

УДК 541.64:532.73

ОБОБЩЕННАЯ ФОРМА СООТНОШЕНИЯ ФУОССА ДЛЯ ВЯЗКОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА¹

© 2005 г. И. Э. Сулейменов*, Т. В. Будтова**, Э. М. Шапенова*,
Н. Г. Бельникович**, Е. А. Бектуров***

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби
480078 Алматы, пр. аль-Фараби, 71, Республика Казахстан

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

***Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
480100 Алматы, ул. Уалиханова, 107, Республика Казахстан

Поступила в редакцию 29.09.2004 г.

Принята в печать 27.05.2005 г.

На примере гибкоцепного и полужесткоцепного полиэлектролитов исследованы зависимости вязкости разбавленных растворов, содержащих высоко- и низкомолекулярные электролиты, от концентрации растворенных веществ. Получена обобщенная зависимость, частным случаем которой является соотношение Фуосса. Теоретическое доказательство справедливости обобщенной формы соотношения Фуосса дано на основании прямого анализа системы дифференциальных уравнений, описывающих распределение концентраций подвижных ионов вне и внутри макромолекулярного клубка. Полученная обобщенная зависимость приведенной вязкости хорошо описывает экспериментальные результаты во всей области концентраций, в которой наблюдается полиэлектролитное набухание полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных физико-химических свойств заряженных макромолекул является полиэлектролитный эффект (аномальный рост вязкости, связанный с увеличением размеров клубка полиэлектролита при уменьшении концентрации полимера и существенное изменение вязкости при изменении ионной силы раствора). Этот эффект в последнее время вновь привлекает внимание исследователей в связи с заметно возросшим числом технологических и биомодельных приложений полиэлектролитов.

Большинство экспериментальных и теоретических работ затрагивают поведение полиэлектролитов в простых средах содержащих 1 : 1 электролит (не останавливаясь подробно на классических работах [1–3], приведем в качестве примера некоторые публикации последнего десятилетия [4–11]). Однако во многих практических приложениях полиэлектролиты находятся в солевых растворах сложного состава, содержащих ионы как одновалентных, так и поливалентных металлов. Это относится прежде всего к использованию полиэлектролитов в очистных технологиях, в фармацевтике (создание лекарственных препаратов пролонгированного действия), а также для моделирования поведения белковых макромолекул. Взаимодействие полиэлектролита с ионами поливалентных металлов приводит, как правило, к образованию мало- или не растворимого в воде комплекса полимер–металл. Формирование и свойства этих соединений изучены достаточно хорошо (например, работы [12, 13]). Известно, что взаимодействие иона поливалентного металла с полионом приводит к резкому уменьшению размера последнего. Однако детальное рассмотрение этих взаимодействий получило распространение

ролитов в солевых растворах содержащих 1 : 1 электролит (не останавливаясь подробно на классических работах [1–3], приведем в качестве примера некоторые публикации последнего десятилетия [4–11]). Однако во многих практических приложениях полиэлектролиты находятся в солевых растворах сложного состава, содержащих ионы как одновалентных, так и поливалентных металлов. Это относится прежде всего к использованию полиэлектролитов в очистных технологиях, в фармацевтике (создание лекарственных препаратов пролонгированного действия), а также для моделирования поведения белковых макромолекул. Взаимодействие полиэлектролита с ионами поливалентных металлов приводит, как правило, к образованию мало- или не растворимого в воде комплекса полимер–металл. Формирование и свойства этих соединений изучены достаточно хорошо (например, работы [12, 13]). Известно, что взаимодействие иона поливалентного металла с полионом приводит к резкому уменьшению размера последнего. Однако детальное рассмотрение этих взаимодействий получило распространение

¹ Работа выполнена в рамках договора о творческом сотрудничестве между Институтом химических наук им. А.Б. Бектурова Министерства образования и науки Республики Казахстан, Казахским Национальным университетом им. аль-Фараби и Институтом высокомолекулярных соединений РАН, а также при финансовой поддержке Санкт-Петербургского научного центра (региональный грант № 22 за 2000 г.).

E-mail: Tatiana.Budtova@ensmp.fr (Будтова Татьяна Владиленовна).

нение относительно недавно [14–21]. Например, для низких концентраций поливалентных ионов в растворе полиэлектролита предсказано формирование мицелл и агрегатов [16]; методом Монте-Карло промоделировано поведение полиэлектролита в присутствии трехвалентных ионов [17]; экспериментально и теоретически изучена фазовая диаграмма раствора полиэлектролита с добавлением ионов поливалентных металлов [16, 18, 19]; экспериментально показано, как изменяется стабильность полимер-металлического комплекса в зависимости от природы иона [20] и т.д. Одним из нерешенных вопросов является описание течения растворов полиэлектролитов в солевых растворах сложного состава.

В настоящей работе рассматривается вискозиметрическое поведение разбавленных растворов гибкого и полужесткого полиэлектролита в присутствии ионов моно- и поливалентных металлов и их смеси. Показано, что эмпирическое соотношение Фуосса (например, работа [22]), используемое для количественных предсказаний вязкости растворов полиэлектролитов, может быть представлено в обобщенной форме, справедливой также и для солевых растворов сложного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований

В работе изучали водные растворы следующих полимеров: полиакриловая кислота, нейтрализованная NaOH на 75% (ПАК-Na), $M = 1.2 \times 10^5$ ("Aldrich") и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), натриевая соль, $M = 9 \times 10^4$ и степенью замещения 0.7 ("Aldrich").

Для изменения ионной силы раствора использовали химически чистые CuSO_4 и Na_2SO_4 . Выбор солей был обусловлен двумя причинами: во-первых, ионы меди образуют не растворимый в воде комплекс как с ПАК-Na, так и с КМЦ, а ионы натрия – нет, и, во-вторых, анионы указанных солей одинаковы, что упрощает рассмотрение их смесей.

Методы

Измерения выполняли в капиллярном вискозиметре Уббелоде при 25°C. Время истечения растворителя 110 с, что исключало необходимость учета кинетической и сдвиговой поправок.

Погрешность вискозиметрических измерений составляла не более 3%. Концентрацию полимера измеряли в г/дл для соблюдения общепринятых закономерностей, однако сравнение концентрации полимера с концентрацией низкомолекулярной соли проводили в моль/л для адекватного учета ионной силы.

Эксперимент осуществляли следующим образом: исходный полимер ПАК-Na или КМЦ "модифицировали", добавляя к раствору полимера концентрации c_n определенное количество того или другого солевого раствора или их смеси в соотношении $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ (в моль/л), фиксируя отношение c_n/c_c (в моль/л), где c_c – суммарная концентрация соли; далее измеряли время истечения раствора "модифицированного" полимера при его последующем разбавлении водой. Таким образом, вначале приготавливали макромолекулы с различным содержанием ионов металлов (ионы меди образовывали не растворимый в воде комплекс с ионогенными группами полимера, а ионы натрия просто экранировали их заряд), и затем следили за изменением вязкости растворов при разбавлении.

Использованная методика отличается от классических – изоионного разбавления и разбавления солевым раствором. В последнем случае разбавление раствора полиэлектролита производят солевым раствором, т.е. в эксперименте поддерживается постоянной концентрация соли, но при каждом последующем разбавлении изменяется соотношение c_n/c_c . Такая методика оправдывает себя в тех случаях, когда не происходит образования не растворимого в воде соединения полимер-металл или когда с самого начала концентрация соли настолько велика, что полиэлектролитный эффект подавлен полностью. В этом случае можно говорить об определении характеристической вязкости, а значит, и размеров макромолекулы. Однако, как будет ясно из дальнейшего, указанная методика не совсем удобна для изучения полиэлектролитов в растворах солей сложного состава (в том числе солевых смесей, содержащих ионы поливалентных металлов). В рассматриваемом случае при взаимодействии с полиэлектролитом большинство ионов поливалентных металлов образуют не растворимые в воде соединения, и рост соотношения c_n/c_c выше определенного критического значения при разбавлении солевым раствором приводит к выпадению в осадок поли-

мер-металлического комплекса. Использованная в настоящей работе методика, т.е. разбавление водой "модифицированной" макромолекулы с поддержанием постоянным соотношением c_n/c_c позволяет непосредственно следить за изменением размеров клубка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлен пример зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}} = (\eta - \eta_0)/(c_n \eta_0)$, где η – вязкость раствора, η_0 – вязкость растворителя, от концентрации полимера c_n для одной серии экспериментов, в которой ПАК-На был модифицирован CuSO_4 с различными соотношениями мольных концентраций $c_n/c_c = 80, 10.7, 6.4$ и 2.1 . Также приведено разбавление немодифицированного ПАК-На водой (кривая 1). Видно, что при $c_n > 2c_c$ (в моль/л), модифицированный ПАК-На остается заряженной макромолекулой, размеры которой растут с уменьшением концентрации полимера (кривые 2–4). При $c_n/c_c \approx 2$ (на один ион меди приходится два иона COO^-) ионы меди связывают практически все ионизованные группы COO^- , и раствор полиэлектролита превращается в суспензию компактных клубков, чья характеристическая вязкость соответствует вязкости глобул. Дальнейшее уменьшение c_n/c_c (т.е. увеличение концентрации ионов Cu^{2+} в макромолекуле поликарилата натрия) приводит к выпадению полимера в осадок, и измерения вязкости невозможны. Аналогичные результаты были получены для растворов КМЦ + CuSO_4 .

Для сравнения различных способов разбавления (а именно, поддержания постоянной концентрации соли в растворе или отношения c_n/c_c) на рис. 1 приведена зависимость приведенной вязкости от концентрации ПАК-На при разбавлении раствором CuSO_4 постоянной концентрации 0.004 моль/л (кривая 6, штриховая линия). При таком разбавлении отношение c_n/c_c постоянно уменьшается (в данном эксперименте от 12.4 до 5.5), соответственно количество ионов меди Cu^{2+} , приходящихся на одну макромолекулу полиэлектролита, увеличивается, что приводит к выпадению полимера в осадок. Очевидно, что для систем полиэлектролит + соль поливалентного металла, в которых образуется не растворимый в воде полимер-металлический комплекс, разбавление

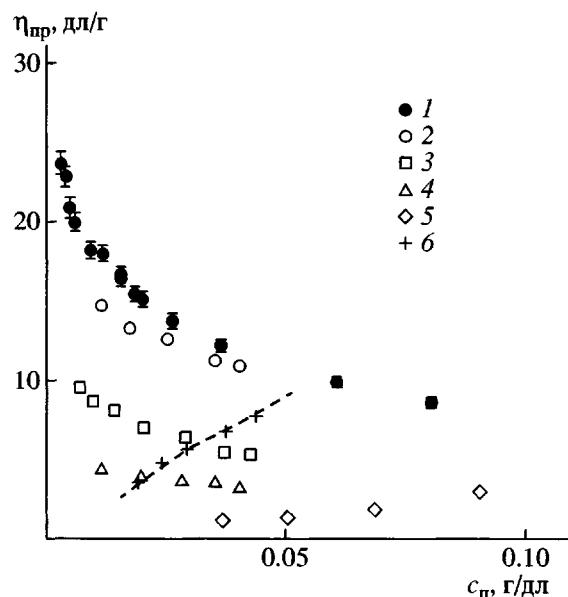


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера при разбавлении водой системы ПАК-На + CuSO_4 с $c_c = 0$ (1), $c_n/c_c = 80$ (2), 10.7 (3), 6.4 (4) и 2.1 (5). Кривая 6 соответствует разбавлению ПАК-На раствором CuSO_4 концентрации 4×10^{-3} моль/л.

раствором соли постоянной концентрации всегда (при достижении $c_c > c_n$) приводит к выпадению полимера в осадок и соответственно к резкому падению вязкости.

В системе полиэлектролит + соль одновалентного металла, как правило, не происходит образования не растворимого в воде комплекса, поэтому измерения при $c_n/c_c < 2$ возможны. На рис. 2 приведен пример зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера для системы ПАК-На + Na_2SO_4 с соотношениями $c_n/c_c = 80, 10.7, 2.1$ и 1, а также $c_c = 0$ (разбавление водой). Видно, что при $c_n/c_c \leq 1$ (равное количество ионов COO^- и Na^+) кривые становятся все более пологими, что связано с подавлением полиэлектролитного эффекта, но не выпадением полимера в осадок. Аналогичные результаты были получены для системы КМЦ + Na_2SO_4 .

Рассмотрим поведение полиэлектролита в растворе смеси одно- и поливалентной солей $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4 = 1 : 1$. На рис. 3 приведена зависимость приведенной вязкости растворов КМЦ от концентрации полимера с соотношениями $c_n/c_c = 76, 9.5, 5.6, 1.9$ и при $c_c = 0$. Следует отметить, что в отношении c_n/c_c в качестве c_c указана сумма

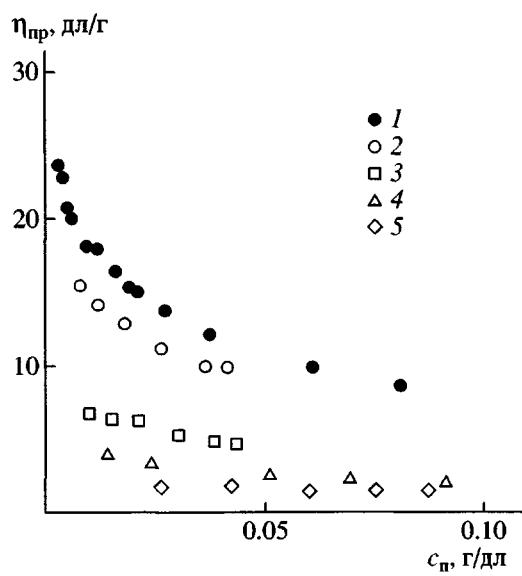


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера при разбавлении водой системы ПАК-Na + Na₂SO₄ с $c_c = 0$ (1), $c_{\text{п}}/c_c = 80$ (2), 10.7 (3), 2.1 (4) и 1.0 (5).

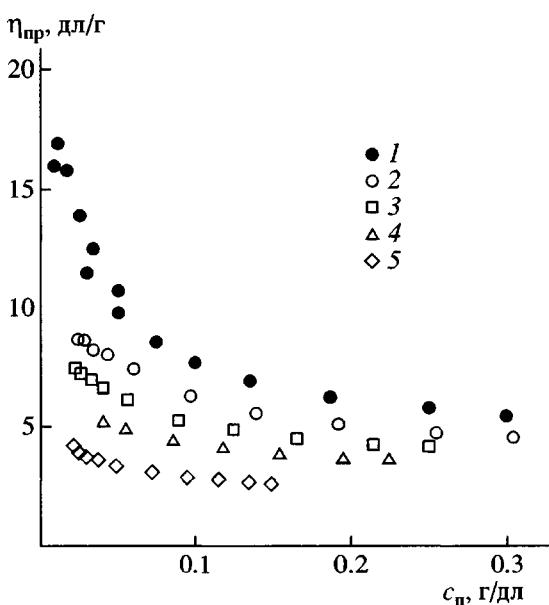


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера при разбавлении водой системы КМЦ + (CuSO₄ : Na₂SO₄ = 1 : 1) с $c_c = 0$ (1), $c_{\text{п}}/c_c = 76$ (2), 9.5 (3), 5.6 (4) и 1.9 (5).

марная концентрация соли, рассчитанная в моль/л. Аналогичные результаты были получены и для системы ПАК-Na + (Na₂SO₄ : CuSO₄ = 1 : 1). Видно, что поведение зависимостей приведенной вязкости от концентрации полимера для раствора полиэлектролита в смеси солей носит тот же характер, что и для полиэлектролита в однокомпонентной соли. Предел растворимости полиэлектролита в смеси Na₂SO₄ : CuSO₄ = 1 : 1 достигается при $c_{\text{п}}/c_c \leq 2$.

Анализ экспериментальных зависимостей в традиционных координатах соотношения Фуосса

Соотношение Фуосса представляет собой эмпирически установленное правило [22], которое, в частности, позволяет свести экспериментальные зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера к линейным:

$$\frac{\eta - \eta_0}{c_{\text{п}} \eta_0} = A + \frac{B}{\sqrt{c_{\text{п}}}}, \quad (1)$$

где A и B – эмпирические постоянные, зависящие от целого ряда параметров, в частности от гибкости полимера и концентрации соли в системе. Константа A иногда (что на наш взгляд не является

достаточно корректным) интерпретируется как характеристическая вязкость, т.е. величина, соответствующая размерам клубка в бесконечно разбавленном растворе. Константу B можно рассматривать как меру деформируемости клубка вследствие полиэлектролитного эффекта.

Использованная методика разбавления “модифицированного” полимера позволяет применить соотношение Фуосса к рассматриваемым системам непосредственно, поскольку отношение концентрации полимера к концентрации соли (смеси солей) поддерживали в экспериментах постоянным.

Для всех изученных систем ПАК-Na и КМЦ в растворах солей Na₂SO₄, CuSO₄ и их смесей для каждого соотношения [полимер] : [соль] было рассчитано свое значение “характеристической вязкости” A и коэффициента B (таблица). Значения величин A и B в соотношении Фуосса могут быть получены только в тех случаях, когда макромолекулы сохраняют свои полиэлектролитные свойства (соотношение Фуосса неприменимо или плохо применимо при $c_{\text{п}}/c_c \leq 2$ для ионов, образующих не растворимое в воде соединение с полиэлектролитом, и при $c_{\text{п}}/c_c \leq 1$ для остальных ионов). Видно, что значения коэффициентов A и B монотонно растут с увеличением соотношения

Коэффициенты A и B , рассчитанные по формуле Фуосса, для ПАК-На и КМЦ в растворах CuSO_4 , Na_2SO_4 и их смеси $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$

$c_{\text{п}}/c_{\text{с}}$	$A, \text{дл/г}$			$B, (\text{дл/г})^{0.5}$		
	Cu	Na	Cu : Na = 1 : 1	Cu	Na	Cu : Na = 1 : 1
ПАК-На						
2.0	—	0.9	0	—	0.4	0.4
10.8	2.6	2.9	—	0.6	0.4	—
80.0	6.9	5.4	3.5	0.9	0.9	1.4
$c_{\text{с}} = 0$	7.7	7.7	7.7	1.0	1.0	1.0
КМЦ						
1.9	—	1.8	1.8	—	0.5	0.3
5.6	2.2	2.1	1.5	0.9	0.7	0.9
9.5	2.1	2.1	2.4	1.0	1.0	0.9
80.0	2.7	2.7	2.7	1.4	1.2	1.1
$c_{\text{с}} = 0$	2.8	2.8	2.8	1.5	1.5	1.5

Примечание. Погрешность при определении коэффициентов по методу наименьших квадратов составляла не более 10%.

$c_{\text{п}}/c_{\text{с}}$ и достигают максимального значения для полиэлектролитов в воде. Полученный результат вытекает из природы полиэлектролитного эффекта: с повышением относительной концентрации низкомолекулярной соли (т.е. с уменьшением отношения $c_{\text{п}}/c_{\text{с}}$) полиэлектролитный эффект становится менее выраженным. Качественная интерпретация этого эффекта вполне прозрачна: наличие низкомолекулярной соли в системе приводит к частичному подавлению полиэлектролитного эффекта в любом случае. Действительно, если соль не вступает в химическое взаимодействие с полимером, то полиэлектролитный эффект подавляется из-за экранирования электростатических взаимодействий. Если же ионы металла образуют не растворимое в воде соединение с ионогенными группами полимера, то это приводит к уменьшению общего числа зарядов, приходящихся на отдельную макромолекулу.

Следует подчеркнуть, что соотношение Фуосса представляет собой эмпирически установленное правило, которое пока не получило систематического теоретического обоснования. В частности, не существует методики количественного предсказания значений коэффициентов A и B для различных концентраций низкомолекулярной соли. Ниже будет показано, что на основании достаточно простой теоретической модели поведение полиэлектролита в растворах низкомолекуляр-

ных солей различных концентраций может быть сведено к единственной обобщающей кривой.

Полиэлектролитный эффект: качественная интерпретация на основании диффузионной теории

В литературе имеется несколько подходов к теоретическому описанию полиэлектролитных явлений. Ранний подход Качальского и Лифсона [23] основывается на рассмотрении парных взаимодействий между всеми зарядами, имеющимися в системе. Большинство современных работ опирается на представления об осмотическом давлении [10, 11] подвижных противоинов (их концентрация внутри клубка превышает концентрацию вне макромолекулы вследствие электростатического притяжения к полионам). Известен также целый ряд работ, в которых полиэлектролитный эффект анализируется при помощи компьютерного моделирования (например, работа [17]). Однако, несмотря на значительные успехи, достигнутые в области прямых компьютерных расчетов характеристик макромолекул в различных условиях, попытки разработать последовательное аналитическое описание макроскопических свойств растворов полимеров по-прежнему сохраняют актуальность. В частности, для многих практических целей использование простых ана-

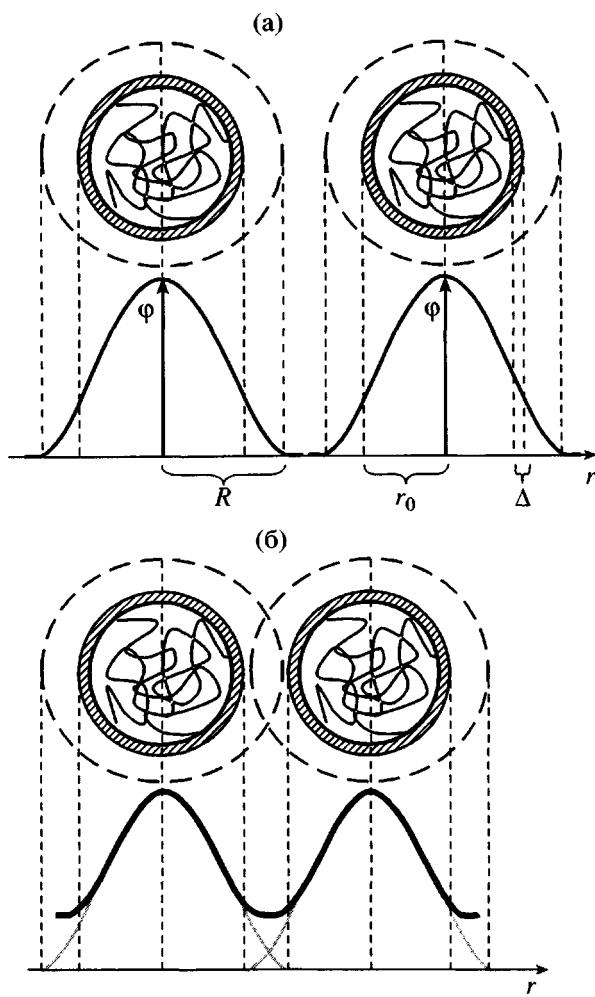


Рис. 4. Схематическое представление полиэлектролитных макромолекул в разбавленном (а) и полуразбавленном (б) растворе.

литических выкладок остается более приемлемым, чем сложные численные расчеты.

В работе [24] была предложена диффузионная теория набухания полиэлектролитных гидрогелей. Согласно теории [24], набухание гидрогеля является результатом действия электростатических сил, развивающихся в поверхностном двойном слое. Этот слой спонтанно формируется на поверхности гидрогеля в результате теплового движения низкомолекулярных ионов, под воздействием которого часть ионов покидает поверхностные слои, сообщая тем самым сетке некомпенсированный электростатический заряд. Поле двойного слоя проявляет себя двояким образом. С одной стороны, оно не позволяет ионам далеко отходить от поверхности гидрогеля, с другой —

это же поле действует на некомпенсированный заряд, растягивая сетку.

Аналогичные представления могут быть развиты не только для сшитой сетки, но и для отдельного макромолекулярного клубка. Рассмотрим случай, когда характерные размеры клубка по крайней мере в несколько раз превышают дебаевскую длину, а расстояние между соседними клубками достаточно велико (случай сильно разбавленного раствора). Тогда внутри клубка имеется область квазинейтральности размера r_0 (рис. 4), в которой заряд полииона компенсирован зарядом низкомолекулярных ионов. Напротив, в граничных областях возникают ненулевые заряды. В частности, как и в случае гидрогеля, часть низкомолекулярных ионов покидает объем клубка под воздействием теплового движения, а внутри клубка возникает область некомпенсированного электростатического заряда (толщина двойного слоя Δ показана на рис. 4). Указанные заряды создают поле двойного слоя, которое, как и в случае полиэлектролитных гидрогелей, проявляет себя двояким образом. С одной стороны, это поле действует на низкомолекулярные противоионы, не позволяя им уйти далеко от полииона в раствор, с другой — это же поле действует на некомпенсированный заряд, приходящийся на мономерные звенья в поверхностной области, что и создает дополнительную силу, растягивающую клубок.

Таким образом, размеры макромолекулярного клубка определяются балансом электростатической силы растяжения и упругой силы сжатия. Существенно, что при избранном подходе силы растяжения определяются только пространственной плотностью электростатического заряда, формируемого и полионом, и низкомолекулярными ионами, а сила сжатия может быть описана в терминах энтропийной упругости, традиционных для физики полимеров.

Влияние клубков друг на друга может быть охарактеризовано еще одним пространственным масштабом R (рис. 4). Как известно, полиэлектролитный эффект заключается в том, что при увеличении концентрации полимера в растворе размеры отдельного клубка уменьшаются. Это происходит из-за того, что низкомолекулярные ионы, образовавшиеся вследствие диссоциации отдельной полиэлектролитной макромолекулы, при достаточно малых расстояниях между клуб-

ками оказывают экранирующее действие на заряды соседей. Соседние клубки распределяются хаотически, и их воздействие на выделенную макромолекулу может быть охарактеризовано радиусом R , равным половине среднего расстояния между центрами масс клубков:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3M_n}{4\pi N_A M_0 c_n}}, \quad (2)$$

где M_n – ММ полимера, N_A – число Авогадро, M_0 – ММ отдельного мономерного звена.

Если теперь принять, что на сфере радиуса R напряженность электрического поля становится равной нулю (условие одинакового воздействия клубков друг на друга, которое выполняется среднестатистически), то можно сделать следующий вывод: задача об описании полизлектролитного эффекта сводится к определению размеров макромолекулярного клубка, помещенного внутрь сферы с радиусом R , на которой электрическое поле обращается в нуль.

При таком подходе описание полизлектролитного эффекта сводится к решению электростатической задачи об определении силы, действующей на некомпенсированный заряд вблизи поверхности клубка. В свою очередь эта сила определяется радиальным профилем концентраций низкомолекулярных ионов и электростатического потенциала. Профили, как известно, могут быть найдены из решения уравнения Пуассона–Больцмана, которое оперирует терминами среднего поля (предполагается, что вместо непосредственного действия электрических зарядов друг на друга можно рассматривать формирование среднего поля, действующего на отдельные заряды). Следовательно, поведение макромолекулярных клубков при изменении их концентрации в растворе может быть описано в терминах взаимного наложения профилей поля. Это иллюстрирует рис. 4, на котором показаны профили электростатических полей. Рисунок 4а отвечает разбавленному раствору, когда двойные слои в окрестности каждого из клубков формируются независимым образом; рисунок 4б отвечает достаточно концентрированному раствору. Здесь электростатические поля, формируемые соседними клубками, перекрываются, вследствие чего амплитуда вариаций потенциала в системе умень-

шается. В результате уменьшается и электростатическая сила, растягивающая клубок.

Эта сила может уменьшиться также в результате химической реакции, приводящей к уменьшению среднего заряда клубка, а также в результате экранирующего действия ионов низкомолекулярной соли. Следовательно, и собственно полизлектролитный эффект, и уменьшение набухания в результате увеличения концентрации клубков в растворе или в результате химической реакции должны описываться в одних и тех же терминах. Действительно, каков бы не был характер взаимодействия рассматриваемого полизлектролита с низкомолекулярной солью, упругие взаимодействия могут зависеть только от параметра r_0 , но не от размеров эффективной сферы R или распределения низкомолекулярных ионов в системе, поскольку величина упругих взаимодействий как таковых определяется преимущественно энтропийными факторами.

Электростатическая модель набухания макромолекулярного клубка при повышенных концентрациях

В рамках предложенной модели, в которой задача об описании набухания/сжатия полимерного клубка сводится к решению сферически симметричной задачи, профиль электростатического потенциала описывается уравнением Пуассона–Больцмана. Его удобно раздельно записать для области, занятой макромолекулярным клубком:

$$(\nabla_{\perp})^2 \phi_1(r) = \frac{4\pi q_0}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^{\alpha} z_i N_{i0} \exp\left(-\frac{z_i q_0 \Phi_1}{kT}\right) - N_0(r) \right], \quad (3)$$

где α – общее число низкомолекулярных компонент в системе, и для области, занятой раствором:

$$(\nabla_{\perp})^2 \phi_2(r) = \frac{4\pi q_0}{\epsilon} \sum_{i=1}^{\alpha} z_i N_{i0} \exp\left(-\frac{z_i q_0 \Phi_2}{kT}\right) \quad (4)$$

Здесь $(\nabla_{\perp})^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}$ – радиальная часть лапласиана, q_0 – элементарный заряд, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, z_i – зарядовые числа низкомолекулярных ионов с учетом их знака, $\Phi_{1,2}$ – профили электростатического потенциала внут-

ри и вне клубка соответственно; N_{0i} – значения концентрации низкомолекулярных ионов i -го типа в точке, где электростатический потенциал принят равным нулю; $N_0(r)$ – функция, описывающая распределение зарядов, расположенных непосредственно на полимерной цепи.

Известен ряд работ, в которых уравнение Пуассона–Больцмана применялось для описания свойств полиэлектролитных макромолекул в растворе. В частности, в работе [25] при помощи компьютерных расчетов было найдено распределение потенциала для клубка в бесконечно разбавленном растворе. Для такого случая возникает естественное граничное условие – обращение в нуль напряженности электрического поля при $r \rightarrow \infty$. В рассматриваемой задаче граничные условия должны отражать взаимное влияние макромолекулярных клубков. Их можно записать в следующем виде.

1. Поле и потенциал в центре макромолекулы (при выборе начала отсчета в центре макромолекулярного клубка) равны нулю вследствие симметрии задачи

$$\frac{d\Phi_1}{dr} \Big|_{r=0} = 0, \quad \Phi_1 \Big|_{r=0} = 0 \quad (5)$$

2. Поле и потенциал на границе макромолекулярного клубка и раствора непрерывны:

$$\frac{d\Phi_1}{dr} \Big|_{r=r_0} = \frac{d\Phi_2}{dr} \Big|_{r=r_0} \quad (6)$$

$$\Phi_1, r=r_0 = \Phi_2, r=r_0 \quad (7)$$

3. Поле на границе эффективной сферы R равно нулю.

$$\frac{d\Phi}{dr} \Big|_{r=R} = 0 \quad (8)$$

Обратим внимание, что соотношения (5)–(8) содержат пять граничных условий, в то время как для отыскания решения двух дифференциальных уравнений второго порядка в обыкновенных производных нужно четыре граничных условия. Это связано с тем, что не все постоянные в уравнении (3) известны, а именно, значения концентраций низкомолекулярных компонент в центре рассматриваемого клубка (в начале отсчета) подлежат определению. Иначе говоря, в системе клубок–

раствор так же, как и в случае полиэлектролитных гидрогелей, имеет место эффект перераспределения концентраций: устанавливается равновесие, при котором концентрация низкомолекулярных компонент в области, занятой полимером, оказывается меньше, чем в растворе. Для случая полимерных гидрогелей такое равновесие (равновесие Доннана) может быть проанализировано без решения задачи на отыскание профиля электростатического потенциала.

Однако такая возможность определяется только значительными размерами образцов гидрогелей, которые, как правило, намного превосходят дебаевскую длину. При рассмотрении макромолекулярных клубков, размеры которых соизмеримы с дебаевским радиусом, пользоваться представлениями Доннана нельзя. Как будет ясно из дальнейшего, отклонения значений концентраций низкомолекулярных ионов от средних можно отыскать именно из дополнительного граничного условия.

Задача (3)–(4) с граничными условиями (5)–(8) позволяет найти профиль электростатического потенциала в системе. Зная функцию $\Phi_{1,2}(r)$, далее можно определить распределение поля в системе и силу F , действующую на звенья макромолекулярного клубка со стороны некомпенсированного электростатического заряда в растворе. На основании аналогии с диффузионной теорией набухания гидрогелей [24] имеем

$$F = q_0 \int_0^{r_0} \left(\sum_{i=1}^{\alpha} N_i(r) - N_0(r) \right) \frac{d\Phi}{dr} r^2 dr, \quad (9)$$

где $N_i(r) = N_{i0} \exp\left(-\frac{z_i q_0 \Phi_2}{kT}\right)$ – пространственное распределение i -й компоненты. По физическому смыслу величина (9) представляет собой интегральную силу, действующую на все некомпенсированные заряды, сосредоточенные в бесконечно узком сегменте сферы $d\theta d\omega$. Отношение этой силы к площади $d\theta d\omega r_0^2$, вырезаемой сегментом на поверхности клубка, дает в точности давление набухания

$$p = \frac{q_0}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left(\sum_{i=1}^{\alpha} N_i(r) - N_0(r) \right) \frac{d\Phi}{dr} r^2 dr \quad (10)$$

В состоянии равновесия растягивающая клубок сила уравновешивается силами энтропийной упругости клубка. Существенно, что последняя определяется преимущественно пространственным распределением звеньев, т.е. при неизменном профиле электростатического потенциала сила сжатия также останется неизменной. Следовательно, одинаковые профили электростатического потенциала отвечают одинаковым размерам макромолекулярных клубков.

Это заключение является основой для вывода обобщенного соотношения Фуосса. На основании задачи (3)–(4) с граничными условиями (5)–(8) требуется найти условия, при которых для заданных размеров клубка в системе будут формироваться одинаковые профили электростатических потенциалов. Эти условия будут определять подобие систем, содержащих различные низкомолекулярные ионы.

Ключевым для дальнейшего упрощения задачи является вопрос о возможности линеаризации уравнения Пуассона–Больцмана. При рассмотрении объектов больших размеров это сделать можно далеко не всегда. Однако в исследуемой области, в которой влияние клубков друг на друга становится заметным (в противном случае полиэлектролитный эффект не имел бы места), потенциалы, формируемые соседними макромолекулами, перекрываются. Это приводит к тому, что пространственные вариации электростатического потенциала в системе быстро уменьшаются с ростом концентрации полимера и полностью подавляются при концентрациях, отвечающих условиям, когда полиэлектролитные клубки приближаются на расстояния, меньшие дебаевской длины. Следовательно, уравнение Пуассона–Больцмана может быть линеаризовано по крайней мере для не сильно разбавленных растворов.

Диапазоны концентраций, отвечающие различному характеру электростатического взаимодействия макромолекулярных клубков друг с другом, качественно иллюстрирует рис. 5, где схематически показано поведение размера полиэлектролитного клубка в зависимости от концентрации полимера (рассматривается только полиэлектролитное набухание). В области 1 клубки имеют минимально возможный размер, отвечающий неэлектростатическому механизму растворения. В области 2 размеры клубков сущест-

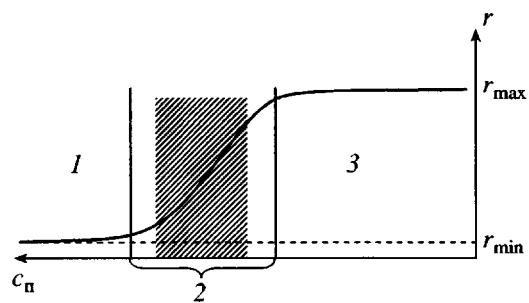


Рис. 5. Схематическая зависимость размера полиэлектролитного клубка от концентрации полимера в области полиэлектролитного набухания.

ственno зависят от концентрации, при этом создаваемые ими профили электростатических потенциалов перекрываются друг с другом. В области 3 клубки расходятся на значительное расстояние, потенциалы перестают перекрываться, а размеры клубков достигают максимально возможного значения. Процедура линеаризации уравнения Пуассона–Больцмана применима в области достаточно сильного взаимного перекрывания профилей электростатического заряда (заштрихованная область).

Разлагая экспоненты в уравнениях (3) и (4) в ряд Тейлора, для области, занятой макромолекулой, имеем

$$(\nabla_{\perp})^2 \phi_1(r) = \frac{4\pi q_0}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^{\alpha} z_i N_{i0} - N_0(r) \right] - \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^{\alpha} \frac{z_i^2 q_0^2}{kT} N_{i0} \right] \phi_1 \quad (11)$$

Аналогично для области, занятой раствором, получаем

$$(\nabla_{\perp})^2 \phi_1(r) = \frac{4\pi q_0}{\epsilon} \sum_{i=1}^{\alpha} z_i N_{i0} - \frac{4\pi}{\epsilon} \left[\sum_{i=1}^{\alpha} \frac{z_i^2 q_0^2}{kT} N_{i0} \right] \phi_1 \quad (12)$$

Покажем, что при заданном профиле ионогенных групп $N_0(r)$ и заданной концентрации полимера (иначе – при заданном радиусе эффективной

сферы R) решение уравнений (11) и (12) определяется единственным управляющим параметром

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{z_i^2 q_0^2}{kT} N_{i0}, \quad (13)$$

который, очевидно, имеет смысл обратного квадрата дебаевской длины, рассчитанной при тех значениях концентраций низкомолекулярных ионов, которые реализуются в центре полимерного клубка.

При заданных $N_0(r)$ и R , как следует непосредственно из вида уравнений (11) и (12), вся информация об ионном составе раствора (т.е. об относительной концентрации и зарядовых числах всех ионов, образованных за счет как диссоциации низкомолекулярных солей, так и диссоциации самого полимера) оказывается заложенной в два параметра. Один из них – дебаевская длина (13), а за второй параметр можно принять, например, степень отклонения среды от нейтральности в центре клубка:

$$I = \sum_{i=1}^{\alpha} z_i N_{i0} - N_0(0) \quad (14)$$

Как уже говорилось выше, на рассматриваемую систему наложено пять граничных условий (требование равенства нулю потенциала в начале отсчета должно быть выполнено по физическому смыслу коэффициентов при экспонентах). Следовательно, параметр I не является независимым, и его можно отыскать из решения электростатической задачи. Таким образом, при заданных $N_0(r)$ и R профиль потенциала в системе определяется только дебаевской длиной. Далее можно воспользоваться условием геометрического подобия, т.е. нормировать уравнения (11) и (12) на радиус R . Отсюда следует, что при сделанных допущениях рассматриваемая задача характеризуется единственным управляющим параметром – отношением радиуса к дебаевской длине.

Итак, если отношение λ/R остается постоянным, то какие бы низкомолекулярные ионы не присутствовали в растворе, постоянным останется и радиус полиэлектролитного клубка до тех пор, пока остается справедливым предположение о допустимости линеаризации уравнения Пуассона–Больцмана, т.е. о перекрывании профилей по-

тенциалов, формируемыми соседними макромолекулярными клубками. Этот вывод допускает прямую экспериментальную проверку.

Сопоставление теории и эксперимента

Для сопоставления теории и эксперимента удобно связать величину λ/R , которая является управляющим параметром в рамках простейшей теории, со значением концентрации полимера, задаваемым на опыте. Принимая во внимание соотношение (2), можно записать

$$(\lambda/R)^3 = \left(\frac{4\pi M_0}{3M_n} \right) \lambda^3 c_n N_A \quad (15)$$

Отношение $(\lambda/R)^3$ выражается в моль/л и представляет собой в точности абсолютное число полимерных клубков, попавших в шар с радиусом, равным дебаевской длине. Безразмерную величину $\lambda^3 c_n N_A$ удобно использовать в качестве параметра подобия, который можно выразить через величины, непосредственно задаваемые на опыте:

$$\lambda^3 c_n N_A \approx \frac{1}{\sqrt{c_n}} 4.82 \times 10^{-2} \left(1 + \sum \frac{z_i^2}{w_i} \right)^{-3/2} \quad (16)$$

Числовой коэффициент в формуле (16) получен при подстановке фундаментальных констант и значения температуры, отвечающей нормальному условиям (25°C). Концентрация низкомолекулярных ионов N_{oi} связана с концентрацией полимера соотношением $N_{oi} \approx c_n/w_i$, где $w_i = c_n/c_c$. Это удобно сделать, так как отношение $w_i = c_n/c_c$ в каждой серии опытов поддерживалось постоянным.

Для изученных систем зарядовые числа равны $z_i = +2, -2$ и 1 для ионов меди, сульфат-анионов и ионов натрия соответственно. При суммировании следует также учитывать ионный состав смеси. Например, для системы, содержащей полиэлектролит и Na_2SO_4 , выражение для ионной силы дается записью

$$\begin{aligned} \sum_i z_i^2 N_i &= c_n + 1^2 c_{\text{Na}} + 2^2 c_{\text{SO}_4} = \\ &= c_n + 1^2 2 c_c + 2^2 c_c = c_n \left(1 + 6 \frac{c_c}{c_n} \right) = c_n \left(1 + \frac{6}{w} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

В формулах (16) и (17) учтено, что низкомолекулярные ионы образуются, во-первых, вследствие диссоциации самого полимера (первое слагаемое в выражении (17)), а во-вторых, в результате диссоциации низкомолекулярной соли. В обоих случаях предполагается, что диссоциация протекает полностью. Это, разумеется, накладывает ограничения на применимость формулы (16). Как будет ясно из дальнейшего, указанным выражением нельзя пользоваться при больших концентрациях соли, когда среднее число функциональных групп в единице объема раствора становится сопоставимо с концентрацией низкомолекулярной соли.

Подчеркнем также, что при использовании концентраций, относящихся к системе в целом, формулу (16) следует рассматривать как приближенную. Действительно, по смыслу процедуры линеаризации выражений (3) и (4), которая приводит к записи (13), соотношение для дебаевской длины (13) содержит, строго говоря, концентрации, относящиеся к точке, расположенной в центре клубка. Для вычисления уточненного значения этих концентраций необходимо рассмотреть доннановское равновесие между средой внутри клубка и окружающим раствором. Использование приближения (16) оправдано только в том случае, когда вариации электростатического потенциала являются малыми, т.е. полиэлектролитный эффект выражен достаточно сильно.

Экспериментальные данные, полученные для ПАК-Na и КМЦ в растворах всех изученных солей, были построены в логарифмических координатах $\eta_{\text{пр}} = f(\lambda^3 c_{\text{n}} N_A)$ (рис. 6). Поскольку все результаты аппроксимируются линейными зависимостями в пределах разброса 10–15%, зависимость приведенной вязкости от параметра подобия можно записать следующим образом:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c_{\text{n}}} = M(\lambda^3 c_{\text{n}} N_A)^m + L \quad (18)$$

Исключение составляют данные, соответствующие низким значениям c_{n}/c_c : при $c_{\text{n}}/c_c \approx 2$ для солей, содержащих CuSO_4 , и при $c_{\text{n}}/c_c \approx 1$ для сульфата натрия. Перечисленные исключения объясняются тем, что параметр подобия $\lambda^3 c_{\text{n}} N_A$ (формула (16)) был получен в приближении доминирования кулоновских взаимодействий, которое перестает выполняться при большой концентрации соли. Для

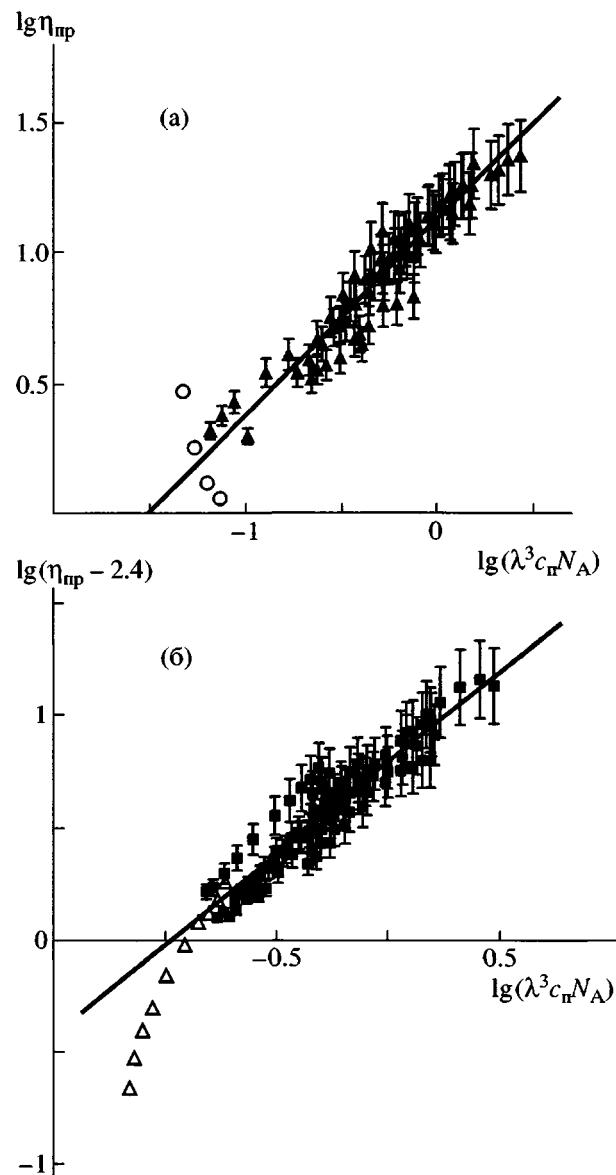


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости ПАК-Na (а) и КМЦ (б) от параметра подобия в логарифмических координатах. Светлые точки отвечают $c_n/c_c = 2$ для ПАК-Na + CuSO_4 (а) и КМЦ + $(\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{CuSO}_4 = 1:1)$ (б); прямая линия соответствует линейной аппроксимации в этих координатах и описывается уравнением $\lg c_{\text{пр}} = 0.75 \lg(\lambda^3 c_{\text{n}} N_A) + 1.14$ (а) и $\lg(\eta_{\text{пр}} - 2.4) = 0.81 \lg(\lambda^3 c_{\text{n}} N_A) + 0.8$ (б).

изученных растворов хорошее согласие в экспериментом наблюдается при использовании следующих значений: $M = 13.8$, $m = 0.75$ и $L = 0$ для ПАК-Na и $M = 6.3$, $m = 0.81$ и $L = 2.4$ для КМЦ.

Покажем, что соотношение Фуосса вытекает из формулы (18) в предельном случае $c_c = 0$. Дей-

ствительно, в отсутствие низкомолекулярной со-
ли параметр подобия $\lambda^3 c_{\pi} N_A \sim \frac{1}{\sqrt{c_{\pi}}}$ и при $m = 1$ вы-

ражение (18) превращается в формулу (1). Следу-
ет отметить, что коэффициенты M и L в
уравнении (18) не связаны со значениями “харак-
теристической вязкости” (т.е. коэффициента A) в
соотношении Фуосса. Кроме того, в отличие от
соотношения Фуосса, в котором коэффициенты
 A и B зависят от концентрации соли, соотношение
(18) дает обобщенную зависимость приведенной
вязкости от концентрации полимера и низкомолекулярных ионов в системе, в которой проявля-
ется полиэлектролитное набухание. Коэффици-
енты M , L и m не зависят от концентраций иссле-
дуемых веществ и в большей или меньшей
степени зависят от типа исследуемого полимера.

Из анализа полученных результатов для гиб-
коцепного ПАК-На и полужесткоцепного КМЦ
видно, что показатель степени m в выражении
(18) мало зависит от жесткости цепи. Основное
различие между полужестко- и гибкоцепным по-
лимером связано со значением коэффициента L ,
который, по-видимому, отражает неполиэлек-
тролитное набухание макромолекулы. В случае
гибкоцепного полимера изменения размеров
клубка, обусловленное полиэлектролитным на-
буханием, весьма значительны, и константой L
можно пренебречь по сравнению с большими зна-
чениями приведенной вязкости. Напротив, для
полужестких полимеров, к которым относится
КМЦ, роль неэлектролитного набухания сущес-
твенно больше, поэтому значение L заметно отли-
чается от нуля. Неэлектролитная природа посто-
янной L подтверждается также тем, что для обеих
рассмотренных солей и их смеси величина L для
данного полимера (КМЦ) остается неизменной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании прямого анализа уравнения Пу-
ассона–Больцмана, описывающего набухание ма-
кromолекулярного клубка вследствие полиэлек-
тролитного эффекта, предложен параметр подо-
бия, позволяющий определять зависимость
приведенной вязкости полиэлектролита в слож-
ных солевых растворах. Этот параметр равен
произведению куба дебаевской длины и концен-
трации полимера в растворе. Полученная обоб-
щенная зависимость вязкости от параметра подо-

бия для гибко- и полужесткоцепного полиэлек-
тролитов содержит постоянные коэффициенты, на
величину которых не влияет концентрация соли в
системе, и хорошо описывает поведение заряжен-
ных макромолекул в области полиэлектролитного
набухания. В отсутствие низкомолекулярных ионов
обобщенная зависимость переходит в тради-
ционное соотношение Фуосса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manning G. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
2. Odijk T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 477.
3. Skolnick J., Fixman M. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 944.
4. Tobitani A., Ross-Murphi S.B. // Polym. Int. 1997. V. 44. № 3. P. 338.
5. Bokias G., Staikos G. // Polymer. 1995. V. 36. № 10. P. 2079.
6. Nishida K., Kaji K., Kanaya T. // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 8657.
7. Nishida K., Kaji K., Kanaya T., Fanjat N. // Polymer. 2002. V. 43. № 4. P. 1295.
8. Roure I., Rinaudo M., Milas M., Frollini E. // Polymer. 1998. V. 39. N. 22. P. 5441.
9. Schweins R., Hollmann J., Huber K. // Polymer. 2003. V. 44. № 23. P. 7131.
10. Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Yoshikawa K. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 5. P. 249.
11. Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R., Yoshikawa K. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. N 8. P. 600.
12. Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е. Ассоциация полиме-
ров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука,
1983.
13. Bekturov E.A. // Macromol. Symp. 2000. V. 156. № 1. P. 231.
14. Solis F.J., Olvera de la Cruz M. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 4. P. 2030.
15. Sorci G.A., Reed W.F. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 2. P. 554.
16. Huang C.-I., Olvera de la Cruz M. // Macromolecules. 2002. V. 35. N 3. P. 976.
17. Sarraguca J.M.G., Skepo M., Pais A.A.C.C., Linse P. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 23. P. 12621.

18. Solis F.J. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. №19. P. 9009.
19. Heitz C., Francois J. // Polymer. 1999. V. 40. N 12. P. 3331.
20. Roma-Luciow R., Sarraf L. Morcellet M. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 1741.
21. Spychar T., Schmidt B. // Macromol. Symp. 2000. V. 152. N 1. P. 173.
22. Будтова В.П. Физическая химия растворов полимеров. Л.: Химия, 1985.
23. Katchalsky A., Lifson S. // J. Polym. Sci. 1953. V. 11. N 5. P. 409.
24. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 147.
25. Ohshima H., Miyajima T. // Colloid Polym. Sci. 1994. V. 272. N. 7. P. 803.

A Generalized Form of the Fuoss Law for Viscosity of Polyelectrolytes in Salt Solutions of Complex Composition

I. E. Suleimenov*, T. V. Budtova, E. M. Shapenova*,
N. G. Bel'nikovich**, and E. A. Bekturov*****

* Al-Farabi Kazakh National University,
pr. Al-Farabi 71, Almaty, 480078 Kazakhstan

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

*** Bekturov Institute of Chemical Sciences, Academy of Sciences of Kazakhstan,
ul. Ualikhanova 107, Almaty, 480100 Kazakhstan

Abstract—The viscosity of dilute solutions of flexible-chain and semirigid-chain polyelectrolytes containing high- and low-molecular-mass electrolytes were studied as a function of solute concentration. A generalized relationship was derived, which includes the Fuoss law as the limiting case. A theoretical proof of the validity of the generalized form of the Fuoss law was given on the basis of direct analysis of the set of differential equations describing the concentration distribution of mobile ions inside and outside the molecular coil. The obtained generalized expression of the reduced viscosity describes well experimental data over the entire concentration range in which the polyelectrolyte swelling of polymers is observed.