

## ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

II. МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В СОЛЕВЫХ  
РАСТВОРАХ

О. Б. Птицын

## 1. Введение

В предыдущей работе [1] было показано, что при заметных концентрациях свободных ионов в растворе экранировка зарядов макромолекул полиэлектролитов настолько велика, что заряды макромолекул можно считать взаимодействующими только при соударениях. Это делает теорию полиэлектролитов частным случаем теории взаимодействий дальнего порядка («объемных эффектов») в обычных полимерных цепях. Теория объемных эффектов выражает физические свойства макромолекул в растворе через «эффективный исключенный объем» сегмента, равный

$$v = 4\pi \int_0^{\infty} (1 - e^{-V(r)/kT}) r^2 dr, \quad (1)$$

где  $V(r)$  — потенциал взаимодействия между сегментами. Как показано в [1], взаимодействие зарядов в молекулах полиэлектролитов может быть целиком описано этим параметром при молярной концентрации соли в растворе  $m > 0,01$  моль/л<sup>1</sup>. Таким образом, поведение макромолекул полиэлектролитов в солевых растворах при не очень маленьких концентрациях соли может быть описано по аналогии с поведением незаряженных макромолекул в хороших растворителях. Это обстоятельство влечет за собой ряд следствий, обсуждению которых посвящена настоящая работа.

<sup>1</sup> Имеется в виду, что наличие свободных ионов обусловлено растворенной солью одновалентного металла и одновалентной кислоты.

После того как настоящая работа была отправлена в печать, автору стали известны результаты исследований гидродинамических свойств денатурированной дезоксирибонуклеиновой кислоты, выполненные Эйтнером (J. Eigner, The native, denatured and renatured states of Deoxyribonucleic acid. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. Harvard University. Cambridge. Massachusetts. April, 1960) в очень широком интервале молекулярных весов (от  $8 \cdot 10^4$  до  $14,6 \cdot 10^6$ ). В растворе с низкой ионной силой ( $0,012 M$ ), когда электролитные эффекты играют большую роль, Эйтнер для трех образцов ДНК различного происхождения получил следующие значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнениях  $[\eta] \sim M^a$  и  $S \sim M^b$  ( $S$  — константа седиментации):  $a = 0,91$ ;  $0,96$  и  $b = 0,36$ ;  $0,41$ . Это отвечает зависимостям  $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^\beta$ , где  $\beta = 0,64$  и  $0,66$ , что согласуется с предложенной в настоящей работе теорией, согласно которой при больших степенях набухания  $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^{2/3}$ . В то же время согласно теории Флори  $\beta \leqslant 0,60$ . Отметим, что один из упомянутых образцов ДНК был изучен и в растворе с высокой ионной силой ( $0,195 M$ ), где электролитные эффекты подавлены. Полученные в этом растворе результаты ( $a = 0,53$ ,  $b = 0,49$ ) типичны для почти гауссовых клубков, так что большие значения  $a$  и малые значения  $b$  в растворе с малой ионной силой действительно связаны с взаимодействием свободных зарядов. (прим. при коррект.)

## 2. Эффективный исключенный объем заряженного сегмента

Между заряженными сегментами действуют как силы электростатического отталкивания ионов, так и обычные ван-дер-ваальсовые силы притяжения и отталкивания, ответственные за взаимодействия дальнего порядка в незаряженных макромолекулах. Следовательно, в уравнении (1)  $V(r)$  представляет собой сумму потенциала отталкивания ионов (т. е. потенциала Дебая — Хюкеля  $V_{\text{ДХ}}(r)$ ) и потенциала  $V_0(r)$  взаимодействия незаряженных сегментов. На расстояниях, больших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов  $r_0$ , энергия как сил отталкивания ионов, так и ван-дер-ваальсовых сил притяжения мала по сравнению с  $kT^1$ , так что в соответствующей области  $\exp[-V(r)/kT]$  можно разложить в ряд. Учитывая, что энергия ван-дер-ваальсова отталкивания быстро растет с уменьшением  $r$ , так что при  $r < r_0$   $V_{\text{ДХ}}(r) \ll V_0(r)$ , получаем для эффективного исключенного объема заряженного сегмента

$$v_e \cong 4\pi \int_0^\infty [1 - e^{-V_0(r)/kT}] r^2 dr + 4\pi \int_{r_0}^\infty [V_{\text{ДХ}}(r)/kT] r^2 dr = v_0 + \frac{1}{G}, \quad (2)$$

где  $V_0$  — эффективный исключенный объем незаряженного сегмента,

$$V_{\text{ДХ}}(r) = (q^2/\epsilon r) \cdot \exp[-\kappa(r - r_0)] / (1 + \kappa r_0) \quad (r > r_0)$$

(см., например, [2]),  $q$  — заряд электрона (мы считаем, что каждый сегмент содержит одну одновалентную ионизуемую группу);  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость раствора,  $\kappa^2 = 4\pi q^2 G/\epsilon kT$ , а  $G$  — число свободных (одновалентных) ионов в 1 см<sup>3</sup> раствора.

В реальных молекулах полиэлектролитов обычно бывают заряжены не все сегменты. Если  $n$  заряженных сегментов равномерно распределены вдоль цепи (этот случай, соответствующий обычному предположению, рассматривается в [1] и в настоящей статье, влияние неравномерности распределения заряженных сегментов будет обсуждено в следующей работе), то взаимодействие  $n$  заряженных и  $N - n$  незаряженных сегментов можно заменить взаимодействием  $N$  одинаковых сегментов со средним эффективным исключенным объемом

$$\bar{v} = (1 - i)^2 v_0 + 2i(1 - i)v_0 + i^2 v_e = v_0 + i^2/G \quad (3)$$

(здесь  $i = n/N$  — степень ионизации цепи, а взаимодействие заряженного сегмента с незаряженным считается равным взаимодействию двух незаряженных сегментов). Если наличие свободных ионов в растворе обусловлено присутствием соли одновалентного металла и одновалентной кислоты, то  $G = 2 N_A m / 10^3$  ( $N_A$  — число Авогадро), откуда  $1/G \cong (10^8/m)\text{\AA}^3$ . Поэтому даже при  $m \approx 1$   $1/G \gg v_0$ , т. е. если  $i$  не очень мало, то влияние зарядов на свойства молекул полиэлектролитов в растворе значительно больше влияния объемных эффектов. Однако при очень малых  $i$  или очень больших  $m$  влияние обоих факторов может стать сравнимым.

Из уравнения (3) следует, что  $\bar{v} = 0$  при  $v_0 = -i^2/G$ . Температура, степень ионизации и концентрация соли, при которых  $\bar{v} = 0$ , соответствуют  $\theta$ -точке для тернарной системы полимер—растворитель—соль, в которой второй вириальный коэффициент раствора  $A_2$  обращается в нуль, а размеры макромолекул целиком определяются взаимодействиями ближне-

<sup>1</sup> Отметим, что малость энергии отталкивания ионов по сравнению с  $kT$  представляет собой условие справедливости теории Дебая — Хюкеля. Если это условие не соблюдается (например, при  $m > 0,25$  [1]), как потенциал  $V_{\text{ДХ}}(r)$ , так и уравнение (2) для  $v_e$  перестают быть справедливыми, хотя свойства макромолекул по-прежнему определяются эффективным исключенным объемом сегмента.

го порядка<sup>1</sup>. Поскольку  $i^2/G > 0$ ,  $\theta$ -точка в полиэлектролитах соответствует  $v_0 < 0$ , т. е. растворителю, который для незаряженной макромолекулы был бы очень плохим. Поэтому экстраполяция значений  $A_2$  и коэффициента набухания молекулы  $a$  к  $G \rightarrow \infty$  должна, как правило, приводить к значениям  $A_2 < 0$  и  $a < 1$ . В настоящей работе мы везде будем понимать под коэффициентом набухания  $a$  отношение размеров молекулы в данном растворителе  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  к ее размерам в  $\theta$ -растворителе  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ , а не к ее размерам, экстраполированным к бесконечной концентрации соли, которые, как правило, должны быть заметно меньше размеров в  $\theta$ -точке. Только в жестких молекулах, размеры которых мало зависят от объемных эффектов (например, в производных целлюлозы [7])  $a$ , определенные обоими способами, могут совпадать между собой.

### 3. Размеры молекул полиэлектролитов

Вопрос о размерах полиэлектролитов в солевых растворах явился предметом нескольких теоретических работ [8—11]. Теория Флори [10], исходящая из предположения о существовании доннановского равновесия в каждом сферическом слое макромолекулы, приводит в интересующем нас случае значительной концентрации свободных ионов к выражению:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \alpha_0^5 - \alpha_0^3 + \tilde{C} \frac{i^2 \sqrt{N}}{N_A m a^3}, \quad (4)$$

где  $N$  число сегментов в цепи;  $a$  — эффективная длина сегмента, нулевой индекс означает отсутствие зарядов на цепи ( $\alpha_0 = \alpha_{i=0}$ ), а  $\tilde{C} = 430$ . К аналогичному уравнению (с  $\tilde{C} = 750$ ) приводит и теория Хилла [9]. Выражение Германса — Овербика [8], полученное путем решения уравнения Пуассона — Больцмана для сферически симметричного распределения сегментов, может быть записано в виде<sup>2</sup>

$$(\alpha^5 - \alpha^3) \left(1 + \frac{1}{\alpha^2}\right)^{5/2} = 580 \frac{i^2 \sqrt{N}}{N_A m a^3}. \quad (5)$$

Согласно этому уравнению,  $(\alpha^5 - \alpha^3) m / i^2 \sqrt{N}$  не постоянно, как в теориях Флори и Хилла, а увеличивается с ростом  $a$  от 1 до  $\infty$  приблизительно в 5 раз, однако все три теории приводят к асимптотической зависимости  $\alpha^5 \sim i^2 \sqrt{N}/m$  при  $a \gg 1$ . Особняком стоит теория Качальского и Лифсона [11], приводящая к уравнению

$$\alpha - \frac{1}{\alpha} = 195 \frac{i^2 \sqrt{N}}{N_A m a^3}, \quad (6)$$

откуда при  $a \gg 1$   $\alpha \sim i^2 \sqrt{N}/m$  и  $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim N$ , т. е. согласно этому уравнению при больших степенях ионизации молекула вытягивается в палку. Опыт совершенно не подтверждает этого, так что хотя теория Качальского и Лифсона исходит из более реалистической модели цепи, чем другие теории (она учитывает связь сегментов в цепь), однако содержащиеся в ней математические приближения делают ее совершенно не применимой к реальным макромолекулам. Подробную критику этой теории см. в [12].

Разложение уравнений (4) — (6) в ряд по  $i^2 \sqrt{N}/m$  дает (с учетом только ионного члена) уравнение вида  $\alpha^2 = 1 + \tilde{C} i^2 \sqrt{N}/N_A m a^3 + \dots$ , совпа-

<sup>1</sup> Это, разумеется, не означает, что размеры заряженных молекул в  $\theta$ -точке должны быть равны их размерам в незаряженном состоянии в органическом  $\theta$ -растворителе, так как взаимодействие зарядов оказывается и на взаимодействиях ближнего порядка [3, 4]. До сих пор, однако, эти различия не удалось обнаружить на опыте [5, 6].

<sup>2</sup> В уравнениях (5) и (6) учтены только ионные члены.

дающее с результатом точной теории [1], согласно которой  $\tilde{C} = (3/2\pi^3)^{1/2} = 220$ . С учетом как взаимодействия ионов, так и ван-дер-ваальсова взаимодействия строгая теория дает  $\alpha^2 = 1 + (4/3)z + \dots$ , где

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{N} \cdot \bar{v}}{a^3}, \quad (7)$$

а  $\bar{v}$  выражается уравнением (3). При этом из результатов работы [1] следует, что если  $m$  не очень мало, то все свойства молекул полиэлектролитов и при не малых  $z$  должны выражаться через параметр  $\bar{v}$  теми же уравнениями, что и свойства незаряженных молекул.

Теория Флори для незаряженных молекул дает  $\alpha^5 - \alpha^3 = (4/3)z$ , откуда с учетом уравнений (7) и (3) получаем уравнение (4) с  $\tilde{C} = 220$ . Автором настоящей статьи путем приближенного учета связи сегментов макромолекулы в цепь было недавно получено уравнение [13]

$$\alpha^2 = \frac{1}{4,68} [3,68 + (1 + 9,36z)^{1/4}], \quad (8)$$

описывающее зависимость  $\alpha$  от молекулярного веса значительно лучше, чем уравнение Флори. При  $\alpha > 1,2$  (что почти всегда выполняется для растворов полиэлектролитов) уравнение (8) хорошо аппроксимируется зависимостью

$$\alpha^2 = 0,786 + 0,95z^{1/4}. \quad (9)$$

Из уравнений (9), (7) и (3) получаем

$$\bar{h}^2 = 0,786Na^2 + 0,95 \frac{3}{2\pi} N^{1/4} \left( v_0 + \frac{10^{8i^2}}{2N_A m} \right)^{1/4}. \quad (10)$$

Как и в случае незаряженных молекул [13], для молекул полиэлектролитов график зависимости  $\bar{h}^2/P$  от  $P^{1/4}$  ( $P$  — степень полимеризации) должен представлять собой прямую линию, причем отрезок, отсекаемый ею по оси ординат, позволяет определить длину статистического элемента цепи  $a$  (с учетом взаимодействия соседних заряженных групп), а наклон — средний эффективный исключенный объем сегмента цепи  $\bar{v}$ . Так как ионный член в  $v$ , как правило, значительно больше  $v_0$  (см. § 2), то при данном  $i$  должна иметь место прямолинейная зависимость  $\bar{h}^2$  от  $m^{-1/4}$ , причем отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, пропорционален среднему квадрату расстояния между концами цепи с учетом взаимодействий только соседних групп, а наклон определяется числом заряженных групп в цепи. Таким образом, зависимости  $\bar{h}^2/P$  от  $P^{1/4}$  или  $\bar{h}^2$  от  $m^{-1/4}$  в принципе позволяют разделить влияние взаимодействий ближнего и дальнего порядков на размеры молекул полиэлектролитов и, тем самым, сравнить с опытом теории, рассматривающие влияние соседних заряженных групп на размеры цепей [3, 4]. Следует, однако, иметь в виду, что при больших  $m$  прямолинейная зависимость  $\bar{h}^2$  от  $m^{-1/4}$  может нарушаться из-за невыполнения условия  $v_0 \ll 10^{8i^2}/2N_A m$  и уравнения (2). Другой причиной нарушения прямолинейной зависимости  $\bar{h}^2$  от  $m^{-1/4}$  может явиться связывание ионов противоположного знака зарядами цепи (см. ниже), которое определяется электростатическим потенциалом цепи и может, следовательно, зависеть не только от  $i$ , но и от  $m$ .

На рис. 1 приведены зависимости  $\alpha^2$  от  $m^{-1/4}$ , построенные из экспериментальных данных о светорассеянии солевых растворов карбоксиметил-пеплюлозы и полифосфатов. Асимптотическая прямолинейная зависимость  $\alpha^2$  от  $m^{-1/4}$  приблизительно выполняется и экспериментальные точки не плохо ложатся на пунктирные прямые (см. рис. 1), проведенные через

точку 0,786 на оси ординат, в которую должны сходиться асимптоты теоретических кривых. Однако наклоны экспериментальных прямых значительно меньше теоретических, т. е. эффективная степень ионизации цепи  $i_{\text{эфф}} \ll i$  (ср. [5, [14, 15]). Это обстоятельство дополнительно иллюстрируется таблицей, где приведены значения  $i_{\text{эфф}}$ , вычисленные по уравнениям (9), (7) и (3) из экспериментальных данных по  $\alpha$  молекул поликарбонатной кислоты, полученных методом светорассеяния [15]. Вычисления

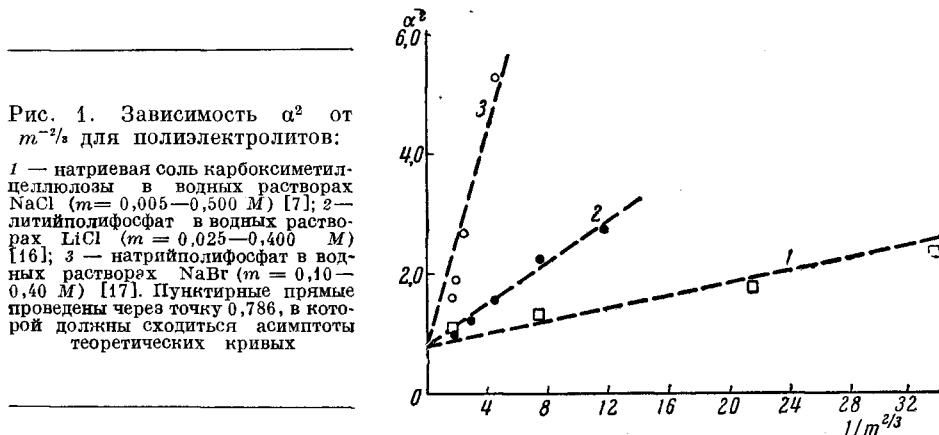


Рис. 1. Зависимость  $\alpha^2$  от  $m^{-2/3}$  для полиэлектролитов:

1 — натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы в водных растворах NaCl ( $m = 0,005—0,500 \text{ M}$ ) [7]; 2 — литийполифосфат в водных растворах LiCl ( $m = 0,025—0,400 \text{ M}$ ) [16]; 3 — натрийполифосфат в водных растворах NaBr ( $m = 0,10—0,40 \text{ M}$ ) [17]. Пунктирные прямые проведены через точку 0,786, в которой должны сходиться асимптоты теоретических кривых

производили в предположении, что  $v_0 \ll i^2/m$ , что при таких больших  $\alpha$  вполне оправдано. Во всех случаях  $i_{\text{эфф}} < i$ , причем  $i_{\text{эфф}}/i$  заметно убывает с увеличением  $i$  и уменьшением  $m$ , т. е. с ростом электростатического потенциала цепи. Качественно аналогичные результаты получаются и при вычислении  $i_{\text{эфф}}$  из тех же данных по уравнению Флори, однако в этом случае при  $i = 0,102$   $i_{\text{эфф}}/i > 1$ , что лишено физического смысла. Сделанный в работе [5] вывод о том, что  $i_{\text{эфф}}/i$  не зависит от  $m$ , основывался на определении  $\alpha$  из характеристической вязкости по уравнению  $\alpha^3 = [\eta]/[\eta]_0$ , что незаконно ввиду сильной зависимости коэффициента Флори  $\Phi$  от  $\alpha$  (см. ниже). В то же время, как следует из рис. 1, для карбоксиметилцеллюлозы и полифосфатов зависимость  $i_{\text{эфф}}$  от  $m$  лежит в пределах погрешности опыта<sup>1</sup>.

#### Эффективная степень ионизации молекул поликарбонатной кислоты

$i$	$m$	$\alpha$	$i_{\text{эфф}}$	$i_{\text{эфф}}/i$
0,102	0,10	2,35	0,082	0,80
0,335	0,10	3,05	0,127	0,38
0,344	0,01	4,55	0,073	0,21
0,947	1,00	2,83	0,356	0,38
0,959	0,10	3,15	0,134	0,14
0,994	0,01	5,20	0,094	0,09

<sup>1</sup> Принятое в настоящей работе (вслед за Флори [5, 14, 15]) описание связывания противоионов через  $i_{\text{эфф}}$  необязательно означает, что связывание представляет собой прямую ассоциацию противоиона с ионизированной группой цепи. Возможно, что главную роль играет повышение локальной концентрации противоионов вблизи цепи по сравнению со значениями, предсказываемыми теорией Дебая — Хюкеля. В этом случае точнее было бы говорить не об  $i_{\text{эфф}} < i$ , а об  $m_{\text{эфф}} > m$ , что не меняет выводов настоящей работы.

При больших  $\alpha$  (практически при  $\alpha > 3$ ) первым членом в правой части уравнения (10) можно пренебречь; при этих условиях  $\bar{h}^2 \sim N^{1/2}$  не зависит от длины статистического сегмента  $a$  (и, в частности, от взаимодействия близких заряженных групп, влияющих на длину сегмента).

Разумеется, к молекулам полиэлектролитов в солевых растворах применимы и все остальные результаты теории объемных эффектов незаряженных цепей, в частности, уравнения для среднего квадрата радиуса инерции [18] и степени вытянутости [19] макромолекул, согласно которым увеличение степени вытянутости молекул полиэлектролитов в солевых растворах сравнительно невелико. Как уже указывалось, все приведенные выводы справедливы при условии, что заряженные группы равномерно распределены вдоль цепи.

#### 4. Второй вириальный коэффициент в растворах полиэлектролитов

Экранировка заряженных групп цепи противоионами существенна, разумеется, не только для внутри-, но и для межмолекулярных взаимодействий. При  $m > 10^{-2}$  влияние свободных зарядов на второй вириальный коэффициент может быть описано уравнениями, связывающими

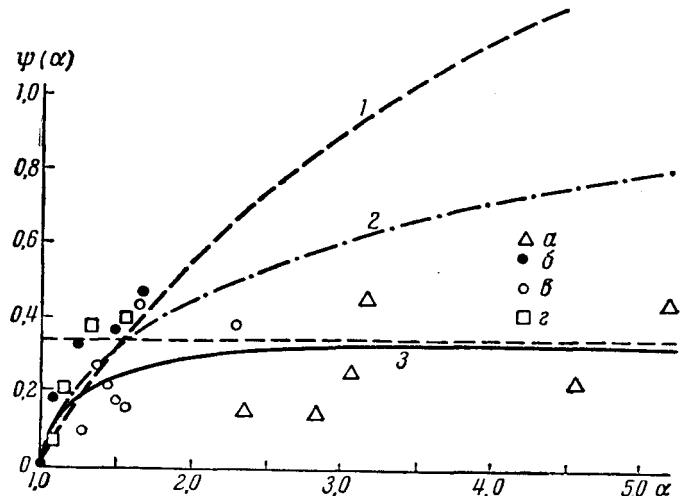


Рис. 2. Зависимость  $\Psi(\alpha) = (1/4\pi^{3/2} N_A) A_2 M^2 / (\bar{R}^2)^{3/2}$  от  $\alpha$ :

1 — теория Флори — Кригбаума — Орофино [20, 21]; 2 — та же теория с исправленными значениями  $C$  и  $C'$ ; 3 — теория автора [13].  
Экспериментальные данные:  $a$  — поликарболовая кислота ( $M = 7,7 \cdot 10^6$ ) в водных растворах  $\text{NaCl}$  [15];  $b$  — литийполифосфат ( $M = 1,0 \cdot 10^6$ ) в водных растворах  $\text{LiCl}$  [16];  $c$  — натрийполифосфат в водных растворах  $\text{NaBr}$  [17];  $g$  — натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы ( $M = 4,4 \cdot 10^6$ ) в водных растворах  $\text{NaCl}$  [7].

$A_2$  растворов незаряженных макромолекул с эффективным исключенным объемом сегмента. Соответствующая теория, развитая Флори, Кригбаумом и Орофино (ФКО) [20, 21], приводит к уравнению

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \frac{(\bar{R}^2)^{3/2}}{M^2} \Psi(\alpha), \quad (11)$$

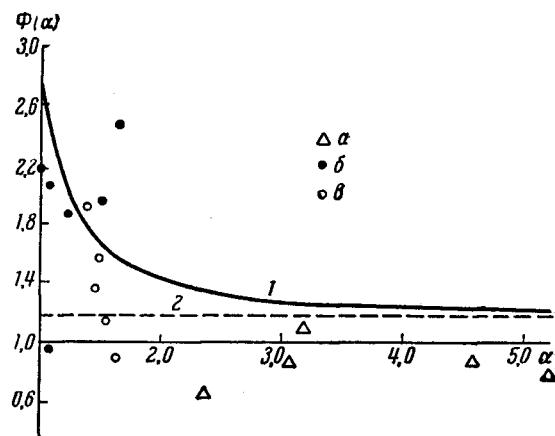
где  $M$  — молекулярный вес полимера, а  $\Psi(\alpha) = (1/C') \ln(1 + C'z/\alpha^3)$ . В теории ФКО  $C' = 2,30$  и связь между  $\alpha$  и  $z$  определяется уравнением  $\alpha^5 - \alpha^3 = Cz$ , где  $C = 3\sqrt[3]{2}/2$ , однако с целью согласования их уравнений с результатами точной теории (справедливой при малых  $z$ ) ряд авторов предложил положить  $C' = 5,73$  и  $C = 4/3$ .

Зависимости  $\Psi(\alpha)$ , построенные по теории ФКО с обоими значениями  $C$  и  $C'$ , приведены на рис. 2. На рис. 2 приведена также предложенная недавно автором [13] зависимость  $\Psi(\alpha)$ , основанная на комбинации уравнения ФКО для  $\Psi(\alpha)$  (с  $C' = 5,73$ ) и уравнения (8). На рисунке видно, что экспериментальные значения  $\Psi(\alpha)$  при больших  $\alpha$  явно указывают на справедливость предложенной в [13] функции  $\Psi(\alpha)$ , стремящейся при  $\alpha \rightarrow \infty$  к  $\Psi^\infty = 0,344$ . Как показывает рис. 2, теория, связывающая  $A_2$  с  $\alpha$  и исключающая параметр  $\bar{v}$  (а следовательно, эффективную степень ионизации  $i_{\text{эфф}}$ ), удовлетворительно сходится с опытом. Это показывает, что эффективная степень ионизации представляет собой реальный параметр, значение которого является одним и тем же для внутри- и межмолекулярного взаимодействия (ранее [15, 17] такое согласие не было достигнуто из-за использования функции  $\Psi(\alpha)$ , предложенной в [20] и [21]). Вычисление  $i_{\text{эфф}}$  в зависимости от формальной степени ионизации (определенной по титрованию), ионной силы раствора и молекулярного веса полимера представляет собой очередную задачу теории полиэлектролитов.

### 5. Рассеяние света и гидродинамические свойства растворов полиэлектролитов

Как и в случае объемных эффектов, взаимодействие зарядов приводит к негауссовым функциям распределения для расстояний между различными парами сегментов. Поэтому теории рассеяния света и гидродинамических свойств растворов полимеров, развитые для гауссовых

Рис. 3. Зависимость  $\Phi$  от  $\alpha$ :  
1 — теоретическая кривая, 2 — асимптона теоретической кривой. Экспериментальные данные: а — поликариловая кислота [15]; б — литийполифосфат [16]; в — натрийполифосфат [17]



клубков, неприменимы к полиэлектролитам. Приближенная теория рассеяния света негауссовых клубков, развитая автором [22] (см. также [23]—[25]), показывает, что кривые зависимости  $P^{-1}(\vartheta)$  от  $\sin^2(\vartheta/2)$  ( $P(\vartheta)$  — относительная интенсивность света, рассеянного под углом  $\vartheta$ ) должны при больших  $\vartheta$  загибаться вниз, причем эффект увеличивается с ростом размеров молекул и показателя степени  $\epsilon$  в уравнении  $\bar{h}^2 \sim M^{1+\epsilon}$ . Иными словами, рассеяние света под большими углами определяется не истинными размерами макромолекулы, а ее размерами в отсутствие взаимодействий дальнего порядка [22, 26]. Предсказываемая теорией форма кривой  $P^{-1}(\vartheta)$  подтверждается опытом для растворов высокомолекулярных незаряженных полимеров в хороших растворителях [24, 25], [27], [28]. Аналогичный загиб кривой вниз наблюдался и для высокомолекулярной фракции полиэлектролита — полиметакриловой кислоты с  $M \approx 3,5 \cdot 10^6$  в 0,1 M NaCl [29], в то время как для более низкомолекулярных фракций соответствующего загиба, как и следовало ожидать, не наблю-

Приближенная теория гидродинамических свойств негауссовых клубков, развитая автором и Эйнером [30], [31] (ср. также [32], [33]), приводит к тому, что с увеличением  $\varepsilon$  от 0 до  $1/3$  коэффициенты Флори  $\Phi$  и  $P$  в уравнениях  $[\eta] = \Phi 6^{1/2} (\bar{R}^2)^{1/2}/M$  и  $F = P 6^{1/2} (\bar{R}^2)^{1/2} \eta_0$  ( $\eta_0$  — вязкость растворителя), связывающих характеристическую вязкость  $[\eta]$  и константу поступательного трения  $F$  макромолекул со средним квадратом ее радиуса инерции  $\bar{R}^2$ , уменьшаются соответственно от  $2,86 \cdot 10^{23}$  до  $1,175 \cdot 10^{23}$  и от 5,11 до 3,14 [13]. Зависимость  $\Phi$  (a), построенная по уравнению (48) работы [31] и зависимости  $\varepsilon$  (a), следующей из уравнения (8) (см. [13]), приведена на рис. 3. Из рисунка видно, что теоретическая зависимость в общем хорошо согласуется с экспериментальными данными [15—17]. Поскольку при больших  $a$   $\Phi \approx \text{const}$ , для сильно ионизованных полиэлектролитов  $[\eta] \sim (\bar{R}^2)^{1/2} M^{1/2} \sim M$ , что, по-видимому, подтверждается опытом [34]. Следовательно, выполнение для растворов полиэлектролитов закона Штаудингера не означает, что молекулы полиэлектролитов представляют собой проницаемые для растворителя гауссовые клубки. Более естественно зависимость  $[\eta] \sim M$  объясняется в этом случае большей степенью набухания непроницаемых для растворителя негауссовых клубков.

### Выводы

1. Свойства молекул полиэлектролитов в солевых растворах аналогичны свойствам незаряженных молекул в хороших растворителях. Эффективный исключенный объем заряженного сегмента аддитивно складывается из эффективного исключенного объема незаряженного сегмента и ионного члена.

2. К молекулам полиэлектролитов применима предложенная недавно автором теория объемных эффектов, согласно которой при больших степенях ионизации размеры молекул должны быть пропорциональны  $M$  и обратно пропорциональны  $m^{1/2}$  ( $m$  — ионная сила раствора) и не зависеть от длины статистического сегмента. Форма молекул (при равномерном распределении зарядов) не должна сильно зависеть от степени ионизации.

3. Сравнение теории с экспериментальными данными, полученными методом светорассеяния, показывает, что теория правильно передает зависимость размеров молекул от второго вироального коэффициента, но эффективная степень ионизации молекулы (определенная обеими величинами) значительно меньше степени ионизации, определенной по титрованию, что объясняется связыванием противоионов. Различие между эффективной и формальной степенями ионизации увеличивается с ростом степени ионизации и, по-видимому, также с уменьшением ионной силы раствора.

4. Применение к полиэлектролитам теорий рассеяния света и гидродинамических свойств негауссовых клубков приводит к отклонению формы индикаторы рассеяния от дебаевской и к малым значениям коэффициента Флори  $\Phi$  ( $\approx 1 \cdot 10^{23}$ ). Оба эти вывода теории подтверждаются опытом.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 XII 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1084, 1961.
2. Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, Изд. ин.лит., 1949, гл. IX.
3. S. Lifson, J. Chem. Phys., 29, 89, 1958.
4. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 463, 1960.

5. P. Flory, J. Osterheld, J. Phys. Chem., **58**, 653, 1954.
6. G. Saini, L. Trossarelli, E. Camperi, Ann. chimica, **48**, 380, 1958.
7. N. Schneider, P. Doty, J. Phys. Chem., **58**, 762, 1954.
8. J. J. Hermans, J. Overbeek, Rec. trav. chim., **67**, 761, 1948.
9. T. Hill, J. Chem. Phys., **20**, 1173, 1952.
10. P. Flory, J. Chem. Phys., **21**, 162, 1953.
11. A. Katchalsky, S. Lifson, J. Polymer Sci., **11**, 409, 1953.
12. S. Lifson, J. Polymer Sci., **23**, 431, 1957.
13. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **3**, № 11, 1961.
14. P. Flory, W. Krigbaum, W. Schultz, J. Chem. Phys., **21**, 164, 1953.
15. T. Orofino, P. Flory, J. Phys. Chem., **63**, 283, 1959.
16. G. Saini, L. Trossarelli, J. Polymer Sci., **23**, 563, 1957.
17. U. Strauss, Ph. Wineman, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2366, 1958.
18. B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys., **21**, 1716, 1953.
19. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **2**, 390, 1960.
20. P. Flory, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., **18**, 1086, 1950.
21. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., **26**, 1067, 1957.
22. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, **31**, 1091, 1957.
23. H. Beonio, C. r. Acad. sci., **245**, 2244, 1957.
24. C. Louche, G. Weill, H. Beonio, J. chim. phys., **55**, 540, 1958.
25. A. Hyde, J. Rylan, F. Wall, J. Polymer Sci., **33**, 129, 1958.
26. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **1**, 966, 1959.
27. В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **1**, 138, 1959.
28. A. Hyde, C. Wippel, Research (London), **10**, 109, 1957.
29. P. Alexander, K. Stacey, Trans. Faraday Soc., **51**, 299, 1955.
30. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, **32**, 2464, 1958.
31. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, **29**, 1117, 1959.
32. H. Yamakawa, M. Kurata, J. Phys. Soc., Japan, **13**, 94, 1958.
33. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., **29**, 311, 1958.
34. M. Matsumoto, T. Eguchi, J. Polymer Sci., **23**, 617, 1957.

## THEORY OF POLYELECTROLYTE SOLUTIONS. II. POLYELECTROLYTE MACROMOLECULES IN SALT SOLUTIONS

**O. B. Ptitsyn**

### Summary

The properties of polyelectrolyte molecules in salt solutions are similar to those of uncharged macromolecules in good solvents. The excluded volume of a charged segment is equal to the sum of the excluded volume of an uncharged segment and the ionic term. Polyelectrolyte molecules can be treated by means of the volume effects theory recently proposed by the author. According to the theory the dimensions of the molecules for large degrees of ionization should be proportional to  $M^{2/3}$  and inversely proportional to  $m^{2/3}$  ( $m$  being the ionic strength of the solution) and should be independent of the length of the statistical segment. The shape of the molecules (in the case of uniform charge distribution) should not be strongly dependent upon the degree of ionization. Comparison of theory with light scattering data shows it to reproduce correctly the dependence of the macromolecular dimensions upon the second virial coefficient, but the effective ionization degree (which determines both quantities) is much smaller than the value obtained by titration. This discrepancy between effective degree of ionization and the formal one due to the binding of counter ions increases with increase in ionization degree and probably also with decrease in the ionic strength of the solution. The theories of light scattering and hydrodynamic properties of non-Gaussian coils, if applied to the polyelectrolytes, lead to deviation in the shape of the angular dependence of light scattering from Debye's theory and to low values of the Flory coefficient  $\Phi$  ( $\sim 1.10^{23}$ ). Both conclusions of the theory coincide with experiment.