

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 1

УДК 678.01:53

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕПНЫХ ПОЛИИОНОВ В ВОДНЫХ И СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

*В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Г. В. Тарасова,  
В. М. Ямициков, С. Я. Любина*

Гидродинамические свойства растворов цепных полимеров служат одним из существенных источников информации о структуре и конформации их молекул.

В настоящее время накоплен весьма обширный материал в области как экспериментальных, так и теоретических исследований гидродинамики растворов полимерных неэлектролитов, позволяющий устанавливать тесные корреляции между наблюдаемыми экспериментально величинами и соответствующими им молекулярными характеристиками [1].

Гораздо более ограничен круг аналогичных исследований, проведенных с молекулами полиэлектролитов. Имеющиеся данные относятся, главным образом, к вискозиметрическим измерениям, тогда как исследования поступательного движения цепных полиионов методами седиментации и диффузии немногочисленны, а результаты их нередко взаимно противоречивы и мало пригодны для количественной интерпретации.

Причиной этого является наличие в растворах полиэлектролитов специфических электростатических взаимодействий — зарядных эффектов, которые, не сказываясь на вязкости раствора, весьма осложняют процессы диффузии и седиментации. Зарядные эффекты были рассмотрены еще Сведбергом и его сотрудниками [2, 3]. В результате этого рассмотрения было показано, что влияние зарядных эффектов на поступательное движение макроионов возрастает с увеличением отношения  $c/I$ , где  $c$  — концентрация полиэлектролита,  $I$  — ионная сила раствора [2—4]. Отсюда следует, что эти эффекты могут быть практически исключены добавлением в раствор достаточного количества низкомолекулярной нейтральной соли, поскольку при этом возрастает  $I$  без увеличения  $c$ . Однако этот результат тривиален, поскольку при этом исчезает и внутримолекулярное электростатическое отталкивание ионогенных групп цепного макроиона (эффект экранирования), полион сворачивается и по своим гидродинамическим свойствам (например, вязкость раствора) не отличается от незаряженной клубкообразной цепной молекулы.

Поэтому, чтобы изучать гидродинамические свойства цепных полиионов в развернутой конформации (т. е. при сильном внутримолекулярном электростатическом отталкивании) приходится использовать другой путь ослабления зарядных эффектов — уменьшать концентрацию с полимера при неизменном значении  $I$  (изоионное разбавление). В процессе такого разбавления конформация цепного полииона существенно не меняется (поскольку об этом можно судить по вязкости раствора). Однако при этом возникает существенная экспериментальная трудность — необходимость проводить измерения седиментации и диффузии при очень малых  $c$  с последующей экстраполяцией данных к условиям  $c \rightarrow 0$ . Приме-

няемый обычно для этих целей оптический метод Филпто — Свенссона [5] недостаточно чувствителен и не может дать надежных результатов.

Более подходящим для решения этой задачи представляется метод поляризационной интерферометрии [6—8], неоднократно применявшимся в седиментационно-диффузионном анализе растворов полимеров.

В настоящей работе поляризационная интерферометрия применяется для исследования диффузии и седиментации фракций натриевой соли полиакриловой кислоты в водных растворах при различных концентрациях и ионных силах. Полученные при этом данные используются для характеристики гидродинамических свойств цепных макроионов в растворах.

### Образцы и применяемая методика

Полимеризацию мономера акриловой кислоты осуществляли под воздействием ультрафиолетового излучения при 20°. Образец поликислоты был расфракционирован методом дробного осаждения уксусноэтиловым эфиром из раствора в метаноле.

Исследовали три фракции ПАК с характеристическими вязкостями в диоксане при 30° ( $\theta$  — растворитель для непонизованного состояния [9]), равными  $[\eta] = 0,77 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$  (фракция I),  $[\eta] = 0,50 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$  (фракция II),  $[\eta] = 0,21 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$  (фракция III).

Растворы фракций ПАК в воде оттитровывали до значений  $\text{pH} = 7$  добавлением едкого натра. Степень нейтрализации получающейся при этом натриевой соли ПАК составляла  $a \approx 0,8$ .

Желаемую ионную силу растворов получали добавлением  $\text{NaCl}$ . Измерения проводили в интервале  $I$  от 0,0012 до 1 моль/л.

Концентрацию полимера при седиментационных и диффузионных измерениях меняли от  $0,25 \text{ г}/100 \text{ см}^3$  до  $0,005 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ , т. е. нижний предел был на порядок меньше нижнего предела, достижимого обычно при использовании метода Филпто — Свенссона. Разбавление рабочих растворов было изоионным [10]. Изоионность контролировали по наличию прямолинейной зависимости приведенной вязкости растворов  $\eta_{sp}/c$  от  $c$  полимера. Вязкость растворов ПАК измеряли при помощи обычного вискозиметра типа Остwalda при 20°. Седиментационные измерения проводили на воздушной ультрацентрифуге УЦА-1, оснащенной поляризационно-интерферометрической оптикой [11]. Скорость вращения ротора составляла 45 000 об/мин, температура 20—21° со средними отклонениями  $\pm 0,2$ — $0,3$ ° в течение всего опыта. При этих условиях конвекция в кювете не наблюдалась. Константу седиментации определяли по скорости перемещения максимума интерференционной кривой, полученной при разделении интерферирующих пучков на 1,13 мм.

Диффузию растворов ПАК изучали на поляризационном диффузометре [6, 12] при  $22 \pm 0,005^\circ$ . Применили диффузионные ячейки толщиной  $h = 1, 3$  и  $5 \text{ см}$  по ходу луча.

### Полученные результаты

**Седиментация.** На рис. 1 приведена зависимость логарифма положения седиментационной границы  $\lg x_m$  от времени центрифугирования  $t$  для фракций ПАК при разных концентрациях ( $I = 0,006 \text{ моль}/\text{л}$ ).

Для всех исследованных растворов эти зависимости оказались линейными, что исключает необходимость учета влияния радиального разбавления и гидростатического давления. Для удобства построения начальные точки всех прямых сведены в начале координат. Из наклонов полученных прямых обычным методом [2] были вычислены значения констант седиментации  $S$  растворов ПАК:

$$S = \frac{1}{\omega^2} \cdot \frac{d \ln x_m}{dt}, \quad (1)$$

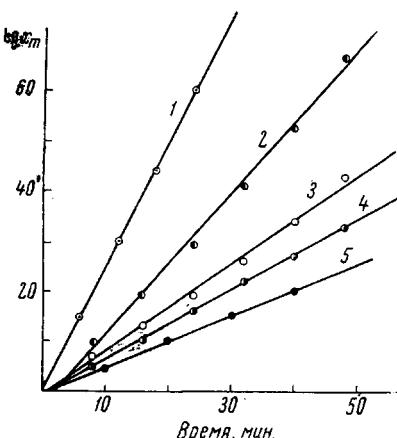


Рис. 1. Зависимость логарифма положения седиментационной границы ( $\lg x_m$ ) от времени центрифугирования при  $I = 0,006 \text{ моль}/\text{л}$  и  $c$  ( $\text{г}/100 \text{ см}^3$ ), равной: 1 — 0,015, 2 — 0,025, 3 — 0,05, 4 — 0,075, 5 — 0,1

где  $\omega$  — угловая скорость вращения ротора. На рис. 2 построена зависимость величины  $1/S$  от  $c$  полимера для изученных трех фракций ПАК при различных значениях  $I$ . Из рис. 2 видно, что зависимость  $1/S$  от  $c$  при всех  $I$  с достаточной точностью может быть представлена линейным выражением вида:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0}(1 + k_S c). \quad (2)$$

Коэффициенты  $k_S$ , определяемые из наклона прямых рис. 2 и значения  $S_0$ , полученные экстраполяцией прямых к условиям  $c \rightarrow 0$ , для всех фракций и ионных сил приведены в таблице.

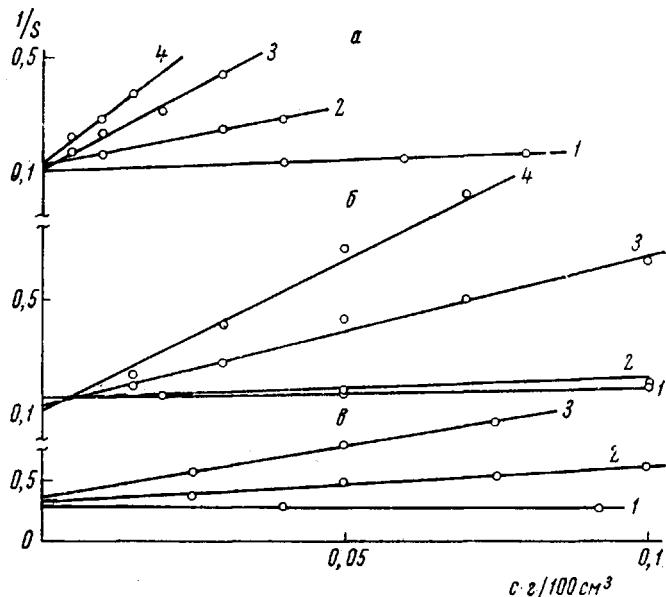


Рис. 2. Концентрационная зависимость обратной величины константы седиментации  $1/S$  ПАК при  $I$  (моль/л) равном:

*a* — фракция I: 1 — 0,2; 2 — 0,02; 3 — 0,012; 4 — 0,006; *b* — фракция II: 1 — 0,2; 2 — 0,02; 3 — 0,012; *c* — фракция III: 1 — 0,2; 2 — 0,012; 3 — 0,006

**Диффузия.** В отличие от результатов, получаемых обычно для полимеров — неэлектролитов, интерференционные кривые, полученные при диффузии ПАК в растворах с малой ионной силой и не очень малой концентрацией полимера, оказываются весьма асимметричными. На рис. 3, б представлены интерференционные полосы, соответствующие диффузии раствора фракции 3 ( $M = 0,7 \cdot 10^6$ , раствор ПАК с  $I = 0,006$  моль/л при  $c = 0,21$  г/100 см<sup>3</sup>).

Асимметрия контура полос (более крутого в сторону растворителя) указывает на большую концентрационную зависимость процесса диффузии и может быть устранена увеличением ионной силы раствора или уменьшением концентрации полиэлектролита. На рис. 3, а представлены результаты, полученные при той же ионной силе, что и на рис. 3, б, но при концентрации ПАК = 0,02 г/100 см<sup>3</sup>. Эти кривые практически симметричны.

Асимметрия интерференционных кривых означает, что соответствующие им дифференциальные кривые распределения концентрации в кювете  $dc/dx$  не являются гауссовыми. Это обстоятельство делает невозможным вычисление их дисперсии по формулам теории поляризационной интерферометрии, развитой для гауссовых распределений в работах [6, 7]. Поэтому для определения дисперсии диффузионных кривых в нашем

Фракция I ( $M = 11 \cdot 10^5$ )											
$I$ , моль/л	$[n] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>2</sup> /с	$D_0 \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$k_D \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /с	$k_D \cdot 10^1 \cdot M$ , см <sup>2</sup> /с · моль	$S_0 \cdot 10^{13}$ , сек.	$k_S \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /с	$k_S$ , [n]	$A_0 \cdot 10^{10}$ , $\frac{\partial p}{\partial a}$	$\left(\frac{h^2}{h_{0,2n}}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{h^2}{h_{0,2n}}\right)^{1/4}$	
1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,2	4,1	0,65	4,77	4,35	7,7	5,6	1,37	3,6	—	—	
0,02	13,0	0,68	20,0	18,2	7,2	35,0	2,7	5,4	—	—	
0,012	18,0	0,65	28,2	25,6	7,6	81,0	4,5	6,0	2,1	—	
0,006	22,0	0,62	49,0	44,5	6,7	114,0	5,2	6,4	2,3	—	
0,0012	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Фракция II ( $M = 4,2 \cdot 10^5$ )											
$I$ , моль/л	$[n] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>2</sup> /с	$D_0 \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$k_D \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /с	$k_D \cdot 10^1 \cdot M$ , см <sup>2</sup> /с · моль	$S_0 \cdot 10^{13}$ , сек.	$k_S \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /с	$k_S$ , [n]	$A_0 \cdot 10^{10}$ , $\frac{\partial p}{\partial a}$	$\left(\frac{h^2}{h_{0,2n}}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{h^2}{h_{0,2n}}\right)^{1/4}$	
1,0	1,35	1,40	0,2	0,48	6,0	2,4	1,77	3,7	—	—	
0,2	2,84	1,40	1,0	2,38	6,0	4,2	1,48	4,8	—	—	
0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,012	7,0	1,35	10,0	23,8	6,6	32,0	4,6	6,4	1,6	1,4	
0,006	12,0	1,30	27,4	65,0	7,2	60,0	5,0	8,0	2,1	1,6	
0,0012	27,0	1,30	146	350	—	—	—	8,7	3,1	2,1	

Фракция III ( $M = 0,7 \cdot 10^6$ )											
$I$ , моль/л	$[n] \cdot 10^{-2}$ , см <sup>2</sup> /с	$D_0 \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$k_D \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /с	$k_D \cdot 10^1 \cdot M$ , см <sup>2</sup> /с · моль	$S_0 \cdot 10^{13}$ , сек.	$k_S \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /с	$k_S$ , [n]	$A_0 \cdot 10^{10}$ , $\frac{\partial p}{\partial a}$	$\left(\frac{h^2}{h_{0,2n}}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{h^2}{h_{0,2n}}\right)^{1/4}$	
1,0	0,32	3,25	1,56	22,3	2,5	0,0	0	3,0	—	—	
0,2	0,40	3,15	1,56	22,3	2,4	2,75	1,92	3,2	1	1	
0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,012	1,4	3,0	10,5	150	2,4	2,75	1,92	4,9	1,9	1,5	
0,006	1,8	3,2	20,0	286	2,3	8,0	4,5	5,3	2,1	1,7	
0,0012	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

$$D_0 = (1,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-7} \text{ и } S_0 = (6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-13}$$

$$D_0 = (3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-7} \text{ и } S_0 = (2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-13}$$

случае мы пользовались методом, предложенным в работе [8], и получали интегральные кривые распределения концентрации в кювете  $c(x)$  непосредственно по контуру интерференционной полосы согласно формуле (7) работы [8]:

$$c_x = c_{x-ma} + \frac{1}{\beta} \sum_{i=0}^{i=m-1} \delta_{x-ia}. \quad (3)$$

Здесь  $c_x$  и  $c_{x-ma}$  — концентрации раствора в точках кюветы с абсциссами  $x$  и  $x - ma$  соответственно ( $x$  — направление диффузии,  $a$  — разделение интерферирующих лучей (двоение шпата).  $\delta_{x-ia}$  — ордината (выраженная в числе полос) точки интерференционной полосы, абсцисса которой равна  $x - ia$ ;  $\beta = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{dn}{dc}$ , где  $h$  — толщина кюветы,  $\lambda$  — длина световой волны,  $dn/dc$  — инкремент показателя преломления в системе полимер — растворитель.

Примеры применения этого метода представлены на рис. 4. На рис. 4, а, кривая 1 изображен контур интерференционной полосы  $\delta(x)$ , полученной при диффузии фракции II ( $M = 4,2 \cdot 10^5$ ) ПАК в солевом растворитель с  $I = 0,006$  моль/л и  $c = 0,11$  г/100 см<sup>3</sup>.

Кривая 2 построена по кривой 1, согласно формуле (3), и представляет интегральное распределение концентрации  $c(x)$  в кювете. Кривая

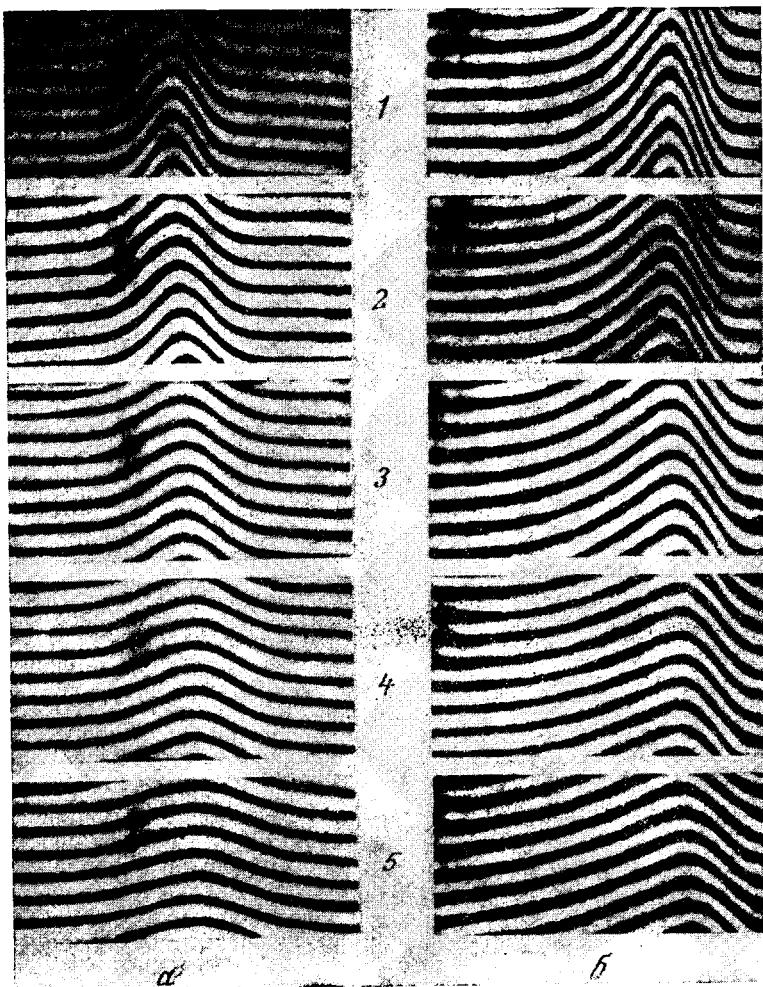


Рис. 3. Интерференционные кривые при диффузии ПАК фракции III в солевом растворе при  $I = 0,006$  моль/л и  $c = 0,21$  г/100 см<sup>3</sup>:

$a - c = 0,02$  г/100 см<sup>3</sup>;  $h$  кюветы = 5 см; время опыта: 1 — 60; 2 — 105; 3 — 195; 4 — 285; 5 — 345 мин.;  $b - c = 0,21$  г/100 см<sup>3</sup>;  $h$  кюветы = 1 см; время опыта: 1 — 60; 2 — 105; 3 — 150; 4 — 195; 5 — 285 мин.

3 — дифференциальное распределение концентрации  $dc/dx$  — получена дифференцированием кривой 2. Дисперсия распределения  $dc/dx$  вычисляется, как обычно, методом моментов по формуле:

$$\sigma^2 = \frac{m_2}{m_0} - \left( \frac{m_1}{m_0} \right)^2, \quad (4)$$

где  $m_0$ ,  $m_1$  и  $m_2$  соответственно нулевой, первый и второй моменты кривой 3. Пунктирная кривая 4, рис. 4 представляет гауссову кривую:

$$f(x) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot e^{-x^2/2\sigma^2} \quad (5)$$

площадь которой  $Q$  и дисперсия  $\sigma^2$  равны соответственно площади и дисперсии кривой  $\beta$ .

Отличительной особенностью кривой  $\beta$  по сравнению с гауссовой кривой является ее резкая асимметрия, вызванная сильной концентрационной зависимостью диффузии полиэлектролита.

На рис. 4, б аналогичные построения выполнены для диффузии той же фракции ПАК в том же солевом растворе, но при концентрации ПАК на порядок меньше ( $c = 0,01 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ ). При этом распределение  $dc/dx$  оказывается практически симметричным и близким к гауссову, а его дис-

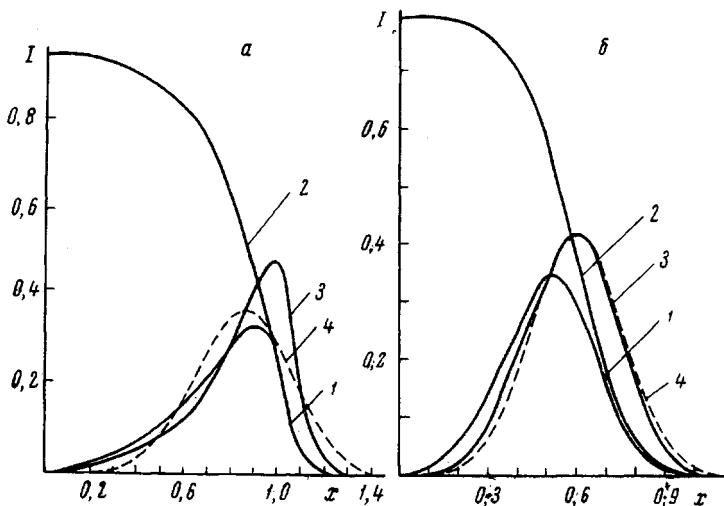


Рис. 4. Пример обсчета интерференционной кривой при диффузии ПАК фракции II в солевом растворе при  $I = 0,006 \text{ моль}/\text{л}$ :

*a* —  $c = 0,11 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ ;  $h$  кюветы = 3 см; *б* —  $c = 0,01 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ ;  $h$  кюветы = 5 см

персия непосредственно связана с коэффициентом диффузии  $D$  молекул ПАК равенством:

$$\sigma^2 = 2Dt. \quad (6)$$

Следовательно, даже при малых ионных силах ( $I = 0,006$ ) и, соответственно, больших электростатических взаимодействиях в растворе, применение поляризационной интерферометрии позволяет работать в области столь малых концентраций полиэлектролита, при которых искажающее влияние зарядных эффектов практически исключается и эксперимент дает возможность определить истинное значение коэффициента поступательной диффузии макроиона.

В области умеренных концентраций и малых ионных сил, когда кривая  $dc/dx$  асимметрична, ее дисперсия  $\sigma^2$ , вычисляемая по (4), может дать по [6] лишь «эффективный» коэффициент диффузии, характеризующий суммарную подвижность макроионов, включающую как их смещение в истинном диффузионном процессе, так и миграцию под влиянием зарядных эффектов. В то же время опыт показывает, что во всех случаях дисперсии кривых  $dc/dx$  (вычисляемые по (3) и (4)) возрастают со временем  $t$  по линейному закону, что иллюстрирует рис. 5. Наклоны соответствующих прямых дают эффективные значения  $D$ , при соответствующих ионных силах и концентрациях раствора.

Полученные таким образом значения  $D$  для трех исследованных фракций ПАК представлены на рис. 6 в зависимости от  $c$  полимера при различных ионных силах растворов. Во всех случаях в области рабочих значений  $c$  при изоионном разбавлении концентрационная зависимость линейна:

$$D = D_0(1 + k_Dc). \quad (7)$$

Экспериментальные данные обеспечивают надежную экстраполяцию к  $\bar{C} \rightarrow 0$ , необходимую для определения  $D_0$ . Полученные значения  $D_0$ , а также коэффициенты  $k_D$ , вычисленные из наклонов прямых  $D = D(c)$ , приведены в таблице.

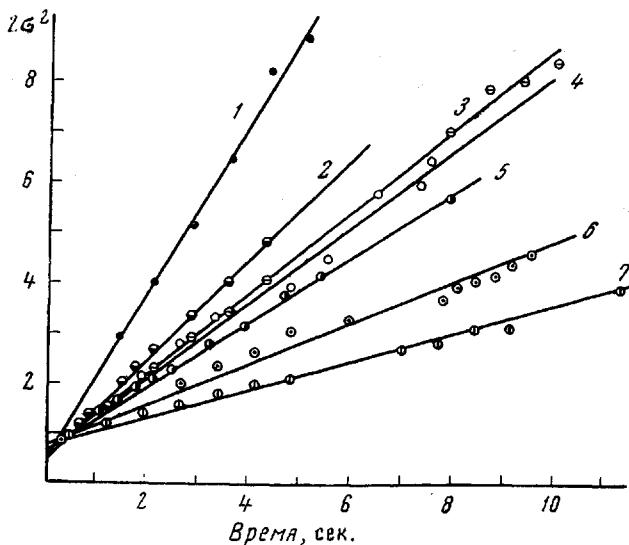


Рис. 5. Зависимость дисперсии  $2\sigma^2$  кривых  $dc/dx$  от времени  $t$ :  
при  $I = 0,012$  моль/л и  $c$  ( $g/100$  см $^3$ ), равной: 1 — 0,20, 2 — 0,10, 3 — 0,08, 4 — 0,065,  
5 — 0,05, 6 — 0,02, 7 — 0,005

Значения  $S_0$  и  $D_0$  были использованы для определения молекулярных весов исследованных фракций по формуле Сведберга [2]

$$M = \frac{S_0}{D_0} \cdot \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho}, \quad (8)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\bar{v}$  — парциальный удельный объем ПАК в растворе, определяемый по (2), равный  $0,73$  см $^3$ /г;  $\rho$  — плотность растворителя. Значения  $M$  помещены в таблице.

### Обсуждение результатов

Как следует из приведенных данных, характерной особенностью исследованных растворов является весьма сильная концентрационная зависимость седиментации и диффузии в области умеренных и малых ионных сил. Этот факт может быть наглядно проиллюстрирован сравнением констант  $k_s$  и  $k_D$  со значениями, получаемыми обычно для этих величин в растворах полимеров неэлектролитов.

Для гибких цепных молекул неэлектролитов в хороших растворителях в ряде случаев выполняется соотношение [13]

$$k_s = \gamma[\eta], \quad (9)$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость изучаемого раствора, а  $\gamma$  — постоянная, значение которой близко к 1,6. В таблице приведены значения  $k_s/[\eta] = \gamma$ , полученные для исследованных растворов ПАК. Эти значения по порядку величины близки к 1,6 лишь при достаточно больших ионных силах, когда зарядные эффекты ослаблены. С уменьшением ионной силы значения  $\gamma$  возрастают в несколько раз. Это значит, что в растворе конечной концентрации уменьшение скорости седиментации полионов, наблюдаемое при уменьшении ионной силы раствора, вызывается, в пер-

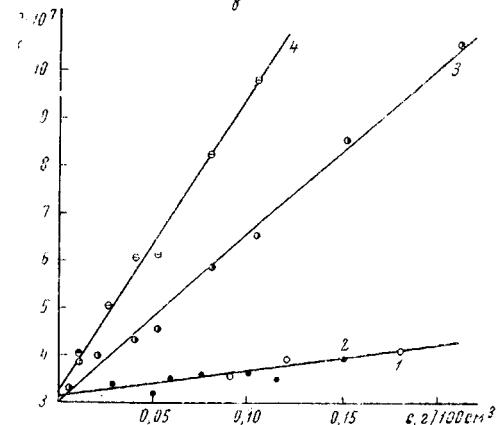
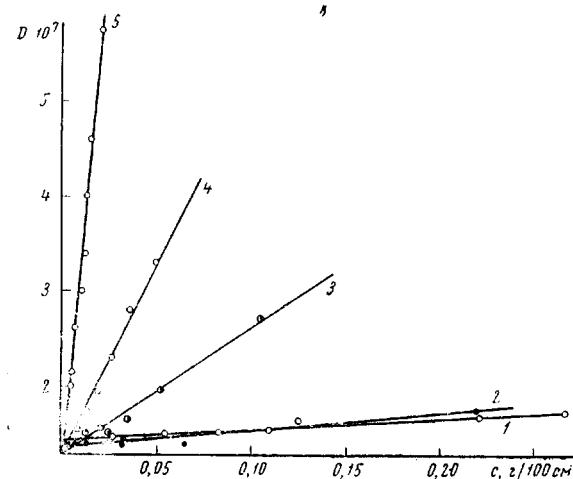
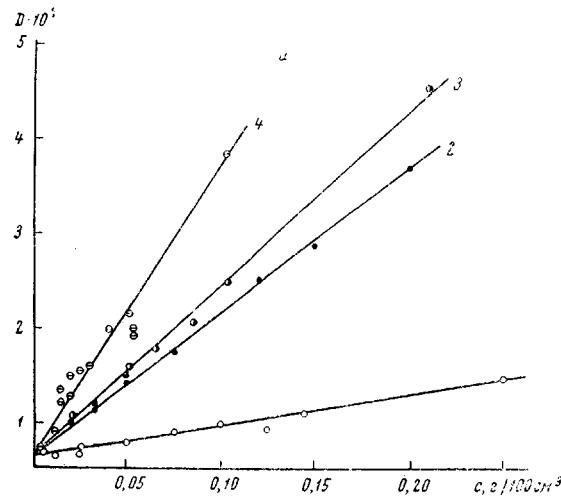


Рис. 6. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии ПАК при  $I$  (моль/л), равном:

a — фракция I: 1 — 0,2; 2 — 0,02; 3 — 0,012; 4 — 0,006; 5 — 0,0012; б — фракция II: 1 — 1; 2 — 0,2; 3 — 0,012; 4 — 0,006; 5 — 0,0012; в — фракция III: 1 — 1; 2 — 0,2;

3 — 0,012; 4 — 0,006

вую очередь, зарядным эффектом (т. е. разницей в скоростях седиментации макроиона и низкомолекулярных противоионов) и в значительно меньшей степени связано с увеличением гидродинамического сопротивления при разворачивании цепного макроиона (увеличение  $[\eta]$ ).

Концентрационная зависимость диффузии в растворе полимера, не несущего ионогенных групп, в основном связана с неидеальностью раствора и в своей линейной части может быть выражена формулой [1]

$$D = D_0(1 + 2A_2Mc), \quad (10)$$

где  $A_2$  — второй вириальный коэффициент осмотического уравнения. Таким образом, для полимера — неэлектролита значение  $k_D$  уравнения (7) по порядку величины должно соответствовать значению  $2A_2M$ . В действительности экспериментальные значения отношения  $k_D/M$ , полученные для ряда цепных неэлектролитов [14, 15] в хороших растворителях, лежат в пределах  $0,3 \cdot 10^{-4}—3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{моль}$ , т. е. близки их вириальным коэффициентам.

Отношения  $k_D/M$  для растворов ПАК приведены в таблице. Эти отношения значительно превышают соответствующие величины для незаряженных полимеров и резко возрастают с уменьшением ионной силы. Это особенно резко проявляется у низкомолекулярной фракции ( $M = 7 \cdot 10^4$ ), т. е. в той области молекулярных весов, где концентрационная зависимость диффузии у полимеров — неэлектролитов вообще практически отсутствует. При этом следует иметь в виду, что само по себе разворачивание цепного полигона при уменьшении ионной силы может изменять гидродинамические свойства молекулы только в направлении уменьшения коэффициента диффузии (увеличение коэффициента трения), т. е. могло бы приводить к эффекту, прямо противоположному наблюдаемому. Из сказанного выше следует, что так же, как и в явлении седиментации, весьма резкое возрастание скорости диффузии макроионов с увеличением их с и с уменьшением  $I$  не связано с изменением гидродинамических свойств макромолекул, но является результатом увеличения роли зарядного эффекта. В случае диффузии причиной этого эффекта является разница в скоростях диффузии макроионов и низкомолекулярных противоионов. При этом более подвижные противоионы создают электрическое поле, увеличивающее скорость миграции полигона, приводя к увеличению эффективного коэффициента диффузии полимера.

Предельные значения  $[\eta]$ ,  $S_0$  и  $D_0$ , приведенные в таблице, являются характеристиками гидродинамических свойств макромолекул ПАК в отсутствие зарядных эффектов, поскольку они получены в условиях  $c \rightarrow 0$  [2—4].

Для всех фракций значение  $[\eta]$  резко увеличивается с уменьшением ионной силы раствора, иллюстрируя возрастание коэффициента вращательного трения макроиона при его развертывании [21—22]. При этом линейные размеры клубообразного полигона, характеризуемые средним квадратичным расстоянием между его концами  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ , обычно оцениваются по формуле Флори [16]:

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \left( \frac{M \cdot [\eta]}{\Phi} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Однако следует иметь в виду, что формула (11) применима лишь к цепным молекулам с сильным гидродинамическим взаимодействием (не-протекаемый клубок), тогда как при отсутствии гидродинамического взаимодействия (протекаемый клубок) правильнее пользоваться формулой Куна — Дебая [17—18]:

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 6 \left( \frac{\eta_0 m}{\xi} [\eta] \right)^{1/2}, \quad (12)$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя;  $m$  и  $\zeta$  — соответственно масса и коэффициент трения сегмента молекулярной цепи.

В таблице представлены отношения  $(\bar{h}^2 / \bar{h}_{0,2n}^2)^{1/2}$ , вычисленные по экспериментальным значениям  $[\eta]$  с использованием формул (11) и (12). Здесь  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  — средние квадратичные размеры молекулы ПАК при данной  $I$ ;  $(\bar{h}_{0,2n}^2)^{1/2}$  — те же величины при  $I = 0,2$  моль/л. Мы видим, что при уменьшении ионной силы от 0,2 до 0,006 моль/л линейные размеры макроионов увеличиваются в 1,6—1,8 раза по формуле (11) и более чем вдвое по формуле (12). В то же время, если сравнить значения  $D_0$  и  $S_0$  (см. графы 2 и 5 таблицы), то видно, что различия, полученные при разных ионных силах для одной и той же фракции, лежат в пределах погрешности опыта. Этот факт противоречит известному соотношению:

$$f = \frac{kT}{D_0} = \frac{M(1 - \bar{v}\rho)}{N_A \cdot S_0} = 5,11 \cdot \eta_0 (\bar{h}^2)^{1/2}, \quad (13)$$

согласно которому коэффициент поступательного трения  $f$ , определяемый экспериментально из значений  $D_0$  или  $S_0$ , пропорционален средним квадратичным размерам молекулярного клубка в растворе  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ .

Формула (13), полученная в теории Кирквуда [19] как предельное выражение для цепных молекул с сильным гидродинамическим взаимодействием хорошо оправдывается экспериментальными данными, полученными на большом количестве синтетических полимерных неэлектролитов как в плохих, так и в хороших растворителях [1]. Это значит, что гидродинамические свойства таких молекул соответствуют непротекаемым статистическим клубкам.

Тот факт, что развертывание цепных молекул ПАК, приводящее к двухкратному увеличению их линейных размеров, не сопровождается заметным изменением их поступательного трения  $f$  (т. е.  $D_0$  или  $S_0$ ) означает, что гидродинамическое взаимодействие в цепных полигонах мало, и их гидродинамические свойства лучше соответствуют свойствам протекаемых, чем непротекаемых клубков. Поэтому применение формулы (11) к цепным полигонам при малых  $I$ , хотя и является рутинным методом, по существу, ничем не оправдано и не может привести к верным результатам. Наблюдаемые при этом отклонения обычно трактуются как уменьшение постоянной  $\Phi$  с уменьшением ионной силы раствора [20], хотя в действительности они означают лучшую применимость формулы (12) по сравнению с формулой (11).

Значительная протекаемость заряженных цепных молекул, обнаруженная по диффузии и седиментации, проявляется также и в других гидродинамических свойствах. Это иллюстрирует рис. 7, где с использованием данных, полученных в работах [23, 24], представлена зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  для фракций ПАК в водных солевых растворах при различных ионных силах, а также в диоксане при 30° (θ-растворитель). Наклон полученных прямых, определяющий значение коэффициента  $a$  в уравнении Марка — Куна:  $[\eta] = KM^a$ , в водных солевых растворах несколько отличается с уменьшением ионной силы и при  $I = 0,012$  моль/л дает экспоненту  $a = 0,93$ . В водных растворах с большим содержанием соли ( $I = 0,2$  моль/л) как экспонента  $a$ , так и абсолютное значение  $[\eta]$  значительно больше соответствующих величин, полученных в диоксане (где  $a = 0,5$ ). Это значит, что даже при больших ионных силах ( $I =$

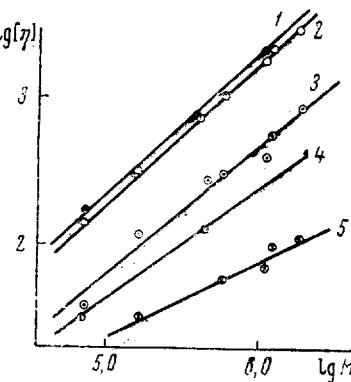


Рис. 7. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  фракций ПАК при  $I$ , равных:  
1 — 0,0006; 2 — 0,012; 3 — 0,2;  
4 — 1 моль/л; 5 — в диоксане

$= 0,2 \text{ моль/л}$ ) в водных растворах молекулы ПАК развернуты значительно больше, чем в органическом  $\theta$ -растворителе. Если учесть, что водный солевой раствор является  $\theta$ -растворителем для ПАК [25], то столь большая величина  $a$ , полученная в этих растворах, означает высокую степень протекаемости молекул ПАК в развернутом состоянии (предельное значение  $a$  для вполне протекаемого клубка равно единице) \*.

К аналогичному выводу приводят рассмотрение коэффициента

$$A_0 \equiv D_0 \eta_0 (M[\eta])^{1/3} T^{-1} \equiv \frac{S_0 \eta_0 [\eta]^{1/3} R}{M^{1/3} (1 - \bar{v} \rho)}, \quad (14)$$

вычисленного из наших экспериментальных данных при разных ионных силах. Величины  $A_0$ , полученные при малых ионных силах (см. графу 8 таблицы), значительно превосходят среднее значение  $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град.}$ , найденное для гибких цепных незаряженных молекул [1, 26] с большим гидродинамическим взаимодействием. Это обстоятельство указывает [1] на значительную протекаемость молекулярных клубков ПАК в развернутом состоянии.

К аналогичному выводу о слабом гидродинамическом взаимодействии в цепных макроионах приходят авторы [27], изучавшие электрофорез в растворах ПАК.

### Выводы

С использованием поляризационно-интерферометрической методики произведено исследование седиментации и диффузии трех образцов (фракций) поликарболовой кислоты (ПАК) в водно-солевых растворах. Концентрации растворов менялись от 0,005 до  $0,25 \text{ г/100 см}^3$ , интервал ионных сил лежал от 1 до  $0,0012 \text{ моль/л}$ .

Обнаружена сильная концентрационная зависимость скорости диффузии и седиментации, резко возрастающая с уменьшением ионной силы раствора и приводящая к асимметрии интерференционных кривых в поляризационном диффузометре. В связи с этим вычисление коэффициентов диффузии  $D$  производилось путем построения интегральных и дифференциальных кривых распределения концентрации в кювете с последующим применением метода моментов.

Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии  $D$  и обратной константы седиментации  $1/S$  оказалась хотя и очень сильной, но в исследованной области концентраций — линейной. Последнее обстоятельство, а также использование растворов очень малой концентрации  $c$ , доступной лишь интерференционной технике, обеспечило надежную экстраполяцию на бесконечное разбавление и определение предельных значений коэффициентов диффузии  $D_0$  и седиментации  $S_0$  как при больших, так и при малых ионных силах  $I$ .

Показано, что большая концентрационная зависимость  $D$  и  $S$  лишь в весьма малой степени связана с изменением гидродинамического взаимодействия или конформации полионов при разбавлении раствора и практически целиком вызывается зарядными эффектами.

Показано, что предельные значения  $D_0$  и  $S_0$ , характеризующие гидродинамические свойства цепных полионов в отсутствии зарядных эффектов, весьма слабо изменяются с изменением ионной силы от  $0,2 \text{ моль/л NaCl}$  до  $0,0012 \text{ моль/л NaCl}$ , хотя линейные размеры полионов при этом возрастают вдвое.

Весьма слабое изменение поступательного трения цепного полииона при его полизелектролитном расширении (развертывании) означает, что его гидродинамические свойства соответствуют гидродинамическим свойствам статистического клубка со слабым гидродинамическим взаимодействием.

\* Мы не обсуждаем зависимости коэффициентов поступательного трения молекул от молекулярного веса для исследованных здесь трех фракций, поскольку эти фракции были получены при фракционировании различных исходных образцов ПАК.

ствием (протекаемый клубок). Поэтому применение формулы Флори, соответствующей сильному гидродинамическому взаимодействию, к цепным полионам в водных растворах при малых ионных силах является неоправданным и может привести к ошибочным результатам.

Значительная протекаемость молекул ПАК в водных растворах при малой ионной силе подтверждается высоким значением  $a = 0,93$  экспоненты в вискозиметрическом уравнении Марка — Куна, а также большой величиной диффузионной постоянной  $A_0$ , возрастающей с уменьшением ионной силы раствора.

Физический институт  
Ленинградского государственного  
университета  
Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9 I 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. T. Svedberg, K. O. Pedersen. The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
3. K. O. Pedersen, J. Phys. Chem., 62, 1282, 1958.
4. Z. Alexanderowicz, E. Daniel, Biopolymer, 1, 447, 1963.
5. H. Svensson, Kolloid-Z., 87, 181, 1939; 90, 141, 1940.
6. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962.
8. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A9, 1249, 1967.
9. S. Numan, W. R. Krigbaum, P. Flory, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
10. T. D. F. Pals, J. J. Hermans, J. Polymer Sci., 5, 733, 1950.
11. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Оптика и спектроскопия, 17, 119, 1964.
12. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
13. M. Wales, K. van Holde, J. Polymer Sci., 14, 81, 1954.
14. В. Н. Цветков, С. П. Кроэзер, Докл. АН СССР, 81, 383, 1951; 85, 313, 1952.
15. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 29, 640, 1959.
16. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry N. Y., 1953.
17. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 27, 1395, 1943.
18. P. Debeye, J. Chem. Phys., 14, 636, 1946.
19. I. Kirkwood, I. Rieseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
20. W. Brown, D. Henley. Makromolek. Chem., 79, 68, 1964; Arkiv für Kemi, 22, 189, 1964.
21. I. Sakurada, N. Ise, Makromolek. Chem. 40, 126, 1960.
22. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, К. Л. Болевский, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1963, стр. 26, 33.
23. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Т. В. Барская, Высокомолек. соед., 6, 806, 1964.
24. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, С. Я. Любина, Г. В. Тарасова, Н. А. Никитин, Г. А. Отрадина, Укр. физич. ж., 12, 290, 1967.
25. A. Takahaschi, M. Nagasawa, J. Amer. Chem. Soc., 86, 543, 1964.
26. С. И. Кленин, Диссертация, 1961.
27. I. Noda, M. Nagasawa, M. Ota, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5075, 1964.

#### HYDRODYNAMIC BEHAVIOR OF CHAIN POLYIONS IN AQUEOUS AND SALT SOLUTIONS

V. N. Tsvetkov, V. S. Skazka, G. V. Tarasova,  
V. M. Yamshchikov, S. Ya. Lyubina

#### Summary

By means of polarisation-interferometer method, sedimentation and diffusion hydrodynamic behavior of three fractions of polyacrylic acid in aqueous solutions of NaCl in the range of ion strengths ( $I$ ) 1 — 0,0012 mol/l have been studied. In spite of strong concentration dependence of  $S$  and  $D$  the interference technique enabled reliable extrapolation onto infinite dilution in order to determine limit values of  $S_0$  and  $D_0$  at all values of  $I$ . Concentration dependence is mostly due to electric effects. Limit values of  $S_0$  and  $D_0$  characteristic of properties of chain polyions in absence of charge effects are very weak functions of ion strength though linear dimensions of polyions are increased by two times. Hydrodynamic behavior of PAA molecules at low  $I$  correspond to ones of statistical coil with weak hydrodynamic interaction (permeable coil). High permeance of PAA molecules in aqueous solutions at low  $I$  is corroborated with high value of  $a = 0,93$  in equation  $[\eta] = KM^a$  and high value of diffusion constant  $A_0$  increasing with decreased  $I$ .