

## ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

III. ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ  
ВДОЛЬ ЦЕПИ НА РАЗМЕРЫ И ФОРМУ МАКРОМОЛЕКУЛ*О. Б. Птицын*

## 1. Введение

В первой статье настоящей серии [1] было получено уравнение для размеров молекул полиэлектролитов при малых степенях ионизации и сделан вывод, что при заметных концентрациях свободных ионов в растворе молекулы полиэлектролитов подчиняются тем же закономерностям, что и незаряженные молекулы в хороших растворителях. В работе [2] теория взаимодействия дальнего порядка в обычных макромолекулах была применена к молекулам полиэлектролитов. При этом оказалось, что связь, которую дает указанная теория между размерами молекул и их термодинамическими и гидродинамическими свойствами, находится в соответствии с опытом, однако эффективная степень ионизации молекулы, как правило, значительно меньше формальной степени ионизации, определенной по титрованию. Это различие, которое ранее было установлено Флори и его сотрудниками [3—5] на основе сравнения с опытом теории Флори [6], означает, что часть противоионов связывается зарядами цепи.

Поскольку указанное связывание противоионов определяется электростатическим потенциалом макромолекулы, который, естественно, больше в центральных частях занятой молекулой области, чем на ее периферии, то связывание ионов должно происходить преимущественно в центре занятой молекулой области. Так как середина цепи, как известно, в среднем находится в центре занятой молекулой области, а концы цепи — на ее периферии, то связывание противоионов должно происходить главным образом в середине цепи, а оставшиеся несвязанными ионизованные группы — сосредотачиваться преимущественно на концах цепи. Это должно привести к неравномерному распределению зарядов вдоль цепи, в то время как теория, развитая в работах [1] и [2] (как и теории остальных авторов), исходила из предположения о равномерном распределении зарядов. В настоящей работе мы исследуем влияние неравномерного распределения зарядов на размеры и форму молекул полиэлектролитов в растворе. При этом мы ограничимся случаем малых степеней ионизации или большой ионной силы растворителя, для которого возможно построение строгой теории, и вычислим размеры и форму цепей для предельно неравномерного распределения зарядов (все заряды сосредоточены на концах цепи).

## 2. Размеры цепей, ионизованных на концах

Рассмотрим молекулу полиэлектролита, состоящую из  $N$  сегментов, из которых заряжены  $n = iN$  сегментов, расположенных на обоих концах цепи (следовательно, номера заряженных сегментов  $1, 2, \dots, n/2$

и  $N - n/2 + 1, N - n/2 + 2, \dots, N$ . В этом случае (пренебрегая для простоты обычными объемными эффектами) получаем для среднего квадрата расстояния между концами цепи (ср. [1, 7])

$$\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 + \sum_{j=2}^{n/2} \sum_{i=1}^{j-1} \Delta_{ij} + \sum_{j=N-\frac{n}{2}+2}^N \sum_{i=N-\frac{n}{2}+1}^{j-1} \Delta_{ij} + \sum_{j=N-\frac{n}{2}+1}^N \sum_{i=1}^{n/2} \Delta_{ij} + \dots, \quad (1)$$

где

$$\Delta_{ij} = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{v}{(j-i)^{1/2} a}, \quad (2)$$

$\bar{h}_0^2 = Na^2$  — средний квадрат расстояния между концами в отсутствие взаимодействий дальнего порядка,  $a$  — эффективная длина сегмента,  $v = 1/G$  — эффективный исключенный объем заряженного сегмента ( $G$  — число свободных ионов в  $1 \text{ см}^3$  раствора; эффективный исключенный объем незаряженного сегмента считаем для простоты равным нулю).

Подставляя уравнение (2) и уравнение (1) и производя суммирование (заменяемое интегрированием), получаем

$$\alpha^2 \equiv \bar{h}^2/\bar{h}_0^2 = 1 + \frac{4}{3} z \left[ \frac{i^{3/2}}{\sqrt{V}} + 1 - 2 \left( 1 - \frac{i}{2} \right)^{3/2} + (1-i)^{3/2} \right] + \dots, \quad (3)$$

где

$$z = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{N} v}{a^3}, \quad (4)$$

$i = n/N$  — эффективная степень ионизации цепи ( $n$  — число ионизованных групп, к которым не присоединились противоионы). Раскладывая правую часть уравнения (3) в ряд по  $i^1$  получаем

$$\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} = 1 + z \left[ \frac{2\sqrt{2}}{3} i^{3/2} + \frac{1}{4} i^2 + O(i^3) \right] + \dots \quad (5)$$

В то же время при равномерном распределении зарядов вдоль цепи [1]

$$\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} = 1 + \frac{4}{3} i^2 z + \dots \quad (6)$$

Сопоставление коэффициентов при  $z$  в уравнениях (3) и (6) показывает, что при неравномерном распределении зарядов вдоль цепи влияние их на размеры цепи больше, чем при равномерном распределении. Отличие, как и следовало ожидать, особенно велико при малых  $i$ , где неравномерность распределения зарядов оказывается особенно сильно. При  $i \rightarrow 0$  влияние зарядов на размеры цепи в случае равномерного распределения убывает как  $i^2$ , а в случае неравномерного распределения — только как  $i^{3/2}$  (см. уравнение (5)).

### 3. Форма цепей, ионизованных на концах

Из результатов работы [1] следует, что при равномерном распределении зарядов вдоль цепи влияние зарядов на форму молекул в точности равно влиянию объемных эффектов (при одинаковой степени набухания клубка). Рассмотрим изменение формы макромолекулы при неравномерном распределении зарядов (заряды сосредоточены на концах цепи).

<sup>1</sup> Значения эффективной степени ионизации, близкие к единице, до сих пор никогда не наблюдались на опыте. Кроме того, при  $i \approx 1$  уже нельзя говорить о неравномерном распределении зарядов. Поэтому в целях настоящей работы достаточно рассмотреть случай малых  $i$ .

Поперечные размеры цепи (средний квадрат расстояния от сегмента  $N/2$  до линии, соединяющей концы цепи)

$$\bar{s}^2 = \bar{x}_{N/2}^2 + \bar{y}_{N/2}^2 = 2\bar{x}_{N/2}^2 \quad (7)$$

(ось  $z$  направлена от начала цепи, принятого за начало координат, к ее концу). При этом (ср. [8])

$$\bar{x}_{N/2}^2 = (\bar{x}_{N/2}^2)_0 + (S_1 + S_2 + S_3) + \dots, \quad (8)$$

где  $(\bar{x}_{N/2}^2)_0 = Na^2/12$  — значение  $\bar{x}_{N/2}^2$  в отсутствие взаимодействия дальнего порядка,

$$S_1 = v(\bar{x}_{N/2}^2)_0 \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{1/2} \sum_{j=2}^{n/2} \sum_{i=1}^{j-1} \frac{1}{(j-i)^{1/2}(N-j+i)} = S_3, \quad (9)$$

$$S_2 = v(\bar{x}_{N/2}^2)_0 \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{1/2} \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=N-\frac{n}{2}+1}^N \frac{(N-i-j)^2}{(j-i)^{1/2}(N-j+i)}. \quad (10)$$

Выражения для  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  следуют из выражений, полученных в работе [8], если учесть, что в нашем случае взаимодействуют только заряженные сегменты. Заменяя суммирование интегрированием, получаем

$$S_1 = S_3 = (\bar{x}_{N/2}^2)_0 z \left[ \sqrt{2} \cdot \sqrt{i} + \left( 1 - \frac{i}{2} \right) \ln \frac{\sqrt{2} - \sqrt{i}}{\sqrt{2} + \sqrt{i}} \right] \quad (11)$$

и

$$S_2 = (\bar{x}_{N/2}^2)_0 z \frac{\sqrt{i}}{2\sqrt{2}} \int_{-1}^{+1} \frac{ds}{\left( \frac{2}{i} - 1 - s \right)^{1/2} (1+s)} \int_{|\sigma|}^{2-|\sigma|} (1-s)^2 ds, \quad (12)$$

где  $s = t + \tau$ ,  $\sigma = t - \tau$ ,  $t = i/(N/2)$ ,  $\tau = (j - N/2)/(N/2)$ .

Несложное, но громоздкое интегрирование дает

$$\begin{aligned} S_2 = & (\bar{x}_{N/2}^2)_0 z \frac{\sqrt{i}}{3\sqrt{2}} \left\{ 2 \left[ \frac{\sqrt{2}\sqrt{1-i}}{\sqrt{i}} - \sqrt{\frac{2-i}{i}} \right] + \right. \\ & + \frac{12(1-i)^2}{\sqrt{i}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2(1-i)}} - \frac{1}{\sqrt{2-i}} \right] - \frac{4}{3} \frac{(1-i)^3}{\sqrt{i}} \left[ \frac{4-3i}{\sqrt{2}(1-i)^{1/2}} - \frac{8-3i}{(2-i)^{1/2}} \right] - \\ & - \sqrt{2}i^{3/2} \ln \left( \frac{\sqrt{2}-\sqrt{2-i}}{\sqrt{2}+\sqrt{2-i}} \cdot \frac{1+\sqrt{1-i}}{1-\sqrt{1-i}} \right) + \frac{2}{3} \frac{i^{3/2}}{(2-i)^{1/2}} + \\ & \left. + \frac{4}{3} i^{3/2} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2-i}} \right) + \frac{8}{3\sqrt{i}} (\sqrt{2} - \sqrt{2-i}) \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Громоздкое выражение для  $S_2$  несущественно для интересующего нас случая малых  $i$ , так как нетрудно убедиться, что  $S_2 \sim O(i^3)$ . Раскладывая  $S_1$  и  $S_3$  в ряд по  $i$  и подставляя результат в уравнения (7) и (8), получаем

$$\frac{\bar{s}^2}{s_0^2} = 1 + z \left[ \frac{2\sqrt{2}}{3} i^{3/2} - \frac{\sqrt{2}}{12} i^{3/2} + O(i^3) \right] + \dots, \quad (14)$$

где  $\bar{s}_0^2 = Na^2/6$  — значение  $\bar{s}^2$  в отсутствие взаимодействий дальнего порядка. Таким образом, старшие члены ( $\sim i^{3/2}$ ) в уравнениях (5) и (14) совпадают. Это объясняется тем, что члены порядка  $i^{3/2}$  обусловлены взаимодействиями внутри каждого из заряженных концов цепи, которые, разумеется, одинаково влияют на  $h^2$  и  $s^2$ . Взаимодействия между двумя

концами цепи вносят в  $\bar{h}^2$  члены порядка  $i^2$  и большего, а в  $\bar{s}^2$  порядка  $i^3$  и большего.

Из уравнений (5) и (14) следует, что при неравномерном распределении зарядов степень вытянутости цепи

$$p \equiv \left(\frac{\bar{h}^2}{\bar{s}^2}\right)^{1/2} = p_0 \left[ 1 + z \left( \frac{i^2}{8} + \frac{\sqrt{2}}{24} i^{5/2} + O(i^3) \right) + \dots \right], \quad (15)$$

где  $p_0 = \sqrt{6}$  (более точное значение  $p_0$  равно 2 [10]). В то же время при равномерном распределении зарядов  $\bar{s}^2$  выражается тем же уравнением, что для незаряженной цепи (с заменой  $z$  на  $i^2 z$ ). Пользуясь результатами работы [8], получаем для этого случая (ср. [2]):

$$\frac{\bar{s}^2}{s_0^2} = 1 + 1,23 i^2 z + \dots, \quad (16)$$

откуда

$$p \equiv \left(\frac{\bar{h}^2}{\bar{s}^2}\right)^{1/2} = p_0 (1 + 0,05 i^2 z + \dots). \quad (17)$$

#### 4. Обсуждение результатов

Уравнения (15) и (17) показывают, что в интересующем нас случае сравнительно малых эффективных степеней ионизации (например, при  $i \leq 0,2$ ) влияние зарядов на форму цепи приблизительно втрое больше при в неравномерном распределении сегментов, чем при равномерном (при данных  $i$  и  $G$ ). Однако из уравнений (5) и (6) следует, что влияние зарядов на размеры молекулы также примерно вдвое больше при неравномерном распределении сегментов. Поэтому при данном увеличении размеров увеличение степени вытянутости цепи полиэлектролита мало отличается для случаев неравномерного и равномерного распределений: увеличение степени вытянутости в первом случае составляет около 10% от увеличения средней квадратичной длины, и во втором случае — 7,5%. Мы видим, следовательно, что даже при учете возможной неравномерности распределения зарядов по цепи набухание клубка под действием сил электростатического отталкивания остается лишь слабо анизотропным.

Наиболее чувствительным методом экспериментального исследования формы макромолекул в растворе является эффект формы в динамическом двойном лучепреломлении растворов полимеров [11]. Как было показано в работе [8], при малом изменении формы макромолекулы изменение динамооптической постоянной формы выражается уравнением

$$[n]_f = [n]_f^0 [1 + 1,58 (p - p_0)], \quad (18)$$

где  $[n]_f^0$  — значение  $[n]_f$  для гауссового клубка. Подставляя в уравнение (18) уравнения (15) и (17) с  $p_0 = 2$ , получаем

$$[n]_f = [n]_f^0 \{ 1 + z [0,395 i^2 + 0,185 i^{5/2} + O(i^3)] + \dots \} \quad (19)$$

для неравномерного распределения зарядов и

$$[n]_f = [n]_f^0 (1 + 0,16 i^2 z + \dots) \quad (20)$$

для равномерного распределения. Следовательно, при равномерном распределении зарядов изменение  $[n]_f$  составляет около 25% от изменения средней квадратичной длины, а при неравномерном распределении зарядов — приблизительно 30—40%. Этот эффект может быть обнаружен на опыте.

Все изложенные выше результаты непосредственно относятся, разумеется, к случаю, когда из-за малых степеней ионизации или большой ионной силы растворителя влияние зарядов на конформации цепей мало. Однако качественный вывод, согласно которому при увеличении размеров молекулы под действием электростатических сил (как и при их увеличении в результате объемных эффектов) форма молекулы меняется сравнительно мало, должен быть справедлив и для больших степеней набухания молекулы.

### Выводы

1. Сравнение теории размеров молекул полиэлектролитов с опытом указывает на существенную роль связывания противоионов зарядами цепи. Это связывание должно происходить преимущественно в середине цепи, так что несвязанные заряды концентрируются на концах цепи.

2. Неравномерность распределения зарядов по цепи приводит к увеличению влияния зарядов на размеры и степень вытянутости макромолекул (при данной эффективной степени ионизации и данной ионной силе раствора).

3. Соотношение между увеличениями размеров и степени вытянутости цепи меняется при этом сравнительно мало, так что независимо от закона распределения зарядов вдоль цепи их влияние на форму молекулы много меньше влияния на ее размеры. Таким образом, взаимодействие зарядов, так же как и объемные эффекты, приводит лишь к слабо анизотропному набуханию макромолекул.

Институт высокомолекулярных  
соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 XII 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1084, 1961.
2. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1251, 1961.
3. P. Flory, W. Krigbaum, W. Schultz, J. Chem. Phys., 21, 164, 1953.
4. P. Flory, J. Osterheld, J. Phys. Chem., 58, 653, 1954.
5. T. Orofino, P. Flory, J. Phys. Chem., 63, 283, 1959.
6. P. Flory, J. Chem. Phys., 21, 162, 1953.
7. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 1, 715, 1959.
8. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 390, 1960.
9. W. Kuhn, Kolloid-Z., 68, 2, 1934.
10. H. Kun, Experientia, 1, 28, 1945; Helv. chim. acta, 31, 1677, 1948.
11. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 30, 297, 1958; Ж. техн. физ., 29, 212, 1959.

### THEORY OF POLYELECTROLYTE SOLUTIONS. III. THE INFLUENCE OF THE NON-UNIFORM DISTRIBUTION OF CHARGES ALONG THE CHAIN ON THE SIZE AND SHAPE OF MACROMOLECULES

O. B. Ptitsyn

#### Summary

Comparison of the theory of polyelectrolyte molecular dimensions with experiment shows a considerable degree of counterion binding by the charges of the chain. This binding must take place mostly in the middle part of the chain, which results in a concentration of unbonded charges at the chain ends. The non-uniform distribution of charges along the chain increases their effect on the size and degree of elongation of macromolecules for the given ionic strength of the solution and degree of ionization. However the non-uniform distribution has relatively little effect on the relationship between the increase in size and in the degree of elongation of the chain, so that the charges exert a considerably smaller influence on the shape than on the size of the macromolecules. Hence charge interactions as well as volume effects cause rather small anisotropic swelling of the macromolecules.