

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФОРМЫ  
МОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРОВ ИЗ АКРИЛОВОЙ  
И ЭТИЛЕНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

*В. А. Каргин, С. Я. Мирлина, А. Д. Антипина*

Исследование полиэлектролитов имеет не только большое научное значение, так как к ним принадлежат важнейшие природные вещества, имеющие важное значение в биохимии, но и практическое — вследствие широкого применения их в промышленности (ионообменные смолы, структурообразователи почв, и др.).

Наличие электрических зарядов у полимерных цепочек придает полиэлектролитам свойства, отличающие их как от обычных нейтральных полимеров, так и от растворов иономолекулярных электролитов. Известно, что в основу теории полимеров положен статистический клубок Куна. Когда в цепочке появляются заряженные участки, то на конфигурации молекулы скажется как внутримолекулярное отталкивание, так и экранирующее влияние противоионов, часть которых находится в объеме полимерных клубков, а часть — в растворителе, заполняющем пространство между клубками.

Работами Уолла [1] предположение об ассоциации полионов с противоионами и динамический характер равновесия между ассоциированными и свободными противоионами подтверждается экспериментальными результатами, полученными Фуоссом по изучению эффекта Вина [2] и зависимости электропроводности растворов сильных полимерных электролитов от концентрации [3].

Нашей задачей явилось исследование процессов, происходящих в сополимерах сильных и слабых кислот под действием электростатических сил, и влияния этих процессов на изменение формы их цепей.

#### Методика исследования

Опыты проводили с водными растворами сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот и с полиэтиленсульфокислотой. Были исследованы вязкость и электропроводность, проведены кондуктометрическое и потенциометрическое титрование, а также электронно-микроскопические исследования.

Сополимеризация синтезированных нами этиленсульфоната натрия и эфиров этиленсульфокислоты с виниловыми мономерами под влиянием перекиси или ультрафиолетового света, как известно, идет легко [4]. Сополимеры получаются значительно более высокого молекулярного веса, чем при простой полимеризации этиленсульфопроизводных в соответствующих условиях. Так как реакционная способность акриловой кислоты зависит от рН, то способность к сополимеризации этиленсульфоната натрия будет значительнее с акрилатом натрия. Сополимеризацию этиленсульфоната натрия или бутилового эфира этиленсульфокислоты с акриловой кислотой осуществляли в кварцевых ампулах в атмосфере азота при облучении ультрафиолетовым светом при комнатной температуре.

ре в течение 36 часов. Сополимеры были получены в виде белых непрозрачных веществ. Выделенные полимерные соли после омыления сополимеров избыtkом водного 5%-ного раствора NaOH очищали двукратным переосаждением из метанола. Этиленсульфонат натрия в виде 60%-ного водного раствора полимеризовали 25 часов при температуре 5°в густую прозрачную массу. Полиэтиленсульфонат натрия — белое, твердое, хрупкое вещество, хорошо растворимое в воде, но нерастворимое в органических растворителях, включая диметилформамид.

То, что эти сополимеры истинные, а не смесь гомополимеров, было доказано нерастворимостью их в диметилформамиде, в котором растворяется полиакриловая кислота

Были получены сополимеры с содержанием 10; 30; 40 и 50% акриловой кислоты. Известно, что электродиализом натриевой соли поливинилсульфокислоты не удается выделить свободную кислоту. Для получения полиэтиленсульфокислоты мы пользовались разделением, основанным на малой растворимости NaCl при низкой температуре, при насыщении хлористым водородом разбавленных водных растворов полимерных солей. Для последующей очистки полиэтиленсульфокислоты применяли электродиализ. Поликислоту хранили, и всю дальнейшую работу с ней выполняли в кварцевой посуде.

Молекулярный вес определяли по вязкости водных растворов полимерных солей в 0,5 н. NaCl капиллярным вискозиметром Оствальда по формуле, предложенной Диалером и Кенбером [5]:

$$[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-4} (M)^{0.65}$$

Тщательно очищенные электродиализом 0,1%-ные водные растворы сополимеров титровали 0,1 н. NaOH на ламповом потенциометре ЛП-5 со стеклянным электродом. Электропроводность, а также кондуктометрическое титрование растворов полиэлектролитов определяли по мостовой схеме, в которой источником колебаний служил звуковой генератор ЗГ-10, известными сопротивлениями — три безреактивных магазина сопротивлений МСРБ-48, а в качестве нуль-прибора — катодный осциллограф ЭО-6 М. Измерения электропроводности проводили в полиэтиленовом сосуде. Электродами служили две платиновых пластины; площадь каждой из них составляла  $25 \times 30 \text{ mm}^2$  и расстояние между ними 3—4 мм. Электронно-микроскопические исследования сополимеров акриловой и этиленсульфокислот проводили на универсальном электронном микроскопе УЭМ-100 при прямом электронно-оптическом увеличении 18 000 — 20 000. Применили водные растворы сополимеров в концентрациях 0,01—0,001 %.

### Результаты исследования и их обсуждение

Для зависимости приведенной вязкости ( $\eta_{ud}/c$ ) от концентрации натриевых солей поливинилсульфокислоты и ее сополимеров с акриловой кислотой получен тот же эффект, что и для слабых полимерных электролитов (рис. 1).

Было замечено, что вязкость падает с ростом концентрации сополимера в растворе (рис. 1, I) тем сильнее, чем больше концентрация сульфогрупп. Это связано с развертыванием цепей при разбавлении раствора вследствие того, что число ассоциированных катионов уменьшается и заряд иона, а следовательно, и электростатическое отталкивание увеличиваются.

При повышении концентрации растет одновременно и концентрация низкомолекулярных противоионов, т. е. растет ионная сила раствора. Происходит экранирование зарядов по поверхности макромолекулы низкомолекулярными катионами. Это приводит к свертыванию молекул и понижению вязкости.

Аналогичные явления наблюдаются при добавлении в раствор сополимера какого-нибудь низкомолекулярного электролита. Так, в 0,5 н. NaCl зависимость приведенной вязкости от концентрации имеет вид прямой линии с положительным наклоном, как в случае нейтральных полимеров (рис. 1, 2). Здесь образуются компактные структуры, которые стабилизируются благодаря взаимному притяжению противоположно заряженных ионов внутри клубка вследствие образования ионных пар, аналогичных ионным кристаллам, приобретающих устойчивую структуру с высокой плотностью.

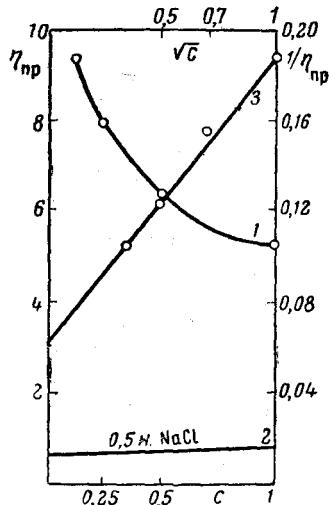


Рис. 1

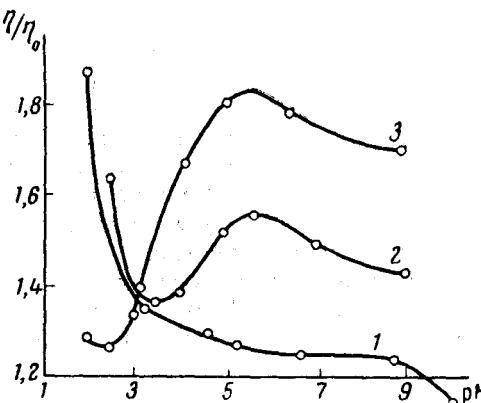


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот с 50% акриловой кислоты:

1 — в 0,1%-ном водном растворе; 2 — в 0,5 н. NaCl; 3 — приведенная вязкость от  $\sqrt{c}$

Рис. 2. Зависимость относительной вязкости от pH для сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот:

1 — сополимер с 10, 2 — 30; 3 — 40% акриловой кислоты

Соответственно зависимости, выведенной Фуоссом и Штраусом [6] для водных растворов полиэлектролитов  $\eta_{уд}/c = A/(1 + B\sqrt{c})$ , для натриевых солей сополимеров также была получена линейная зависимость приведенной вязкости от  $\sqrt{c}$  (рис. 1, 3).

Известно, что у слабых полимерных электролитов с увеличением заряда, т. е. с увеличением степени диссоциации, вследствие изменения длины макромолекулы вязкость увеличивается во много раз.

Можно было ожидать увеличения вязкости растворов сополимера с ростом pH, так как сульфогруппы ионизированы полностью, а ионизация поликарболовой кислоты растет с pH. Оказалось, что относительная вязкость растворов сополимера падает с изменением pH до точки нейтрализации сульфогрупп (рис. 2), в которой наблюдается минимум относительной вязкости. Этот минимум наиболее резко выражен при приблизительно равном содержании винилсульфо- и карбоксильных групп в сополимере (рис. 2, 3).

С уменьшением содержания акриловой кислоты в сополимере этот эффект уменьшается и совсем исчезает у сополимеров с малым содержанием акриловой кислоты, для которых зависимость относительной вязкости от pH приближается к таковой для чистой поливинилсульфокислоты (рис. 2, 1), (рис. 3).

При дальнейшем титровании сополимера (рис. 2, 3) относительная вязкость проходит через максимум в точке нейтрализации акриловой кислоты и понижается при последующем добавлении щелочи. Здесь щелочь действует как простой электролит, экранируя ею же вызванные заряды.

На рис. 4 приведены значения относительной вязкости при разных pH для 0,1%-ных растворов сополимеров винилсульфо- и акриловой кислот, взятых в отношении 1 : 1.

При потенциометрическом титровании их 0,1 н. растворами NaOH и Ba(OH)<sub>2</sub> падение вязкости более резкое в случае Ba(OH)<sub>2</sub>, вследствие более сильного электростатического взаимодействия двухвалентных ионов бария с полионом.

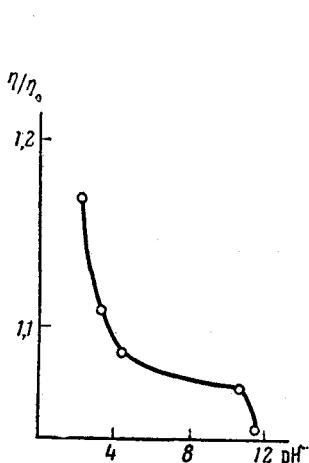


Рис. 3

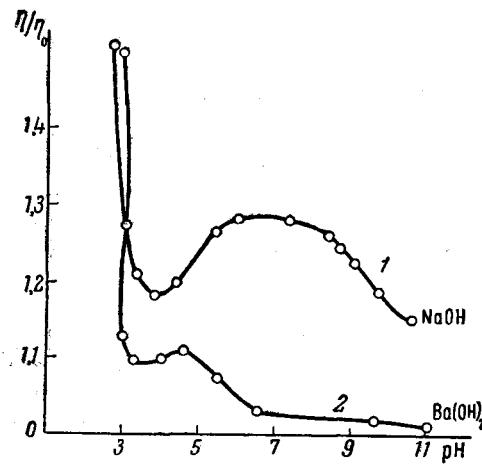


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительной вязкости от pH для растворов полиэтиленсульфокислоты

Рис. 4. Относительная вязкость при разных pH для сополимеров с 50% акриловой кислоты:

1 — при титровании 0,1 н. NaOH; 2 — 0,1 н. Ba(OH)<sub>2</sub>.

Для сильно заряженных полиэлектролитов предложенная Качальским на основании теории Дебая и Гюкеля модель макромолекулы будет неверна, так как в этом случае сильное электростатическое взаимодействие вызывает ассоциацию ионов. Ионизированные сульфогруппы сополимера, ковалентно связанные с полимерной цепочкой, образуют участки с высокой плотностью зарядов, которые будут затягивать и удерживать вблизи цилиндра противоионы силами кулоновского взаимодействия. Противоионы, прочно связанные с ионизированными группами, образуют как бы ионные пары, которые не принимают участия в переносе тока, поскольку они электронейтральны.

Ассоциированные ионы представляют собой диполи, к которым применимы законы равновесия; их электростатическое взаимодействие со свободными ионами можно не учитывать. Ионные пары аналогичны в некоторой степени молекулам, находящимся в тautомерном равновесии с растворителем.

В 1922 г. Семенченко [7] показал, что в концентрированных растворах электролитов в тех случаях, когда ионы сближаются на расстояния, меньшие чем 3,5 Å, относительная кинетическая энергия становится меньше потенциальной энергии взаимодействия этих ионов, происходит перескок внешних электронов и возникновение ионной пары или квазимолекулы.

В дальнейшем работами Улиха и Бирра [8] было показано, что соединение ионов сильных электролитов в молекулы с появлением ковалентных связей энергетически невыгодно. Следовательно, здесь идет образование ионной пары или квазимолекулы.

Выходы Семенченко [9] в более точной форме были подтверждены Бьеррумом [10], показавшим, что представление об ионной паре или ква-

зимолекуле в результате ассоциации ионов должно принципиально отличаться от понятия о недиссоциированной молекуле.

Образование ионных пар должно приводить к возникновению более плотной структуры, т. е. не к разворачиванию, а к сворачиванию цепи и к понижению вязкости. Тогда в точке нейтрализации сульфогрупп, в которой образуется наибольшее количество ионных пар, должна наблюдаться наиболее плотная компактная структура.

Действительно, прямые электронно-микроскопические наблюдения показали, что при pH 4 (в точке нейтрализации сульфогрупп) сополимер с 50% акриловой кислоты обнаруживает явно свернутую структуру (рис. 5, б). В результате образования диполей между привязанными ионами —  $\text{SO}_3^-$  и положительно заряженными ионами  $\text{Na}^+$  электростатическое отталкивание между полионами ослабляется, пачки макромолекул становятся менее жесткими. Внутримолекулярное взаимодействие и термические силы способствуют их сворачиванию. Это приводит к понижению вязкости растворов сополимеров вплоть до полной нейтрализации сульфогрупп.

Чистый сополимер при pH 3 дает развернутую структуру, элементами которой являются тонкие изогнутые фибрillы шириной 50–100 Å, беспорядочно переплетенные между собой. Такие фибрillы, по-видимому, образованы несколькими молекулярными цепочками, соединенными определенным образом в пачки (рис. 5, а).

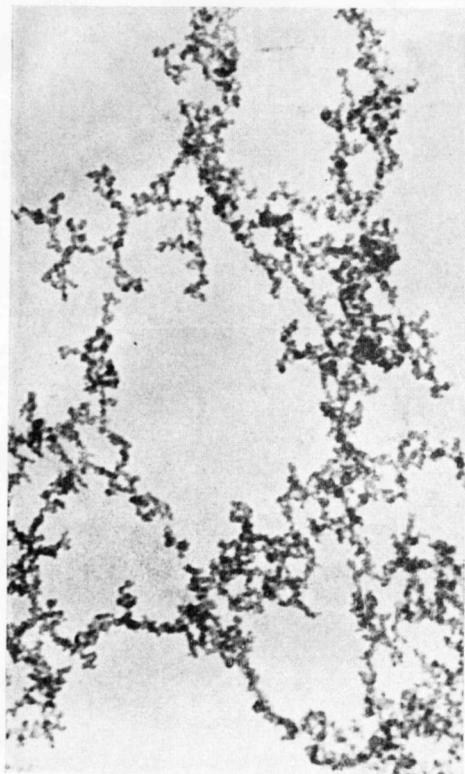
Диполи, образованные при нейтрализации зарядов сульфогрупп, начинают взаимодействовать с полиакриловой кислотой только тогда, когда степень диссоциации ее и, следовательно, заряд полииона достигнут определенной величины. При взаимодействии диполей с анионами полиакриловой кислоты происходит дальнейшая ассоциация ионов с образованием ионных тройников. При этом мы должны наблюдать, наряду с плотными свернутыми структурами, развернутые фибрillярные структуры. Электронно-микроскопические исследования показали, что в точке нейтрализации карбоксильных групп при pH 6, наряду с развернутыми типично фибрillярными структурами, встречаются тоже плотные свернутые структуры вследствие образования ионных тройников (рис. 5, в). Наконец, при большом избытке щелочи, когда все заряды экранированы, цепочка полииона становится более гибкой и под действием термических сил свертывается в клубок.

Под электронным микроскопом мы наблюдаем «вторичные» структуры, возникшие в результате соединения отдельных симметрических глобул разной величины и плотности, без взаимного проникновения друг в друга (рис. 5, г).

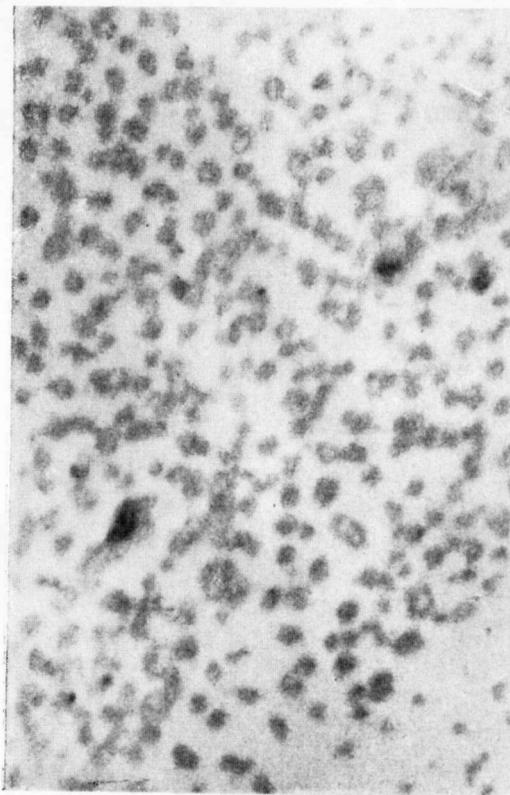
Образование ионных пар и тройников [11] для концентрированных растворов сильных электролитов (выше 0,03 м/л) было доказано экспериментально работами Семенченко [12], Бьеерума, Фуосса и Крауса [13]. В растворах полиэлектролитов ассоциация ионов с возникновением ионных пар и ионных тройников наблюдается даже при более низких концентрациях — порядка 0,005 м/л. Известно, что свойства растворов полиэлектролитов определяются влиянием электростатических сил на свободную энергию этих систем. Вычисление полной электростатической энергии макромолекулы полиэлектролита очень важно, так как, зная ее, можно определить расстояние между концами цепи (от  $h$  до  $dh$ ) и сравнить вычисленные величины  $h$  с расстояниями между концами молекулы, полученными из измерений вязкости и светорассеяния.

Для расчета электростатической энергии был предложен ряд теорий, основанных на различных моделях и допущениях.

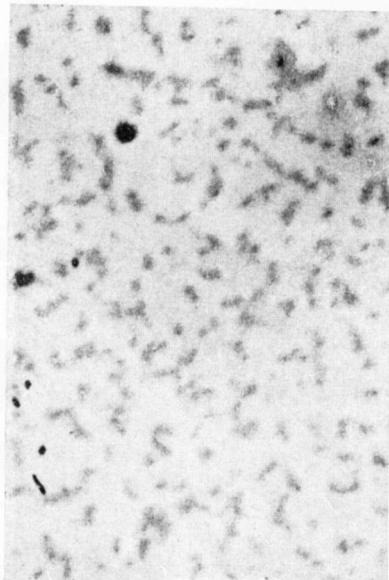
Герман и Овербек [14], а также Кимбалл, Катлер и Самельсон [15] рассматривают сферическую модель макромолекулы полиэлектролита. Первые авторы рассматривают макромолекулы с низкими плотностями зарядов при конечных значениях ионной силы, а Кимбалл [15] считает, что раз-



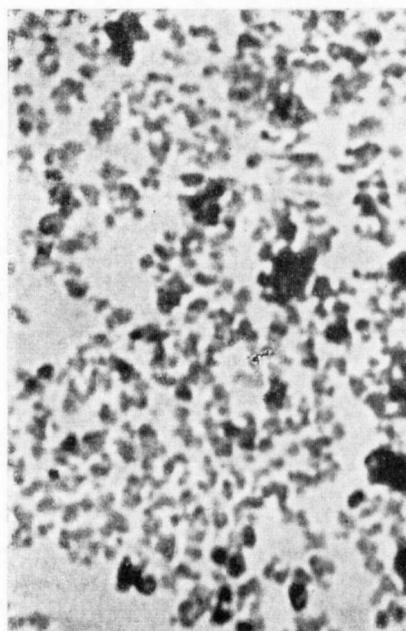
*a*



*b*



*c*



*d*

Рис. 5. Сополимер этиленсульфо- и акриловой кислот с 50% акриловой кислоты  
*a* — при pH 3; *b* — при pH 4 (в точке нейтрализации сульфогрупп); *c* — при pH 6 (в точке нейтрализации полиакриловой кислоты); *d* — при pH 11 (при избытке 0,1 н. NaOH)

личие в распределении противоионов внутри и снаружи клубка определяет поведение и свойства растворов полиэлектролита.

Кун, Кюнцли и Качальский [16] ввели поправки к статистической модели гибкого полииона с учетом влияния распределения противоионов на форму и размер полииона.

Качальский и Гилдис [17] получили выражение для электростатической энергии заряженной молекулы для растворов небольшой ионной силы (где ионная атмосфера еще не скжаслась до порядка атомных) — для случая бесконечного разбавления и для промежуточного случая, когда с увеличением заряда молекула распрямляется, как пружина.

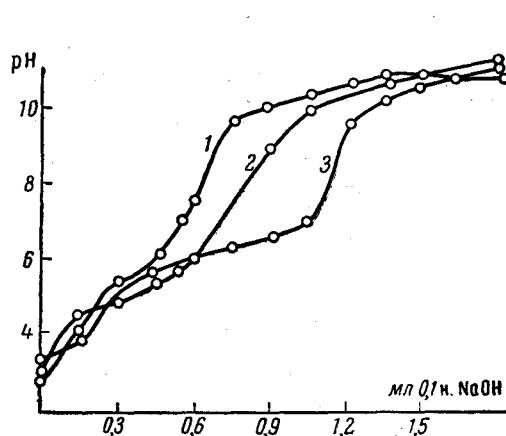


Рис. 6

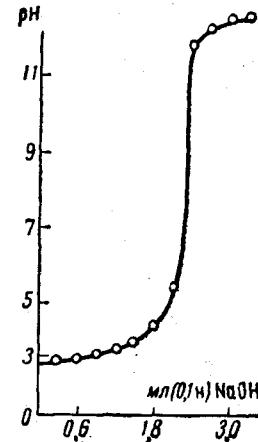


Рис. 7

Рис. 6. Кривые потенциометрического титрования сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот:

1 — сополимер с 10%, 2—30% и 3—40% акриловой кислоты

Рис. 7. Кривая потенциометрического титрования полиэтиленсульфокислоты

Однако уравнения, выведенные для расчета электростатической энергии растворов полиэлектролитов небольшой ионной силы, не могут быть применены для случая сильно заряженных макромолекул. В этом случае электростатическая энергия оказывается достаточной, чтобы растянуть ионизированные молекулы в жесткий стержень. Для этого предельного случая заряженных вытянутых стержней распределение потенциала и заряда у поверхности стержня может быть найдено точным решением дифференциального уравнения Пуассона — Больцмана без допущений, введенных Дебаем и Гюкелем. Точное решение уравнения для вытянутых, сильно заряженных макромолекул было произведено независимо друг от друга Фуссом, Качальским и Лифсоном [18], а также Альфреем, Бергом, Моравецом [19, 20]. Эти авторы показали, что даже при низких концентрациях полимера большая доля противоионов остается вблизи заряженного стержня.

Одним из методов экспериментального определения электростатической энергии является метод снятия кривых потенциометрического титрования.

Благодаря большому различию в степенях диссоциации карбоксильные и сульфогруппы могут быть оттитрованы раздельно как потенциометрически, так и кондуктометрически. Кривые потенциометрического титрования сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот приведены на рис. 6. Они аналогичны кривым титрования смесей сильных и слабых кислот.

На рис. 7 представлены кривые потенциометрического титрования полиэтиленсульфокислоты, аналогичные кривым титрования серной кислоты.

Как было установлено Керном [21], активности  $\text{H}^+$ -ионов эквивалентных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и поливинилсульфокислоты почти равны, и, следовательно, равны их константы диссоциации. Поливинилсульфокислота ведет себя в растворах как моноосновная кислота.

Для титрования полимерных кислот, исходя из кинетических соображений [8], была выведена формула:

$$pH = pk_0 - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha} + \frac{0,4343}{kT} \frac{\partial F(v)}{\partial v}, \quad (1)$$

где  $\partial F(v)/\partial v$  — работа удаления одного протона из  $v$ -кратно ионизированной молекулы, зависящая от заряда, ионной силы и растяжения молекулы.

Из кривой потенциометрического титрования (рис. 6, 1) раствора сополимера при помощи формулы (1) нами была вычислена электростатическая энергия как функция степени нейтрализации  $\alpha$  (рис. 8).

Электростатическая энергия растет линейно с увеличением степени нейтрализации макромолекулы, давая два перегиба в точках, соответствующих скачкам на потенциометрической кривой.

Высокое значение электростатической энергии сополимеров этиленсульфо- и акриловых кислот и ее линейный рост указывают на возрастание потенциальной энергии взаимодействия ионных пар и тройников. В разбавленных растворах полиэлектролитов конфигурация клубка зависит как от ван-дерваальсовых сил и структуры цепочки, так и от внутримолекулярного электростатического взаимодействия, которое главным образом и определяет изменение свободной энергии макромолекулы  $\partial F(v)/\partial v$ . Согласно теории, можно было ожидать, что  $\partial F(v)/\partial v$ , рассчитанная из уравнения (1), будет возрастать непрерывно и пропорционально  $\alpha^{1/2}$  [17]. Для слабых полимерных кислот, действительно, наблюдается сначала линейный рост  $\partial F(v)/\partial v$ , а при  $\alpha > 20-30\%$  — рост, пропорциональный  $\alpha^{1/4}$  [22]. Вязкость растворов при этом, позволяющая судить об изменении формы молекул, сначала возрастает медленно с  $\alpha$ , а при больших степенях ионизации — быстро, что связано с процессом растяжения молекул.

На рис. 9 представлена кривая зависимости  $\partial F(v)/\partial v$  от  $\alpha$ , по которой можно судить об изменении потенциала полимерного клубка при увеличении степени нейтрализации. Начальное падение связано с частичной нейтрализацией зарядов при образовании ионных пар между  $-\text{SO}_3^-$  и  $\text{Na}^+$ -ионами. Минимум потенциала соответствует образованию свернутой компактной структуры, стабилизируемой внутримолекулярным электростатическим взаимодействием в результате образования ионных пар или квазимолекул.

Для сополимеров акриловой и этиленсульфокислоты была рассчитана  $\partial F(v)/\partial v$  из уравнения для потенциометрического титрования при различных степенях нейтрализации.

Рис. 8. Электростатическая энергия при разных степенях нейтрализации  $\alpha$  для сополимера с 50% акриловой кислоты

Рис. 9. Зависимость электростатического потенциала от степени нейтрализации  $\alpha$  для сополимера с 50% акриловой кислоты

На рис. 9 представлена кривая зависимости  $\partial F(v)/\partial v$  от  $\alpha$ , по которой можно судить об изменении потенциала полимерного клубка при увеличении степени нейтрализации. Начальное падение связано с частичной нейтрализацией зарядов при образовании ионных пар между  $-\text{SO}_3^-$  и  $\text{Na}^+$ -ионами. Минимум потенциала соответствует образованию свернутой компактной структуры, стабилизируемой внутримолекулярным электростатическим взаимодействием в результате образования ионных пар или квазимолекул.

При дальнейшей нейтрализации потенциал резко возрастает вследствие увеличения заряда жесткого компактного клубка. В области 40—70%-ной

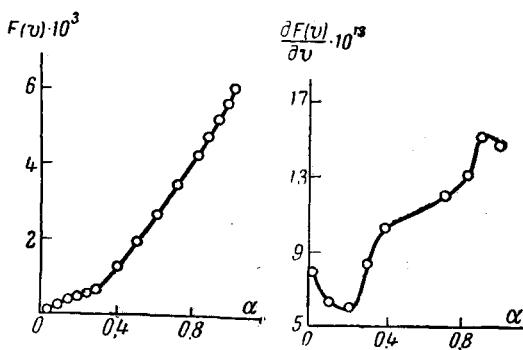


Рис. 8

Рис. 9

нейтрализации происходит раскручивание полимерных клубков за счет электростатического отталкивания ионов —  $\text{COO}'$  и образования ионных тройников между диполем  $-\text{SO}_3'$  —  $\text{Na}^+$  и ионом —  $\text{COO}'$ .

Для сополимеров ход изменения свободной энергии с увеличением результирующего заряда соответствует изменению вязкости от pH.

Семенченко [23], исходя из теории ассоциации ионов, дал метод расчета ионных пар или квазимолекул для концентрированных растворов сильных электролитов и, приложив выводы этой теории к теории электропроводности, вывел общее уравнение электропроводности, которое хорошо объясняло явление аномальной электропроводности концентрированных растворов электролитов.

Для исследования влияния ассоциации ионов на электропроводность была изучена концентрационная зависимость электропроводности водных

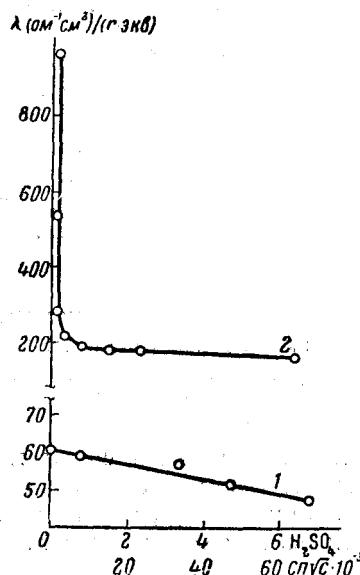


Рис. 10.

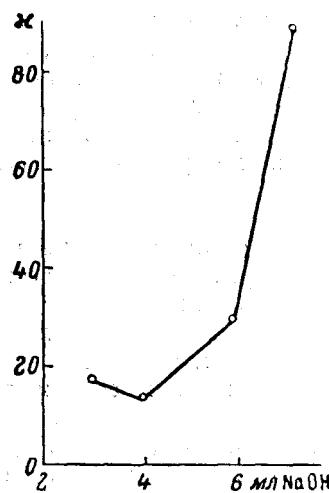


Рис. 11.

Рис. 10. Зависимость эквивалентной электропроводности от  $V_c$ :

1 — для растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 — для сополимера с 50% акриловой кислоты

Рис. 11. Зависимость удельной электропроводности от концентрации сополимера в растворе

растворов сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот. Результат исследований представлен на рис. 10, где эквивалентная электропроводность отложена относительно корня квадратного из концентрации полиэлектролита.

Для сравнения была получена аналогичная зависимость для серной кислоты (рис. 10, 1). Электропроводность серной кислоты определяется силами межионного взаимодействия и ассоциацией ионов. Поэтому при разбавлении электропроводность возрастает вследствие увеличения подвижности ионов, стремясь к предельному значению при бесконечном разведении.

Более высокие значения проводимости растворов сополимеров по сравнению с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при небольших разведениях можно объяснить чисто структурным эффектом — образованием проводящих ниточек между ассоциированными группами  $-\text{SO}_3'$  —  $\text{H}^+$  и  $\text{COO}'$ .

Резкий подъем кривой при больших разведениях, подобный кривой электропроводности для слабых электролитов, связан, с одной стороны, с уменьшением ассоциации низкомолекулярных ионов полианионом,

а<sup>77</sup>с другой — с увеличением диссоциации групп — COOH при разбавлении.

На рис. 11 представлена кривая кондуктометрического титрования для сополимера винилсульфо- и акриловой кислот, взятых в тех же соотношениях 1 : 1.

Падение электропроводности (1-й участок кривой) вызывается нейтрализацией сильной кислоты и образованием ионных пар; дальнейшее титрование слабой кислоты дает увеличение электропроводности вследствие увеличения подвижности за счет сильно диссоциированной соли слабой кислоты и образования ионных тройников. Последующий рост электропроводности после второй точки нейтрализации вызывается избытком гидроксильных ионов. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теорией электропроводности, учитывающей образование ионных пар и тройников в растворах сополимеров сильных и слабых кислот.

В растворах сополимеров сильных и слабых кислот образование ассоциатов вследствие сильного электростатического взаимодействия вызывает изменение формы цепей, приводящее к их свертыванию и развертыванию. Модель жесткого, сильно заряженного стержня предполагает, что даже при низких концентрациях большая часть противоионов остается вблизи заряженного стержня. По-видимому, эти противоионы и принимают участие в образовании ассоциатов: ионных пар и тройников.

### Выводы

1. Для растворов сополимеров сильных и слабых кислот характерно изменение формы цепей вследствие сильного электростатического взаимодействия, приводящее к свертыванию и развертыванию цепей макромолекул. Форма цепей изменяется соответственно изменению свободной энергии с изменением заряда.

2. С уменьшением содержания акриловой кислоты в сополимере и в растворах чистой полиэтиленсульфокислоты происходит только образование ионных пар, приводящее к сворачиванию цепей, так как ионной силы раствора не хватает для образования более сложных ассоциатов и разворачивания цепей.

3. Электронно-микроскопические исследования подтвердили предположения об изменении формы цепей с изменением заряда.

4. Электростатическая энергия, рассчитанная из кривых потенциометрического титрования сополимеров с увеличением pH, меняет наклон в точках нейтрализации сульфо- и акриловой кислот, что указывает на возрастание потенциальной энергии взаимодействия ионных пар и ионных тройников.

5. Форма цепей сополимеров изменяется соответственно изменению свободной энергии и электростатического потенциала с увеличением заряда.

6. Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности сополимеров этиленсульфо- и акриловой кислот растет пропорционально  $\sqrt{c}$ , что хорошо согласуется с общим уравнением электропроводности, выведенным на основании метода расчета ионных пар.

При больших разведениях эквивалентная электропроводность сополимеров возрастает быстро, аналогично эквивалентной электропроводности слабых электролитов. Большие значения проводимости сополимеров по сравнению с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> объясняются образованием проводящих мостиков между ассоциированными группами.

7. Особенности поведения сильных полиэлектролитов хорошо согласуются с моделью жесткого, сильно вытянутого стержня.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Hui zenga, P. F. Grie ger, F. T. Wall, J. Amer. Chem., Soc., **72**, 2636, 1950.
2. F. E. Ba illey, A. Patterson, R. M. Fu oss, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1845, 1952.
3. A. Edelson, R. M. Fu oss, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2832, 1948.
4. D. S. Breslow, G. E. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 6399, 1954.
5. K. Dialer, R. Kerber, Makromolek. Chem., **27**, 56, 1955.
6. W. Kern, C. Schulz, Angew. Chemie, **69**, 153, 1957.
7. B. K. Семенченко, ЖРФХО, **56**, 541, 1925.
8. H. Ulrich, A. Birk, Z. angew. chemie, **41**, 443, 1928.
9. B. K. Семенченко, Успехи химии, **5**, 687, 1938.
10. N. Вјегум, Zeits. phys. chem., **119**, 145, 1926.
11. R. M. Fu oss, C. A. Krauss, J. Amer. Chem. Soc., **55**, 2387, 1933.
12. B. K. Семенченко, Труды V физ.-хим. конференции, Л., 1930, 42.
13. R. M. Fu oss, C. A. Krauss, J. Amer. Chem. Soc., **55**, 1019, 1933.
14. J. J. Hermens, J. T. G. Overbeek, Rev. trav. chim., **67**, 761, 1948.
15. G. E. Kimball, N. Cutler, H. Samelson, J. Phys. Chem., **56**, 57, 1952.
16. W. Kuhn, O. Künzle, A. Katchalsky, Helv. chim. Acta, **31**, 1994, 1948.
17. A. Katchalsky, J. Gillis, Rev. trav. chim., **68**, 879, 1949.
18. R. Fu oss, A. Katchalsky, S. Lifson, Proc. Nat. Acad. Sci., **37**, 579, 1951.
19. T. Alfrey, P. W. Berg, H. Morawetz, J. Polymer Sci., **7**, 543, 1951.
20. F. Osawa, N. Imai, J. Kagawa, J. Polymer Sci., **13**, 93, 1954.
21. W. Kern, W. Herold, B. Scherhag, Makromolek. Chem., **27**, 231, 1956.
22. A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., **6**, 145, 1951.
23. B. K. Семенченко, Успехи физ. наук, **8**, 646, 1928.

---

**A STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND THE SHAPES OF THE MOLECULES OF ETHYLENESULFIDE AND ACID COPOLYMERS**

**V. A. Kargin, S. Ya. Mirlina, A. D. Antipina**

**S u m m a r y**

A study has been made of the effect of electrostatic interaction on the shape of the copolymer chains of weak and strong acids by investigating the viscosity, potentiometric titration values, electroconductivity, conductometric titration values and by electronmicroscopic studies of aqueous solutions of ethylenesulfo- and acrylic acid copolymers and of polyethylenesulfoacid.

Based on the investigations it has been concluded that copolymers of weak and strong acids change the shape of their chains with change in charge owing to the coiling and uncoiling of the macromolecular chains due caused electrostatic interaction.

The change in shape of the chains with charge takes place in conformity with free energy changes.

With decrease in acrylic acid content of the copolymer and in solutions of pure polyethylenesulfoacid only ionic pairs are formed leading to chain coiling since the ionic strength of the solution is not enough for the formation of more complex associates and for the uncoiling of the chain.