

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ и Ю. И. ЯЛАМОВ

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА У ПОВЕРХНОСТИ
СИЛЬНО ИОНИЗОВАННОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИМЕРА
В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА**

Из экспериментальных данных известно, что при больших степенях ионизации молекул полимера в растворе они начинают раскручиваться под действием электростатического отталкивания закрепленных на них одноименных зарядов (1). Уже при $\alpha \approx 0,6-0,8$ макроионы полимера полностью раскручиваются и принимают форму цилиндрических палочек длиной zb , где z — степень полимеризации или число монсмерных звеньев, b — гидродинамическая длина мономерного звена.

В работах (2) определялось распределение потенциала у поверхности цилиндрических макромолекул, окруженных облаками противоионов, в растворе, не содержащем обычного электролита.

В настоящей работе рассматривается аналогичная задача, но только в присутствии неполимерного электролита. В этом случае внешний электролит экранирует силы электростатического отталкивания между макроионами при условии, что концентрация последних невелика. При больших концентрациях неполимерного электролита может произойти обратное скручивание цилиндрической макромолекулы из-за экранировки зарядов, расположенных на соседних моновзвьях. Однако при больших $\alpha \approx 0,6-0,8$ и при концентрациях неполимерного электролита типа NaCl и KCl, достигающих 0,1 мол/л, а полимера 0,1—0,5 мономол/л, радиус экранирующего двойного слоя может оказаться больше среднего расстояния между зарядами. Это расстояние при $\alpha \sim 0,6-0,8$ порядка длины одного моновзвья $b = 5,1 \cdot 10^{-8}$ см, тогда как радиус экранирующего двойного слоя при отмеченных выше концентрациях порядка 10^{-7} см.

Рассмотрим цилиндрическую макромолекулу полимера длины $h = zb$ и радиуса a , причем $h \gg a$. Тогда задача с большой степенью точности будет иметь цилиндрическую симметрию. Цилиндр содержит на всей поверхности ν зарядов со средней плотностью $\sigma = -\nu e/2\pi ah$, где $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Вся система в целом, содержащая макроион, противоионы и электролит, является электронейтральной.

Распределение потенциала в области, окружающей цилиндр, удовлетворяет уравнению Пуассона — Больцмана

$$\Delta \Psi = -\frac{4\pi}{D} \rho. \quad (1)$$

Для случая одно-одновалентного электролита с одновалентными противоионами

$$\rho = n_1 e_1 e^{-e_1 \Psi/kT} + n_2 e_2 e^{-e_2 \Psi/kT}, \quad (2)$$

где n_1 — сумма числа противоионов и ионов электролита того же знака, что и противоионы, а n_2 — число ионов, имеющих знак заряда, совпадающий со знаком поверхностного заряда макроиона, в единице объема при $\Psi = 0$. Очевидно, что $e_1 = -e_2$. Область, окружающую макроион, разобьем на две части по r . В области $a \leq r < R$ потенциал предполагается настолько большим, что $|e\Psi/kT| \gg 1$. Во второй области $R < r < \infty$ потенциал удовлетворяет обратному условию $|e\Psi/kT| \ll 1$.

При нахождении потенциала при $a \leq r < R$ можно упростить (2), отбросив второй член в правой части из-за его малости по сравнению с первым. Это означает, что вблизи макроиона преобладают ионы противоположного знака, т. е. ионы первого сорта. Уравнение (1) примет тогда в этой области вид

$$\Delta \Psi_1 = -\frac{4\pi}{D} n_1 e_1 \exp\left(-\frac{e_1 \Psi_1}{kT}\right). \quad (3)$$

Точное решение этого уравнения хорошо известно для случая цилиндрической симметрии. В нашем случае это решение надо шить на границе областей при $r = R = R_0 + a$ с решением для малых потенциалов. Однако получающиеся при этом трансцендентные уравнения, содержащие константы интегрирования и неизвестную величину R_0 , исключительно громоздки и не поддаются удовлетворительному решению. Для упрощения расчетов можно воспользоваться тем, что ширина области, в которой $|e\Psi_1/kT| \gg 1$, мала по сравнению с радиусом цилиндра a . Тогда уравнение (6) можно решать в предположении, что поверхность макромолекулы является плоской

$$\frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D} n_1 e_1 \exp\left(-\frac{e_1 \Psi_1}{kT}\right). \quad (4)$$

Его решение имеет вид

$$\Psi_1 = \frac{kT}{e_1} \ln \left[\frac{\kappa_1^2}{2\beta^2} \operatorname{sh}^2(\beta x - \delta) \right]. \quad (5)$$

Координата x отсчитывается от поверхности макромолекулы и на границе двух областей $x = R - a = R_0$,

$$\kappa_1^2 = \frac{4\pi n_1 e_1^2}{DkT}. \quad (6)$$

В области, где $|e\Psi_2/kT| \ll 1$, уравнение (2) можно линеаризировать. Тогда с точностью до членов второго порядка по $e\Psi_2/kT$ имеем

$$\Delta \Psi_2 = -\frac{4\pi}{D} e_1 (n_1 - n_2) + \kappa_2^2 \Psi_2, \quad (7)$$

где

$$\kappa_2^2 = \frac{4\pi e^2 (n_1 - n_2)}{DkT}. \quad (8)$$

Решение полученного неоднородного уравнения (7), ограниченного при $r \rightarrow \infty$, имеет вид

$$\Psi_2 = \frac{4\pi e_1 (n_1 - n_2)}{DkT} + CK_0(\kappa_2 r), \quad (9)$$

где

$$K_0(\kappa_2 r) = \int_0^\infty \exp(-\kappa_2 r \operatorname{ch} \eta) d\eta.$$

Для определения констант C , β и δ можно использовать следующие соотношения.

Условие электронейтральности системы, состоящей из макромолекулы и окружающего электролита:

$$ve = 2\pi ah \int_0^{R_0} \rho_1 dx + 2\pi h \int_{R=R_0+a}^\infty \rho_2 r dr. \quad (1)$$

Непрерывность потенциала и напряженности поля в месте сшивки решений при $x = R_0$ или $r = R_0 + a$:

$$\Psi_1 \Big|_{x=R_0} = \Psi_2 \Big|_{r=R_0+a}; \quad (II)$$

$$\frac{d\Psi_1}{dx} \Big|_{x=R_0} = \frac{d\Psi_2}{dr} \Big|_{r=R_0+a}. \quad (III)$$

В месте сшивки с достаточной степенью точности должно удовлетворять-ся соотношение (3)

$$\frac{e\Psi_1}{kT} = -1. \quad (IV)$$

После подстановки в соотношения (I) — (IV) явного вида ϱ_1 и ϱ_2 через Ψ_1 и Ψ_2

$$\rho_1 = n_1 e_1 \exp\left(-\frac{e_1 \Psi_1}{kT}\right),$$

$$\rho_2 = e_1 (n_1 - n_2) - \frac{D}{4\pi} \kappa_2^2 \Psi_2$$

с последующей подстановкой вместо Ψ_1 и Ψ_2 их явных выражений (5) и (9), мы получим систему из 4 трансцендентных уравнений. Эта система весьма громоздка. Ее можно упростить путем разумной оценки величины R_0 . Значение R_0 зависит от концентраций полимера и электролита, причем с ростом концентраций R_0 уменьшается, оставаясь меньше $1/\kappa_1$, но по порядку величины они близки друг к другу. С другой стороны, $1/\kappa_1 \sim 1/\kappa_2$. В случае вытянутой цилиндрической макромолекулы ее радиус a , как установлено экспериментально, имеет значения $5 \cdot 10^{-8} \leq a \leq 10^{-7}$ см.

В широком интервале концентраций полимера и электролита от $C_p = 0,1$ мономол/л, $C_{эл} = 0,1$ мол/л и до $C_p = 0,01$ мономол/л; $C_{эл} = 0,01$ мол/л величина $1/\kappa_2$ меняется слабо, оставаясь по порядку равной 10^{-7} см. Поэтому в данном случае величины a и R_0 близки друг к другу. Можно воспользоваться этим и заменить в системе соотношений (I) — (IV) величину R_0 на a в тех местах, где это приводит к существенному упрощению. В функциях $\text{cth}(\beta R_0 - \delta)$ и $\text{sh}(\beta R_0 - \delta)$ мы сохраним R_0 , а затем, вычисляя его, проверим справедливость замены $R_0 \approx a$ (см. табл. 1). В результате мы получим следующие выражения для констант (3):

$$C = -\frac{2kT}{e_1} \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \frac{1}{K_0(2\kappa_2 a)}; \quad (10)$$

$$\beta^2 = \kappa_2^2 \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right)^2 f^2(2\kappa_2 a) - \frac{\kappa_1^2 \cdot 2,71}{2}; \quad (11)$$

$$\text{cth } \delta = -\frac{ve^2}{kT D h a \beta} - \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \frac{\kappa_2 f(2\kappa_2 a)}{\beta}; \quad (12)$$

$$R_0 = \frac{\delta}{\beta} + \frac{1}{\beta} \text{arc chth} \sqrt{\frac{1,35\kappa_1^2}{\beta^2} + 1}, \quad (13)$$

где $f(2\kappa_2 a) = K_1(2\kappa_2 a)/K_2(2\kappa_2 a)$ — медленно меняющаяся функция своего аргумента при $\kappa_2 a \sim 1$. Поэтому замена $R_0 \approx a$ незначительно влияет на эту функцию.

Разность потенциалов между поверхностью макромолекулы и объемом раствора

$$\Delta\Psi = \frac{kT}{e_1} \left\{ \ln \left[\frac{\kappa_1^2}{2\beta^2} \text{sh}^2 \delta \right] - \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right\} \quad (14)$$

или в безразмерном виде

$$\frac{e_1 \Delta\Psi}{kT} = \ln \left[\frac{\kappa_1^2}{2\beta^2} \text{sh}^2 \delta \right] - \frac{\alpha C_p}{\alpha C_p + 2C_{эл}}, \quad (15)$$

где сделаны следующие замены: $n_1 = (\alpha C_p + C_{эл}) N/10^3$ и $n_2 = C_{эл} N/10^3$. Здесь N — число Авогадро, α — степень ионизации.

Решение задачи будет более точным в случае $R_0 \ll a$, т. е. в случае больших цилиндрических коллоидных частиц, так как приближение плоской поверхности становится справедливым вплоть до места сшивки потенциалов. В случае $R_0 \approx a$ разница между плоским и цилиндрическим случаем в области $a \leq r \leq R_0 + a$ будет чувствительна при $r \sim (R_0 + a)$. Но ввиду того, что потенциал в обоих случаях описывается довольно схожими логарифмическими функциями, это расхождение незначительно повлияет на полную разность потенциалов между объемом раствора и поверхностью макромолекулы.

Таблица 1

	$x_2^2 \cdot 10^{-14}$, см ⁻²	$x_1^2 \cdot 10^{-14}$, см ⁻²	$R_0 \cdot 10^8$, см	$\left \frac{e\Delta\Psi}{kT} \right _{\text{эксп}}$	$\left \frac{e\Delta\Psi}{kT} \right _{\text{теор}}$
$C_p = 0,1$ мономол/л $C_{\text{эл}} = 0,1$ мол/л	1,45	1,03	$\approx 5,7$	$\approx 2,7$	$\approx 3,3$
$C_p = 0,05$ мономол/л $C_{\text{эл}} = 0,04$ мол/л	0,62	0,42	≈ 9	$\approx 4,2$	$\approx 5,6$
$C_p = 0,02$ мономол/л $C_{\text{эл}} = 0,01$ мол/л	0,188	0,136	$\approx 9,8$	≈ 6	$\approx 8,8$

Формулу (15) мы сравнивали с экспериментальными данными при $a = 0,8$ (4) (см. табл. 1) для раствора полиметакриловой кислоты в присутствии NaCl. Значения $a = b = 5 \cdot 10^{-8}$ взяты из экспериментальных данных для широкого класса полимеров. Как легко видеть, при малых C_p и $C_{\text{эл}}$ расхождение с экспериментальными данными становится ощутимым из-за увеличения диффузности двойного слоя, при которой $1/\kappa_2$ становится заметно больше a и условие $R_0 \sim a$ справедливо лишь по порядку величины.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
14 X 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Katchalsky, J. Polym. Sci., **12**, 159 (1954); R. M. Fuoss, J. Polym. Sci., **12**, 185 (1954). ² R. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **37**, 579 (1951); A. Katchalsky, S. Lifson, J. Polym. Sci., **13**, 43 (1954); T. Alfrey, P. W. Berg, H. Morawetz, J. Polym. Sci., **7**, 543 (1951). ³ В. Г. Левич, Ю. И. Яламов, ЖФХ, в печати. ⁴ A. Katchalsky, N. Shavit, H. Eisenberg, J. Polym. Sci., **13**, 69 (1954).