

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ПОЛИ-(4-ВИНИЛ-N-БЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ) ХЛОРИДА**

**Фролов В. И., Морозова А. Д.**

Равновесная и динамическая структура ионной атмосферы полиэлектролитов определяются природой полимера (природой ионогенных групп, особенностями первичной структуры, конформацией, характером присоединения заряженных групп к полимеру и их линейной плотностью), типом противоионов, а также концентрацией макроионов в растворе и свойствами растворителя (диэлектрической проницаемостью, ионной силой,  $T$ , pH [1]). В свою очередь свойства атмосферы противоионов оказывают существенное влияние на избирательность взаимодействия макроионов с ионами сложных органических веществ. Информацию о динамической структуре ионной атмосферы полиэлектролитов можно получить с помощью диэлектрических измерений [1]. В данной работе исследованы диэлектрические свойства водных растворов поли-(4-винил-N-бензилтриметиламмоний) хлорида (ПВБА), являющегося полимерной четвертичной аммониевой солью (ионогенные группы  $-N^+(CH_3)_3$ , противоионы  $-Cl^-$ ). Выбор этого полиэлектролита в качестве объекта исследования обусловлен следующими обстоятельствами. Во-первых, ПВБА является водорастворимым линейным аналогом спиртого трехмерного полиэлектролита анионита АВ-17. Во-вторых, закономерности взаимодействия АВ-17 и ПВБА с рядом органических веществ изучены достаточно подробно [2, 3]. И, наконец, изучение диэлектрических свойств ПВБА в водных растворах представляет самостоятельный интерес, ибо этот полиэлектролит может служить хорошей модельной системой, а исследований полиоснований (в частности, полиаминов) диэлектрическим методом крайне мало [4, 5].

В настоящей работе исследовали водные растворы ПВБА с молекулярной массой  $5,5 \cdot 10^{-4}$ . Полная обменная емкость по группам  $N^+(CH_3)_3$  составляла  $4,6 \text{ мг-экв/g}$ , что соответствует степени замещения 100%. Для устранения избыточной низкомолекулярной соли раствор полиэлектролита пропускали через колонку с Сефадексом С-25, а для перевода в  $\text{OH}^-$ -форму — через ионообменную колонку с ионитом Даузик-1. Все растворы готовили в дезинфицированной дистиллированной воде, а их концентрацию определяли спектрофотометрически.

В диапазоне частот внешнего электрического поля  $50 \text{ кГц} - 30 \text{ МГц}$  при  $25,0 \pm 0,1^\circ$  измерены электрическая емкость  $C_f$  ячейки с раствором полимера и ее электропроводность при переменном токе  $G_f$ . Измерения проводили в цилиндрической ячейке с объемом заполнения 2,7 мл из нечирненной платины с изолятором из тефлона. Для уменьшения последовательной индуктивности вводов  $L_b$  ячейка смонтирована непосредственно на 75-омном коаксиальном разъеме, с помощью которого ее подключали к измерительному мосту. Экспериментально определенное значение  $L_b = 1,08 \cdot 10^{-8} \text{ Гн}$ . Величины собственной емкости ячейки ( $C^* = \partial C / \partial \epsilon' = 2,21 \text{ пФ}$ ) и емкости рассеяния ( $C_n = 2,5 \text{ пФ}$ ) определены при  $25^\circ$  заполнением ее дезинфицированной водой ( $\epsilon^{25} = 78,5$ ) и измерением при  $f = 1 \text{ МГц}$ , где отсутствует вклад в измеряемую емкость приэлектродной поляризации и последовательной индуктивности. Приэлектродную поляризацию ячейки с исследуемым раствором, существенную при измерениях на частотах ниже  $0,4-1 \text{ МГц}$ , учитывали путем сравнения с емкостью ячейки, заполненной изопроводящим раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (поправка  $\Delta G_f'$ ). Аналогичным образом учитывали существенное на частотах выше  $5 \text{ МГц}$  влияние на измеряемый импеданс индуктивности вводов  $L_b$  (поправки  $\Delta C_f''$  и  $\Delta G_f''$ ). В результате во всем используемом диапазоне частот погрешность определения  $C_f$  не превышает  $\pm 0,5 \text{ пФ}$  и  $G_f \pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$ . Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$  растворов и диэлектрическое поглощение  $\Delta \epsilon_2''$  высокочастотной (ВЧ) области дисперсии определяли по формулам  $\epsilon' = (C_f - C_n - \Delta C_f' - C_f'') / C^*$  и  $\Delta \epsilon_2'' = (G_f - G_0' - \Delta G_f'') / 2\pi f C^*$ , где  $G_0'$  — низкочастотная проводимость исследуемой области дисперсии, отличающаяся от омической проводимости  $G_0$  раствора тем, что включает в себя некоторый релаксационный вклад низкочастотной области.

Для растворов ПВБА всех исследованных концентраций  $c_p = 0,1 - 0,8 \text{ г/л}$  ( $0,46 \cdot 10^{-3} - 3,69 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ) в использованном диапазоне частот обнаруживаются две частично перекрывающиеся области диэлектрической дисперсии, связанные с

двуима диэлектрически активными формами подвижности ассоциированных противоионов. Такое поведение типично для растворов полизелектролитов [4, 6–8]. При этом критическая частота  $f_1$  низкочастотной (НЧ) области диэлектрической дисперсии зависит от степени полимеризации  $z$  полимера, а критическая частота  $f_2$  ВЧ области — не зависит от  $z$ .

На рис. 1 приведены кривые диэлектрической дисперсии  $\epsilon'(\lg f)$  (кривая 1) и диэлектрического поглощения  $\Delta\epsilon_2''(\lg f)$  (кривая 2) (а) и диаграмма Коула–Коула  $\Delta\epsilon_2''(\epsilon')$  для раствора с концентрацией  $0,4 \text{ г/л}$  ( $1,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ). В настоящей ра-

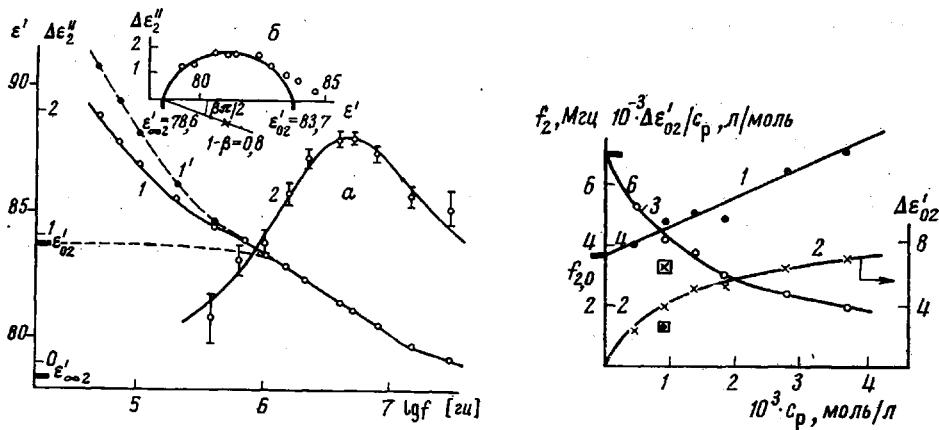


Рис. 1. Зависимость  $\epsilon'(\lg f)$  (1 и 1'),  $\Delta\epsilon_2''(\lg f)$  (2) (а) и диаграмма Коула – Коула  $\Delta\epsilon_2''(\epsilon')$  (б) для раствора ПВБА; 1 и 1' – без учета и с учетом паразитного эффекта приэлектродной поляризации соответственно

Рис. 2. Зависимость  $f_2$  (1),  $\Delta\epsilon_{02}'$  (2) и  $\Delta\epsilon_{02}'/c_p$  (3) от концентрации растворов ПВБА; точки, отмеченные квадратом, – для раствора полианиона в  $\text{OH}^-$ -форме

боте исследованы закономерности только ВЧ области, и построение диаграмм Коула–Коула позволяет определить величину статического диэлектрического инкремента ( $\Delta\epsilon_{02}' = \epsilon_{02}' - \epsilon_{\infty 2}$ ) указанной области дисперсии. При этом ВЧ диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'_{\infty 2} = 78,5 \pm 0,3$  при  $25^\circ$  практически не отличается от таковой для воды. Заметим, что используемая методика измерений не позволяет надежно определять характеристики НЧ области дисперсии ( $\Delta\epsilon_{01}'$  и  $f_1$ ). Аналогичные зависимости были получены для растворов других концентраций. Результаты этих измерений суммированы в таблице, где также приведены значения удельной электропроводности растворов  $\sigma_0'$ , полученные из измерений при самой низкой использованной частоте ( $f=50 \text{ кГц}$ ) и лишь незначительно отличающиеся (не более, чем на 1–2%) от омической проводимости.

Анализ полученных результатов показывает, что для растворов ПВБА наблюдаемая область дисперсии может быть описана уравнением Коула–Коула [9]

$$\epsilon_2^* = \epsilon_{\infty 2}' + \Delta\epsilon_{02}' / [1 + (i\omega\tau_2)^{1-\beta}],$$

в котором параметр распределения времен релаксации  $\beta$  не зависит от концентрации полизелектролита (так что  $1-\beta=0,76 \pm 0,04$  для всех  $c_p$ ), а наивероятнейшее время релаксации  $\tau_2 = (2\pi f_2)^{-1}$  и статический диэлектрический инкремент  $\Delta\epsilon_{02}'$  являются функциями концентрации полимера.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости  $f_2$ ,  $\Delta\epsilon_{02}'$  и удельного статического инкремента  $\Delta\epsilon_{02}'/c_p$ . Видно, что  $f_2$  линейно убывает с уменьшением  $c_p$  и предельное значение (при  $c_p \rightarrow 0$ )  $f_{2,0} = 3,7 \text{ МГц}$ , что соответствует  $\tau_{2,0} = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ . На этом же рисунке приведены экспериментальные значения  $\Delta\epsilon_{02}'/c_p$  и  $f_2$  для раствора ПВБА в  $\text{OH}^-$ -форме при  $c_p = 0,2 \text{ г/л}$ . Видно, что величины  $\Delta\epsilon_{02}'/c_p$  раствора полимера в  $\text{Cl}^-$ -форме выше, а  $f_2$  – ниже соответствующих значений для полизелектролита в  $\text{Cl}^-$ -форме. Зависимость от  $c_p$  имеет нелинейный характер, при этом  $\Delta\epsilon_{02}'/c_p$  возрастает с убыванием  $c_p$ . Построение графика зависимости  $c_p/\Delta\epsilon_{02}'$  от  $c_p$  дает возможность получить предельное значение  $(\Delta\epsilon_{02}'/c_p)_0$  при  $c_p \rightarrow 0$ , поскольку экспериментальные значения в этом случае хорошо укладываются на прямую линию (рис. 3), и отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $(\Delta\epsilon_{02}'/c_p)_0^{-1}$ . Для изученной системы  $(\Delta\epsilon_{02}'/c_p)_0 = 6900 \text{ л/моль}$ . Наклоны соответствующих концентрационных зависимостей  $f_2$  и  $c_p/\Delta\epsilon_{02}'$  позволяют получить параметры  $B'_2$  и  $B_2$ , характеризующие скорость изменения  $f_2$  и  $\Delta\epsilon_{02}'/c_p$  с изменением концентрации раствора полизелектролита.



[6—8] (при сопоставимых значениях  $c_p$  и ионной силы) указывают на относительно малые размеры субъединиц макроиона, т. е. на значительную свернутость макромолекул в условиях опыта. Это, по-видимому, является результатом взаимодействия бензольных колец соседних боковых радикалов. При этом следует учесть то обстоятельство, что электростатическое взаимодействие ионогенных групп друг с другом может быть ослаблено присутствием в растворе некоторого количества избыточной соли — оцененная из данных по электропроводности ионная сила растворов с  $c_p = 0,1 - 0,8 \text{ г/л}$  была не очень мала и составляла  $(2,7 - 15) \cdot 10^{-4} \text{ моль NaCl}$ . Это имело место для растворов полиэлектролита в  $\text{Cl}^-$ - и  $\text{OH}^-$ -формах.

Большие величины  $\Delta\epsilon_{02'}/c_p$  и  $\tau_2$  для растворов исследованного макроиона в  $\text{OH}^-$ -форме по сравнению с таковыми для  $\text{Cl}^-$ -формы показывают, что размер и диффузность ионной атмосферы субъединиц в первом случае больше, что обусловлено меньшей экранировкой ионогенных групп сильно гидратированными противоионами  $\text{OH}^-$ .

Таким образом, изучение диэлектрических свойств разбавленных водных растворов ПВБА позволило: установить основные закономерности ВЧ области диэлектрической дисперсии данной системы; определить параметры, характеризующие равновесную и динамическую структуру ионной атмосферы макроиона ( $(\Delta\epsilon_{02'}/c_p)_{c_p \rightarrow 0}$ ,  $\tau_{2,0}$ ,  $B'_2$ ,  $B_2$  и  $1-\beta$ ); показать зависимость поляризуемости и времен релаксации от типа противоионов, образующих ионную атмосферу ПЭ; получить информацию о локальной структуре полиона, в частности получить свидетельства значительной свернутости этого полиона по сравнению с другими в результате взаимодействия бензольных ядер.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, N. Y., 1971, p. 51.
2. А. Д. Морозова, Л. В. Дмитренко, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., **B14**, 353, 1972.
3. В. С. Пирогов, Л. В. Дмитренко, Г. В. Самсонов, Прикл. биохимия и микробиология, **3**, 363, 628, 1967.
4. H. M. Dintzis, J. L. Oncley, R. M. Fuoss, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **40**, 62, 1954.
5. M. Mandel, A. Jenard, Trans. Faraday Soc., **59**, 2158, 2170, 1963.
6. S. B. Sachs, A. Raziel, H. Eisenberg, A. Katchalsky, Trans. Faraday Soc., **65**, 77, 1969.
7. A. Minakata, N. Imai, Biopolymers, **11**, 329, 1972.
8. F. van der Touw, M. Mandel, Biophys. Chem., **2**, 223, 1974.
9. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., **9**, 341, 1941.
10. P. Debye, H. Falkengagen, Phys. Z., **29**, 121, 4019, 1928.
11. J. K. Maxwell, Electricity and Magnetism, v. 2, Oxford, 1892, p. 440.
12. C. T. O'Konski, J. Phys. Chem., **64**, 605, 1960.
13. D. J. Allen, S. M. Neale, P. J. T. Tait, J. Polymer Sci., **10**, A-2, 433, 1972.
14. F. van der Touw, M. Mandel, Biophys. Chem., **2**, 218, 1974.

УДК 541.64:547.22

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГАЛОИДАЛКИЛИРОВАНИЯ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

*Коршак В. В., Зубакова Л. Б., Жовнировская А. Б.,  
Кузьменко Н. Е.*

Известно, что получить поли-1-алкил-4-винилпиридиневые соли путем спонтанной полимеризации мономерных солей [1] довольно трудно, так как последние не удается выделить в чистом виде. Ряд областей применения вышеуказанных полимеров, в том числе в процессах очистки нефтесодержащих сточных вод [2], требует получения высокомолекулярных полиэлектролитов такого типа.