

УДК 541(64+183.12):532.77

В. Я. Кабо, Л. А. Ицкович, В. П. Будтов

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

На примере исследования фазового разделения и $[\eta]$ в водно-солевых растворах сополимеров акриламида и акрилата натрия исследованы особенности поведения полиэлектролитов в концентрированных растворах солей. Предложена теоретическая модель, качественно отражающая характер фазовой диаграммы полиэлектролита и зависимость $[\eta]$ от содержания соли.

Известно, что характеристическая вязкость гибкоцепных полиэлектролитов (ПЭЛ) хорошо описывается в широкой области концентрации соли c_s , линейной зависимостью $[\eta] \sim c_s^{-0.5}$. Это подтверждено рядом экспериментальных работ и нашло теоретическое объяснение [1–5].

Однако в работах [6–9] на примере различных систем ПЭЛ – растворитель показано, что в области $c_s > 0,5$ моль/л (область концентрации соли зависит от конкретной системы ПЭЛ – растворитель) зависимость $[\eta]$ от c_s проходит через минимум или же описывается двумя ветвями, исходящей ($c_s < 0,5$ моль/л) и восходящей ($c_s > 0,5$ моль/л) из-за фазового разделения в растворе ПЭЛ, происходящего в промежуточной области c_s .

Зависимость аналогичного вида была получена в работе [10] при измерении методом светорассеяния размеров поли-1-(2-гидроксиэтил)пиридиний бензосульфатметакрилата в водных растворах KSCN.

Общим для всех рассмотренных случаев является то, что аномальный характер поведения ПЭ в растворе соли проявляется при коэффициентах набухания макромолекулярного клубка, близких к величинам, характерным для неионогенных полимеров, $\alpha_n^3 < 3$. При этом увеличение разбухания макромолекулярных клубков при $c_s > 0,5$ моль/л связано с изменением термодинамического качества растворителя. Об этом свидетельствует характер фазовых разделений – переход от двухфазной к однофазной системе [6, 7], смена направления изменения величины второго вириального коэффициента – от уменьшения к увеличению [10], то же самое для величины a (показатель степени в уравнении Марка – Куна – Хаувинка) – переход от увеличения к уменьшению [11]. Все перечисленное имеет место в растворах ПЭЛ в области высоких содержаний соли.

Несмотря на то что данный аспект со всей очевидностью продемонстрирован экспериментом на различных системах, не было предпринято попытки последовательного изучения и интерпретации его. В настоящей работе на примере исследования фазового разделения и измерения $[\eta]$ растворов сополимеров акриламида и акрилата натрия (I) делается попытка проанализировать закономерности разбухания молекул ПЭЛ с учетом экстремальной зависимости разбухания от c_s .

Исследовали лабораторные образцы¹ растворов I с содержанием карбоксильных групп $\alpha = 0,1–0,5$. Образцы I получены щелочным гидролизом полиакриламида с $M_n = 0,6 \cdot 10^6$. Содержание карбоксильных групп в образцах растворов I определяли потенциометрическим титрованием. Очистку растворов I и перевод полимера в Н-форму проводили на ионообменных смолах КУ-2-8 и АВ-18. Солевую форму I получали добавлением стехиометрических количеств щелочи. В работе использовали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ квалификации х.ч.

¹ Авторы благодарят В. А. Масленникова за синтез и анализ образцов полимеров.

Измерения $[\eta]$ проводили на автоматическом капиллярном вискозиметре «Viscomatic MS» (Франция). Величину pH раствора полимера перед измерением доводили концентрированной щелочью до 9,0, что соответствует полностью ионизированному состоянию карбоксильных групп полимера. Вискозиметр в процессе измерения защищали от атмосферного CO_2 натронной известностью. Таким образом обеспечивали ионизационное равновесие в растворе ПЭЛ при измерении $[\eta]$. Это важно при проведении исследований конформации ПЭЛ, которая чувствительна к состоянию ионогенных групп. Величина $\eta_{\text{отн}}$ лежала в диапазоне 1,2–1,8, что позволяло использовать уравнение Хаггинса

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] + K_1 c [\eta]^2,$$

где K_1 – константа Хаггинса. Известно [12], что K_1 для водно-солевых растворов I есть функция качества растворителя и в области коэффициентов набухания $\alpha_n^3 < 3$ растет с ухудшением качества растворителя, а при $\alpha_n^3 > 3$ сохраняется постоянной и равной $\sim 0,30$.

Во всех случаях зависимость $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} - c$ была линейной.

Для образца с $\alpha=0,52$ в растворах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $[\eta]$ рассчитывали в соответствии с подходом, описанным в работе [13] по уравнению

$$[\eta] = \frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c} \quad (\text{при } c_s = \sim 0,04 - 0,06 \text{ и } 0,5 - 1 \text{ г-экв/л})$$

$$[\eta] = \frac{1}{2} \left(\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c} + \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{\text{отн}} - 1 - \ln \eta_{\text{отн}}} \right) \quad (\text{при } c_s = 1 - 4 \text{ г-экв/л})$$

Фазовое разделение исследовали путем определения температуры помутнения T_m раствора полимера по моменту резкого возрастания величины рассеянного света. Измерения проводили на спектролориметре «Specol ZV» с приставкой «Ti», позволяющей измерять свет, рассеянный под углом 90° , и дополненной устройством нагревания раствора в кювете.

Как показано в работе [14], система раствор I – H_2O – соль обладает НКТС. На рис. 1 представлены зависимости T_m – концентрация полимера c . Видно, что существуют две области концентрации соли. В одной увеличение содержания электролита смешает кривые $T_m(c)$ в область меньших температур, в другой – в область больших температур. Таким образом, при фиксированной температуре увеличение c_s последовательно переводит систему от однофазной к двухфазной и снова к однофазной. Иллюстрацией этого является рис. 2. При этом во всех случаях фазовое разделение происходит при увеличении температуры, т. е. система обладает НКТС.

В связи с отмеченной особенностью фазового разделения исследовали зависимость $[\eta](c_s)$. Ранее зависимость $[\eta](c_s)$, не достигая области высоких концентраций соли, была исследована, в частности, в растворах I в присутствии $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [15]. Было показано, что зависимость $[\eta](c_s)$ удовлетворительно описывается прямой в координатах $[\eta] - c_s^{-0,5}$, как это предсказывает теория.

Экспериментальные данные $[\eta](c_s)$ в области концентраций солей, использованных в эксперименте по фазовому разделению, представлены на рис. 3. Видно, что в области больших c_s на кривых $[\eta](c_s^{-0,5})$ наблюдается минимум. Для полимера с $\alpha=0,5$ в области $c_s=0,1-0,5$ г-экв/л система двухфазна, и зависимость $[\eta](c_s)$ представлена двумя ветвями. При меньших концентрациях соли $[\eta] \sim c_s^{-n}$, при больших $[\eta] \sim c_s^{n'}$ (n, n' – эмпирические показатели степени).

На рис. 4 представлены данные по зависимости константы Хаггинса K_1 от c_s . Видно, что зависимость $K_1(c_s)$ антибатна зависимости $[\eta](c_s)$ и описывается кривой с максимумом, либо двумя противоположно направленными ветвями (в случае $\alpha=0,5$). Положение максимума на кривой $K_1(c_s)$ совпадает с положением минимума на кривой $[\eta](c_s)$.

Все данные по фазовому разделению, зависимости $[\eta]$ и K_1 от c_s для растворов I (рис. 1–4) и литературные данные для различных систем, а также данные по зависимости второго вириального коэффициента A_2

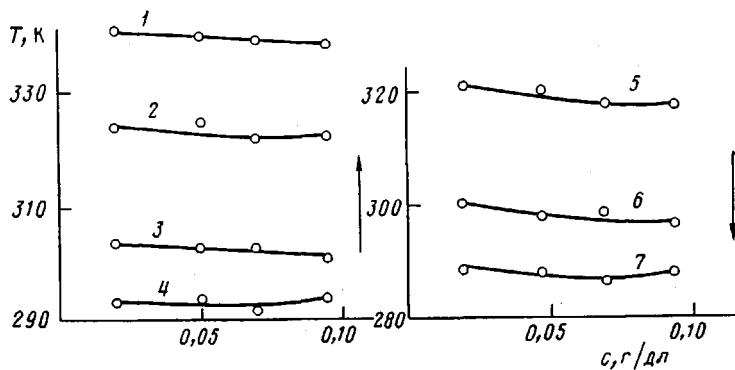


Рис. 1. Фазовые диаграммы для раствора I ($\alpha=0,5$) в растворителе вода – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Содержание $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,7 (1); 1,3 (2); 0,9 (3); 0,5 (4); 0,015 (5); 0,03 (6) и 0,06 г-экв/л (7). Стрелка указывает направление увеличения концентрации соли

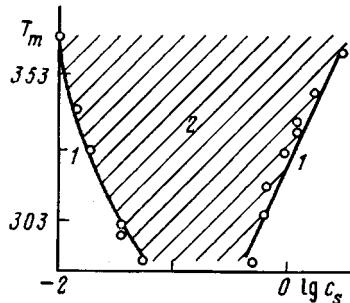


Рис. 2

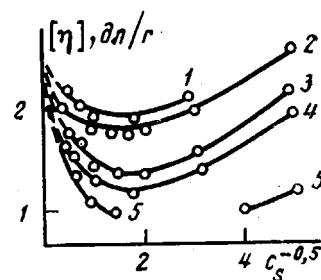


Рис. 3

Рис. 2. Область существования однофазной (1) и двухфазной (2) системы полимер I ($\alpha=0,5$) – растворитель (водный раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ от концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (25°); pH 9. $\alpha=0,1$ (1); 0,2 (2); 0,3 (3); 0,4 (4); 0,5 (5)

и величины a от c , показывают, что увеличение концентрации соли при большом ее содержании в растворе ПЭЛ вызывает смену направления действия соли и дальнейшее увеличение содержания соли приводит к улучшению качества растворителя и, как следствие, к разбуханию макромолекулярного клубка (росту $[\eta]$).

Как известно, зависимость $[\eta]$ от качества растворителя может быть описана с использованием видоизмененного уравнения Штокмайера – Фиксмана [16]

$$\frac{[\eta]}{\bar{M}} = K_0 + K_0 \left(\frac{Z}{\bar{M}} \right) \sqrt{M}, \quad (1)$$

где $K_0 = \Phi \frac{h_0^3}{M}$, Φ – константа Флори, h_0^2 – квадрат невозмущенных размеров макромолекулы, Z – параметр теории исключенного объема. Величина Z связана с приведенным исключенным объемом ε [17]:

$$Z = -c_m \bar{M} \varepsilon \quad (2)$$

Здесь $c_m = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2\bar{v}^2}{V_1 N_A} \frac{M^{1/2}}{h_0^3}$, где \bar{v} – удельный парциальный объем,

V_1 – мольный объем растворителя. В простейшем случае для растворов неэлектролитов $\varepsilon = 2\chi - 1 = a_1 \left(-\frac{\theta_2}{T} + 1 \right)$, где χ – термодинамический параметр Флори – Хаггинса; a_1 – константа; θ_2 – температура Флори

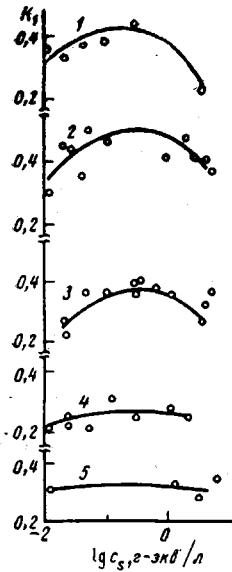


Рис. 4

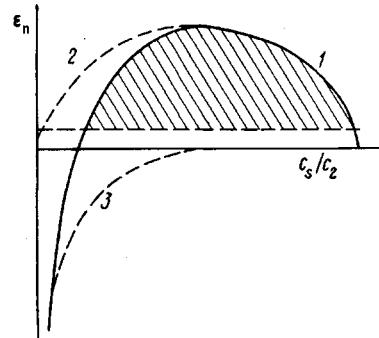


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость константы Хаггинса для растворов I от концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при 25° . $\alpha=0,4$ (1); 0,3 (2); 0,2 (3); 0,1 (4); 0 (5)

Рис. 5. Зависимость ϵ_n от c_s . Кривая 1 рассчитана по соотношению (9); кривые 2 и 3 – второе и третье слагаемые соотношения (9); заштрихована область двухфазного состояния

вблизи НКТС. Подобная зависимость ε от T характерна для НКТС, для ВКТС $\varepsilon=\psi_1(\theta_1/T-1)$ [16].

Для растворов полиэлектролитов для величины Z имеем [4]

$$Z=Z_0+Z_\varepsilon=Z_0+\frac{A}{\sqrt{c_s}}, \quad (3)$$

где Z_0 – величина Z при $c_s \rightarrow \infty$ (подавлены полиэлектролитные эффекты); A – величина, очень слабо зависящая от c_s [4].

Как видно из сопоставлений уравнений (1), (3) и экспериментальных зависимостей $[\eta]$ от c_s , теоретические зависимости не описывают экспериментальные данные. В то же время данные по фазовому разделению системы при вариации c_s (рис. 1), зависимости $[\eta]$ и K_1 от c_s (рис. 3, 4) напоминают экспериментальные данные, получаемые при вариации качества растворителя вблизи условий фазового разделения.

Теория фазового разделения в растворах ПЭЛ не развита. Ниже дается качественная картина возможного влияния c_s на фазовое разделение в растворах ПЭЛ, основанная на аналогии с фазовым разделением в растворах полимеров (неэлектролитов) в смеси двух жидкостей [18]. Действительно, систему ПЭЛ – вода – соль можно рассматривать как трехкомпонентную систему: полимер в смеси низкомолекулярных жидкостей, а именно в смеси вода + концентрированный раствор соли. Применим результаты для таких систем к обсуждаемому случаю.

Рассмотрим расчет спинодали для раствора монодисперсного полимера в растворителе (аналогично можно рассчитать и бинодаль, однако для спинодали можно получить аналитические выражения). Уравнение для спинодали Φ_c имеет вид

$$\frac{\Phi_c}{1-\Phi_c} + \frac{1}{m\Phi_c} - \varepsilon = 0, \quad (4)$$

где m – относительная ММ. Значение ε в критической точке равно $\varepsilon^*=z/\sqrt{m}$. В случае $\varepsilon > \varepsilon^*$ система может находиться в двухфазном состоянии, при $\varepsilon < \varepsilon^*$ – система при любых Φ находится в однофазном состоянии

[19]. Так как $m \gg 1$, то $\varphi_c \sim \frac{1}{\sqrt{m}} \ll 1$, и соотношение (4) упрощается. Используя формулы (2), (3), (4), получаем

$$\varphi_c + \frac{1}{m\varphi_c} + \frac{Z}{c_m \sqrt{m}} = 0 \quad (5)$$

В критической точке для обычных полимеров $Z \sim -2$. Видно, что при уменьшении c_s величина Z может изменяться от $Z < 0$ до $Z > 0$ и далее, что приводит к увеличению растворимости макромолекул и увеличению $[\eta]$. Таким образом, обычное (с заменой Z на $Z_0 + Z_e$) распространение теории фазового разделения в растворах полимеров не приводит к фазовому разделению в растворах ПЭЛ и не дает объяснения данных рис 3.

Будем рассматривать раствор низкомолекулярной соли как смесь двух жидкостей: воды и концентрированного раствора соли, например, с концентрацией c_2 . Взаимодействие с полимером этих жидкостей характеризуется ε_1 и ε_2 . Тогда можно применить теорию фазового разделения раствора полимера в смеси двух жидкостей. Уравнение для спинодали описывается соотношением (5), при этом величина ε_c дается выражением [18]

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 + x_2 \Delta \varepsilon + x_1 x_2 \left[\frac{\Delta \varepsilon^2}{4} + \chi_{12}^2 - 2\chi_{12} - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \right], \quad (6)$$

где x_2 — доля второй жидкости в смеси ($x_1 + x_2 = 1$); χ_{12} — параметр взаимодействия первой и второй жидкости. Для нашего случая (раствора низкомолекулярной соли) $\chi_{12} \leq 0$. Для раствора I и вода и концентрированный раствор соли являются хорошими растворителями, т. е. $\varepsilon_1 \sim \varepsilon_2 \ll \varepsilon^*$. Третье слагаемое в формуле (6) всегда больше нуля. В наших обозначениях $x_2 = c_s/c_2$, тогда с учетом приведенных оценок ε_c равно

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 + b c_s \left(1 - \frac{c_s}{c_2} \right), \quad (7)$$

где константа b может быть рассчитана из соотношения (6), однако будем рассматривать ее как эмпирический положительный параметр $\left(b \sim \frac{\chi_{12}^2 - 2\chi_{12}}{c_2} \right)$.

С учетом сказанного уравнение для спинодали раствора ПЭЛ будет иметь вид

$$\varphi + \frac{1}{m\varphi} + \frac{Z_0 + Z_e}{c_m \sqrt{M}} - c_s \left(1 - \frac{c_s}{c_2} \right) b = 0 \quad (8)$$

Полученное соотношение описывает (по крайней мере качественно) все приведенные здесь экспериментальные зависимости.

Из соотношений (3) и (8) легко получить зависимость ε_π от c_s для раствора ПЭЛ

$$\varepsilon_\pi = \varepsilon_1 + b c_s \left(1 - \frac{c_s}{c_2} \right) - \frac{A}{c_m \sqrt{M} \sqrt{c_s}} \quad (9)$$

На рис. 5 качественно показан характер зависимости ε_π и ее составляющих от c_s (приняли $\varepsilon_1 = 0$).

Учитывая соотношения (1), (3), (9), для $[\eta]$ получаем

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_0 + 1,06 \left[Z_0 + \frac{A}{\sqrt{c_s}} - c_m b c_s \left(1 - \frac{c_s}{c_2} \right) \right] \quad (10)$$

Качественно зависимость $[\eta]$ от c_s , получаемая из соотношения (10), описывает данные рис. 1 и 4. Действительно, обычное слагаемое ($\sim c_s^{-0.5}$),

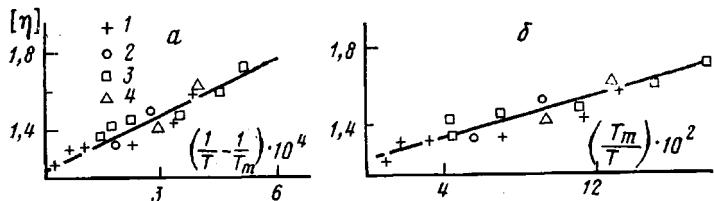


Рис. 6. Температурная зависимость $[\eta]$: а – в терминах соотношения (13); 1, 3 – левая, 2, 4 – правая ветви зависимости $T_m(c_s)$ рис. 2; б – модифицированные координаты уравнения (13) для случая $\theta_2 = T_m = T_\infty$ при $M \rightarrow \infty$

приводит к уменьшению $[\eta]$ с ростом c_s (подавление ПЭЛ-набухания), последнее слагаемое приводит к уменьшению ($c_s < c_2$) или к увеличению ($c_s > 0,5c_2$) величины $[\eta]$.

Фазовая диаграмма в координатах $T_m - c_s$ может быть получена из соотношения

$$\varepsilon^* = \frac{2}{\sqrt{M}} = a_1 \left(-\frac{\theta_2}{T_m} - 1 \right) + b c_s \left(1 - \frac{c_s}{c_2} \right) - \frac{A}{c_m \sqrt{M} \sqrt{c_s}} \quad (11)$$

Здесь приняли, что второе и третье слагаемое не зависят от T , а первое имеет простейшую форму; a_1 – численный коэффициент.

Введем $T_\infty = T_m$ при $c_s = c_2 (Z_e(c_2) \approx 0)$. Тогда из уравнения (11) следует

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_\infty} + \frac{b}{a_1 \theta_2} c_s \left(1 - \frac{c_s}{c_2} \right) - \frac{A}{\sqrt{c_s} c_m \sqrt{M} a_1 \theta_2}, \quad (12)$$

т. е. зависимость T_m от c_s описывается несимметричной кривой с минимумом. Таким образом, соотношение (12) качественно описывает данные рис. 2. Подставляя выражение (12) в формулу (10), получаем

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_0 + 1,06 K_0 a_1 \left(\frac{\theta_2}{T} - 1 - \frac{\theta_2}{T_m} - \frac{\theta_2}{T_\infty} \right) \quad (13)$$

На рис. 6 приведена зависимость $[\eta]$ от $T^{-1} - T_m^{-1}$ для растворов I в $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для левой и правой ветвей рис. 2. Видно, что в соответствии с соотношением (13) экспериментальные данные обобщаются единственной зависимостью для всех концентраций соли и составов сополимера.

Для нашего случая (очень большие $M \sim 10^6$) соотношение (13) можно упростить. Действительно, $\theta_2 = T_m \approx T_\infty$ при $M \rightarrow \infty$. Тогда $[\eta](c_s) \sim \sim \left(\frac{T_m(c_s)}{T} - 1 \right)$. Построив соответствующую зависимость, также получаем

единую прямую для растворов в разных растворителях (рис. 6).

Учитывая тот факт, что экстремальные изменения $[\eta]$ с ростом c_s наблюдаются на различных системах, можно утверждать, что рассмотренный модельный феноменологический подход правильно передает общие тенденции в поведении водно-солевых растворов ПЭЛ. Однако необходимо отметить, что изученные в этой работе ПЭЛ являются сополимерами, которые содержат не только ионогенные группы COO^- , но и гидрофильные амидные группы CONH_2 . Поэтому молекулярная интерпретация обсуждаемых здесь эффектов (из-за локальных взаимодействий компонентов системы) сложна. Действительно, в области малых c_s ($c_s < 0,1$ моль/л) изменение конформации клубка связано с изменением электростатического потенциала заряженной макромолекулы. Поведение раствора I в этой области более подробно изучено в работе [20], где показано, что α_η^3 является линейной функцией аргумента $c_s^{-0,5} i^n \epsilon$. Здесь i – плотность заряда, ϵ – диэлектрическая постоянная, n – эмпирическая постоянная ($n < 1$) и зависит от вида противоиона. В работе [14] показано, что потеря растворимости образца I в интервале $0,1 < c_s < 0,5$ связана с дегидратацией цепи в результате связывания ионов щелочноземельных металлов с кар-

боксилатными группами. При этом наиболее четко этот эффект (потеря растворимости) наблюдается при 40 мол. % содержании карбоксилатных групп в цепи, что определяется специфическим взаимодействием амидных групп.

Особенности проявления сольватации амидных групп полиакриламида исследовали в работе [21]. С ростом концентрации соли щелочноземельных металлов наблюдается набухание клубков, что определяется связыванием катионов металла с амидными группами. Таким образом, в области больших концентраций соли локальные взаимодействия солей с амидными группами приводят к увеличению растворимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noda I., Tsuge T., Nagasawa M. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 4. P. 710.
2. Yeh R., Tsihara A. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. № 9. P. 373.
3. Chion H., Tsihara A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 4. № 6. P. 1015.
4. Fixman M., Skolnick I. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 863.
5. Imai N. // Repts on Progr. Polymer Phys. Japan. 1980. V. 23. P. 95.
6. Kagami I., Fuoss R. M. // J. Polymer Sci. 1955. V. 18. P. 535.
7. Muller G., Jaine J. P., Fenyo J. C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 659.
8. Linow K. J., Holraptel J., Philipp B. // Acta Polymerica. 1982. B. 33. S. 616.
9. Бекетров Е. А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р. Э. Катионные полимеры. Алма-Ата, 1986. С. 45.
10. Steiskal J., Benes M. I., Kratochvil P. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 9. P. 1941.
11. Джумадилов Т. // Тр. Науч. конф. молодых ученых Ин-та хим. наук АН КазССР. Алма-Ата, 1982. С. 136.
12. Ицкович Л. А., Кабо В. Я., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 610.
13. Кабо В. Я., Ицкович Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 2009.
14. Кабо В. Я. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии БФ АН СССР, 1984. 12 с.
15. Кабо В. Я., Масленников В. А., Ицкович Л. А. // XXII Конф. по высокомолек. соед. Черноголовка, 1986. С. 147.
16. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 177.
17. Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 951.
18. Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1897.
19. Будтов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. М., 1983. С. 256.
20. Ицкович Л. А., Кабо В. Я., Будтов В. П. // III конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1987. С. 89.
21. Кабо В. Я., Масленников В. А., Городнов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 5. С. 326.

Государственный институт
по проектированию и исследовательским
работам в нефтяной промышленности

Поступила в редакцию
18.03.88

V.Ya. Kabo, L. A. Itskovich, V. P. Budtov

FEATURES OF BEHAVIOUR OF POLYELECTROLYTES IN CONCENTRATED SOLUTIONS OF SALTS

Summary

Features of behaviour of polyelectrolytes in concentrated solutions of salts have been studied for phase separation and viscosity behaviour of water-salt solutions of copolymers of acryl amide and sodium acrylate. The theoretical model reflecting qualitatively the character of the phase diagram of polyelectrolyte and dependence of $[\eta]$ on the salt content is proposed.