

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 5

УДК 541.64 : 537.226

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ СУСПЕНЗИЙ ИОНООБМЕННЫХ ЧАСТИЦ

*Фролов В. И., Кузнецова Н. П., Гудкин Л. Р.,
Мишаева Р. Н.*

Исследование диэлектрических свойств седиментационно устойчивых супензий частиц макросетчатого ионита с карбоксильными ионогенными группами показало, что наряду с известной низкочастотной (НЧ) областью дисперсии существует высокочастотная (ВЧ) область диэлектрической дисперсии в радиочастотном диапазоне с критической частотой, не зависящей от размера частиц. Вариация размера частиц, их концентрации и природы противоиона позволили установить основные закономерности ВЧ-области диэлектрической дисперсии и предложить механизм, объясняющий ее происхождение, а именно связать ее с релаксацией ионного распределения «субъединиц», включающих некоторое число ионогенных групп внутри частицы ионита. Обнаружены и интерпретированы специфические эффекты, связанные с коллоидной и электрохимической природой исследованных систем.

Изучение диэлектрических свойств полимерных электролитных систем — растворов линейных полионов [1—6], ионообменных мембран [7—9], супензий ионообменных частиц [10—12] позволяет получать информацию о равновесной и динамической структуре атмосферы противоионов. Последняя прямо связана со структурой полизэлектролита и, в конечном счете, определяет совокупность многих его свойств — взаимодействие макроионов друг с другом, с другими полизэлектролитами, с электрическим полем и т. д.

Закс и Шпиглер [13] изучали диэлектрическое поведение супензий ионообменных частиц Амберлит IR-120 (ионогенные группы $-COOH$) в воде и водном солевом растворе $CaCl_2$ в связи с изучением ионообменного равновесия. В диапазоне частот 20—90 MHz для бессолевой супензии обнаружена дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ' ; ϵ' возрастала с понижением частоты и достигала 250 при 20 MHz . Однако характеристики и молекулярный механизм наблюдавшейся области дисперсии не были установлены и трактовка наблюдаемых свойств основывалась на учете гетерогенной природы системы и была проведена с помощью эквивалентных электрических схем.

Айнольф и Карстенсен [14] исследовали диэлектрические свойства супензии частиц микронного размера крупнопористого катионита VR-70 (ионогенные группы $COOH$) в смешанной водородно-натриевой форме (H^-Na -форме). В диапазоне частот 20 Hz — 100 MHz для сильно концентрированной супензии (объемная доля $\phi \approx 0,5$) авторы обнаружили единственную низкочастотную (НЧ) область диэлектрической дисперсии с критической частотой f_1 в диапазоне звуковых частот и статическим диэлектрическим инкрементом $\Delta\epsilon_0' = \epsilon_0' - \epsilon_\infty'$, достигавшим значения 10^3 — 10^4 и более. Они исследовали зависимость диэлектрических характеристик f_1 и $\Delta\epsilon_0'$ от радиуса частиц R , концентрации электролита n_0 , объемной плотности заряженных ионогенных групп N и подвижности противоионов μ . Как показали Айнольф и Карстенсен, существование указанной области дисперсии обусловлено диффузионной релаксацией атмосферы связанных противоионов вдоль касательных к поверхности сферической частицы градиентов концентрации, созданных электрическим полем в приповерхностном слое, т. е. механизмом, аналогичным предложенному Шварцем [14] для супензии коллоидных частиц с поверхностной плотностью заряда.

В настоящей работе исследованы диэлектрические свойства водных суспензий частиц микронного размера макросетчатого катионита со слабокислыми ионогенными группами (COOH). Измерения проводили при 25° в диапазоне частот внешнего электрического поля $f=30 \text{ кГц} - 30 \text{ МГц}$. Существенным обстоятельством явилось то, что частицы находились во взвешенном состоянии и не оседали за время измерения. Это позволило работать с концентрациями 1% и ниже без какого-либо влияния оседания на измеряемые характеристики. Благодаря этому удалось впервые обнаружить для суспензии вторую, более высокочастотную (ВЧ) область дисперсии, частично перекрывающуюся с НЧ-областью, определить ее характеристики — удельный статический диэлектрический инкремент $\Delta\epsilon_{02}'/c$, наивероятнейшее время $\tau_2=(2\pi f_2)^{-1}$ и ширину спектра времен релаксации, характеризуемую параметром $(1-\beta)$, исследовать ее закономерности, предложить молекулярный механизм релаксации. Варируемыми параметрами были: 1) размер частиц (диаметр $d=0,35; 0,65; 1,3 \text{ мкм}$); 2) природа противоиона (Н-форма и Н- Na -форма); 3) концентрация частиц ($3-12 \text{ г/л}$, т. е. $0,03-0,12 \text{ г}\cdot\text{экв COOH-групп/л}$); 4) степень нейтрализации α' ($0,06-0,14$).

Исследуемый набухающий карбоксильный полиполиэлектролит является сополимером метакриловой кислоты и этилендиметакриламида (2,5 мол.%) [15]. Полная обменная емкость (количество титруемых групп $-\text{COOH}$) катионита, по данным потенциометрического титрования, составляла $10 \text{ мг}\cdot\text{экв}$ на 1 г сухого сополимера. Исследуемый макросетчатый полиполиэлектролит представляет собой набухающий гель — объемный коэффициент набухания $K_{\text{наб}}=4$ для Н-формы, для смешанной Н- Na -формы при $\alpha'=0,1$, $K_{\text{наб}}=9$. Фракции частиц, практически монодисперсных по размеру, получали механическим измельчением блок-сополимера и фракционированием полученной суспензии центрифугированием с последующей многократной отмыvkой бидистиллятом. Концентрацию суспензии с определяли по сухому остатку. Размер частиц оценивали методом спектра мутности в модификации Кленина и Щеголова [16]. Исследованные суспензии были седиментационно-устойчивы не менее 4–5 час., что проверено в отдельных экспериментах, а также подтверждено постоянством измеряемых электрических параметров — удельной электропроводности k_0 и диэлектрической проницаемости — в течение этого времени.

Нейтрализацию сетчатого полиполиэлектролита проводили добавлением рассчитанного количества щелочи ($\text{мг}\cdot\text{экв NaOH}$). Оцененная из кривых титрования степень ионизации α COOH -групп для Н-формы при $\text{pH } 5$ составляла 3% ($\alpha=0,03$), для частично нейтрализованной Н- Na -формы α' изменялась в пределах 0,06–0,14.

Измельчение ионита приводит к увеличению кажущейся константы диссоциации COOH -групп ($\text{pK}=7,1$ для $d=80-125 \text{ мкм}$ и $6,6$ для $d=1 \text{ мкм}$). Это может быть интерпретировано как следствие увеличения в суспензии доли поверхностных групп COOH , которые являются более кислыми, чем группы, находящиеся внутри частиц. С такой трактовкой согласуются результаты диэлектрических измерений по зависимости удельного статического диэлектрического инкремента ВЧ-области от размера частиц.

Удельная электропроводность суспензии частиц в Н-форме $k_0=(1,4-14)\cdot10^{-5} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ слабо зависела от концентрации и определялась степенью отмычки суспензии и обычно возрастала при уменьшении размера частиц. Для суспензии частиц в Н- Na -форме k_0 в несколько раз больше и зависит от α' .

В диапазоне частот внешнего электрического поля $30 \text{ кГц} - 30 \text{ МГц}$ при $25\pm0,1^\circ$ измеряли электрическую емкость C ячейки с суспензией и ее электропроводность на переменном токе G_f . Термостатируемая ячейка цилиндрической конструкции (объем заполнения 2,7 мл) из нечерненой платины с изолятором из тefлона была смонтирована для уменьшения последовательной индуктивности вводов L_b на 75-омном коаксиальном разъеме, с помощью которого ее подключали к измерительному мосту. Экспериментально определенная величина $L_b=1,08\cdot10^{-8} \text{ Гн}$. Собственная емкость ячейки ($C^*=dC/d\varepsilon'=2,21 \text{ пФ}$), емкость рассеяния ($C_n=2,5 \text{ пФ}$) и индуктивность вводов L_b были определены при заполнении ее десорбированной водой ($\varepsilon^{25}=78,5$). Для учета приэлектродной поляризации (существенной при частотах ниже $0,4 \text{ МГц}$) сравнивали электрическую емкость ячейки, заполненной исследуемой суспензией и изопроводящим раствором NaCl (поправка $\Delta C_f'$). Аналогичным образом учитывали существенное при частотах выше 2 МГц влияние на измеряемый импеданс индуктивности вводов L_b ячейки (поправки $\Delta C_f''$ и $\Delta G_f''$). В результате, в используемом диапазоне частот погрешность определения C не превышала $\pm 0,5 \text{ пФ}$ и $G_f\pm 5\cdot10^{-6} \text{ ом}^{-1}$ (при $f\leqslant 5 \text{ МГц}$), $\pm 10^{-5} \text{ ом}^{-1}$ ($f\leqslant 15 \text{ МГц}$) и $\pm 10^{-4} \text{ ом}^{-1}$ ($f>15 \text{ МГц}$).

Диэлектрическую проницаемость ϵ' суспензий и их диэлектрическое поглощение в радиочастотном диапазоне $\Delta\epsilon_2''$ определяли по формулам

$$\epsilon'=(C-C_n-\Delta C_f'-\Delta C_f'')/C^* \quad \Delta\epsilon_2''=(G_f-G_0'-\Delta G_f'')/2\pi f C^*,$$

где G_0' — НЧ проводимость исследуемой области дисперсии, отличающаяся от сквозной омической проводимости G_0 тем, что содержит некоторый релаксационный вклад НЧ-области. Критическую частоту дисперсии f_2 определяли как частоту, при которой диэлектрическое поглощение $\Delta\epsilon_2''$ достигает максимума.

Для супензий частиц всех исследованных размеров (диаметр $d=0,35$; 0,65; 1,3 мкм) в Н- и Н-На-форме и при всех концентрациях ($c=0,03$ — $-0,12$ г·экв СООН-групп/л) в используемом диапазоне частот наблюдается область дисперсии, частично перекрывающаяся с высокочастотным «хво-

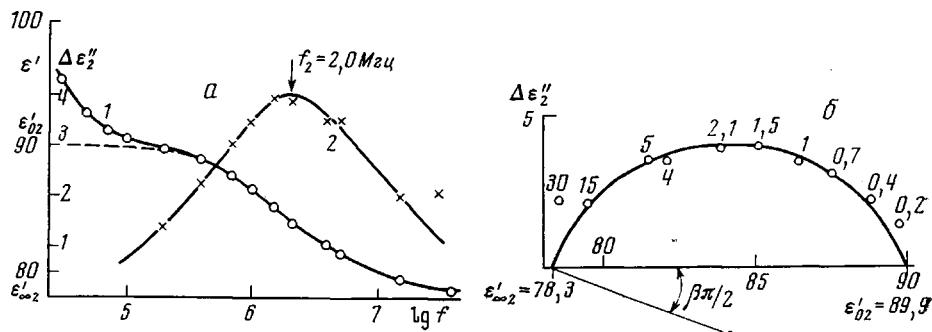


Рис. 1. Зависимости $\epsilon' - \lg f$ (1) и $\Delta\epsilon_2'' - \lg f$ (2) (а) и зависимость $\Delta\epsilon_2'' - \epsilon'$ (б) для супензий в Н-форме с концентрацией $c=0,5$ г/л (диаметр частиц 1,3 мкм)

стом» НЧ-области. Критическая частота ВЧ-области не зависит от размера частиц в отличие от таковой НЧ-области; последняя уменьшается при увеличении размеров [11]. Разделение областей дисперсии (в частотной шкале) тем больше, чем больше размер и ниже концентрация частиц, оно также улучшалось при переходе от Н-формы к Н-На-форме.

На рис. 1 приведены кривые диэлектрической дисперсии $\epsilon' - \lg f$, поглощения $\Delta\epsilon_2'' - \lg f$ и диаграмма Коула-Коула для супензии частиц ионита с $c=0,5$ г/л и $d=1,3$ мкм в Н-форме. Видно, что максимум поглощения наблюдается при $f_2=2,0 \pm 0,2$ МГц (соответствующее наивероятнейшее время релаксации $\tau_2=(2\pi f_2)^{-1}=(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-8}$ сек. Экспериментальные точки зависимости $\Delta\epsilon_2'' - \epsilon'$ хорошо укладываются на дугу окружности с центром ниже оси. Таким образом, ВЧ-область диэлектрической дисперсии описывается уравнением Коула-Коула [17] $\epsilon_2^*=\epsilon_\infty^*+\Delta\epsilon_0'/[1+(i\omega\tau_2)^{1-\beta}]$ с параметром распределения $1-\beta=0,77$. С помощью круговых диаграмм получены величины $\epsilon_0^*=90,1$, $\epsilon_\infty^*=78,3$, $\Delta\epsilon_0'=\epsilon_0^*-\epsilon_\infty^*=11,8$, соответственно, $\Delta\epsilon_0'/c=236$ (г·экв/л) $^{-1}$. Аналогичные построения были выполнены для супензий других концентраций. Результаты обобщены в

Таблица 1

Диэлектрические характеристики высокочастотной области дисперсии для супензий частиц с $d=1,3$ мкм микросетчатого карбоксильного ионита в Н-форме ($T=25^\circ$)

c , г·экв/л	$\Delta\epsilon_0'$	$\Delta\epsilon_0'/c$, (г·экв/л) $^{-1}$	f_2 , МГц	$1-\beta$	$G_0' \cdot 10^3$, ом $^{-1}$
0,12	30,7	255	1,8	0,71	0,378
0,09	22,7	251	1,8	0,72	0,496
0,07	14,4	203	2,0	0,75	0,703
0,05	11,8	236	2,0	0,77	0,346
0,03	6,7	223	2,5	0,76	0,438

табл. 1. Концентрационные зависимости диэлектрических характеристик ВЧ-области дисперсии представлены на рис. 2, откуда следует, что величины $\Delta\epsilon_{02}'/c$, f_2 и $1-\beta$ практически не зависят от c , хотя все же обнаруживается некоторая тенденция $\Delta\epsilon_{02}'/c$ и $\tau_2 = (2\pi f)^{-1}$ к понижению и сужение спектра времен релаксации с уменьшением концентрации частиц.

В табл. 2 приведены результаты изучения влияния размера частиц, природы противоиона и степени нейтрализации на характеристики ВЧ-области дисперсии. Из этих данных следует, что, во-первых, значения f_2 и $\Delta\epsilon_{02}'/c$ резко возрастают при переходе от Н- к Н-На-форме, во-вторых, f_2 не зависит от размера частиц для обеих форм ионита, в-третьих, $\Delta\epsilon_{02}'/c$ зависит от размера частиц, возрастающая при увеличении d , в-четвертых, $\Delta\epsilon_{02}'/c$ зависит от степени нейтрализации α' .

В настоящей работе для седиментационно-устойчивых суспензий карбоксильного катионита удалось обнаружить наряду с НЧ-областью диэлектрической дисперсии область дисперсии в радиочастотном диапазоне с критической частотой f_2 , не зависящей от размера частиц. Измерение ϵ' и проводимости G , суспензий позволило построить диаграммы Коула-Коула для суспензий указанных концентраций, с их помощью «выделить» ВЧ-область и надежно определить ее характеристики (f_2 , $\Delta\epsilon_{02}'/c$, $1-\beta$). Параметры ВЧ-области дисперсии, характер влияния на них концентрации и размера частиц существенно отличаются от таковых для НЧ-области, исследованной в работе [11]. Эти различия состоят в следующем: 1) значения $\Delta\epsilon_{02}'/c$ и τ_2 ниже таковых для НЧ-области (т. е. сравнительно с $\Delta\epsilon_{01}'/c$ и τ_1); 2) отсутствует концентрационная зависимость для $\Delta\epsilon_{02}'/c$ и τ_2 ; 3) τ_2 не зависит от размера частиц, в то время как τ_1 существенно от него зависит; 4) ВЧ-область характеризуется более узким спектром времен релаксации ($1-\beta=0,75$), который практически не зависит от концентрации, размера частиц и природы противоиона.

Абсолютные значения $\Delta\epsilon_{02}'/c$ и τ_2 , характер зависимости от размера частиц и природы противоиона показывают, что, как и НЧ, область ВЧ обусловлена определенной формой коллективной подвижности связанных противоионов, хотя и отличающейся от той, которая обуславливает существование НЧ-области.

В случае суспензии частиц в Н-форме ВЧ-область может быть связана с поляризацией во внешнем переменном электрическом поле атмосферы протонов внутри частиц, появившихся в результате диссоциации незначительной доли карбоксильных групп по реакции $-\text{COOH} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}^+$. Количество диссоциированных COOH -групп суспензии при $\text{pH } 5,0$, оцененное из данных по титрованию, составляет не более 3% от общего числа групп. В случае же Н-На-формы даже при самых малых степенях нейтрализации ($\alpha'=0,06$) основной вклад в наблюдаемый эффект дают осцилляции облака противоионов Na^+ , хотя некоторый вклад могут дать и протоны, атмосфера которых менее лабильна и более диффузна, о чем свидетельствуют меньшие значения $\Delta\epsilon_{02}'/c$ и τ_2 для Н-формы по сравнению с таковыми для Н-На-формы.

Переходя к обсуждению возможных механизмов, ответственных за появление ВЧ-области дисперсии, заметим, что попытка связать ее происхождение с частотно-зависимой поляризацией границы раздела гетерогенной системы частица — окружающий электролит нормальными к ней потоками свободных противоионов внутри или вне частицы (поляризация

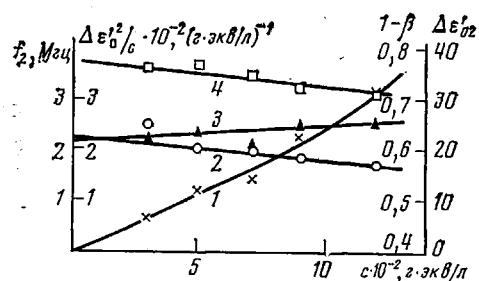


Рис. 2. Концентрационные зависимости $\Delta\epsilon_{02}'$ (1), f_2 (2), $\Delta\epsilon_{02}'$ (3) и $1-\beta$ (4) для суспензий частиц диаметром 1,3 мкм в Н-форме

Таблица 2

Зависимость диэлектрических характеристик высокочастотной области дисперсии суспензий от размера частиц d , природы противоионов и степени нейтрализации α'

Форма	$c, \text{г}\cdot\text{моль}/\text{л}$	$\Delta\epsilon_{02}'/c, (\text{г}\cdot\text{моль}/\text{л})^{-1}$	$f_2, \text{МГц}$	$1-\beta$	$G_0' \cdot 10^3, \text{ом}^{-1}$
$d=0,35 \text{ мкм}$					
H-форма	0,059	—	1,8	—	1,82
	0,14	—	2,1	—	3,4
H-Na-форма $(\alpha'=0,1)$	0,052	290	8	0,77	6,3
$d=0,65 \text{ мкм}$					
H-форма	0,07	120	2,1	0,73	0,56
	0,14	131	2,0	0,78	0,56
H-Na-форма $(\alpha'=0,14)$	0,07	397	10	0,71	3,9
$d=1,3 \text{ мкм}$					
H-форма	0,05	236	2	0,77	0,346
	0,12	255	1,8	0,71	0,378
H-Na-форма $(\alpha'=0,06)$	0,037	800	8,7	0,75	3,05

Максвелла — Вагнера [18]) оказывается несостоительной. В предельном случае разбавленной суспензии сферических частиц (объемная доля частиц $\Phi \rightarrow 0$) выражение для статического диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon_0' = \epsilon_0' - \epsilon_\infty'$ (т. е. при $f \rightarrow 0$) и времени релаксации τ имеет вид [19]

$$\Delta\epsilon_0' = \frac{9\varphi(\epsilon_1' k_2 - k_1 \epsilon_2')^2}{(\epsilon_2' + 2\epsilon_1')(k_2 + 2k_1)^2}$$

$$\tau = \frac{\epsilon_2' + 2\epsilon_1'}{k_2 + 2k_1} \cdot \epsilon_v',$$

где $\epsilon_v' = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ ф}\cdot\text{см}^{-1}$. При известных величинах диэлектрической проницаемости ϵ_1' и удельной электропроводности k_1 окружающего электролита и определенных из опыта $\Delta\epsilon_0'$, τ и φ решение системы двух уравнений приводит при всех φ к отрицательным значениям двух неизвестных — диэлектрической проницаемости ϵ_2' и удельной электропроводности k_2 частицы. К тому же совпадение величин f_2 для суспензий в H-форме с различной электропроводностью окружающего электролита также не согласуется с механизмом Максвелла — Вагнера.

Происхождение ВЧ-дисперсии может быть связано с поляризацией ионной атмосферы ограниченных областей внутри частицы ионита, включающих некоторое число ионогенных групп, и релаксацией их ионного распределения. Для краткости эти области мы называем субъединицами. Предлагаемая интерпретация естественным образом объясняет независимость f_2 от размера частиц, поскольку, в этом случае f_2 определяется размером субъединицы и диффузностью ее ионной атмосферы.

Два экспериментальных факта кажутся, на первый взгляд, странными (табл. 2). Первый — возрастание $\Delta\epsilon_{02}'/c$ для H- и H-Na-форм при переходе к суспензиям более крупных частиц, в то время как f_2 сохраняет свое значение. Второй — большая величина инкремента для суспензии крупных частиц ($d=1,3 \text{ мкм}$) в H-Na-форме ($\alpha'=0,06$) по сравнению с инкрементом для суспензии более мелких частиц ($d=0,65 \text{ мкм}$, $\alpha'=0,14$), несмотря на меньшую (расчетную) степень нейтрализации в первом случае ($\alpha'=0,06$ по сравнению с 0,14).

Первый факт можно объяснить, если принять во внимание два следующие обстоятельства. Во-первых, то, что обсуждаемая ВЧ-область дисперсии обусловлена поляризацией ионных атмосфер «субъединиц», находящихся внутри ионообменной частицы. Во-вторых, с увеличением размера частиц отношение объема частицы V к ее поверхности S , а следовательно, отношение числа ионогенных групп в объеме и на поверхности возрастает пропорционально радиусу частицы R ($V \sim R^3$, $S \sim R^2$). Следовательно, при одинаковом общем числе ионогенных групп в двух суспензиях (т. е. при одинаковой весовой концентрации частиц) число ионогенных групп в объеме частиц (и, соответственно, число «субъединиц») больше для суспензии более крупных частиц. Таким образом, возрастание $\Delta\epsilon_{02}'/c$ суспензии при увеличении R частиц объясняется увеличением числа ионогенных групп (и «субъединиц») внутри них из общего количества групп, включающего и расположенные на поверхности.

Второй факт означает, что в данном случае число нейтрализованных ионогенных групп COO^-Na^+ внутри объема частицы в суспензии более крупных частиц больше, несмотря на меньшую (расчетную) степень нейтрализации α' . Это можно понять, если допустить, что при титровании в первую очередь происходит нейтрализация групп COOH на поверхности частиц. Для суспензии мелких частиц число поверхностных групп больше, в результате при малых α' группы в объеме нейтрализованы в значительно меньшей степени. С этим согласуется упомянутое выше увеличение кажущейся константы ионизации pK COOH -групп в суспензии ионита по мере его измельчения.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, N. Y., 1971.
2. S. B. Sachs, A. Katchalski, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 77, 1969.
3. D. J. Allen, S. M. Neale, P. J. Tait, *J. Polymer Sci.*, **10**, A-2, 433, 1972.
4. A. Minakata, N. Imai, *Biopolymers*, **11**, 329, 1972.
5. F. van der Town, M. Mandel, *Biophys. Chem.*, **2**, 231, 1974.
6. В. И. Фролов, А. Д. Морозова, Высокомолек. соед., **Б19**, № 6, 1977.
7. S. Takeshita, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **84**, 569, 1963.
8. J. R. Segal, *J. Theoret. Biol.*, **14**, 11, 1967.
9. В. И. Фролов, Б. В. Москвичев, Г. В. Самсонов, Ж. физ. химии, **46**, 1180, 1972.
10. J. M. Schurr, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2407, 1964.
11. C. W. Einolf, E. L. Carstensen, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1091, 1971.
12. И. Н. Симонов, Диссертация, 1974.
13. S. B. Sachs, K. S. Spiegler, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1214, 1964.
14. G. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2636, 1962.
15. А. А. Ваншнейдт, В. А. Динабург, К. М. Генендер, С. Н. Коробейникова, Авт. свид. 168424, 1963.
16. С. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Высокомолек. соед., **A13**, 1919, 1971.
17. K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341, 1941.
18. K. W. Wagner, *Arch. Electrotechn.*, **3**, 83, 1914.
19. H. P. Schwan, G. S. Schwarz, J. Maczuk, H. Pauly, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2630, 1962.