

University of Groningen

Studies on the behaviour of some polyelectrolytes in solution

Pals, Derk Teije Frits

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
1952

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Pals, D. T. F. (1952). *Studies on the behaviour of some polyelectrolytes in solution*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING.

In deze studie wordt het gedrag onderzocht van enkele polyelectrolyten in oplossing. Hierbij wordt speciaal gelet op de invloed van NaCl, in variërende hoeveelheden bijgevoegd, op de viscositeit, de osmotische druk en de titratie-constante. Als studie-object dienen de natriumzouten van pectine en van drie soorten carboxymethylcellulose.

Uit het onderzoek blijkt, dat deze klasse van stoffen zich — voor zover het de viscositeit en de osmotische druk betreft — bij hoge electrolyt-concentratie analoog aan ongeladen polymeren gedraagt. De titratie-constante wordt in dit geval practisch onafhankelijk van de dissociatiegraad. Bij lagere electrolyt-concentraties treden afwijkingen op, die verklaard kunnen worden uit de aanwezigheid van ladingen op en nabij het molecuul (kluwenmodel).

Na een algemene inleiding, waarin kort de historische ontwikkeling en de nieuwere litteratuur op dit gebied worden gememoreerd, volgen een drietal hoofdstukken waarin de genoemde drie aspecten: viscositeit, osmotische druk en titratie-curve, worden behandeld. Ieder hoofdstuk bestaat uit een theoretische inleiding en aantal paragrafen waarin de gevolgde meetmethode, de resultaten en een toetsing van deze resultaten aan de hand van bestaande theorieën worden beschreven.

In hoofdstuk I wordt eerst de theorie van de viscositeit geresumeerd (*Kuhn-Künzle-Katchalsky* en *Hermans-Overbeek*) waarna wordt aangegeven hoe door metingen bij constante ionaire sterkte in het η_{sp}/c versus c diagram rechte lijnen worden verkregen, die bij extrapolatie de intrinsieke viscositeit leveren. Vervolgens wordt nagegaan hoe groot het effect van de oppervlaktespanning op de uitlooptijd bij capillair viscometers van het Ostwald en het Ubbelohde type is.

Na een opsomming van de experimentele gegevens verkregen bij metingen aan het Na-pectinaat en Na-carboxy-methylcellulose (met wisselende polyelectrolyt en NaCl concentraties) worden deze vergeleken met de theorie van *Hermans* en *Overbeek*. De overeenstemming blijkt goed te zijn. De waarde voor de effectieve monomeerlengte is vergelijkbaar met die welke door andere onderzoekers bij

cellulosederivaten is gevonden. De straal van de monomere groep, die men door toepassing van de wet van Stokes op het parelsnoermodel kan berekenen blijkt enige malen kleiner dan men uit de atoomafstanden zou verwachten, een verschijnsel dat reeds meer is waargenomen. De hellingen van de η_{sp}/c versus c lijnen zijn niet evenredig met $[\eta]^2$ zoals bij ongeladen polymeerfracties van verschillende molecule-gewichten. De verhouding tussen de helling en $[\eta]^2$ blijkt sterk toe te nemen met afnemende ionaire sterkte.

De metingen van de osmotische druk, beschreven in het tweede hoofdstuk, worden uitgevoerd in een apparaat volgens *Fuoss* en *Mead*. De gereduceerde osmotische druk blijkt steeds lineair afhankelijk van de polymeer concentratie. Het gemeenschappelijke snijpunt van deze lijnen in het π/c versus c diagram met de π/c -as is een maat voor het molecuulgewicht. De verhouding tussen de hellingen van deze lijnen is zoals de theorie van de Donnan-evenwichten die aangeeft. De absolute waarde van deze helling wijkt ongeveer een factor 2 af van de berekende, wat waarschijnlijk moet worden toegeschreven aan het feit dat de activiteiten gelijk gesteld zijn aan de concentraties.

De potentiometrische titraties geven variaties in de pK waarden te zien, die veel groter zijn dan men op grond van gegevens uit de viscositeitsmeting kan berekenen. Hiervoor wordt getracht een verklaring te geven.