

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 8

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

IV. ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ СЛАБО ИОНИЗОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ОТ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА

А. К. Крон, О. Б. Птицын

1. Введение

Одним из нас было показано [1], что при не очень малых силах раствора (больших 10^{-2} моль/л) заряды ионизованных макромолекул фактически взаимодействуют только при соударениях и поэтому свойства молекул полиэлектролитов аналогичны свойствам незаряженных молекул с объемными эффектами. Ввиду того, что локальная концентрация свободных ионов вблизи ионов цепи, по-видимому, значительно превышает их среднюю концентрацию в растворе, эта аналогия, вероятно, простирается и в область ионных сил раствора, существенно меньших 10^{-2} моль/л [2]. Тем не менее при очень малых ионных силах раствора (например, для водных растворов полиэлектролитов без добавленной соли) специфические эффекты дальнодействия зарядов могут играть известную роль.

Представляет интерес поэтому исследовать влияние взаимодействия зарядов на больших расстояниях на размеры и форму молекул полиэлектролитов в растворе. С этой целью в настоящей работе получены и исследованы уравнения для среднего квадрата расстояния между концами и среднего квадрата радиуса инерции ионизированной макромолекулы. Вычисления проведены для случая малых степеней ионизации (когда взаимодействие зарядов можно рассматривать, как малую поправку), но произвольных ионных сил.

2. Метод расчета и уравнение для среднего квадрата расстояния между концами цепи

Как показано в работе [1], средний квадрат расстояния между концами макромолекулы

$$\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 + \sum_{n < m} \Delta_{nm}, \quad (1)$$

где $\bar{h}_0^2 = Na^2$ размеры молекулы в θ -растворителе, N — число сегментов, a — эффективная длина сегмента,

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

$f^0(\vec{r}_{nm})$ — гауссова функция,

$$v_{nm} = \int e^{-3r_{nm}^2 / 2} (\bar{r}_{nm})_0 \Phi(r_{nm}) r_{nm}^2 d\vec{r}_{nm} - \quad (3)$$

— «эффективный объем» взаимодействия между i -м и j -м сегментами цепи,

$$\delta_{nm}^2 = \frac{\int e^{-3r_{nm}^2 / 2} (\bar{r}_{nm})_0 \Phi(r_{nm}) r_{nm}^2 d\vec{r}_{nm}}{\int e^{3r_{nm}^2 / 2} (\bar{r}_{nm})_0 \Phi(r_{nm}) d\vec{r}_{nm}} \quad (4)$$

квадрат «эффективной длины взаимодействия» между n -ми сегментами, $\Phi(r_{nm}) = 1 - \exp[-U(r_{nm})/kT]$, $U(r_{nm})$ — потенциал взаимодействия между n -м и m -м сегментами, $(\bar{r}_{nm}^2)_0 = (m-n) a^2$, а суммирование производится по всем взаимодействующим сегментам. Отброшенные в уравнении (1) члены соответствуют взаимодействиям более высоких порядков, которыми вблизи от θ -точки можно пренебречь. Для коротко-действующих сил $\delta_{nm}^2 \ll (\bar{r}_{nm}^2)_0$, $v_{nm} = v_0 = \int \Phi(r) d\vec{r}$ и уравнение (1) приводит к обычному уравнению

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

где

$$z = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{N} v_0}{a^3}, \quad (6)$$

а i — доля сегментов, способных к взаимодействию рассматриваемого типа.

Применим уравнения (1) — (4) к молекулам полизелектролитов, считая для простоты, что незаряженные сегменты не взаимодействуют *, а взаимодействие заряженных сегментов описывается потенциалом Дебая — Хюккеля

$$U(r_{nm}) = \frac{q^2 e^{-\kappa r_{nm}}}{\epsilon r_{nm}}. \quad (7)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора,

$$\kappa^2 = \frac{4\pi q^2 G}{\epsilon kT}, \quad (8)$$

q — заряд электрона, G — число свободных (одновалентных) ионов в 1 см^3 раствора. Если $U(r_{nm}) \ll kT$ (что является условием применимости потенциала Дебая — Хюккеля), то $\Phi(r_{nm}) \cong U(r_{nm})/kT = q^2 \exp(-\kappa r_{nm})/ekTr_{nm}$, откуда

$$v_{nm} = \frac{1}{G} \left\{ \frac{1}{2\beta_{nm}} - \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta_{nm}^{3/2}} \left[1 + \Phi \left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_{nm}}} \right) \right]^{e^{-\kappa r_{nm}}} \right\}, \quad (9)$$

и

$$\delta_{nm}^2 \cdot v_{nm} = \frac{1}{\kappa^2 G} \left\{ \frac{1}{2\beta_{nm}^2} \left(1 + \frac{1}{4\beta_{nm}} \right) - \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta_{nm}^{5/2}} \left(1 + \frac{1}{6\beta_{nm}} \right) \left[1 - \Phi \left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_{nm}}} \right) \right]^{e^{-\kappa r_{nm}}} \right\}^{1/2}, \quad (10)$$

где $\beta_{nm} = 3/2[\kappa^2(\bar{r}_{nm}^2)_0] = 3/2[\kappa^2(m-n)a^2]$, а $\Phi(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-t^2) dt$ — интеграл вероятности. Если при всех n и m радиус экранировки $1/\kappa^2 \ll (\bar{r}_{nm}^2)_0^{1/2}$ (что соответствует большим ионным силам), то $v_{nm} = v_0 = 1/G$, $\delta_{nm}^2 = \delta_0^2 = 6/\kappa^2 \ll (\bar{r}_{nm}^2)_0$ и уравнения (1) и (2) переходят в уравнения (5) и (6), где i — степень ионизации цепи, а $v_0 = 1/G$ — эффективный исключенный объем заряженного сегмента (ср. [1]).

Подставляя уравнения (9) и (10) в уравнения (1) и (2) и считая, что заряженные группы равномерно распределены вдоль цепи (заряжена каждая v -я группа, где $v = 1/i$), получаем (заменив суммирование

* Учет взаимодействия незаряженных сегментов, очевидно, прибавит к правой части уравнения (11) величину $(4/3)z$, где z определяется уравнением (6), в котором v_0 в данном случае имеет смысл эффективного исключенного объема незаряженного сегмента.

по n и m интегрированием):

$$\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 + \frac{2}{\sqrt{6\pi}} \frac{q^2 a \sqrt{\nu}}{ekT} \left\{ 2 \sqrt{\pi} \gamma^{3/2} [1 - \Phi(\sqrt{\gamma n})] e^{\gamma n} \left[\frac{n^2}{\gamma^2} + \frac{1}{\gamma^2} (n^2 - 2n) + \frac{1}{\gamma^3} (-4n + 2) + \frac{6}{\gamma^4} \right] - 2 \sqrt{\pi} \gamma^{3/2} [1 - \Phi(\sqrt{\gamma})] e^{\gamma} \left[\frac{n}{\gamma} + \frac{1}{\gamma^2} (-2n + 1) + \frac{1}{\gamma^3} (2n - 4) + \frac{6}{\gamma^4} \right] - 2n^{3/2} + 2n + \frac{1}{\gamma} (-8n + 8\sqrt{n}) + \frac{1}{\gamma^2} (24\sqrt{n} - 24) \right\},$$

где

$$n = iN, \quad \gamma = \frac{1}{6} \nu a^2 \kappa^2. \quad (12)$$

Если $\gamma \gg 1$, т. е. $1/\kappa^2 \gg \nu a^2$ (радиус экранировки значительно меньше расстояния между соседними заряженными группами), то уравнение (11) дает

$$\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2 = 1 + \frac{4}{3} i^2 z - 30 \frac{i^{5/2} z}{\sqrt{N} \kappa^2 a^2} - 2 \frac{i^{3/2} z}{\sqrt{N}} + \dots, \quad (13)$$

где i — степень ионизации, а z выражается уравнением (6), в котором $v_0 = 1/G$. Уравнение (13) было ранее получено одним из нас в работе [1] (последний член в правой части уравнения (13), не зависящий от κ , в работе [1] опущен). Если $\gamma \gg 1$, но $\gamma n \gg 1$, т. е. $\nu a^2 \ll 1/\kappa^2 \ll N a^2$ (радиус экранировки значительно больше расстояния между соседними заряженными группами, но значительно меньше размеров всей макромолекулы), то уравнение (11) дает

$$\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} = 1 + \frac{4}{3} i^2 z \left(1 - \frac{2\sqrt{6\pi}}{\sqrt{N} \kappa a} + \dots \right) + \dots \quad (14)$$

Если $\gamma n \ll 1$, т. е. $1/\kappa^2 \ll N a^2$ (радиус экранировки значительно больше размеров макромолекулы), то уравнение (11) дает:

$$\frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2} = 1 + \frac{16\pi}{135} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{i^2 q^2 N^{3/2}}{ekT a} \left(1 - \frac{1}{7} \kappa^2 N a^2 + \dots \right) + \dots \quad (15)$$

3. Уравнение для среднего квадрата радиуса инерции цепи

Подсчитаем аналогичным путем средний квадрат радиуса инерции цепи

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{p < t} \bar{r}_{pt}^2. \quad (16)$$

Для величин \bar{r}_{pt}^2 получаем (ср. [3]):

$$\bar{r}_{pt}^2 = (\bar{r}_{pt}^2)_0 + \sum_{n < m} \Delta_{nm}(p, t), \quad (17)$$

где

$$\Delta_{nm}(p, t) = (\bar{r}_{pt}^2)_0 \int \varphi(r_{nm}) f^\circ(\vec{r}_{nm}) d\vec{r}_{nm} - \int \int \varphi(r_{nm}) f^\circ(\vec{r}_{nm}, \vec{r}_{pt}) r_{pt}^2 d\vec{r}_{nm} d\vec{r}_{pt}. \quad (18)$$

Суммирование в уравнении (16) производится по всем сегментам цепи, а в уравнении (18) — только по взаимодействующим сегментам. Подставляя в уравнение (18) выражение для $\varphi(r_{nm}) \cong U(r_{nm})/kT$ через потенциал Дебая — Хюккея и проводя интегрирование, получаем

$$\Delta_{nm}(p, t) = \frac{3q^2}{ekT} \lambda_{nm}(p, t) \frac{1}{(m-n)^2} \left[\frac{1}{(m-n)a^2} \frac{d^3\psi}{dx^3} - \frac{d\psi}{dx} \right], \quad (19)$$

где

$$\psi = e^{(\kappa^2 a^2(m-n))/6} \left[1 - \Phi \left(\frac{\kappa a \sqrt{m-n}}{\sqrt{6}} \right) \right],$$

a

$$\lambda_{mn}(p, t) = \begin{cases} 0 & n < m \leq p < t, \quad p < t \leq n < m \\ (m-p)^2 & n \leq p < m \leq t \\ (t-n)^2 & p < n < t < m \\ (t-p)^2 & n < p < t < m \\ (m-n)^2 & p \leq n < m \leq t \end{cases}$$

Подставляя уравнения (17) и (19) в уравнение (16) и заменяя суммирование интегрированием, получаем:

$$\begin{aligned} \bar{R}^2 = \bar{R}_0^2 + \frac{2}{3\sqrt{6}\pi} \frac{q^2 a \gamma^{5/2}}{\varepsilon k T N^2} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\gamma n} [1 - \Phi(\sqrt{\gamma n})] \right. & \\ \left[\sqrt{\gamma} (n^4 + 4n^3) + \frac{1}{\sqrt{\gamma}} (n^4 + 8n^3 - 12n^2) + \frac{3}{\gamma^{5/2}} (-16n^2 + 8n) + \right. & \\ \left. + \frac{3}{\gamma^{5/2}} (-8n^2 + 40n - 8) + \frac{3}{\gamma^{5/2}} (32n - 40) - \frac{120}{\gamma^{5/2}} \right] + & \\ + \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^\gamma [1 - \Phi(\sqrt{\gamma})] \left[\sqrt{\gamma} (-2n^3 - 4n^2 + n) + \right. & \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{\gamma}} (4n^3 + 6n^2 - 4n - 3) + \frac{1}{\gamma^{5/2}} (-4n^3 + 12n + 16) + \right. & \\ \left. + \frac{1}{\gamma^{5/2}} (-12n^2 - 24n - 36) + \frac{244}{\gamma^{5/2}} + \frac{120}{\gamma^{5/2}} \right] + & \\ + \left(-\frac{n^{7/2}}{2} + n^3 - 2n^{5/2} + 2n^2 - \frac{n}{2} \right) + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{16}{35} n^{7/2} - 4n^3 - 8n^2 + 8n^{5/2} + \right. & \\ \left. + \frac{12}{5} n + \frac{8}{7} \right) + \frac{1}{\gamma^2} (8n^{6/2} - 12n^2 + 40n^{4/2} - 8n - 24\sqrt{n} - 4) + & \\ \left. + \frac{1}{\gamma^3} (16n^{3/2} + 24n - 120\sqrt{n} + 80) + \frac{1}{\gamma^4} (-120\sqrt{n} + 120) \right\}. & \end{aligned} \quad (20)$$

Из уравнения (20) получаем следующие разложения, аналогичные уравнениям (13) и (15) для \bar{h}^2 :

$$\gamma \gg 1 \left(\frac{1}{\kappa^2} \ll \nu a^2 \right):$$

$$\frac{\bar{R}^2}{\bar{R}_0^2} = 1 + \frac{134}{105} i^2 z - 3a \frac{i^{5/2} z}{\sqrt{N} \kappa^2 a^2} - \frac{2i^{3/2} z}{\sqrt{N}} + \dots \quad (21)$$

$$\gamma n \ll 1 \left(1/\kappa^2 \gg \nu a^2 \right)$$

$$\frac{\bar{R}^2}{\bar{R}_0^2} = 1 + \frac{296\pi}{2835} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{5/2} \frac{i^2 q^2 N^{3/2}}{\varepsilon k T a} \left(1 - \frac{163}{1221} \kappa^2 N a^2 + \dots \right) \dots \quad (22)$$

4. Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе уравнения (11) и (20) справедливы в случае, когда взаимодействие зарядов можно рассматривать, как малую поправку (т. е. для очень малых степеней ионизации). При этом, если $i \sim 10^{-2}$, то параметр $i^2 z$, определяющий величину взаимодействия при $1/\kappa^2 \ll \bar{h}_0^2$, является малым по сравнению с единицей при $m \geq 10^{-2}$. В этом случае выполняется и условие $1/\kappa^2 \ll \nu a^2$, т. е. поправка на эффе-

ты дальнодействия к линейному члену разложения определяется уравнением (13) (ср. [1]) *.

Как было показано в работе [1], при $m \approx 10^{-2}$ эта поправка мала, а при $m > 10^{-2}$ ее можно пренебречь. Из уравнения (13), следует, что она при этих условиях порядка поправки на конечное число взаимодействующих сегментов $3/2\sqrt{iN}$ (например, при $i = 10^{-2}$ и $m = 10^{-2}$ третий и четвертый члены в правой части уравнения (13) составляют соответственно 20 и 15 % от первого). Уравнение (15) относится к случаю очень малой ионной силы раствора, что не может быть реализовано на опыте из-за связывания противоионов заряженной молекулой.

Сравнение уравнений (13) и (21) показывает, что в выражения для \bar{h}^2 и \bar{R}^2 входят совершенно одинаковые поправки на дальнодействие (а также на конечное число заряженных сегментов). Следовательно, сделанный в работе [4] вывод, согласно которому соотношение между изменениями формы и размеров молекул полиэлектролитов совпадает с аналогичным соотношением для молекул с объемными эффектами, справедлив и в тех случаях, когда эффектами дальнодействия нельзя полностью пренебречь. Лишь в предельном случае, когда экранировка зарядов полностью отсутствует, взаимодействие зарядов, как показывает сравнение уравнений (15) и (22), приводит к большему увеличению степени вытянутости цепи, чем объемные эффекты. Отношение коэффициентов при линейных членах в разложениях в ряд \bar{h}^2 и \bar{R}^2 по параметру взаимодействия равно в этом случае 1,13, тогда как для объемных эффектов оно равно всего 1,04.

Выводы

1. Получены общие уравнения для среднего квадрата расстояния между концами и среднего квадрата радиуса инерции молекул слабо заряженных полиэлектролитов при произвольных ионных силах раствора.

2. Проведено исследование полученных уравнений для различных ионных сил, т. е. для случаев, когда радиус экранировки ионов, вычисленный по теории Дебая — Хюккеля: а) значительно меньше расстояния между соседними заряженными сегментами; б) значительно больше этого расстояния, но значительно меньше средних размеров цепи и в) значительно больше средних размеров цепи. Показано, что в области применимости полученных уравнений практический интерес представляет главным образом первый случай.

3. При не очень малых ионных силах взаимодействие заряженных сегментов можно, как указывалось ранее, считать короткодействующим; при меньших ионных силах нужно учитывать поправку на дальнодействие, которая в практически интересных случаях не влияет на форму макромолекулы. Лишь в предельном случае, когда ионная сила раствора стремится к нулю, дальнодействие приводит к заметному увеличению степени вытянутости молекулы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1084, 1961.
2. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1251, 1961.
3. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 1, 725, 1959.
4. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1401, 1961.

* Легко видеть, что условия $i^2z \ll 1$ и $1/\kappa^2 \gg va^2$ выполняются одновременно лишь при неразумно малых степенях ионизации ($\sim 10^{-3}$ — 10^{-4}), так что уравнение (14) неприменимо к любым практически интересным случаям. Это означает, что использованное в этой работе разложение в ряд справедливо лишь при малых степенях ионизации и не очень малых ионных силах раствора, а при этих условиях радиус экранировки всегда меньше расстояния между соседними заряженными группами.

**THE THEORY OF POLYELECTROLYTE SOLUTIONS.
IV. DEPENDENCE OF THE SIZE AND SHAPE OF WEAKLY
IONIZED MACROMOLECULES UPON THE IONIC STRENGTH
OF THE SOLVENT**

A. K. Kron, O. B. Ptitsyn

S u m m a r y

General equations have been obtained for the mean square end-to-end distance and the mean square radius of gyration of weakly charged polyelectrolyte molecules for an arbitrary ionic strength of the solvent. The equations were investigated for various ionic strengths, i. e., for the cases when the screening radii of the ions calculated by Debye-Hückel theory are a) much smaller than the distance between neighboring charged segments, b) much larger than this distance but much smaller than the mean chain dimensions, and c) much larger than the mean chain dimensions. It was shown that in the region of applicability of the equations only the first case is of practical interest. If the ionic strength is not very small, interaction between the charged segments can be treated as short range interaction (as pointed out earlier). For the smaller ionic strengths one must take into account also long range interactions, which in cases of practical interest do not influence the shape of the chains. Only in the limiting case of vanishing ionic strength of the solvent does the long range interaction give rise to a marked increase in elongation of the macromolecule.