

## ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

## I. РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ МАЛЫХ СТЕПЕНЯХ ИОНИЗАЦИИ

О. Б. Птицын

## Введение

Как известно, в настоящее время не существует сколько-нибудь строгой теории, описывающей влияние свободных зарядов в макромолекулах полиэлектролитов на свойства этих молекул в растворе. В ряде работ (см. [1—3]) реальная макромолекула заменяется сферически симметричным облаком зарядов, что, несомненно, представляет собой достаточно грубую модель. Тем не менее указанные теории в ряде отношений, по-видимому, согласуются с опытом, а имеющиеся расхождения могут быть качественно объяснены связыванием противоионов заряженными группами цепи [4].

Другая группа работ посвящена попыткам рассмотреть влияние свободных зарядов с учетом цепного строения макромолекулы. В первых работах Куна, Кюнцле и Качальского [5, 6] не учитывалось экранирование зарядов противоионами, которое позже было учтено Качальским и Лифсоном [7]. Общим недостатком этих работ, как показал впоследствии Лифсон [8], являлось предположение, согласно которому функция распределения для расстояния между двумя сегментами заряженной цепи совпадает с аналогичной функцией распределения для незаряженной цепи, имеющей то же расстояние между концами. Легко видеть, что это приводит к сильному преувеличению роли электростатического отталкивания, так как в заряженной цепи при том же расстоянии между концами средние расстояния между остальными сегментами должны быть значительно больше, чем в незаряженной. В соответствии с этим теория Качальского и Лифсона предсказывает несравненно более сильное влияние зарядов на размеры цепи, чем это наблюдается на опыте [8]. В частности, согласно этой теории при больших степенях ионизации средние размеры молекулы пропорциональны молекулярному весу, что совершенно не оправдывается на опыте.

Вместе с тем можно ожидать, что теория Качальского — Лифсона верна в предельном случае малых степеней ионизации макромолекулы (когда влияние свободных зарядов можно рассматривать как малую поправку), так как сделанные авторами приближения повлияют лишь на поправки второго и следующего порядков. Действительно, Фишер показал [9], что для модельного потенциала взаимодействия ( $V(r) = V$  при  $r \leq a$  и  $V(r) = 0$  при  $r > a$ ) теория Качальского и Лифсона дает результат, совпадающий с результатом строгой теории. Аналогичные соображения должны быть справедливы и для теории Куна, Кюнцле и Качальского, относящейся к не осуществляющемуся на опыте случаю, когда заряды цепи совершенно не экранируются противоионами.

Теория Качальского и Лифсона развита для случая значительной экранировки свободных зарядов противоионами (радиус Дебая — Хюкеля  $1/\kappa$  много меньше среднего квадратичного расстояния между концами цепи  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ ). Между тем легко видеть, что при значительной экранировке вообще нет необходимости в построении особой теории для полиэлектро-

литов, так как можно воспользоваться готовыми результатами теории объемных эффектов в незаряженных цепях. В самом деле, теория объемных эффектов, как известно (см., например, [10]), не исходит из каких-либо предположений о конкретном виде потенциала взаимодействия между атомами цепи, а предполагает лишь, что этот потенциал быстро спадает с расстоянием, т. е. что атомы взаимодействуют лишь при сближении на расстояние, много меньшее средних квадратичных размеров цепи. Очевидно, что потенциал Дебая-Хюккеля  $V(r) = q^2 e^{-\kappa r} / \epsilon r$ , описывающий взаимодействие свободных зарядов  $q$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  при наличии экранировки, удовлетворяет этому условию, если  $1/\kappa \ll (\hbar^2)^{1/2}$  (так как атомы фактически взаимодействуют лишь при сближении на расстояние, меньшее  $1/\kappa$ ).

Целью настоящей работы является получение более общего уравнения для размеров макромолекул с взаимодействующими сегментами, не ограниченного случаем короткодействующих сил, и исследование области применимости уравнения, справедливого для короткодействующих сил. Общее рассмотрение применено затем к молекулам полиэлектролитов с целью выяснить, при каких значениях постоянной экранировки  $\kappa$ , т. е. при какой концентрации свободных ионов в растворе, влияние зарядов на размеры макромолекул полиэлектролитов можно описать по аналогии с теорией объемных эффектов в незаряженных полимерных цепях.

### Влияние взаимодействий дальнего порядка на размеры макромолекул

Развитый ранее (см. [11], [12]) метод учета влияния взаимодействий между сегментами, далеко отстоящими друг от друга вдоль цепи («взаимодействий дальнего порядка»), на размеры макромолекул ограничивался рассмотрением короткодействующих сил. Для рассмотрения влияния электростатического отталкивания на размеры молекул полиэлектролитов необходимо обобщить этот метод на случай сил, убывающих с расстоянием по произвольному закону.

Моделируя макромолекулу цепью из  $N + 1$  сегментов с номерами  $0, 1, 2, \dots, N$ , свободно-сочлененных бестелесными звенями длины  $a$  («модель жемчужного ожерелья»), получаем (см. [12]), что функция распределения для координат  $p$ -го и  $t$ -го сегментов имеет вид

$$\begin{aligned} f(p, t) &= \int \dots \int f^0(N) \cdot e^{-V(N)/RT} \frac{d(N)}{d(p) d(t)} = \\ &= f^0(p, t) - \sum_{i < j} \int \int f^0(p, t, i, j) \Phi(r_{ij}) d(i) d(j) \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $f^0(N)$  — полная функция распределения для совокупности координат  $\{N\}$  всех сегментов цепи в отсутствие взаимодействия между ними;  $(p)$  — совокупность координат  $p$ -го сегмента;  $V(N) = \sum_{i < j} u(r_{ij})$  — энергия взаимодействия всех сегментов цепи;  $u(r_{ij})$  — энергия взаимодействия  $i$ -го и  $j$ -го сегментов, зависящая от расстояния между ними  $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$ ;  $\Phi(r_{ij}) = 1 - \exp[-u(r_{ij})/RT]$ ;  $f^0(p, t)$  и  $f^0(p, t, i, j)$  — функции распределения для координат соответственно двух и четырех сегментов в отсутствие взаимодействия между всеми сегментами цепи.

Двойная сумма в правой части уравнения (1) отвечает парным взаимодействиям сегментов. Следующие члены, отвечающие взаимодействиям более высоких порядков (одновременному взаимодействию двух пар сегментов и т. д.), могут быть сделаны достаточно малыми, если число способных к взаимодействию сегментов мало (как в молекулах полиэлектролитов при малых степенях ионизации — при учёте только электростатических сил) или если взаимодействие каждой пары сегментов мало влияет на функции распределения для координат сегментов цепи (как в незаряженных макромолекулах вблизи от  $\theta$ -точки). Мы будем рассматривать только случай,

когда можно ограничиться учетом парных взаимодействий. Отметим, что это приближение справедливо в тем более широкой области (например, в случае полиэлектролитов при тем больших степенях ионизации), чем быстрее силы взаимодействия убывают с расстоянием.

Из уравнения (1) получаем для среднего квадрата расстояния между концами цепи:

$$\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 + \sum_{i < j} \Delta_{ij}, \quad (2)$$

где  $\bar{h}_0^2 = Na^2$  — средний квадрат расстояния между концами цепи в отсутствие взаимодействий между сегментами; суммирование производится по всем способным к взаимодействию сегментам, а

$$\begin{aligned} \Delta_{ij} = & \bar{h}_0^2 \iiint f_0(\vec{r}_{0i}, \vec{r}_{ij}, \vec{r}_{jN}) \Phi(r_{ij}) d\vec{r}_{0i} d\vec{r}_{ij} d\vec{r}_{jN} - \\ & - \iiint f^0(\vec{r}_{0i}, \vec{r}_{ij}, \vec{r}_{jN}) \Phi(r_{ij}) h^2 d\vec{r}_{0i} d\vec{r}_{ij} d\vec{r}_{jN} \end{aligned} \quad (3)$$

(начало координат для простоты помещено в любом из четырех рассматриваемых сегментов). Подставляя в уравнение (3)

$$h^2 \equiv r_{0N}^2 = (\vec{r}_{0i} + \vec{r}_{ij} + \vec{r}_{jN})^2, \quad \bar{h}_0^2 = (\bar{r}_{0i}^2)_0 + (\bar{r}_{ij}^2)_0 + (\bar{r}_{jN}^2)_0$$

и

$$f^0(\vec{r}_{0i}, \vec{r}_{ij}, \vec{r}_{jN}) = f^0(\vec{r}_{0i}) f^0(\vec{r}_{ij}) f^0(\vec{r}_{jN}),$$

где  $f^0(\vec{r}) = (3/2\pi\bar{r}_0^2)^{3/2} \cdot \exp(-3r^2/2\bar{r}_0^2)$  — гауссова функция, получаем (так как интегралы от скалярных произведений  $(\vec{r}_{0i}, \vec{r}_{0j})$ ,  $(\vec{r}_{0i}, \vec{r}_{jN})$  и  $(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{jN})$ , очевидно, равны нулю)

$$\begin{aligned} \Delta_{ij} = & (\bar{r}_{ij}^2)_0 \int f^0(\vec{r}_{ij}) \Phi(r_{ij}) d\vec{r}_{ij} - \\ & - \int f^0(\vec{r}_{ij}) \Phi(r_{ij}) r_{ij}^2 d\vec{r}_{ij} = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{v_{ij}}{(\bar{r}_{ij}^2)_0^{1/2}} \left[ 1 - \frac{\delta_{ij}^2}{(\bar{r}_{ij}^2)_0} \right], \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$v_{ij} = \int_0^\infty e^{-\frac{3r_{ij}^2}{2(\bar{r}_{ij}^2)_0}} \Phi(r_{ij}) d\vec{r}_{ij} \quad (5)$$

и

$$\delta_{ij}^2 = \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{3r_{ij}^2}{2(\bar{r}_{ij}^2)_0}} \Phi(r_{ij}) r_{ij}^2 d\vec{r}_{ij}}{\int_0^\infty e^{-\frac{3r_{ij}^2}{2(\bar{r}_{ij}^2)_0}} \Phi(r_{ij}) d\vec{r}_{ij}}. \quad (6)$$

Так как  $\Phi(r_{ij}) = 1 - \exp[-u(r_{ij})/RT]$  отлично от нуля лишь в области, где  $u(r_{ij}) \neq 0$ , т. е. где имеет место заметное взаимодействие между сегментами, то  $v_{ij}$  представляет собой «эффективный объем взаимодействия» между  $i$ -ым и  $j$ -ым сегментами, а  $\delta_{ij}^2$  — соответственно средний квадрат длины взаимодействия.

В частном случае, когда  $u(r_{ij})$  быстро спадает с расстоянием, получаем, раскладывая в уравнениях (5) и (6)  $\exp[-3r_{ij}^2/2(\bar{r}_{ij}^2)_0]$  в ряд

и ограничиваясь первыми двумя членами:

$$\left. \begin{aligned} v_{ij} &\approx v_0 \left( 1 - \frac{3}{2} \frac{\delta_0^2}{v_0} \right), \\ \delta_{ij}^2 &\approx \delta_0^2, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} v_0 &= \int_0^\infty \varphi(r) d\vec{r}, \\ \delta_0 &= \frac{\int_0^\infty \varphi(r) r^2 dr}{\int_0^\infty \varphi(r) dr} \end{aligned} \quad (8)$$

(в уравнениях (8) индексы при  $r_{ij}$  опущены, так как  $v_0$  и  $\delta_0^2$ , очевидно, не зависят от  $i$  и  $j$ ).

Подставляя уравнения (7) в уравнение (4), имеем

$$\Delta_{ij} = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{v_0}{(\bar{r}_{ij}^2)_0^{1/2}} \left( 1 - \frac{5}{2} \frac{\delta_0^2}{(\bar{r}_{ij}^2)_0} \right). \quad (9)$$

Заменяя в уравнении (2) суммирование по  $i$  и  $j$  интегрированием и считая, что из общего числа  $N$  сегментов способно к взаимодействию рассматриваемого типа  $n$  сегментов, равномерно распределенных вдоль цепи, получаем

$$\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 + \int_1^n (n-m) \Delta(m) dm, \quad (10)$$

где  $m = l/v$  ( $v$  — число звеньев между двумя соседними сегментами, способными к взаимодействию рассматриваемого типа). Из уравнений (9) и (10) окончательно получаем

$$\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} = 1 + \frac{4}{3} i^2 z \left( 1 - \frac{15}{4} \frac{\delta_0^2}{V n \cdot v a^2} \right), \quad (11)$$

где

$$z = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{N} v_0}{a^3},$$

$i = 1/v = n/N$  — доля сегментов, способных к взаимодействию рассматриваемого типа, а  $va^2$  — средний квадрат расстояния между двумя соседними взаимодействующими сегментами (в отсутствие взаимодействий).

Из уравнения (12) следует, что если  $\delta_0$  порядка среднего квадратичного расстояния между соседними взаимодействующими сегментами, а число взаимодействующих сегментов  $n \gg 1$ , то вторым членом в скобках в правой части уравнения (11) можно пренебречь. Это имеет место, в частности, при рассмотрении обычных объемных эффектов в гомополимере, где  $n = N$ ,  $i = v = 1$  и  $\delta_0 \sim a$ . При этих условиях уравнение (11) переходит в хорошо известное уравнение

$$\bar{h}^2/\bar{h}_0^2 = 1 + \frac{4}{3} z, \quad (12)$$

причем при обычных степенях полимеризации ( $\sim 10^4$ ) погрешность, вносимая отсутствием отброшенного члена, не превышает нескольких процентов.

### Размеры молекул полиэлектролитов при малых степенях ионизации

Применим полученные в предыдущем параграфе результаты к молекулам полиэлектролитов. В этом случае  $i$  имеет смысл степени ионизации, а

$$u(r_{ij}) = \frac{q^2 e^{-\kappa r_{ij}}}{\epsilon r_{ij}} \quad (13)$$

(потенциал Дебая — Хюкеля), где

$$\kappa^2 = \frac{4\pi q^2 G}{\epsilon k T}, \quad (14)$$

$q$  — заряд электрона;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды, а  $G$  — число свободных ионов в 1 см<sup>3</sup> раствора<sup>1</sup>.

При больших  $\kappa$ , что соответствует раствору, содержащему значительное количество соли, потенциал Дебая — Хюкеля быстро убывает с расстоянием и можно воспользоваться уравнением (11). В этом случае

$$v_0 = 4\pi \int_0^\infty \left( 1 - e^{-\frac{q^2 e^{-\kappa r}}{\epsilon k T r}} \right) r^2 dr = \frac{4\pi}{\kappa^3} \int_0^\infty (1 - e^{-\alpha e^{-x/\kappa}}) x^2 dx,$$

$$\delta_0^2 = \frac{\frac{1}{\kappa^2} \int_0^\infty (1 - e^{-\alpha e^{-x/\kappa}}) x^4 dx}{\int_0^\infty (1 - e^{-\alpha e^{-x/\kappa}}) x^2 dx}, \quad (15)$$

где  $x = \kappa r$ , а  $\alpha = q^2 \kappa / \epsilon k T$ .

Вычисление входящих в уравнение (15) интегралов в общем виде возможно только численно, но при малых  $\alpha$  подынтегральные функции могут быть разложены в ряд; что дает

$$v_0 = \frac{4\pi\alpha}{\kappa^3} = \frac{4\pi q^2}{\epsilon k T \kappa^3} = \frac{1}{G},$$

$$\delta_0^2 = \frac{6}{\kappa^2}. \quad (16)$$

Численная оценка рассматриваемых интегралов показывает, что погрешность, вносимая при аппроксимации уравнений (15) уравнениями (16), при  $\alpha \leq 1$  не превышает 10%. Следует подчеркнуть, что сам потенциал Дебая — Хюкеля получен путем линеаризации уравнения Пуассона — Больцмана, которое основывается на приближении, аналогичном сделанному при переходе от уравнений (15) к уравнениям (16).

В водном растворе при обычных температурах  $\alpha \approx 7\kappa$  (если  $\kappa$  выражено в Å<sup>-1</sup>). Из уравнения (14) следует, что если наличие свободных ионов в растворе обусловлено присутствием соли одновалентного металла и одновалентной кислоты, то  $\kappa \approx \sqrt{m}/3$ , где  $m = 10^3 G / 2N_A$  — молярная концентрация соли в литре ( $N_A$  — число Авогадро). Следовательно,  $\alpha \approx \sqrt{2m}$ , т. е. уравнения (16) дают хорошее приближение при  $m \leq 0,25$ .

Подставляя уравнение (16) в уравнение (11), получаем

$$\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} = 1 + \frac{4}{3} i^2 z \left( 1 - \frac{45}{2} \frac{1}{V n \kappa^2 v a^2} \right) = 1 + \frac{4}{3} i^2 z \left( 1 - \frac{45}{2} \frac{V^2}{V N \kappa^2 a^2} \right), \quad (17)$$

<sup>1</sup> Точнее число свободных ионов в 1 см<sup>3</sup> объема, занятого макромолекулой, так как условие доннановского равновесия (электронейтральности занятого макромолекулой объема), которое выполняется с довольно большой степенью точности [13—15], требует, чтобы противоионы, образованные в результате диссоциации соответствующих групп макромолекулы, в основном не выходили за пределы занимаемого ею объема.

где

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{N}}{a^3 G} = \frac{10^3}{2N_A} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{N}}{a^3 m}. \quad (18)$$

При  $N \sim 10^4$  и  $a \sim 10 \text{ \AA}$   $i^2 z \sim 25 i^2 / m$ . Пренебрежение взаимодействиями более высоких порядков, законное при  $i^2 z \ll 1$ , возможно, следовательно, при  $i \leq 1/50$ , если  $m \sim 10^{-1}$ , при  $i \leq 1/150$ , если  $m \sim 10^{-2}$  и при  $i \leq 1/500$ , если  $m \sim 10^{-3}$ . Второй член в скобках в правой части уравнения (17) не превышает при этих условиях 0,03, если  $m \sim 10^{-1}$ , и 0,2, если  $m \sim 10^{-2}$ , так что при этих условиях им можно пренебречь. Лишь при  $m \sim 10^{-3}$  этот член достигает единицы.

Приведенные выше оценки показывают, что при молярной концентрации соли <sup>1</sup>  $m \geq 10^{-2}$  моль/л и степени ионизации цепи  $i \sim 10^{-2}$  влияние свободных зарядов на размеры молекул полиэлектролитов описывается уравнением

$$\frac{\bar{h}^2}{h_0^2} = 1 + \frac{4}{3} i^2 z = 1 + \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{i^2 \sqrt{N} v_0}{a^3}, \quad (19)$$

где  $v_0$  выражается уравнением (15). При  $m \leq 0,25$  моль/л  $v_0 \approx 1/G$ , так что при  $0,01 \leq m \leq 0,25$

$$\frac{\bar{h}^2}{h_0^2} = 1 + \left(\frac{3}{2\pi^3}\right)^{1/2} \frac{10^3}{N_A \cdot m} \frac{i^2 \sqrt{N}}{a^3}. \quad (20)$$

Уравнение (20) совпадает (с точностью до численного множителя) с уравнениями Германиса — Овербика [1], Хилла [2], Флори [3] и Качальского — Лифсона [7], если разложить эти уравнения в ряд по степеням ионизации и ограничиться первым после единицы членом. Как уже указывалось выше, остальные члены в уравнении Качальского — Лифсона заведомо неверны; что касается теорий [1] — [3], то их количественную справедливость при больших степенях ионизации трудно оценить, но качественно они представляют собой разумное первое приближение.

Отметим, что проведенная нами оценка области применимости уравнения (19) основана на использовании уравнения (17), которое верно лишь при  $\kappa^2 v a^2 = \kappa^2 a^2 / i \gg 1$ . Однако это условие, означающее при указанных выше условиях, что  $m/i \gg 0,1$ , очевидно, соблюдается при  $m \geq 10^{-2}$  и  $i \sim 10^{-2}$ . Кроме того, из общих уравнений (2) и (9) (не ограниченных случаем короткодействующих сил) нетрудно получить более общее уравнение для  $\bar{h}^2$ , справедливое при любых  $\kappa$ . Исследование этого уравнения, которое будет опубликовано позже, подтверждает, что для обычных макромолекул ( $N \sim 10^4$ ,  $a \sim 10 \text{ \AA}$ ) уравнение (19) дает хорошее приближение при  $m \geq 10^{-2}$ .

Таким образом при концентрациях соли  $\sim 10^{-2}$  моль/л и выше силы взаимодействия между заряженными группами цепи являются, по существу, короткодействующими и их влияние на размеры молекул аналогично влиянию объемных эффектов в незаряженных цепях. Из этого факта вытекает ряд следствий, касающихся поведения молекул полиэлектролитов в солесодержащих растворах. Обсуждению этих следствий и их сравнению с опытом будет посвящена следующая статья.

<sup>1</sup> Выше мы везде учитывали только свободные ионы, обусловленные наличием в растворе соли, пренебрегая собственными противоионами макромолекулы. Оценка показывает, что концентрация этих противоионов (при  $N \sim 10^4$  и  $a \sim 10 \text{ \AA}$ ) в занимаемом макромолекулой объеме не превышает  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, что при малых степенях ионизации не способно обеспечить достаточно высокие  $\kappa$ . При концентрации соли  $\sim 10^{-2}$  моль/л наличием этих противоионов можно пренебречь.

### Выводы

1. Влияние свободных зарядов на размеры молекул полиэлектролитов может быть рассмотрено по аналогии с влиянием объемных эффектов на размеры незаряженных полимерных цепей, если постоянная экранировки в потенциале Дебая — Хюкеля достаточно велика, т. е. потенциал взаимодействия зарядов достаточно быстро убывает с расстоянием.

2. Обобщение метода, развитого ранее в теории объемных эффектов, на случай некороткодействующих сил, позволяет получить более общее выражение для влияния взаимодействия сегментов на размеры цепей и исследовать область применимости выражения, справедливого для частного случая короткодействующих сил.

3. Применение этой оценки к молекулам полиэлектролитов показывает, что влияние зарядов на размеры этих молекул можно рассматривать по аналогии с влиянием объемных эффектов, если концентрация свободных ионов в растворе не меньше 0,01 моль/л.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9 XI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Hermans, J. Th. G. Overbeek, Rec. trav. chim., **67**, 761, 1948.
2. T. Hill, J. Chem. Phys., **20**, 1173, 1952.
3. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **21**, 162, 1953.
4. P. J. Flory, J. Osterheld, J. Phys. Chem., **58**, 653, 1954.
5. W. Kuhn, O. Künzle, A. Katchalsky, Helv. chim. Acta, **31**, 1994, 1948.
6. A. Katchalsky, O. Künzle, W. Kuhn, J. Polymer Sci., **5**, 283, 1950.
7. A. Katchalsky, S. Lifson, J. Polymer Sci., **11**, 409, 1953.
8. S. Lifson, J. Polymer Sci., **23**, 431, 1957.
9. M. Fischer, J. Chem. Phys., **28**, 756, 1958.
10. О. Б. Птицын, Усп. физич. наук, **69**, 371, 1959.
11. М. Фихман, J. Chem. Phys., **23**, 1656, 1955.
12. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **1**, 715, 1959.
13. F. Osawa, N. Imai, I. Kagawa, J. Polymer Sci., **13**, 94, 1954.
14. F. T. Wall, J. Bergkowitz, J. Chem. Phys., **26**, 114, 1957.
15. S. Lifson, J. Chem. Phys., **27**, 700, 1957.

### THEORY OF POLYELECTROLYTE SOLUTIONS.

#### I. THE DIMENSIONS OF POLYELECTROLYTE MOLECULES WITH LOW DEGREE OF IONIZATION

*O. B. Ptitsyn*

Summary

The influence of free charges on the dimensions of polyelectrolyte molecules can be treated by methods identical with those used in the theory of volume effects in uncharged polymer chains. This can be done when the screening constant in the Debye-Hückel potential is sufficiently large, i. e., when there is a sufficiently rapid decrease in the potential of the charge interaction with increase in distance. The method developed earlier in the theory of volume effects can be generalized for the case of non-short distance forces. This generalization enables one to obtain a more general expression for the influence of segment interaction on chain dimensions and to investigate the region of application of the expression for the particular case of short-distance forces. The application of these results to the polyelectrolyte molecules shows that the influence of the charges on the dimensions of these molecules can be treated similarly to the influence of the volume effects when the ionic strength of the solution exceeds 0.01 mole.