

УДК 541.64:537.3

## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЕ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ГИБКОЦЕПНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С МАЛОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ЗАРЯДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РАЗНОЙ ИОННОЙ СИЛЫ

Г. М. Павлов<sup>1</sup>, О. А. Доммес<sup>1,\*</sup>, О. В. Окатова<sup>1</sup>,  
И. И. Гаврилова<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН Е. Ф. Панарин<sup>1,2</sup>

Поступило 25.06.2019 г.

Методами молекулярной гидродинамики (поступательная диффузия, скоростная седиментация, вискозиметрия) исследованы сополимеры N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида со средним содержанием заряженных групп ( $4,4 \pm 0,2$ ) мол.% в водном 0,2 М растворе NaCl. Получены скейлинговые соотношения Куна—Марка—Хаувинка—Сакурады. Вязкое течение изучено в максимально широком интервале ионных сил водных растворов, от бессолевого до 6 М NaCl. Полученные результаты сопоставлены с данными, полученными ранее для нейтрального поли-N-метил-N-винилацетамида. Впервые экспериментально показано, что характер зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы сополимера такого состава в растворах минимальной ионной силы типичен для цепей, проявляющих внутрицепные объёмные взаимодействия, т.е. электростатическое дальное действие.

*Ключевые слова:* полиэлектролиты, линейная плотность заряда, ионная сила, электростатическое дальное действие, молекулярная гидродинамика, скейлинговые соотношения.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524893262-266>

Полиэлектролиты и материалы на их основе, обладающие широким спектром структурных и функциональных свойств, находят широкое применение в области различных технологий и биотехнологий [1, 2]. Макромолекулы, несущие заряды, обеспечивают основные процессы в живых организмах. Несмотря на то что исследования заряженных макромолекул и макромолекулярных систем ведутся уже более семи десятилетий, многие аспекты поведения линейных полиэлектролитных молекул остаются не до конца выясненными. Для объяснения больших размеров заряженных цепей в растворах малых ионных сил теория предлагает две основные концепции. Первая объясняет большие размеры эффектами дального действия [1], вторая учитывает эффекты ближнего действия, приводящие к ужесточению заряженной цепи [3–5]. Однако для линейных полиэлектролитов на основе исходно гибких цепей до сих пор нет чёткого представления, как соотносятся электростатическое набухание и электростатическое ужесточение цепей [1].

Целью наших исследований являлось количественное описание вклада электростатических даль-

нодействий в размеры линейных полиионов с малой плотностью заряда в максимально широком интервале ионной силы растворов. Для этого были синтезированы водорастворимые сополимеры N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида (МВАА—ГМВА) путём частичного гидролиза фракций нейтрального поли-N-метил-N-винилацетамида (ПМВАА). Варьирование условий гидролиза позволило получить сополимеры МВАА—ГМВА, растворяющиеся в воде во всём интервале линейных плотностей заряда, включая малые. Структура сополимеров была подтверждена с помощью ИК-спектроскопии на спектрометре Vertex70, “Brucker”. Состав сополимеров МВАА—ГМВА определили при помощи аргентометрического титрования: рассчитали концентрацию противоионов Cl<sup>-</sup>, что соответствует мольному проценту заряженных групп в полимере МВАА—ГМВА, среднее значение которого для фракций сополимера составило ( $4,4 \pm 0,2$ ) мол.%.

Сополимеры были изучены и охарактеризованы методами молекулярной гидродинамики (скоростная седиментация, поступательная диффузия и вискозиметрия разбавленных растворов) в 0,2 М NaCl при практически подавленных полиэлектролитных эффектах. Вискозиметрические данные разбавленных растворов заряженных макромолекул в бессолевого растворах получили, используя исходные

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений  
Российской Академии наук, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный  
политехнический университет Петра Великого

\*E-mail: [oljaspb552@gmail.ru](mailto:oljaspb552@gmail.ru)

определения значений величины характеристической вязкости полимеров, данные Штаудингером ( $\lim_{c \rightarrow 0} (\partial \eta_{sp} / \partial c) \equiv [\eta]$ ) [6] и Кремером ( $\lim_{c \rightarrow 0} (\partial \ln \eta_r / \partial c) \equiv [\eta]$ ) [7]. Установки и способы обработки первичных гидродинамических результатов изложены в наших предыдущих публикациях [8, 9]. В итоге были рассчитаны молекулярные массы сополимеров, гидродинамические инварианты, установлены согласующиеся корреляции типа Куна—Марка—Хаувинка—Сакурады (табл. 1).

Наиболее чувствительной к размерам и конформациям линейных макромолекул гидродинамической величиной является их характеристическая вязкость  $[\eta]$ , поскольку она пропорциональна кубу размеров линейной макромолекулы в соответствии с соотношением Флори—Фокса [10]:

$$[\eta] = \Phi \langle h^2 \rangle^{3/2} / M, \quad (1)$$

где  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи,  $\Phi$  — вискозиметрический параметр Флори.

Информация, которую можно извлечь, сопоставляя величины характеристической вязкости с соответствующими значениями молекулярной массы, тем достоверней и информативней, чем шире интервал молекулярных масс изученных фракций. Обычно интерпретация начинается с установления соотношения Куна—Марка—Хаувинка—Сакурады (КМХС)

$$[\eta] = K_{\eta} M^{b_{\eta}}, \quad (2)$$

т.е. определения коэффициентов  $K_{\eta}$  и  $b_{\eta}$ . Важно отметить, что в общем случае при изучении фракций линейных полимеров в достаточно широком интервале молекулярных масс коэффициент  $b_{\eta}$  не сохраняет своё постоянство во всём интервале молекулярных масс. В этом случае анализ зависимостей даёт дополнительную информацию о характере внутриклубковых взаимодействий. Эффекты даль-

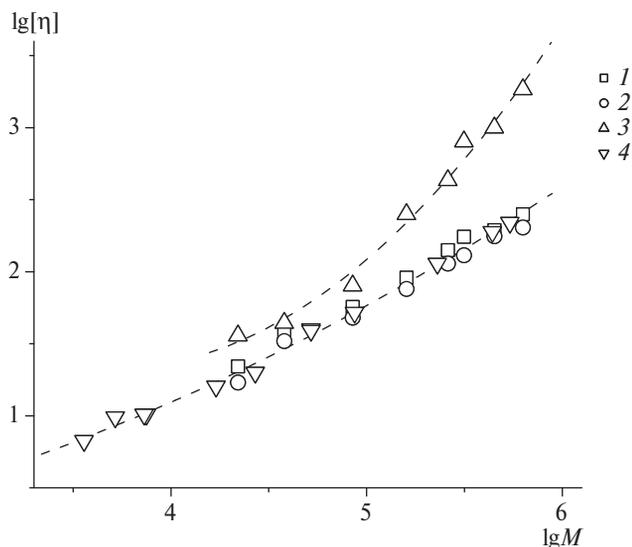
нодействия в цепях приводят к тому, что коэффициент  $b_{\eta}$  увеличивается от 0,50 при переходе из области малых молекулярных масс до 0,6–0,8 в область больших молекулярных масс. Обратная тенденция наблюдается при изучении жесткоцепных линейных полимеров, макромолекулы которых являются рыхлыми, протекаемыми для молекул растворителя, что связано с большими значениями персистентной длины, которая обеспечивается большими эффектами ближкодействия. Для таких систем коэффициент  $b_{\eta}$  максимален в области малых молекулярных масс ( $b_{\eta} \approx 1,8$ ) и уменьшается при переходе в область больших молекулярных масс с теоретическим пределом при  $M \rightarrow \infty$   $b_{\eta} = 0,50$ .

Исходя из этих позиций проанализированы вискозиметрические данные, полученные для сополимера МВАА—ГМВА и ПМВАА в бессолевых водных растворах [8] и для сополимера МВАА—ГМВА в 0,2 и 6 М NaCl в координатах построения КМХС (рис. 1).

Отметим следующие обстоятельства. Во-первых, система данных для сополимера МВАА—ГМВА располагается выше по оси  $\lg[\eta]$  по сравнению с незаряженным ПМВАА. Во-вторых, наблюдается одинаковый характер изменения кривизны зависимостей, аппроксимирующих точки, соответствующие ПМВАА и сополимеру МВАА—ГМВА, а именно увеличение наклона при переходе в область больших молекулярных масс. Такое изменение наклона характерно для систем, где проявляются внутриклубковые объёмные взаимодействия, т.е. эффекты дального действия. Вместе с тем увеличение наклона для заряженного сополимера значительно больше, чем для незаряженного гомополимера. В-третьих, данные для сополимера в 0,2 М и 6 М NaCl хорошо коррелируют между собой и с данными для гомополимера, что свидетельствует о практически полном подавлении полиэлектролитных эффектов уже при 0,2 NaCl.

**Таблица 1.** Коэффициенты седиментации  $s_0$ , коэффициенты диффузии  $D_0$ , молекулярные массы  $M_{SD}$  и характеристические вязкости  $[\eta]$  фракций сополимеров МВАА—ГМВА с содержанием ГМВА 4,4 мол.% в бессолевых растворах, в 0,2 и в 6 М NaCl

№	$s_0 \cdot 10^{13}$ , с 0,2 М NaCl	$D_0 \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$ , г/моль	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г		$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г H <sub>2</sub> O
				0,2 М NaCl	6 М NaCl	
1	4,0	0,98	630	250	203	1840
2	3,35	1,15	450	194	176	1000
3	2,83	1,39	315	175	130	800
4	2,60	1,54	260	141	114	430
5	2,25	2,20	160	91	76	250
6	1,70	3,06	85	57	48	80
7	1,17	4,81	38	37	33	44
8	0,93	6,4	22	22	17	36



**Рис. 1.** Построение Куна—Марка—Хаувинка—Сакурады для сополимера МВАА—ГМВА: 1 — в 0,2 М NaCl, 2 — в 6 М NaCl, 3 — в H<sub>2</sub>O, 4 — ПМВАА в H<sub>2</sub>O.

Количественную оценку длины статистического сегмента проводили на основе теории Грея—Блумфельда—Хирста [11], в которой была получена зависимость коэффициента поступательного трения червеобразного ожерелья от молекулярной массы, учитывающая как эффекты внутримолекулярного протекания, так и эффекты исключённого объёма. Эта зависимость может быть представлена в следующем виде:

$$[s]P_0N_A/M_L = (M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3}/M_L = (3/(1-\epsilon)(3-\epsilon))(L/A)^{(1-\epsilon)/2} + (P_0/3\pi)[\ln(A/d) - (d/3A) - \varphi(\epsilon)]. \quad (3)$$

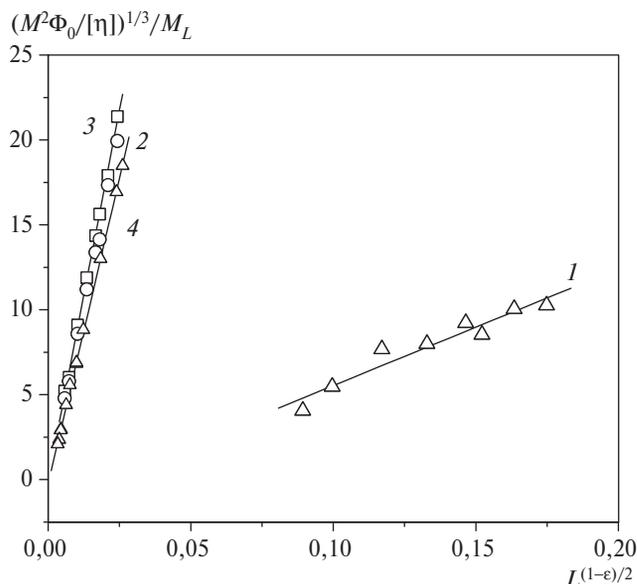
Здесь  $P_0$  и  $\Phi_0$  — гидродинамические параметры Флори ( $P_0 = 5,11$ ;  $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>),  $[s]$  — характеристический коэффициент седиментации,  $M_L$  — масса единицы длины цепи,  $L$  — контурная длина цепи,  $A$  — статистический сегмент Куна,  $N_A$  — число Авогадро,  $\epsilon$  — термодинамический параметр, характеризующий набухание цепей,  $d$  — гидродинамический диаметр цепи. Термодинамический параметр  $\epsilon$  был рассчитан из соотношения

$$\epsilon = (2b_{\eta} - 1)/3 \quad [12],$$

$$\varphi(\epsilon) = 1,431 + 2,64\epsilon + 4,71\epsilon^2 \quad [12].$$

**Таблица 2.** Значения равновесной жёсткости и гидродинамического диаметра сополимеров МВАА—ГМВА и ПМВАА в водных бессолевых растворах, в 0,2 М и 6 М NaCl

Образцы	$\epsilon$	$A_{tot}$ , нм	$d$ , нм	$\epsilon$	$A_{tot}$ , нм	$d$ , нм	$\epsilon$	$A_{tot}$ , нм	$d$ , нм
	H <sub>2</sub> O			0,2 М NaCl			6 М NaCl		
ПМВАА	0,16	2,2±0,1	0,35±0,04	0,16	2,5±0,2	0,3±0,1			
МВАА—ГМВА	0,6	2,5±1	0,5±0,5	0,147	2,4±0,1	0,4±0,1	0,147	2,1±0,1	0,3±0,1



**Рис. 2.** Зависимость  $(M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3}/M_L$  от  $L^{(1-\epsilon)/2}$  для сополимера в воде при  $\epsilon = 0,6$  (1), в 0,2 М NaCl при  $\epsilon = 0,147$  (2), в 6 М при  $\epsilon = 0,147$  (3) и гомополимера в H<sub>2</sub>O при  $\epsilon = 0,18$  (4).

Замена переменных  $(M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3} = [s]P_0N_A$  сделана в предположении, что размеры макромолекул одинаковы в явлениях поступательного и вращательного трения [13].

Длины статистических сегментов и гидродинамические диаметры приведены в табл. 2.

Видно, что при всех изученных ионных силах от  $\approx 10^{-6}$  М до 6 М оценки длин статистического сегмента и гидродинамического диаметра находятся в хорошем соответствии между собой.

Ключевым параметром, от которого зависит уровень проявления полиэлектролитных свойств, является среднее расстояние между ближайшими по цепи зарядами  $l_{qq} \equiv L/p = \lambda/(p/N)$ , где  $L$  — контурная длина цепи,  $N$  — общее число мономерных звеньев,  $\lambda$  — проекция мономерного звена на направление основной цепи,  $p$  — число заряженных мономерных звеньев в цепи,  $p/N$  есть мольная доля заряженных мономерных звеньев. Целесообразно сопоставить эти расстояния с длиной статистического сегмента незаряженного исходного гомополимера  $A_{bare} = 2,2$  нм [8], т.е. измерять расстояние между ближайшими зарядами в числе статистиче-

ских сегментов незаряженного гомополимера  $l_{\text{qq}}/A_{\text{bare}}$ . В исследованном сополимере расстояние по цепи между двумя ближайшими зарядами равно  $2,6 A_{\text{bare}}$  и обеспечивает для этих цепей тип зависимости, характерный для эффектов дальнего действия. Можно утверждать, что в цепях линейных полиэлектролитов, в которых параметр  $l_{\text{qq}}/A_{\text{bare}} > 2,6$ , будут проявляться только эффекты электростатического дальнего действия.

Полученные результаты, по-видимому, являются первым экспериментальным подтверждением того, что длина статистического сегмента слабо заряженного полииона, находящегося в растворе, характеризуется длиной Дебая—Хюккеля в 300 нм, т.е. при очень малой ионной силе и при максимальном проявлении электростатических взаимодействий, практически эквивалентна длине статистического сегмента незаряженного гомолога. До сих пор это положение рассматривалось как постулат. Большие размеры таких полиионов в бессолевых растворах должны быть отнесены за счёт значительных электростатических эффектов дальнего действия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muthukumar M.* 50th Anniversary Perspective: A Perspective on Polyelectrolyte Solutions // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 9528–9560.
2. *Dautzenberg H., Jaeger W., Koetz J., Philipp B., Seidel C., Stscherbina D.* Polyelectrolytes: Formation, Characterization, and Application. Munich: Hanser-Gardner Publ., 1994.
3. *Odijk T.* Polyelectrolytes Near the Rod Limit // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1977. V. 15. № 3. P. 477–483.
4. *Skolnick J., Fixman M.* Electrostatic Persistence Length of a Wormlike Polyelectrolyte // *Macromolecules*. 1977. V. 10. № 5. P. 944–948.
5. *Gubarev A.S., Carrillo J.M.Y., Dobrynin A.V.* Scale-Dependent Electrostatic Stiffening in Biopolymers // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 15. P. 5851–5860.
6. *Staudinger H.* Nobel Lecture (1953): Macromolecular Chemistry. In: Nobel Lectures, Chemistry 1942–1962. Amsterdam: Elsevier, 1964. P. 397–419.
7. *Kraemer E.O.* Molecular Weights of Celluloses and Cellulose Derivates // *Ind. Eng. Chem.* 1938. V. 30. № 10. P. 1200–1203.
8. *Pavlov G.M., Okatova O.V., Mikhailova A.V., et al.* Conformational Parameters of Poly(N-methyl-N-vinylacetamide) Molecules through the Hydrodynamic Studies // *Macromol. Biosci.* 2010. V. 10. P. 790.
9. *Pavlov G.M., Okatova O.V., Gubarev A.S., et al.* Strong Linear Polyelectrolytes in Solutions of Extreme Concentrations of One–One Valent Salt. Hydrodynamic Study // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 8. P. 2748.
10. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. N.Y.: Cornell Univ. Press, 1953.
11. *Gray G., Bloomfield V., Hearst J.* Sedimentation Coefficients of Linear and Cyclic Wormlike Coils with Excluded–Volume Effects // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 4. P. 1493–1498.
12. *Pavlov G.M.* Size and Average Density Spectra of Macromolecules Obtained from Hydrodynamic Data // *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* 2007. V. 22. P. 171–180.
13. *Pavlov G.M., Panarin E.F., Korneeva E.V., et al.* Hydrodynamic Properties of Poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) Molecules in Dilute Solution // *Makromol. Chem.* 1990. V. 191. № 12. P. 2889–2899.

**ELECTROSTATIC LONG-RANGE INTERACTIONS  
IN MACROMOLECULES OF FLEXIBLE-CHAIN  
LINEAR POLYELECTROLYTES WITH LOW CHARGE DENSITY  
IN AQUEOUS SOLUTIONS OF DIFFERENT IONIC STRENGTH**

**G. M. Pavlov<sup>1</sup>, O. A. Dommes<sup>1</sup>, O. V. Okatova<sup>1</sup>, I. I. Gavrilova<sup>1</sup>,**

**Corresponding Member of the RAS E. F. Panarin<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Saint-Petersburg, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, Saint-Petersburg, Russian Federation*

Received June 25, 2019

The methods of molecular hydrodynamics (translational diffusion, velocity sedimentation, viscometry) have been used to study copolymers of N-methyl-N-vinylacetamide and N-methyl-N-vinylamine hydrochloride with an average content of charged groups ( $4,4 \pm 0,2$ ) mol.% in aqueous 0,2 M NaCl solution. Kuhn—Mark—Houwink—Sakurada scaling relations were obtained. Viscous flow was studied in the widest possible range of ionic strengths of aqueous solutions, from salt-free to 6 M NaCl. The data got were compared with those previously obtained for neutral poly-N-methyl-N-vinylacetamide. It was firstly shown experimentally that the character of the dependence of the intrinsic viscosity on the molecular weight of a copolymer of such composition in solutions of minimal ionic strength is typical for the chains exhibiting intrachain volume effects, i.e. electrostatic long-range interactions.

*Keywords:* polyelectrolites, linear charge density, ionic strength, molecular hydrodynamics, electrostatic long-range interaction, scaling relations.