

Влияние молекулярной массы полистиролсульфоната натрия на подвижность макромолекул в водном растворе по данным ЯМР

Билык Степан Алексеевич^{1,2}, Слесаренко Н.А.¹

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия

² МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Ионообменные мембраны на основе сульфированного полистирола находят широкое применение в процессах электрохимического разделения [1,2]. Основное внимание исследователей уделяется процессам ионного и молекулярного транспорта [3,4]. Очевидно, что на процессы переноса в растворах существенное влияние оказывает и динамика анионов, роль которой непосредственно в мембранах установить сложно. В этой связи, работа, направленная на установление методами ЯМР механизма ассоциации макромолекул полистиролсульфокислоты и ее солей как моделей гомогенных сульфокатионитовых мембран, представляется весьма актуальной.

Такие исследования можно провести на образцах полистиролсульфоната натрия (ПССН) различных молекулярных масс. Важно рассмотреть влияние молекулярной массы этих полимеров, содержания в них воды на динамику их макромолекул. Основным методом, позволяющим выполнить такие исследования, является метод спектрально разрешённой диффузиметрии с применением импульсного градиента магнитного поля.

Как показали эксперименты, диффузионные затухания полимерной матрицы, полученные на ядрах ¹H различных фрагментов макромолекул, имеют сложную форму и не могут быть аппроксимированы одной экспонентой в соответствии с известными уравнениями. В результате подробного анализа было решено использовать логнормальное распределение коэффициентов диффузии. Таким образом, были измерены средние коэффициенты диффузии и их дисперсии, существование которых связано и коррелирует с распределением молекулярных масс.

Далее, используя известное из литературы уравнение:

$$D_0 = BM^{-\beta}$$

где D_0 – средний коэффициент диффузии, B – коэффициент пропорциональности, β – может изменяться от 0,5 до 2, M – среднедиффузионная молекулярная масса, которая в разбавленных растворах полимеров близка к среднечисленной молекулярной массе [5], была построена кривая в логарифмических координатах (рис. 1).

Подобные кривые можно использовать в качестве калибровочных, что делает возможным использование метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля для определения среднечисленной молекулярной массы.

Были построены концентрационные зависимости параметров распределения коэффициентов диффузии для образцов 2-4, продемонстрировано образование ассоциатов макромолекул при высоких концентрациях полимеров (рис. 2).

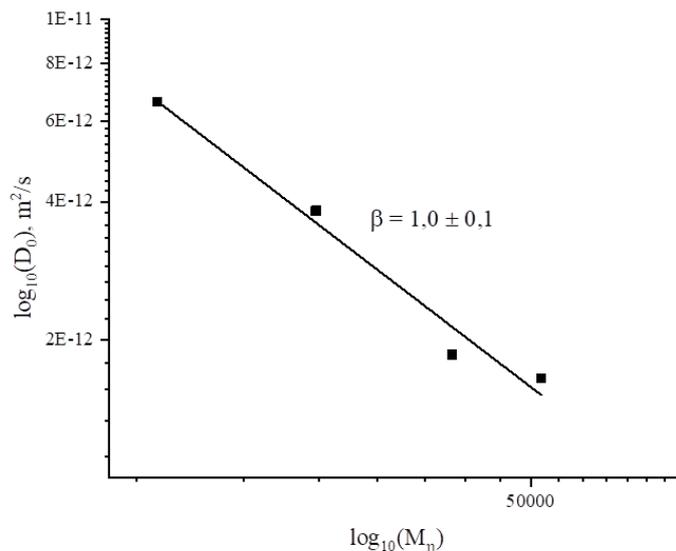


Рис. 1. Зависимость среднего коэффициента диффузии от средневязкостной молекулярной массы

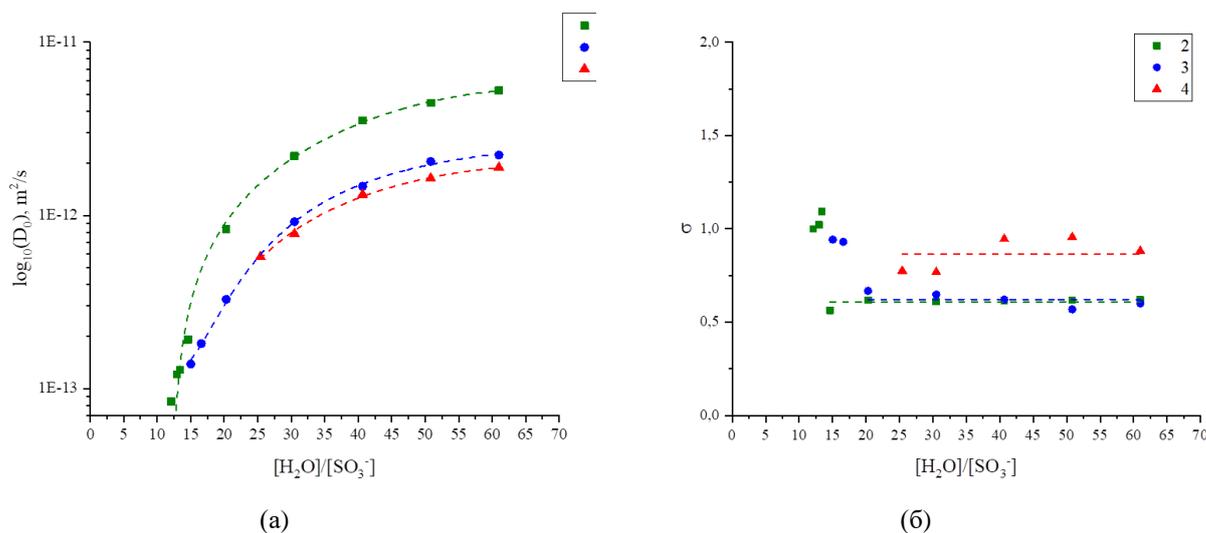


Рис. 2. Зависимость (а) средних коэффициентов диффузии ПССН и (б) дисперсий коэффициентов диффузии ПССН различных молекулярных масс от концентрации

Измерения выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Центра коллективного пользования НИЦ ИФТТ РАН, г. Черноголовка. Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер тем. карты № FFSG-2024-0008.

Литература:

1. *Fillipov S.P.; Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 627–643.
2. *Asghar M.R., Zahid A., Su H., Divya K., Anwar M.T., Xu.* // Batteries. 2025. V. 11. P. 134.
3. *Huang D., Hwang J.-Y.* // Solid State Ionics. 2023. V. 392. P. 116149.
4. *Saxena A., Tripathi B.P., Shahi V.K.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 12454–12461.
5. *Маклаков А.И, Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров // Изд. Казанского гос. университета, 1987, 224 с.