

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 2, с. 179–188

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.199:547.462.3

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2011 г. А. В. Лезов*, Г. Е. Полушина*, А. А. Лезов*,
П. С. Власов**, Н. С. Домнина**

* Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198504 Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

** Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет
198504 Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 05.07.2010 г.

Принята в печать 13.09.2010 г.

Изучены гидродинамические и конформационные свойства молекул поли(N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида), сополимеров N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с малеиновой кислотой разного состава в средах с различной ионной силой и pH, а также полиэлектролитного комплекса на основе сополимера с додецилсульфат-анионами в хлороформе. Определены длина сегмента Куна $A = 3.9$ нм, гидродинамический диаметр цепи $d = 0.48$ нм молекул поли(N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида) в 1 М NaCl. В кислых средах с pH 3.5 сополимеры обнаруживают свойства, типичные для полиэлектролитов. В щелочной среде с pH 13 после добавления в раствор сополимера, содержащего 29 мол. % групп малеиновой кислоты, 1 М NaCl наблюдается анти-полиэлектролитный эффект, проявляющийся в возрастании характеристической вязкости сополимера и гидродинамического радиуса его молекул. Установлено, что увеличение в составе сополимеров доли звеньев малеиновой кислоты от 12 до 42 мол. % вызывает уменьшение равновесной жесткости макромолекул от 4.1 до 2.2 нм. Равновесная жесткость у молекул полиэлектролитного комплекса выше, чем у исходного сополимера, что обусловлено стерическими взаимодействиями между алифатическими цепочками додецилсульфат анионов. В электрическом поле молекулы комплекса ориентируются за счет наведенного дипольного момента, возникающего вследствие смещения додецилсульфат-анионов вдоль контура цепи.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется созданию и изучению молекулярных свойств сополимеров, молекулы которых содержат статистически распределенные по цепи группы, способные после диссоциации нести электрические заряды разного знака [1–5]. Интерес к полиамфолитам такого типа обусловлен возможностью их использования для создания сенсоров, систем молекулярной электроники, лекарственных препаратов и т.д.

Одним из перспективных путей получения новых полиамфолитов является сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ДДМХ) с ненасыщенными карбоновыми кисло-

тами или их солями [6]. Сам гомополимер ПДДМХ, относящийся к числу катионных полиэлектролитов, в настоящее время нашел широкое применение в технологиях водоочистки, производства бумаги и т.п. [4, 7]. Введение в цепь ПДДМХ мономерных звеньев с карбоксильными группами не только вносит отрицательные заряды, но и создает основу для последующей направленной модификации таких сополимеров. В работе [8] из сополимеров ДДМХ с акриловой кислотой путем присоединения фенольных фрагментов были синтезированы полиамфолиты с антирадикальными и антимуtagenными свойствами. Гидразидные производные ПДДМХ, полученные посредством полимераналогичных превращений из сополимеров ДДМХ с малеиновой кислотой (МК), замедляли рост патогенных грибов [9]. Другой

E-mail: avlezov@mail.ru (Лезов Андрей Владимирович).

путь модификации ПДДМХ состоит в замещении хлорид-ионов на липофильные противоионы. Этим способом были созданы новые ионные жидкости, обладающие высокой электропроводностью [10]. Из сополимеров ДДМХ с МК и ее производными были синтезированы комплексы, содержащие в качестве противоионов ионы додеcanoата и перфтордодеcanoата [11]. Таким образом, присутствие карбоксильных групп в составе сополимеров ДДМХ открывает широкие возможности для введения функциональных фрагментов и тем самым для создания новых полиамфолитов с требуемыми свойствами.

В настоящей работе получены водорастворимые статистические сополимеры ДДМХ с МК и их органорастворимый полиэлектролитный комплекс (ПЭК) с додецилсульфат-анионом. Методами вискозиметрии, динамического и статического рассеяния света, электрического двойного лучепреломления изучены гидродинамические и конформационные свойства молекул исходного ПДДМХ и сополимеров разного состава в водных средах при вариации концентрации низкомолекулярной соли и pH, а также электрооптические и динамические характеристики ПЭК в хлороформе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли(N,N-диаллил-N,N-диметиламмония хлорид) и сополимеры ДДМХ с МК получали по методикам, описанным в работах [6, 7, 9]. Состав сополимеров определяли по данным потенциометрического титрования. Содержание звеньев МК в молекулах сополимеров ϕ изменялось от 12 до 42 мол. %. Органорастворимый полиэлектролитный комплекс поли(N,N-диаллил-N,N-диметиламмония додецилсульфонат-*co*-малеиновая кислота) синтезировали замещением хлорида в сополимере ПДДМХ–МК на додецилсульфонатный анион. К раствору сополимера 210 мг (1 ммоль Cl^-) в 3 мл воды добавляли раствор додецилсульфата натрия 274 мг (1 ммоль) в 2 мл воды. Образовавшийся белый осадок перемешивали двое суток, затем многократно отмывали водой, переосаждали из ацетона в воду и высушивали при разряжении масляного насоса при 56°C в течение 12 ч. Получили 350 мг продукта.

Найдено, %: С 58.48; Н 9.90; N 3.51; S 7.70.

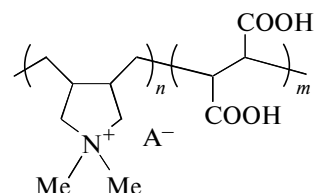
Для $\text{C}_{103}\text{H}_{203}\text{N}_5\text{S}_5\text{O}_{28}$

вычислено, %: С 58.35; Н 9.65; N 3.30; S 7.56.

Спектр ЯМР ^1H (DMCO- d_6), δ , м.д.: 0.85 т (3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$), 0.9–2.0 уш. м (24H, CH_2 цепи, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$), 2.15–2.90 уш. м (2.8H, CH звеньев ДДМХ, $\text{CHC}=\text{O}$), 3.0–

3.5 уш. м (8H, CH_3 , CH_2N псевдоаксиальный), 3.5–4.0 уш. м (4H, CH_2N псевдоэкваториальный, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$). Данные анализа отвечают комплексу с отношением [ДДМХ] : [додецилсульфат-анион] ~ 1 .

Химическая структура молекул ПДДМХ, сополимера ПДДМХ–МК и ПЭК представлена ниже.



где $\text{A}^- = \text{Cl}^-$, $m = 0$ (ПДДМХ), $\text{A}^- = \text{Cl}^-$ (ПДДМХ–МК) и $\text{A}^- = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3$ (ПЭК).

Растворы в воде, 0.1 М NaCl, 1 М NaCl (показатель преломления $n_0 = 1.3423$, вязкость $\eta_0 = 0.89$ сП), а также в 0.1 М NaOH готовили при комнатной температуре. Растворителем для ПЭК служил хлороформ ($n_0 = 1.4455$, $\eta_0 = 0.54$ сП).

Вязкость растворов ПДДМХ, сополимера ПДДМХ–МК и ПЭК измеряли в вискозиметрах Уббелодде и Оствальда при 25°C.

Динамическое и статическое рассеяние света определяли при температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в диапазоне углов рассеяния $\theta = 25^\circ - 130^\circ$ на установке “PhotoCor Complex” (Россия), снабженной коррелятором реального времени “PhotoCor-FC” (288 каналов, 20 нс), работающим в режиме “multiple- τ ”, и одномодовым гелий-неоновым лазером ($\lambda_0 = 632.8$ нм). Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света обрабатывали с помощью программы “DynaLS”, что позволяло получать функции распределения по временам релаксации τ . Зависимости обратного времени релаксации $1/\tau$ от квадрата вектора рассеяния $q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin(\theta/2)$ для всех исследованных

полимеров, сополимеров и комплекса аппроксимировали прямыми, проходящими через начало координат, что свидетельствует о диффузионном характере наблюдаемых процессов [12]. Коэффициент поступательной диффузии D находили из наклона этих зависимостей по выражению

$$\frac{1}{\tau} = Dq^2 \quad (1)$$

Гидродинамический радиус R_h рассчитывали по формуле Стокса–Эйнштейна [13, 14]:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D} \quad (2)$$

Градуировку установки проводили по бензолу и толуолу.

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики ПДДМХ в 1 М NaCl

ПДДМХ	$[\eta]$, дл/г	k'	$D \times 10^7$, см ² /с	$M_w \times 10^{-3}$	$Z \times 10^{-3}$	R_h , нм	$A_2 \times 10^4$, мл моль/г ²
1	0.97	0.29	1.59	385	2.39	15.5	2.9
2	0.93	0.28	1.56	378	2.35	15.7	2.9
3	0.80	0.31	1.89	330	2.05	13.0	3.0
4	0.68	0.31	2.50	163	1.01	9.8	3.1
5	0.38	0.42	2.91	134	0.83	8.4	2.9
6	0.34	0.42	3.20	118	0.73	7.7	2.9

Инкремент показателя преломления растворов исходного полимера и сополимеров $\Delta n/\Delta c$ определяли на рефрактометре ИРФ-23 при 25°C.

Электрическое двойное лучепреломление в растворах ПЭК в хлороформе измеряли компенсационным методом в стеклянной кювете с титановыми электродами с длиной по ходу луча 2 см и с зазором между ними 0.2 мм [15]. Применяли электрические поля в форме прямоугольных импульсов с длительностью до 2 мс и амплитудой не выше 1 кВ. Источником света служил полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda_0 = 655$ нм, компенсатором – тонкая слюдяная пластинка с разностью хода $0.01\lambda_0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гомополимер ПДДМХ относится к катионным полиэлектролитам, поэтому изучение гидродинамических и конформационных свойств его макромолекул проводили в 1 М NaCl, где электростатические взаимодействия между мономерными звеньями подавлены [7, 16].

Концентрационные зависимости приведенной вязкости для всех исследованных образцов ПДДМХ в 1М NaCl аппроксимировали прямыми линиями, из экстраполяции которых к бесконечному разбавлению определяли характеристическую вязкость полимера $[\eta]$, а из наклона – постоянную Хаггинса k' . Полученные значения $[\eta]$ и k' представлены в табл. 1. Постоянная k' для образцов ПДДМХ 1–6 лежит в интервале между теоретическими значениями для полимеров в хороших (0.25) и идеальных (0.5) растворителях [13, 14].

Автокорреляционные функции рассеянного света для образца ПДДМХ 6 показаны на рис. 1а. На функции распределения интенсивности рассеянного света присутствуют два пика (рис. 1б). Первый пик, максимум которого соответствуют наименьшие размеры R_h , является аппаратным [12]. Второй пик характеризует размеры молекул этого образца в растворе. Коэффициент поступа-

тельной диффузии D молекул полимеров находили из наклона линейной зависимости обратного времени релаксации $1/\tau$ от квадрата волнового вектора q в соответствии с уравнением (1).

Концентрационные зависимости коэффициента поступательной диффузии D аппроксимировали прямыми линиями, экстраполяция которых к бесконечному разбавлению позволила определить значение D_0 для молекул ПДДМХ (рис. 2, табл. 1). Гидродинамический радиус молекул ПДДМХ R_h , вычисленный из значения D_0 по формуле (2), приведен в табл. 1.

Молекулярную массу M_w и второй вириальный коэффициент A_2 для всех образцов ПДДМХ находили по данным статического рассеяния света [13]. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости $\frac{Hc}{R_\theta}$ ($H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{\Delta n}{\Delta c}\right)^2$, R_θ – число Рэлея) от концентрации раствора с ПДДМХ в 1 М NaCl. Из длины отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат рассчитывали $M_w = \left(\frac{Hc}{R_\theta}\right)^{-1}$, а из наклона зависимости – величину A_2 в соответствии с уравнением [13]

$$\frac{Hc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c. \quad (3)$$

Инкремент показателя преломления раствора $\Delta n/\Delta c = 0.22 \pm 0.02$ см³/г для ПДДМХ в 1 М NaCl.

Значения M_w , A_2 , а также степень полимеризации Z молекул ПДДМХ, равная отношению M_w к молекулярной массе его повторяющегося звена $M_0^{\text{ПДДМХ}} = 162$, приведены в табл. 1. Следует отметить, что полученные значения A_2 соответствуют величинам, определенным по данным светорассеяния в работах [4, 7].

С использованием экспериментальных значений M_w , $[\eta]$ и D_0 по формуле

$$M_w = \left(\frac{A_0 T}{\eta_0 D}\right)^3 \frac{1}{[\eta]} \quad (4)$$

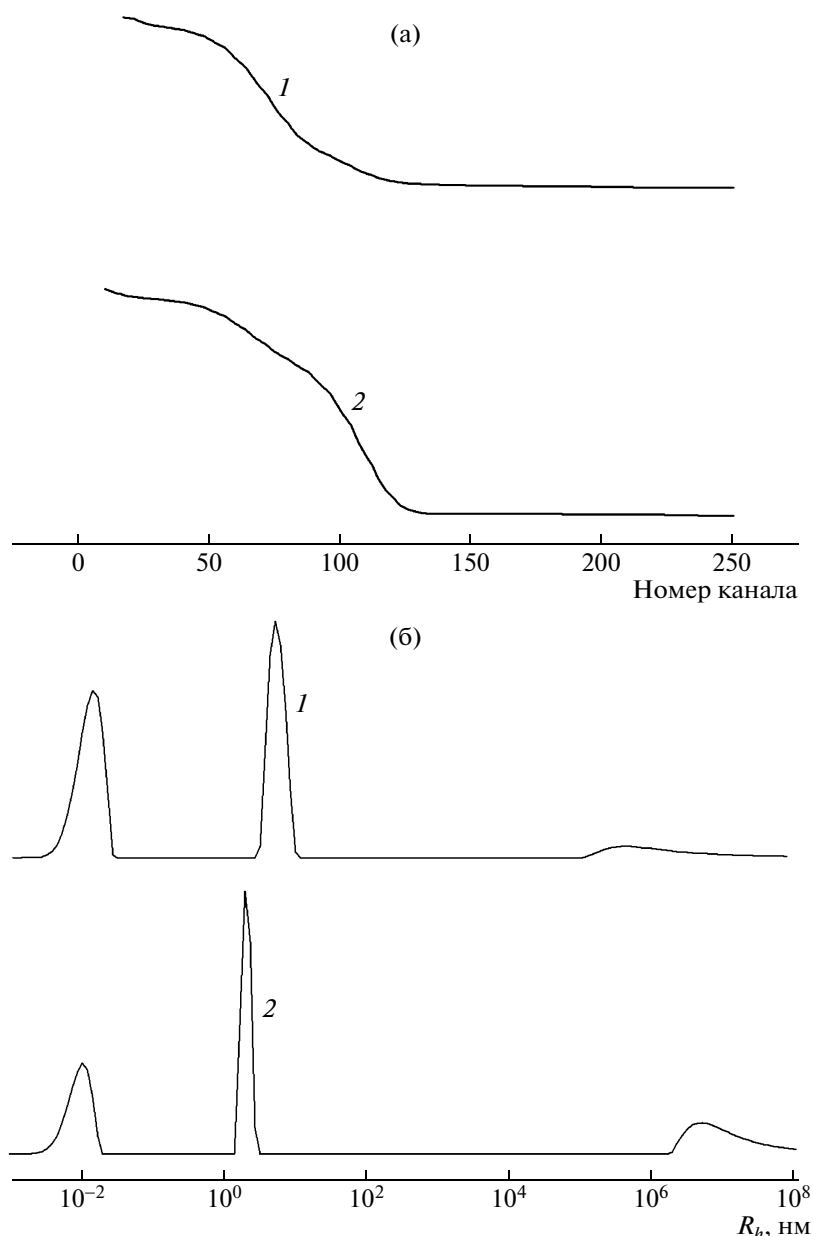


Рис. 1. Автокорреляционные функции рассеянного света (а) и распределение интенсивности рассеянного света (б) для ПДДМХ (1) и сополимера 1 (2).

был рассчитан гидродинамический инвариант $A_0 = (3.3 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/К моль^{1/3} для ПДДМХ. Полученное значение A_0 совпадает с экспериментальным для широкого круга гибкоцепных и умеренно жестких полимеров [14].

Из анализа зависимостей $\lg[\eta]$ и $\lg D_0$ от $\lg M_w$ были получены уравнения Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = 5.52 \times 10^{-5} M_w^{0.77}$ и $D_0 = 2.02 \times 10^{-4} M_w^{-0.55}$ для ПДДМХ в 1 М NaCl, из которых был определен показатель ν , связывающий радиус инерции молекул или их гидродинамический радиус R_h с

ММ полимера. Значения $\nu = 0.55$ и 0.59 , рассчитанные из данных по поступательной диффузии и вискозиметрии соответственно, оказались выше теоретического предсказания 0.5 для полимеров в идеальных условиях [17]. Этот факт, а также относительно большая величина второго вириального коэффициента A_2 показывают, что 1 М NaCl относится к термодинамически хорошему растворителю для ПДДМХ. Полученное значение ν согласуется с литературными данными для ПДДМХ в том же растворителе [4, 7, 16].

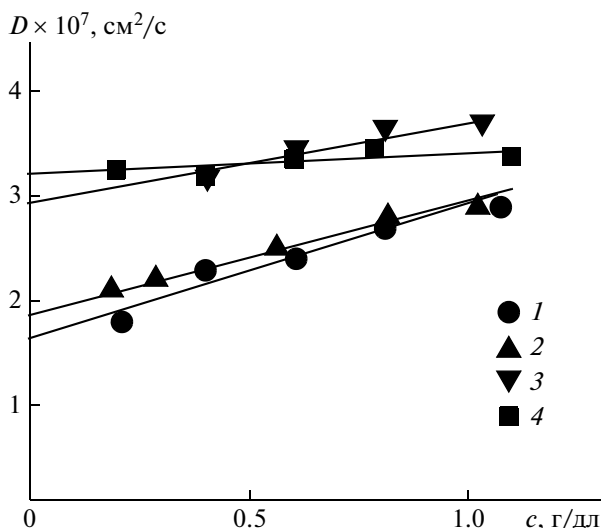


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента поступательной диффузии D для ПДДМХ 1 (1), 3 (2), 5 (3) и 6 (4) в 1 М NaCl.

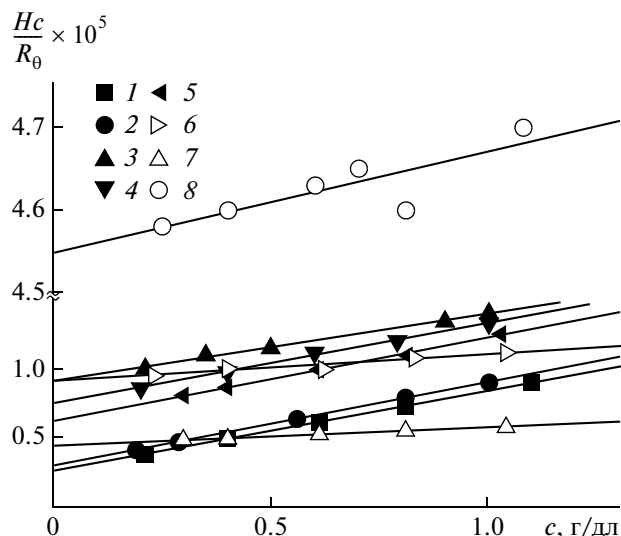


Рис. 3. Зависимость величины Hc/R_0 от концентрации растворов ПДДМХ 1 (1), 3 (2), 6 (3), 5 (4) и 4 (5), а также сополимеров II (6) и I (7) и IV (8) в 1 М NaCl.

Длину сегмента Куна A молекул ПДДМХ находили с помощью теории поступательного трения червеобразного ожерелья с учетом эффектов исключенного объема [14]

$$\eta_0 \frac{DM}{kT} = P_\infty^{-1} \left[(1-\delta) \left(1 - \frac{\delta}{3} \right) \right]^{-1} M^{(1-\delta)/2} A^{(\delta-1)/2} M_L^{(\delta+1)/2} + \frac{M_L}{3\pi} \left[\ln \frac{A}{d} + 1 + \Psi(\delta) \right] \quad (5)$$

Здесь постоянная $P_\infty = 5.11$, $M_L = 5.77 \times 10^9$ Да/см – молекулярная масса единицы длины цепи для ПДДМХ, равная отношению ММ повторяющегося звена к длине его проекции на направление цепи $\lambda^{\text{ДДМХ}}$, d – гидродинамический диаметр цепи. Величину показателя $\delta = 2\nu - 1$ рассчитывали, используя экспериментально определенное значение $\nu = 0.55$. Функция $\Psi(\delta)$ табулирована в работе [18].

На рис. 4 представлена зависимость $\eta_0 DM/kT$ от $M^{0.45}$ для исследованного полимера.

Длину сегмента Куна для молекул ПДДМХ $A = 3.9$ нм рассчитывали из наклона прямой на рис. 4 в соответствии с уравнением (5). Из отсекаемого на оси ординат отрезка был определен гидродинамический диаметр цепи $d = 0.48$ нм. Полученное значение d согласуется с химической структурой молекул ПДДМХ.

Результаты изучения гидродинамических и конформационных свойств молекул ПДДМХ показывают, что в условиях, когда электростатические взаимодействия подавлены, этот полимер можно рассматривать как умеренно жесткоцепной. Повышенная по сравнению с виниловыми полимерами равновесная жесткость молекул

ПДДМХ обусловлена присутствием в каждом звене пятичленного цикла, увеличивающего заторможенность вращения вокруг основной цепи [4].

Сополимеры ПДДМХ–МК относятся к числу полиамфолитов, которые содержат мономерные звенья, несущие как положительный (ДДМХ), так и отрицательный (МК) заряды в водных растворах. Молекулярные характеристики сополимеров ПДДМХ–МК определяли в воде при разной концентрации NaCl и pH.

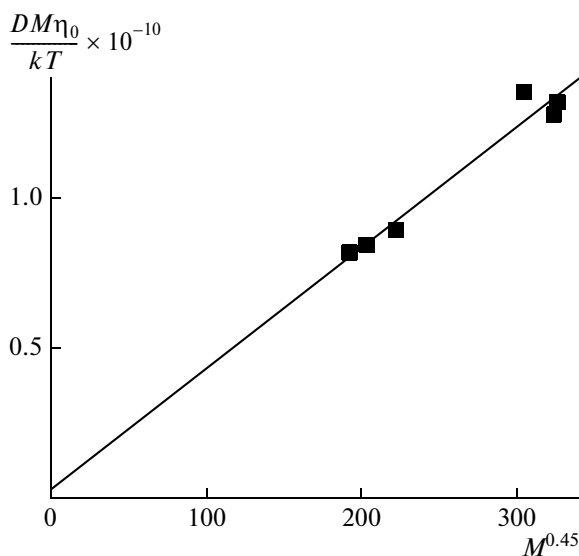


Рис. 4. Зависимость $\eta_0 DM/kT$ от $M^{0.45}$ для ПДДМХ в 1 М NaCl.

Таблица 2. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики сополимеров различного состава

Сополимер	ϕ , мол. %	Растворитель	$M_w \times 10^{-3}$	$[\eta]$, дл/г	$D \times 10^7$, см ² /с	R_h , нм	Z	$\Delta n/\Delta c$	$A_2 \times 10^4$, мл моль/г ²
I	42	1 М NaCl	22	0.05	10.4	2.4	170	0.16	0.7
II	29	0.1 М NaCl	110	0.14	4.4	5.6	743	0.22	1.0
		1 М NaCl	—	0.10	4.6	5.3	—	—	—
		0.1 М NaOH	—	0.11	6.1	4.0	—	—	—
		0.1 М NaOH + 1 М NaCl	—	0.14	5.3	4.6	—	—	—
III	22	1 М NaCl	157	0.22	3.3	7.4	990	0.19	0.6
IV	12	1 М NaCl	230	0.50	2.3	10.6	1470	0.21	0.7

Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{пр}$ для сополимера II (табл. 2) в воде, 1 М NaCl, 0.1 М NaOH и в 0.1 М NaOH с добавкой 1 М NaCl показаны на рис. 5.

В воде приведенная вязкость $\eta_{пр}$ сополимера II возрастает при уменьшении концентрации раствора c . Принимая во внимание химическую структуру молекул сополимера II, можно предположить, что в водном растворе число положительных зарядов не более чем на 40% превосходит число отрицательных. Вместе с тем в кислой среде с pH 3.5 в отсутствие оснований депротонированию подвергается только часть групп COOH. Вследствие этого разность в числе положительных и отрицательных зарядов на цепи сополимера II может заметно превышать 40%. Подтверждением сказанного является то, что добавление в

раствор сополимера 0.1 М NaCl приводит к линеаризации концентрационной зависимости $\eta_{пр}$. Дальнейшее увеличение содержания NaCl в растворе до 1 моль/л вызывает уменьшение характеристической вязкости сополимера $[\eta]$ (рис. 5). Это свидетельствует о том, что поведение сополимера II в водно-солевых растворах является типичным для полиэлектролитов.

Значения характеристической вязкости $[\eta]$ сополимеров различного состава в 1 М NaCl представлены в табл. 2. Постоянная Хаггинса k' в пределах ошибки не меняется при изменении состава сополимеров ПДДМХ–МК, и ее среднее значение равно 0.55.

Молекулярная масса M_w всех исследованных сополимеров в 1 М NaCl была определена методом статического рассеяния света с использованием процедуры, описанной выше. Полученные значения M_w и степень полимеризации Z молекул сополимеров приведены в табл. 2. Величину M_0 мономерного звена сополимера рассчитывали по формуле $M_0 = \left(\frac{n}{n+m}\right)M_0^{\text{ддмх}} + \left(\frac{m}{n+m}\right)M_0^{\text{МК}}$, используя значение ММ повторяющегося звена МК, равное 116. Необходимо отметить, что исследованные сополимеры отличаются не только составом ϕ , но и степенью полимеризации Z (табл. 2).

Второй вириальный коэффициент A_2 для ПДДМХ–МК в 1 М NaCl заметно изменяется в зависимости от состава сополимера ϕ . Его значения оказались меньше, чем для ПДДМХ в том же растворителе (табл. 2).

Автокорреляционные функции рассеянного света для сополимера I приведены на рис. 1а. Функции распределения интенсивности рассеянного света, как и в случае ПДДМХ, характеризуются двумя пиками (рис. 1б). Первый, соответствующий наименьшему значению R_h , является аппаратным, максимум второго определяет гидродинамический радиус молекул сополиме-

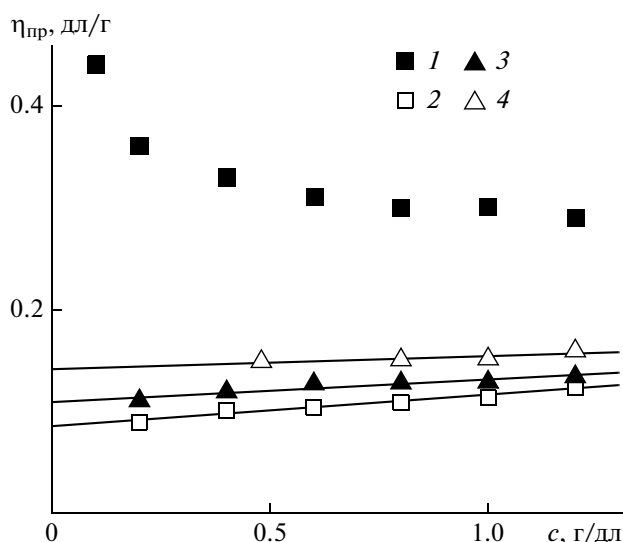


Рис. 5. Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{пр}$ для сополимера II в воде (1), 1 М NaCl (2), 0.1 М NaOH (3) и в 0.1 М NaOH + 1 М NaCl (4).

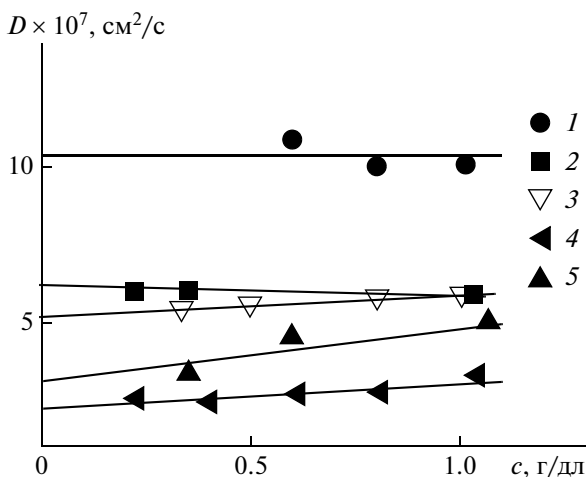


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициента поступательной диффузии D для сополимеров I в 1 М NaCl (1), II в 0.1 М NaOH (2) и в 0.1 М NaOH + + 1 М NaCl (3), IV в 1 М NaCl (4) и в 0.1 М NaCl (5).

ра I. Аналогичный характер распределения по R_h или временам релаксации τ наблюдался для всех сополимеров в водно-солевых и щелочных растворителях, что позволило в соответствии с формулой (1) определить значения D . Коэффициенты поступательной диффузии молекул сополимеров D_0 получали линейной экстраполяцией концентрационных зависимостей D к бесконечному разбавлению (рис. 6, табл. 2).

Величины гидродинамического радиуса R_h молекул сополимеров, рассчитанные по формуле (2), представлены в табл. 2.

Для установления влияния состава сополимера ϕ на конформацию макромолекул были сопоставлены гидродинамические радиусы молекул ПДДМХ и ПДДМХ–МК, определенные в 1 М NaCl. Поскольку образцы сополимеров имеют разную степень полимеризации Z , гидродинамические радиусы сополимеров ПДДМХ–МК сравнивали с R_h для ПДДМХ с той же степенью полимеризации.

На рис. 7 приведены зависимости $\lg R_h$ от $\lg Z$ для ПДДМХ и ПДДМХ–МК. Гидродинамический радиус молекул сополимера IV практически совпадает с R_h для ПДДМХ с близким Z . При увеличении доли групп МК в составе сополимера различие в размерах молекул становится больше.

Изменение R_h макромолекул в зависимости от состава сополимера в условиях, когда электростатические взаимодействия не влияют на их гидродинамические характеристики, можно связать с разной равновесной жесткостью молекул A . Дли-

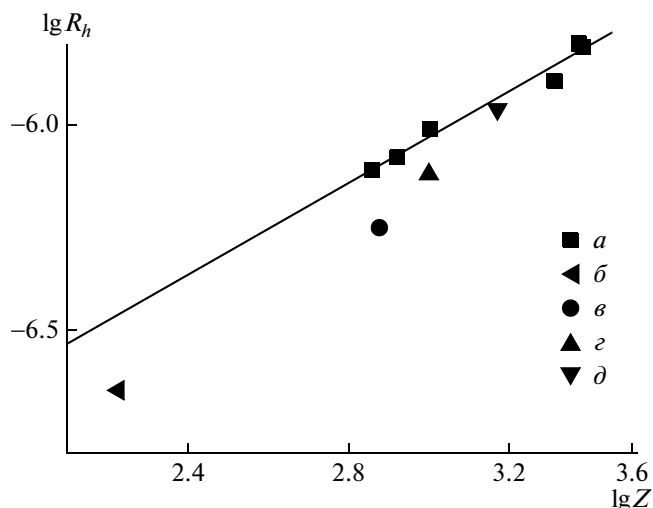


Рис. 7. Зависимость $\lg R_h$ от $\lg Z$ для ПДДМХ в 1 М NaCl (прямая). Точками указаны соответствующие значения для ПДДМХ (а), сополимеров I (б), II (в), III (г) и IV (д) в 1 М NaCl.

ну сегмента Куна A молекул сополимеров оценивали по выражению [19]

$$A = \frac{25 D_0 \eta_0 [\eta] M_L}{54 \pi^2 (A_0 T)^3} (kT)^2 \quad (6)$$

Гидродинамический инвариант A_0 для каждого из сополимеров рассчитывали по формуле (4), используя величины M_w , $[\eta]$ и D_0 из табл. 2. Среднее значение $A_0 = (3.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/К моль^{1/3} совпало в пределах погрешности с A_0 для ПДДМХ. Молекулярную массу единицы длины цепи сополимера M_L вычисляли как отношение M_0 сополимера к длине проекции повторяющегося звена на направление цепи $\lambda = \frac{n}{n+m} \lambda_{\text{ПДДМХ}} + \frac{m}{n+m} \lambda_{\text{МК}}$, где $\lambda_{\text{МК}} = 0.25$ нм. Рассчитанные значения длины сегмента Куна A возрастали от 2.2 до 4.1 нм от сополимера I к сополимеру IV. Таким образом, равновесная жесткость молекул сополимера IV, имеющего минимальное содержание групп МК в пределах погрешности совпадает с A исходного ПДДМХ. При увеличении в составе сополимера доли звеньев МК возрастает равновесная гибкость макромолекул.

Для изучения влияния pH среды на поведение молекул сополимеров были измерены гидродинамические характеристики сополимера II в 0.1 М NaOH. Концентрационные зависимости приведенной вязкости и коэффициента поступательной диффузии сополимера II в 0.1 М NaOH имели линейный характер (рис. 5, 6), что свидетельствует об отсутствии влияния полиэлектролитного набухания на гидродинамические характеристики молекул сополимера. Можно

предположить, что это является следствием депротонирования групп COOH в щелочной среде, которое увеличивает число отрицательных зарядов в макромолекуле, приближая его к числу положительных.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ и гидродинамический радиус R_h сополимера II в 0.1 М NaOH приведены в табл. 2. Добавление в раствор сополимера NaCl до концентрации 1 моль/л вызвало увеличение значений $[\eta]$ и R_h (табл. 2). Принимая во внимание, что $R_h \sim \sqrt[3]{[\eta]}$, можно отметить не только качественное, но и количественное соответствие в изменении этих величин.

Теория молекулярных свойств полиамфолитов показывает, что для гидродинамического радиуса их макромолекул R_h справедливо соотношение [20–22]

$$R_h^2 \sim 1 + \frac{4N^{1/2}}{3A^3} \left[A_2 + \frac{(p-n)^2}{2c_0} - \frac{l_B^{3/2} \pi^{1/2} (p+n)^2}{2\sqrt{2}c_0} \right], \quad (7)$$

где l_B — длина Бьеррума, p и n — доля положительно и отрицательно заряженных звеньев в цепи, c_0 — концентрация противоионов в растворе, N — число сегментов Куна в цепи. Второй вириальный коэффициент A_2 описывает влияние на размеры молекул объемных взаимодействий в отсутствие электростатических. Второе слагаемое в квадратных скобках уравнения (7) учитывает полиэлектролитный вклад, обусловленный электростатическим отталкиванием между одноименно заряженными группами, а третье — полиамфолитный, связанный с притяжением разноименно заряженных групп в цепи.

Можно предположить, что близкие значения мольных долей отрицательно и положительно заряженных звеньев в молекулах сополимера II в 0.1 М NaOH существенно уменьшают роль полиэлектролитного набухания. При этом притяжение между разноименно заряженными группами цепи, которое приводит к уменьшению размеров молекул сополимера по сравнению с R_h в условиях, когда электростатические взаимодействия в цепи подавлены, оказывается определяющим. Введение 1 М NaCl в раствор сополимера II в 0.1 М NaOH обеспечивает экранирование притяжения между разноименно заряженными группами, что является причиной роста размеров молекул сополимера. Таким образом, в щелочной среде поведение молекул сополимера II практически соответствует электронейтральным полиамфолитам, для которых характерно увеличение размеров молекул при возрастании ионной силы раствора [1, 23].

В работах [24, 25] было установлено, что комплексы, образованные молекулами полиэлектролитов и ионами противоположно заряженных

ПАВ, могут растворяться в органических растворителях. Для исследования молекулярных свойств комплексов полиамфолит–ПАВ в слабо полярных органических растворителях из сополимера II замещением хлорид-анионов на додецилсульфат-анионы был синтезирован ПЭК.

Концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр}$ ПЭК в хлороформе описывалась прямой линией, экстраполяция которой к бесконечному разбавлению позволила определить характеристическую вязкость ПЭК $[\eta] = 0.07$ дл/г. Линейность зависимости $\eta_{пр}$ от c свидетельствует об отсутствии эффекта полиэлектролитного набухания молекул комплекса в хлороформе. Величина постоянной Хагинса для ПЭК оказалась равной 0.7, что может свидетельствовать об относительно невысоком термодинамическом качестве хлороформа как растворителя для комплекса.

Размер молекул ПЭК определяли методом динамического рассеяния света. Функции распределения интенсивности рассеянного света по временам релаксации τ характеризовались одним пиком. Коэффициент поступательной диффузии D рассчитывали из наклона зависимости обратного времени релаксации от квадрата вектора рассеяния q . Значения D слабо возрастают при уменьшении концентрации раствора. За коэффициент диффузии молекул ПЭК $D_0 = 6.8 \times 10^{-7}$ см²/с было принято значение, полученное линейной экстраполяцией концентрационной зависимости к бесконечному разбавлению.

Гидродинамический радиус молекул комплекса $R_h = 6.4$ нм, рассчитанный по уравнению (2), оказался больше, чем для исходного сополимера II в 1 М NaCl (табл. 2).

Чтобы ответить на вопрос о возможных причинах увеличения размера молекул сополимера при присоединении к ним додецилсульфат-анионов, были оценены молекулярная масса и степень полимеризации молекул комплекса. Молекулярную массу $M_{Dn} = 2.6 \times 10^5$ комплекса рассчитывали по формуле (4), используя значение гидродинамического инварианта $A_0 = 3.0 \times 10^{-10}$ эрг/К моль^{1/3}, определенное для сополимера II. Степень полимеризации $Z = 867$ вычисляли как отношение M_{Dn} к молекулярной массе мономерного звена комплекса $M_0 = 300$. Полученное значение Z оказалось близким к Z для исходного сополимера II. Это указывает на то, что в хлороформе молекулы ПЭК ведут себя как индивидуальные соединения, не образуют ассоциаты и не распадаются на отдельные компоненты.

Равновесная жесткость молекул ПЭК $A = 3.1$ нм, рассчитанная по формуле (6), оказалась выше соответствующего значения $A = 2.6$ нм для сополимера II в 1 М NaCl. Причиной этого могут

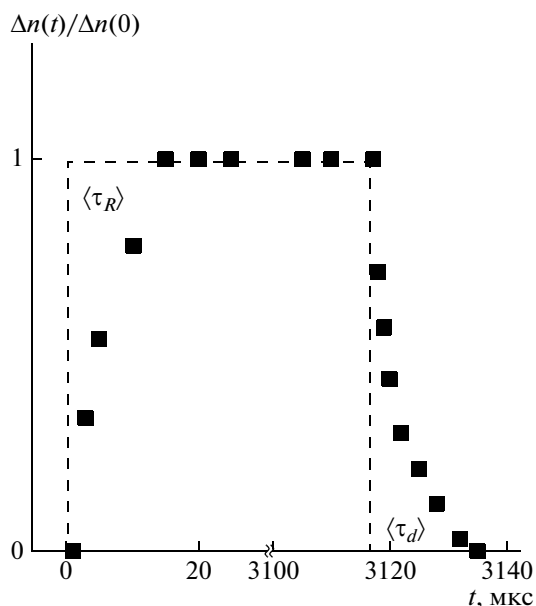


Рис. 8. Временные зависимости приведенного двойного лучепреломления $\Delta n(t)/\Delta n(0)$ при включении и выключении импульса электрического поля прямоугольной формы для ПЭК ($c = 0.39$ г/дл).

быть стерические взаимодействия между алифатическими цепочками додецилсульфат-анионов, которые приводят к увеличению заторможенности вращения вокруг связей основной цепи [24].

Растворимость комплекса в хлороформе позволяет использовать метод электрического ДЛП для анализа ориентационной динамики макромолекул и определения их электрооптических характеристик.

На рис. 8 показаны временные зависимости ДЛП для ПЭК в хлороформе при включении и выключении импульса электрического поля прямоугольной формы. Времена установления $\langle \tau_R \rangle$ и спада $\langle \tau_d \rangle$ электрического ДЛП рассчитывали из площади, ограничиваемой соответствующей кривой. Полученные значения $\langle \tau_R \rangle$ и $\langle \tau_d \rangle$ при различных концентрациях раствора практически совпадали друг с другом. Это показывает, что электрическое ДЛП в растворах ПЭК в хлороформе обусловлено ориентацией макромолекул за счет наведенного дипольного момента, который возникает вследствие смещения ионов ПАВ относительно своего равновесного положения под действием электрического поля. Аналогичный механизм возникновения электрического ДЛП был обнаружен ранее для растворимых в слабо полярных органических растворителях полиэлектролитных комплексов, образованных линейными и спиральными полиэлектролитами и ионами противоположно заряженных ПАВ [24, 25].

Постоянную Керра ПЭК в хлороформе $K = -(9 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ см}^5/\text{г} (\text{статВ})^2$ рассчитывали из разности наклонов зависимости равновесного двойного лучепреломления от квадрата напряженности электрического поля для раствора и растворителя. Отрицательный знак K свидетельствует о том, что алифатические цепочки додецилсульфат-анионов увеличивают оптическую поляризуемость молекул комплекса в нормальном к основной цепи направлении.

Таким образом, исследования молекулярных характеристик ПЭК показали, что присоединение к молекулам сополимера II анионов додецилсульфата обеспечивает растворимость комплекса в слабо полярном органическом растворителе на молекулярном уровне. Включение додецилсульфат-анионов в состав молекул вызывает возрастание равновесной жесткости цепи ПЭК по сравнению с таковой у исходного сополимера. ЭДЛ в растворах комплекса в хлороформе обусловлено ориентацией оптически анизотропных молекул за счет наведенного дипольного момента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kudaibergenov S., Jaeger W., Laschewsky A. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 201. P. 157.
2. Bohrisch J., Eisenbach C., Jaeger W., Mori H., Muller A., Schaller C., Traser S., Wittmeyer P. // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 165. P. 1.
3. Thunemann A., Muller M., Dautzenberg H., Joanny J.-F., Luwen H. // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 166. P. 113.
4. Wandrey C., Hermindez-Barajas J., Hunkeler D. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 145. P. 125.
5. Wandrey C. // Polym. News. 1998. V. 23. № 4. P. 123.
6. Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 726.
7. Dautzenberg H., Gornitz E., Jaeger W. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 8. P. 1561.
8. Один А.П., Александрова В.А., Лебедев А.В., Топчиев Д.А., Котлярова Е.Б., Шевченко В.А. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1995. № 5. С. 265.
9. Власов П.С., Черный С.Н., Домнина Н.С. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 7. С. 1148.
10. Pont L.-A., Marcilla R., Meatz I., Grande H., Mecerreyes D. // J. Power Sources. 2009. V. 188. № 2. P. 558.
11. Thunemann A.F., Sander K., Jaeger W., Dimova R. // Langmuir. 2002. V. 18. № 13. P. 5099.
12. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса, Э. Пайка. М.: Мир, 1978.
13. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
14. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.

15. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
16. Timofeeva G.L., Pavlova S.A, Wandrey C., Jaeger W., Linow K.J., Gornitz E. // Acta Polymerica. 1990. V. 41. № 9. P. 479.
17. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
18. Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
19. Лезов А.В., Полушина Г.Е., Лезов А.А., Пышкина О.А., Коровин А.Н., Сергеев В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 7. С. 1075.
20. Higgs P., Joanny J.-F. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 2. P. 1543.
21. Khokhlov A.R., Starodubtzev S.G., Vasilevskaya V.V. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 125.
22. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
23. Thomas D.B., Vasilieva Yu.A., Armentrout R.S., McCormick C.L. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 9710.
24. Лезов А.В., Коломиец И.П., Рюмцев Е.И., Бакеев К.Н., Шу Я.М., Зезин А.Б., Макнайт В.Д., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1910.
25. Полушина Г.Е., Лысенко Е.А., Рюмцев Е.И., Лезов А.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 807.