рассеяния света раствором полимера ($I = 0.1$ моль/л) в отличие от случая $I = 1$ моль/л, как отмечалось выше, наблюдается симметричная индикаторика рассеяния. Это указывает на отсутствие корреляции в ориентации анизотропных элементов. По-видимому, полиэлектролитное отталкивание препятствует формированию микроупорядоченных структур ("микродоменов"), обусловленных неэлектростатическими силами.

Таким образом, наблюдаемое при $I = 0.1$ моль/л "аномальное" поведение оптической анизотропии (рост при $c \sim 0.1\text{--}0.2\%$, рис. 4) не может быть объяснено с позиций "микродоменной" структуры раствора. В данном случае можно предположить существование ориентации отдельных полимерных цепей относительно друг друга (образование "макродоменов") под воздействием гидродинамического поля. Это вновь приводит к появлению эффекта макроформы из-за увеличения степени асимметрии формы p макромолекулы ($p \gg p_r$, p_r – величина параметра p для гауссова клубка) [13]. Заметим, что даже при $c < c^*$ значение p в 0.1M NaNO₃ превосходит аналогичную величину при подавленных электростатических взаимодействиях [12]. Так как исследованный полимер является слабо заряженным (в цепи всего 20% ионогенных групп, ионная сила достаточно велика), то, по-видимому, "макродомены" формируются в основном путем образования ионных пар [10, 22].

Важно подчеркнуть, что отсутствие корреляции в ориентации анизотропных элементов по данным рассеяния поляризованного света в системе сополимер I–0.1 M NaNO₃ связано с методическими особенностями: при исследовании растворов полиэлектролита методом ДЛП в потоке существенное влияние на раствор оказывает поле градиентов скорости, отсутствующее в методе светорассеяния. Поэтому ориентационные эффекты в указанной системе выявляются только методом ДЛП в потоке.

Последующее уменьшение оптической анизотропии, по данным ДЛП в потоке (рис. 4) при $c \sim 0.2\text{--}0.4\%$, может быть обусловлено большей заторможенностью взаимной ориентации сегментов в “макродоменах” вследствие увеличения c . Это подтверждается данными по изотропному рассеянию света (рис. 7, кривая 3). Экстремальный ход зависимости $\langle \eta^2 \rangle$ от c и сопоставимые с длиной световой волны статистические размеры элементов изотропной структуры для системы сополимер I–0.1M NaNO₃ в области $c \sim 0.2\text{--}0.4\%$ свидетельствуют о различных способах формирования флюктуационной структуры для системы при полном и частичном подавлении полиэлектролитных эффектов.

Колебания величины оптической анизотропии при $c > 0.4\%$, отраженные на рис. 4, можно объяснить процессами локальной перестройки флюктуационной структуры в системе сополимер I–0.1M NaNO₃.

Авторы выражают благодарность Г.В. Шишкиной за предоставленный образец полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1980.
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. Mandel M. // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* / Ed. by Mark H.F. New York: Wiley, 1988. V. 11. P. 739.
5. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
6. Debye P. // *J. Chem. Phys.* 1946. V. 14. № 10. P. 636.
7. Klein J. // *Macromolecules*. 1978. V. 11. № 5. P. 852.
8. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
9. Mandel M. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 10. P. 3934.
10. Литманович Е.А., Оrlenева А.П., Королев Б.А., Касаикин В.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1035.
11. Оrlenева 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.
12. Валуева С.В., Киппер А.И., Румянцева Н.В., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1152.
13. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
14. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
15. Stein P. // *Polymer Blends* / Ed. by Poul D.P., Newman S. New York; San Francisco; London: Acad. Press, 1978.
16. Калинина Н.А., Каллистов О.В., Кузнецова Н.П., Батракова Т.В., Ромашкова К.А., Гусинская В.А., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 695.
17. Каллистов О.В., Кривобоков В.В., Калинина Н.А., Силинская И.Г., Кутузов Ю.И., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.
18. Силинская И.Г., Каллистов О.В., Светлов Ю.Е., Кудрявцев В.В., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2278.
19. Валуева С.В., Киппер А.И., Любина С.Я., Шишкина Г.В., Молотков В.А., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 35.
20. Каллистов О.В., Калинина Н.А., Силинская И.Г., Сабанеева Н.В., Бочек А.М., Кривобоков В.В., Сидорович А.В. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 5. С. 819.
21. Оrlenева А.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1998.
22. Литманович Е.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1999.

Optical Properties of Semidilute Solutions of a High-Molecular-Mass Flexible-Chain Polyelectrolyte at Various Ionic Strengths of the Medium

S. V. Valueva, A. I. Kipper, I. G. Silinskaya, N. A. Kalinina, and S. I. Klenin

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

Abstract—The flow birefringence and polarized light scattering techniques were applied to study semidilute water-salt solutions of a high-molecular-mass ($M_w = 6 \times 10^6$) flexible-chain polyelectrolyte, the copolymer of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid with acrylamide, at different ionic strengths of the medium I ($I = 1$ and 0.1 mol/l). It was shown that “domain” structures with the morphology predetermined by the solution ionic strength were formed in the solutions of this copolymer. In the case of suppressed electrostatic interactions, a fluctuation network of entanglements was formed.