

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

Диффузия полидиаллилдиметиламмония хлорида в водных растворах с добавленной сольюА. С. Есакова^{1,a}, Т. В. Лаптинская^{1,b}, Е. А. Литманович^{2,c}¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.E-mail: ^ayesakova@polly.phys.msu.ru, ^blaptin@polly.phys.msu.ru, ^celit@genebee.msu.ru

Статья поступила 29.10.2009, подписана в печать 11.12.2009

Методами динамического и статического светорассеяния исследованы особенности флуктуационного движения полиионов диаллилдиметиламмония хлорида (ПДАДМАХ) в водных растворах, содержащих небольшое количество соли NaCl (0.01, 0.025 либо 0.05 М), в зависимости от концентрации полиионов. Изучено поведение системы в переходной области от разбавленного раствора к полуразбавленному без зацеплений. Обсуждается природа самой быстрой и самой медленной мод движения; дополнительные моды, наблюдаемые при рассеянии в полуразбавленных растворах, отнесены к модам взаимодействия.

Ключевые слова: диффузия, динамическое светорассеяние, полиэлектролиты, полуразбавленный режим.
УДК: 539.199; 532.72. PACS: 78.35.+с, 61.25.hq, 66.30.hs.

Введение

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей движения заряженных полимерных цепей в водном растворе методами статического и динамического светорассеяния (СРС и ДРС). Методы основаны на явлении молекулярного рассеяния света на флуктуациях концентрации частиц различной природы и широко используются для определения их массы, размеров и формы, а также для изучения характера их взаимодействия с другими частицами и с растворителем [1, 2]. Отличие методов состоит в том, что в «статическом» методе измеряется интенсивность рассеянного света и ее зависимость от волнового вектора рассеяния, а в «динамическом» — автокорреляционная функция сигнала. Особенно интересные результаты были получены методом ДРС в последние 15 лет, в связи с разработкой многоканальных анализаторов и развитием вычислительной техники.

Несмотря на достаточно большое количество теоретических и экспериментальных работ, поведение полиэлектролитов в растворе еще не до конца изучено (см., напр., обзор [3]). Исследование структуры и динамики таких растворов важны по многим причинам. В частности, почти все белковые молекулы, в том числе ДНК, в водных растворах ионизируются. В технологических процессах, например, при окрашивании нитей, используются электростатические взаимодействия полимеров с красителем. Имеет большое значение, какие состояния проходят полимерные молекулы в ходе технологического процесса, как они взаимодействуют с раствором, с добавками и между собой.

Полиэлектролиты содержат группы, которые в растворе могут диссоциировать, при этом полимерная цепь становится заряженной, а противоположно заряженные контрионы удаляются от нее в результате теплого

движения. Расстояние, на котором электростатическое притяжение уравновешивается тепловым движением контрионов, называется длиной Бьеррума l_b . Мы проводили эксперимент с так называемым сильным полиэлектролитом, в нем среднее расстояние между зарядами меньше длины Бьеррума. Другой важной характеристикой раствора является длина экранирования Дебая κ^{-1} . Эта величина зависит от общей концентрации ионов в растворе и описывает протяженность облака контрионов вокруг центрального иона. Для воды при 25°C длина Дебая составляет около 30 нм [4]. Оказываясь внутри этого расстояния, ионы соседних звеньев полимерной цепи отталкиваются тем сильнее, чем меньше их концентрация в растворе. Поэтому макромолекулы оказываются сильно вытянутыми, и концентрации, при которых они не влияют друг на друга в тепловом движении, крайне низки. Соответственно сигнал рассеяния в таких растворах обычно слишком слаб для того, чтобы можно было записать корреляционную функцию. Добавление низкомолекулярной соли уменьшает радиус Дебая, и если он становится меньше длины Бьеррума, то раствор теряет электролитные свойства. Мы выбрали такие концентрации соли C_s , при которых полиэлектролитные свойства раствора не теряются, но полимерный клубок не сильно вытянут, так что раствор является разбавленным при концентрациях, обеспечивающих достаточную для наблюдения методами СРС и ДРС интенсивность рассеяния.

На настоящий момент существует множество экспериментальных работ, в которых исследуются полуразбавленные растворы полимеров в широком интервале концентраций. Для корреляционных функций рассеяния в таких растворах характерно наличие нескольких участков затухания, а распределения по временам релаксации содержат две или несколько мод движе-

ния [2], относящихся к разным типам движения разных структурных единиц раствора. В случае полуразбавленного раствора как без зацеплений, так и с зацеплениями всегда выделяют самую быструю и самую медленную диффузионные моды движения [2, 5–6]. Однозначной интерпретации быстрой моды нет. В одних работах говорится, что она — результат связанной диффузии противоионов с контрионами [7–9]. В других быстрая мода интерпретируется как диффузия блобов полимерной цепи (размер блоба определяется балансом электростатических и гидродинамических взаимодействий) [10]. Медленную моду связывают с диффузией агрегатов или «кластеров», состоящих из большого числа полимерных макромолекул [7, 8, 11–13]. Молекулы агрегатов упакованы плотно, в то время как кластеры объединены только тем, что движения полимерных звеньев внутри них происходят согласованно, причем эти движения — флуктуационное, одни молекулы могут вовлекаться, другие — в это время выходить из кластера. В ряде работ упоминается о существовании средней моды, которая интерпретируется как «мода взаимодействия», появляющаяся в результате действия электростатических сил или сил упругости цепи [14]. В полуразбавленном растворе с зацеплениями примерами наблюдаемых мод могут служить мода рептации цепи, мода зацеплений, мода вязкоэластичной релаксации, моды Рауза были предсказаны теоретически и наблюдались экспериментально [15–18]. Для определения характера моды движения необходимо исследовать ее зависимость от волнового вектора.

Структура и динамика полиэлектролитных растворов и растворов нейтральных полимеров существенно отличаются. В случае полиэлектролитов при достижении критической концентрации C^* , при которой весь объем раствора заполнен полимерными клубками, электростатические взаимодействия препятствуют дальнейшему взаимопроникновению полимерных клубков и образованию флуктуационной сетки зацеплений. Существующие теоретические работы [19, 20] показывают, что в данных системах должна существовать протяженная концентрационная область (полуразбавленный раствор без зацеплений), характеризующаяся возникновением параллельной ориентации корреляционных блобов соседних полиионов, причем с ростом концентрации полиэлектролита при $C > C^*$ доля ориентированных участков должна увеличиваться.

Целью настоящей работы является детальное изучение перехода из области разбавленного в область полуразбавленного раствора без зацеплений и попытка объяснить природу всех наблюдаемых в этой области мод. Для этого мы исследовали водно-солевые растворы полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПДАДМАХ). ПДАДМАХ имеет широкое промышленное и биологическое применение, например, как флокулянт в водоочистительных сооружениях, как биокаталитический агент в медицине, биологии и пищевой промышленности [21] и в методе послыной сборки [22].

Ранее в работе [5] методом вискозиметрии было показано, что концентрация C_c бессолевого раствора ПДАДМАХ, при которой образуется флуктуационная сетка зацеплений, более чем на два десятичных порядка превышает концентрацию C^* .

В статьях [5, 6], опубликованных в 2000 г., приведены результаты первых исследований ПДАДМАХ методом ДСР. Они были выполнены для серии растворов, содержащих от 0.1 до 2% полимера при фиксированной концентрации соли 0.05 М, а также для серии с фиксированной концентрацией полимера 1.5%, содержащих 0.05 М NaCl и более. За прошедшее десятилетие как экспериментальные установки для измерения корреляционной функции светорассеяния, так и сам метод были значительно усовершенствованы. Используя современную установку, мы измеряли слабый сигнал рассеяния от растворов с меньшими концентрациями полимера (от 0.05 до 1%) и соли (0.01–0.05 М), в этом случае сравнение с теоретическими моделями более оправданно. Цифровой коррелятор нашей установки содержит вчетверо большее количество каналов, более точно определяется единичный («базовый») уровень корреляционной функции фотоотчетов. Все это позволяет решать обратную задачу восстановления спектра времен релаксации движений с меньшей ошибкой. В результате мы обнаружили, что при определенных концентрациях спектр содержит не две, а три или четыре моды движения. Для того чтобы определить характер каждой моды, мы исследовали зависимость скорости их релаксации от волнового вектора рассеяния.

1. Эксперимент

В работе использовали полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) в виде 20%-ного водного раствора марки «Aldrich». Все эксперименты проводили с бессолевыми и водно-солевыми растворами ПДАДМАХ с концентрацией NaCl $C_s = 0.01, 0.025$ и 0.05 моль/л. Для того чтобы растворение проходило при постоянном химическом потенциале, растворы полиэлектролита диализовали против водного раствора заданной концентрации NaCl, используемого затем в качестве растворителя. В случае бессолевых растворов, растворы ПДАДМАХ диализовали против воды в течение недели. Конечную концентрацию полиэлектролита определяли титрованием раствором додецилсульфата натрия до выпадения осадка. Перед измерениями растворы полимера обеспыливали фильтрованием непосредственно в измерительную ячейку через мембранные фильтры «Millipore» с размером пор 0.22 мкм.

Определение молекулярной массы и радиусов инерции ПДАДМАХ проводили методом двойной экстраполяции по Зимму. Для расчетов использовали уравнение

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \right) + 2A_2 C,$$

где K — оптическая постоянная раствора, C — концентрация, R_θ — отношение Рэлея, $\overline{M_w}$ — средневесовая молекулярная масса, $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ — волновой вектор, R_g — радиус инерции, A_2 — второй вириальный коэффициент раствора.

Средневесовая масса ПДАДМАХ составила $\overline{M_w} = 4.5 \cdot 10^5 \pm 0.5 \cdot 10^5$. Для вычислений использовали инкремент показателя преломления, измеренный при длине волны 632.8 нм на дифференциальном рефрактометре, собранном по схеме, описанной в работе [23].

Корреляционные функции интенсивности света, рассеянного полимерными растворами, были получены на установке для исследования динамического и статического светорассеяния ALV-CGS-5000/6010 (Германия), с гелий-неоновым лазером мощностью 22 мВт (длина волны 632.8 нм). Измерительная часть установки состоит из пары счетчиков фотонов на основе лавинных фотодиодов фирмы «Perkin Elmer», включенных по схеме кросс-корреляции для подавления шумов электроники. Это обеспечивает соотношение сигнал/шум, равное 10 при рассеянии от чистой воды. Коррелятор содержит 250 каналов, соответствующих логарифмической шкале времен задержки от 12.5 нс до 4 с, время измерения отдельного фотоотсчета составляет 12.5 нс. Математическую обработку корреляционных функций выполняли с помощью обратного преобразования Лапласа (пакет программ CONTIN).

Измерения проводились при температуре 25°С и углах рассеяния от 30 до 150°.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *а* приведены автокорреляционные функции интенсивности света, рассеянного в растворах ПДАДМАХ, характерные для различных диапазонов концентрации C , а на рис. 1, *б* — функции распределения по временам релаксации. Растворителем являлся водный раствор NaCl с концентрацией 0.01 М. В области малых концентраций полимера ($C < 0.1\%$, кривые 1, 2) корреляционные функции являются монотонно убывающими. Это соответствует движению изолированных полимерных клубков. При концентрациях $0.1\% < C < 1\%$ корреляционные функции имеют изгиб (кривые 5, 6 на рис. 1, *а*), что свидетельствует о наличии нескольких мод релаксации движения макромолекул в растворе.

Два максимума в распределении по временам релаксации появляются при $C = 0.1\%$. Бимодальный характер функций распределения указывает на то, что клубки в растворе взаимодействуют, т. е., раствор является полуразбавленным выше концентрации перекрытия изолированных полимерных клубков $C^* = 0.1\%$. При дальнейшем повышении концентрации раствора полимера наблюдается следующая картина: при $C^{**} = 0.3\%$

появляется третья мода (назовем ее «средняя», кривые 4, 5 на рис. 1, *б*), которая в свою очередь при $C^{***} = 0.8\%$ расщепляется на две (кривая 6). Если растворитель содержит большее количество соли, то функции распределения по временам релаксации изменяются аналогично, но точки C^* , C^{**} и C^{***} соответствуют большим концентрациям полимера, их значения для 0.01, 0.025 и 0.05 М водных растворов NaCl приведены в таблице. При концентрации соли 0.05 М максимальное количество наблюдаемых мод — три, т. е. при концентрациях полимера меньше 0.1% точка C^{***} не достигается.

Данные динамического и статического светорассеяния для ПДАДМАХ при различных концентрациях соли

C_s , М	R_H , эксп., нм	R_g , эксп., нм	C^* , теор., мас. %	C^* , эксп., мас. %	C^{**} , эксп., мас. %	C^{***} , эксп., мас. %
0.01 М	44±1	65.6	0.07	0.09	0.15	0.75
0.025 М	43±2	56.5	0.09	0.1	0.4	0.1
0.05 М	34±5	54.3	0.11	0.15	0.65	—

В таблице приведены радиусы инерции, измеренные методом статического светорассеяния, и для сравнения с экспериментом — значения концентрации перекрытия C^* , рассчитанные по формуле [24]

$$C^* = \frac{3M_w}{(4\pi N_A R_g^3)}$$

Коэффициент диффузии D рассчитывался по формуле $\bar{D} = 1/(\tau_{\max} q^2)$, где τ_{\max} — время релаксации в максимуме распределения, q — волновой вектор рассеяния, θ — угол рассеяния. Концентрационные зависимости $D(C)$ для образцов раствора полимера с разной концентрацией соли приведены на рис. 2.

В режиме разбавленных растворов ($C < C^*$) движение макромолекул описывается единственной модой, зависимость коэффициента диффузии изолированных клубков D от концентрации описывается выражением $D = D_0(1 + \kappa_D C)$, где D_0 — коэффициент диффузии при $C \rightarrow 0$, а κ_D определяется балансом объемных и гидродинамических взаимодействий. Коэффициент диффузии связан с гидродинамическим радиусом макромоле-

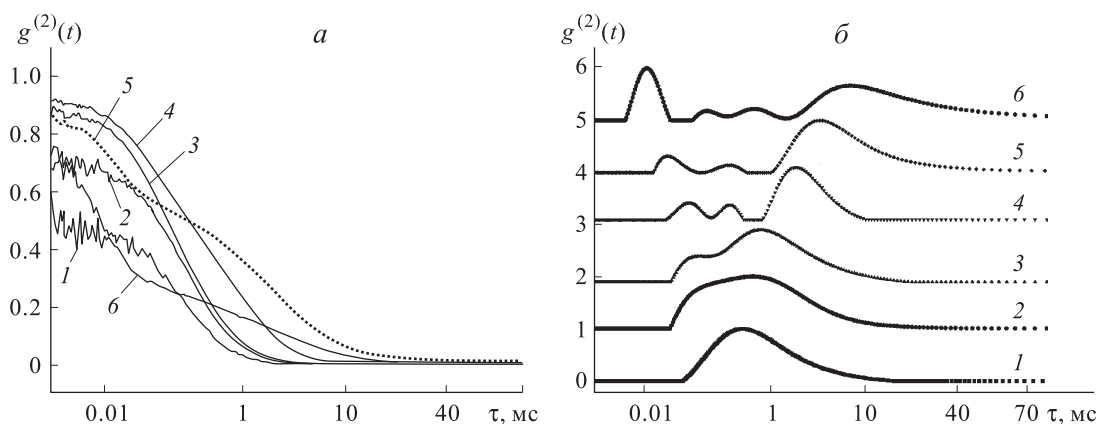


Рис. 1. *а*) Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света для растворов ПДАДМАХ с концентрацией 0.005 (1), 0.01 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.6 (5) и 1 мас. % (6). *б*) Распределения по временам релаксации в растворах ПДАДМАХ с концентрацией 0.01 (1), 0.09 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.4 (5) и 0.9 мас. % (6). Угол рассеяния $\theta = 90^\circ$, $C_s = 0.01$ моль/л

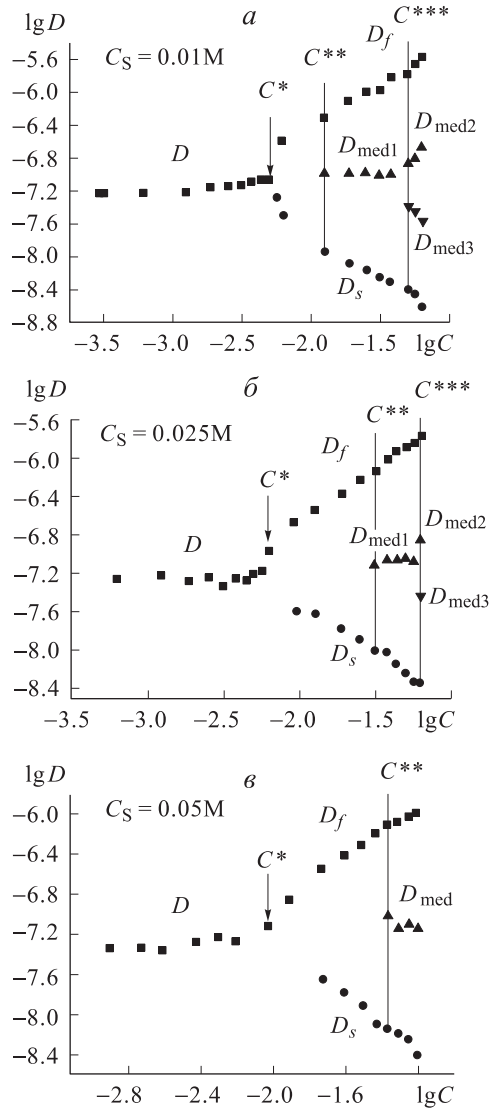


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии ПДАДМАХ в разбавленных (D) и полуразбавленных (D_f , D_s , D_{med1} , D_{med2} и D_{med3}) растворах: $C_s = 0.01$ М (a); $C_s = 0.025$ М (b); $C_s = 0.05$ М (c)

кул уравнением Эйнштейна–Стокса $D = kT/(6\pi\eta R_H)$. Линейная аппроксимация концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии ПДАДМАХ и экстраполяция к нулевой концентрации приводят к значениям D_0 , которые соответствуют гидродинамическим радиусам макромолекул R_H , приведенным в таблице. Радиусы инерции R_g для растворов с концентрацией соли 0.01, 0.025 и 0.05 М определены методом статического светорассеяния также при $C < C^*$. Радиус инерции и гидродинамический радиус убывают с увеличением концентрации добавленной соли, причем $R_g > R_H$, что характерно для клубков.

В режиме полуразбавленных растворов при $C > C^*$ имеется быстрая мода, коэффициент диффузии которой $D_f(C)$ возрастает с ростом концентрации, и медленная мода, соответствующий ей коэффициент диффузии $D_s(C)$ падает. Коэффициент средней моды (D_{med1}) с момента ее появления при $C = C^{**}$ и до расщепления на две при $C = C^{***}$ не зависит от концентрации. Об-

разовавшиеся после расщепления средние моды ведут себя следующим образом: величина D_{med2} резко возрастает, а величина D_{med3} резко падает с увеличением концентрации. При этом с увеличением концентрации соли от 0.01 до 0.05 М расстояние между C^* и C^{**} увеличивается.

Для всех наблюдаемых мод и всех концентраций соли было проведено исследование зависимости скорости релаксации $\Gamma = 1/\tau_{max}$ корреляционной функции рассеянного света от квадрата волнового вектора. На рис. 3 показаны эти зависимости для 0.01 М раствора NaCl, построенные для различных концентрационных режимов полимера. Линейные зависимости на рис. 3, a

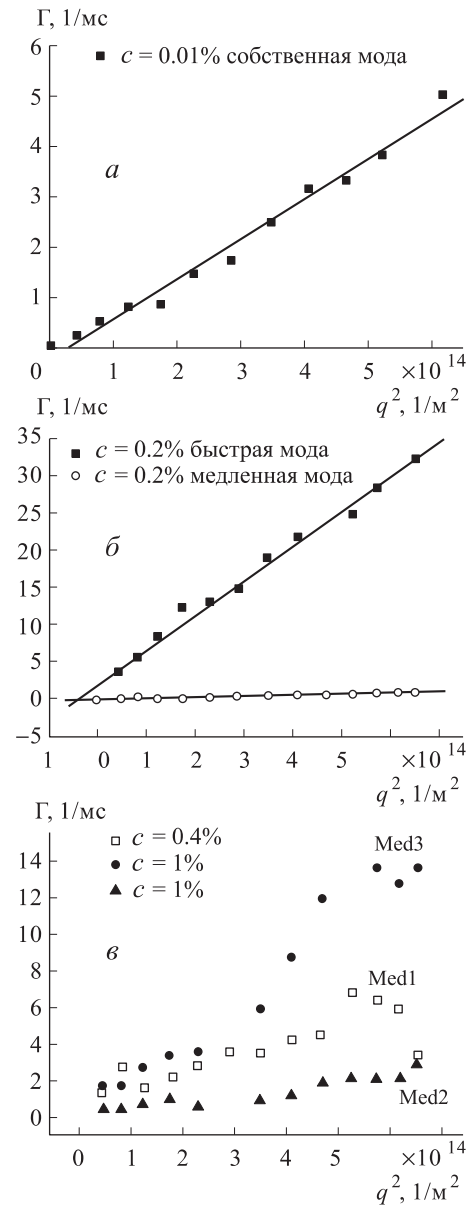


Рис. 3. Скорость релаксации как функция квадрата волнового вектора q^2 для: моды изолированных клубков в растворах ПДАДМАХ концентрации 0.01 мас. % (a); быстрой и медленной мод в растворах ПДАДМАХ концентрации 0.2 мас. % (b); средних мод в растворах ПДАДМАХ концентрации 0.4 (Med.1) и 1 (Med.2 и Med.3) мас. % (c). Растворитель — водный раствор 0.01 М NaCl

при $C < C^*$ соответствуют диффузионному движению изолированных клубков в растворе. Быстрая и медленная моды при $C > C^*$ также подчиняются диффузионному закону дисперсии (рис. 3, б). В то же время средние моды (рис. 3, в, $C = 0.4$ и 1%) не являются диффузионными, так как зависимости отличны от линейных. Это означает, что коэффициенты D_{med1} , D_{med2} и D_{med3} не являются коэффициентами диффузии.

Из рис. 2 видно, что при $C = C^*$ концентрационная зависимость коэффициента диффузии имеет излом, что свидетельствует об изменении типа диффузионной подвижности. Согласно [25] в режиме полуразбавленного раствора с добавленной солью каждая полимерная цепочка может быть представлена совокупностью некоррелирующих блобов (участков цепи). В спектрах динамического светорассеяния быструю моду всегда связывают с кооперативной диффузией блобов. В работе [3] радиус блобов полагают равным половине корреляционной длины — среднего размера петли в полуразбавленном растворе, равного по формуле Стокса–Эйнштейна $\xi = kT/6\pi\eta D_f$. С увеличением концентрации размер блобов уменьшается, а соответствующий коэффициент диффузии увеличивается. В наших экспериментах минимальная длина блоба 1 нм наблюдалась при $C = 1\%$, $C_s = 0.05$ М.

Известно, что концентрация C^* — максимальная концентрация, при которой полимерный клубок может рассматриваться как отдельная кинетическая единица. При достижении C^* объем раствора заполняется клубками, и на конформацию каждой цепи оказывают влияние соседние макромолекулы: при увеличении концентрации полимера у каждой цепи в среднем становится больше соседей. Взаимное проникновение цепей в этом режиме энергетически невыгодно, поэтому цепи не перепутываются, но некоторые из них начинают двигаться согласованно, и это движение соответствует диффузионной медленной моде. На рис. 4 показаны концентрационные зависимости средней интенсивности рассеянного света, которые характеризуются наличием максимума при $C \sim 0.3\%$. Это подтверждает, что появление медленной диффузионной моды не связано с процессами агрегации, а обусловлено сильным электростатическим взаимодействием, которое приводит к согласованной диффузии нескольких полимерных цепей. По мере увеличения концентрации ПДАДМАХ растет и корреляционная длина взаимодействия соседних цепей, достигая ~ 900 нм при $C = 1\%$, $C_s = 0.01$ М. Появление медленной моды диффузии не сопровождается увеличением угловой асимметрии рассеяния (рис. 5), которое наблюдалось бы при наличии в растворе агрегатов, оптически более плотных, нежели кластеры, образований. Аналогичный результат был получен и в работе [5].

При увеличении концентрации полимера вклад быстрой моды в интенсивность рассеяния увеличивается. Это связано с тем, что увеличивается количество блобов, кроме того, движение более крупных структурных единиц ограничено соседними. Известно, что быстрая мода основной вклад в рассеяние дает при больших значениях волнового вектора. Согласно нашим измерениям, при увеличении угла и соответственно волнового вектора (на рис. 5 кривая, соответствующая 1%)

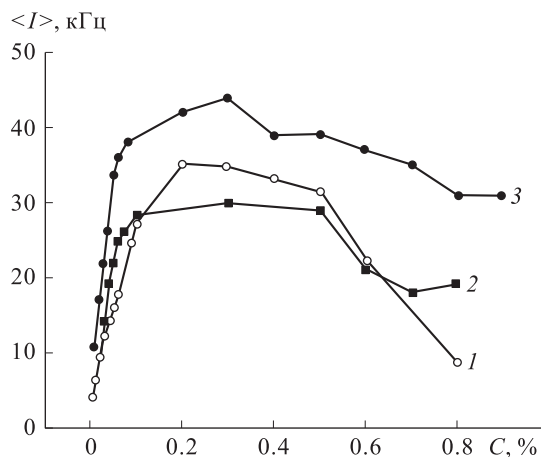


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеянного света от концентрации ПДАДМАХ: кривая 1 — $C_s = 0.01$ М; 2 — $C_s = 0.025$ М; 3 — $C_s = 0.05$ М. $T = 25^\circ \text{C}$

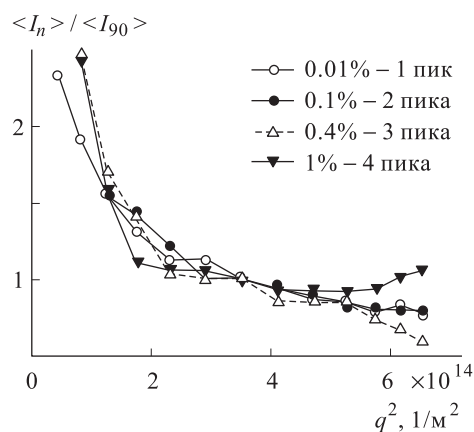


Рис. 5. Зависимость интенсивности рассеянного света от угла. ПДАДМАХ в 0.01 М водном растворе NaCl. $T = 25^\circ \text{C}$

приведенная интенсивность возрастает. Концентрация, при которой основной вклад в рассеяние дает быстрая мода (см. кривую б на рис. 1, б), в растворах неионогенных полимеров соответствует концентрации перепутывания цепей.

Средние моды имеют недиффузионный характер, о чем свидетельствуют зависимости скорости их релаксации от квадрата волнового вектора (см. рис. 3, в). Времена релаксации для этих мод больше, чем для блобов, но меньше характерных времен релаксации кластеров. Можно предположить, что в полуразбавленном режиме без зацеплений возникают близкодистанционные корреляции внутри кластеров. Средние моды возникают из-за электростатических взаимодействий и являются «модами взаимодействия». В процессе таких взаимодействий полимерные цепи «перестраиваются» внутри кластеров. Третья мода появляется тогда, когда соотношение ионов соли на одну функциональную группу полииона 2:1, а четыре моды — когда 1:1. Отметим, что при наличии четвертой моды преобладающий вклад в рассеяние дает мода блобов (кривая б на рис. 1).

Также было проведено исследование бессольевых водных растворов ПДАДМАХ. Расчет концентрации перекрывания C_{ws}^* , произведенный согласно [4] по формуле

$$C_{ws} \text{ (г/л)} \cong 10^{-3} \cdot (16\pi l_b a l)^{-1} \cdot (m/N_A),$$

где $l_b = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon kT)$ — длина Бьеррума, равная 0.7 нм для воды при $T = 25^\circ\text{C}$, $a = 0.62$ нм — размер звена цепи молекулы ПДАДМАХ, $m = 161.45$ г/моль — молярная масса звена, N_A — число Авогадро, l — контурная длина, показал, однако, что разбавленный режим достигается при очень малых концентрациях, меньших 0.007 мас.%. Но уже при разбавлении до $C = 0.01\%$ средняя интенсивность рассеяния всего в 2 раза превышала интенсивность рассеяния в чистой воде. Поэтому при любых доступных для измерений концентрациях полимера в растворах без добавленной соли мы наблюдали корреляционные функции, характерные для сильно взаимодействующих макромолекулы.

Выбирая условия эксперимента, мы учитывали результаты, полученные ранее в работах [5, 6]. Полученная нами концентрационная зависимость коэффициента диффузии (рис. 2, в; $C_s = 0.05$ М) отличается от представленной на рис. 2 в статье [6] во-первых, концентрацией, при которой возникает пара мод движения; во-вторых, наличием третьей моды движения при $C > C^{**} = 0.65\%$. Однако корреляционные функции в 2000 г. [5] измерялись менее точно, так как счетчик числа фотонов обеспечивал меньшее соотношение сигнал/шум, а следовательно, вычитание из корреляционной функции единичного («базового») уровня вносило ошибку. Коррелятор имел гораздо меньшее число каналов. Поэтому при решении обратной задачи третья мода не была выделена. Утверждение о диффузионном характере быстрой и медленной мод не было тогда подтверждено экспериментом, так как измерения проведены только для угла 90° .

Заключение

Проведенные нами исследования в основном подтверждают современные теоретические предположения [3] о движении молекул полиэлектролита в разбавленных и полуразбавленных растворах. При низких концентрациях макромолекулы ПДАДМАХ ведут себя как изолированные клубки, радиус которых уменьшается при увеличении концентрации соли. Соответственно повышается и C^* , при которой концентрация звеньев внутри клубка равна их средней концентрации в объеме.

Независимо от концентрации соли в используемом растворителе, при $C > C^*$ мы наблюдали движение блобов и движение кластеров макромолекул. Взаимодействие клубков начинается при $C = C^{**}$, о чем свидетельствует появление еще одной моды движения («средней»). При исследовании незаряженных полимеров методом ДРС полагают, что расщепление средней моды на две соответствует режиму перепутанных цепей. Для этого режима, во-первых, характерно наличие нескольких мод в спектре времен релаксации, а во-вторых, основной вклад дают блобы, так как они являются наиболее свободными частями молекулы. Однако при измерении зависимости относительной

вязкости растворов от концентрации ПДАДМАХ в работе [5] получено, что концентрация перепутывания цепей превышает измеренное нами C^{**} больше чем на порядок. В нашем случае при $C_s = 0.01$ М каждый блок содержит приблизительно 8 звеньев при $C = C^*$ и 1.5 звена при $C = 1\%$, так что клубок эти звенья образовать не могут. Каждая полимерная молекула изогнута с соответствующим корреляционной длине шагом, контрионы свободно движутся между ними, а длина блока является корреляционной длиной раствора, определяющей затухание диффузионного движения звеньев. В более концентрированных растворах полиэлектролитов корреляционная длина соответствует среднему расстоянию между цепями.

Вид зависимости скорости релаксации средней моды от волнового вектора не дает оснований считать ее раузовской или рептационной (см., напр., [16–18]). В то же время, средняя мода не является диффузионной. Можно предполагать, что она соответствует взаимодействию, которое вызвано как гидродинамическими, так и электростатическими силами, которые переориентируют звенья внутри кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-02-00555) и Программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-796.2008.2).

Список литературы

1. Камминс Г., Пайк Э. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. М., 1978.
2. Brown W. Dynamic light scattering. The method and some applications. Oxford, 1993.
3. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // Prog. Polym. Sci. 2005. **30**. P. 1049.
4. Odijk Th. // Macromol. 1979. **12**, N 4. P. 688.
5. Литманович Е.А., Орленева А.П., Королев Б.А., Касаикин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. **42**, № 6. С. 1035.
6. Литманович Е.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 2000. **373**, № 4. С. 350.
7. Forster S., Schmidt M., Antonietti M. // Polymer. 1990. **3**, N 5. P. 781.
8. Sedlak M., Amis E.J. // J. Chem. Phys. 1992. **96**, N 1. P. 817.
9. Lin S.C., Lee W., Schurr J.M. // Biopolymers. 1978. N 17. P. 1041.
10. Stroble G. The Physics of polymers. Concepts for understanding their structures and behavior. Springer, 2007.
11. Drifford M., Dalbiez J.P. // Biopolymers. 1985. **24**. P. 1501.
12. Ermi B.D., Amis E.J. // Macromol. 1997. **30**. P. 6937.
13. Tanahatoe J.J., Kuil M.E. // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 9233.
14. Sedlak M. // Langmuir 1999. **15**. P. 4045.
15. Stepanek P., Brown W. // Macromol. 1998. **31**. P. 1889.
16. Nicolai T., Brown W. In light scattering: principles and development. Oxford, 1996.
17. Semenov A.N. // Physica A. 1990. **166**. P. 263.
18. Boudenne N., Anastasiadis S.H., Fytas G. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. **77**. P. 506.
19. Ray J., Manning G.S. // Macromol. 1997. **30**, N 19. P. 5739.
20. Dobrynin A.V., Rubinstein M., Colby R.H. // Macromol. 1995. **28**, N 6. P. 1859.
21. Butler G.B. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2000. **38**. P. 3451.

22. Ariga K., Lvov Y., Kunitake T. // J. Am. Chem. Soc. 1997. **119**. P. 2224.
23. Chi Wu, Ke-Qing Xia // Rev. Sci. Instrum. 1994. **65**, N 3. P. 587.
24. Гросберг А.Ю., Хохлов А.П. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.
25. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.

DLS study of diffusion of poly(diallyldimethylammonium chloride) in water solutions with added salt

A. S. Yesakova^{1,a}, **T. V. Laptinskaya**^{1,b}, **E. A. Litmanovich**^{2,c}

¹Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Department of Polymer Science, Faculty of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^ayesakova@polly.phys.msu.ru, ^blaptin@polly.phys.msu.ru, ^celit@genebee.msu.ru.

Particular qualities of fluctuation motion of polyions of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) in 0.01, 0.025, and 0.05 M solutions of NaCl in dependence of concentration of polyelectrolyte is investigated by dynamic light scattering (DLS) method. Dilute and semidilute unentangled concentration regimes are observed. The nature of fast, slow and medium modes is discussed.

Keywords: diffusion, dynamic light scattering, polyelectrolytes, semidilute solutions.

PACS: 78.35.+c, 61.25.hq, 66.30.hs.

Received 29 October 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2010).

Сведения об авторах

1. Есакова Елена Сергеевна — аспирантка; тел.: (495) 939-29-82, e-mail: yesakova@polly.phys.msu.ru.
2. Лаптинская Татьяна Васильевна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-31-91, e-mail: laptin@polly.phys.msu.ru.
3. Литманович Екатерина Аркадьевна — канд. хим. наук, доцент; тел.: (495) 939-54-19, e-mail: elit@genebee.msu.ru.