

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ СУЛЬФОКАТИОНИТА

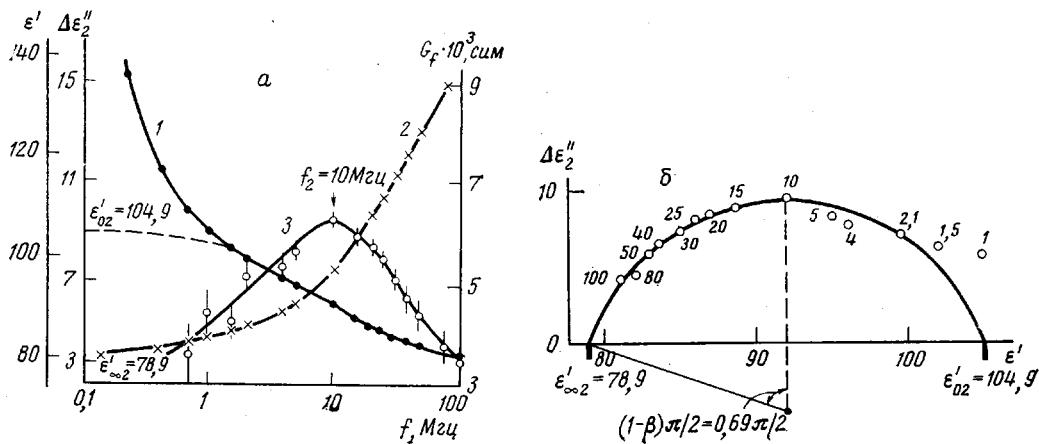
Фролов В. И., Морозова А. Д., Пирогов В. С.

При исследовании диэлектрических свойств супензий карбоксильного кационита в диапазоне частот внешнего электрического поля 20 Гц – 100 МГц Айнольф и Карстенсен [1] обнаружили единственную область дисперсии и поглощения с критической частотой f_1 в звуковом диапазоне. Существование низкочастотной (НЧ) области дисперсии авторы связали с поляризацией двойного электрического слоя (ДЭС), существующего вокруг частицы ионита, и диффузионной релаксацией ионного распределения в ДЭС вдоль касательных градиентов концентрации, создаваемых электрическим полем. Изучение диэлектрических свойств разбавленных седиментационно устойчивых супензий карбоксильного кационита позволило нам обнаружить наряду с НЧ-областью еще и высокочастотную (ВЧ) область с критической частотой $f_2=10^6$ – 10^7 Гц [2]. Было показано, что ВЧ-область дисперсии связана с некоторой формой коллективной тепловой подвижности ассоциированных противоионов, локализованных внутри частиц ионита. В настоящей работе излагаются результаты изучения диэлектрических свойств водных седиментационно устойчивых супензий частиц сульфокационита в водородной форме (ионогенные группы SO_3^- , противоионы H^+).

Ионит Даузкс-50 (аналог отечественного кационита КУ-2) является сульфированным сополимером стирола с 1 мол. % спивающего агента – дивинилбензола. В работе использована фракция ионита с размером частиц не более 3 $\mu\text{м}$, что было определено с помощью оптического микроскопа. Полная обменная емкость ионита в H^+ -форме, определенная потенциометрическим титрованием, составляла 5,6 мг-экв на 1 г сухого ионита, что соответствует 100% сульфирования. Перед измерениями водную супензию пропускали через колонку с сефадексом Г-75 для удаления низкомолекулярных ионных примесей. Концентрацию частиц в супензии с изменяли от 1,2 до 4 г/л (соответственно $(0,67$ – $2,24) \cdot 10^{-2}$ г-экв/л) и определяли взвешиванием сухого остатка после выпаривания.

Удельная электропроводность супензий $\sigma_0=(0,8$ – $1,6) \cdot 10^{-4}$ $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Измерение электрической емкости ячейки с супензией C и ее электропроводности при переменном токе G , проводили при $25,0\pm 0,1^\circ$ в диапазоне частот внешнего электрического поля $f=50$ кГц – 100 МГц с помощью стандартной аппаратуры в цилиндрической ячейке из нечерненой платины с изолятором из тefлона. Объем заполнения ячейки 2,7 мл, собственная емкость $C^*=\partial C/\partial e'=2,20$ пФ, емкость рассеяния $C_\pi=3,0$ пФ, последовательная индуктивность вводов $L_b=8,63 \cdot 10^{-8}$ гн. Калибровка ячейки, методика учета паразитных эффектов приэлектродной поляризации (поправка ΔC_1 , существенная при $f<0,4$ МГц) и последовательной индуктивности вводов (поправки ΔC_2 и ΔG_2 , существенные при $f>2$ МГц) описаны в [2, 3]. Диэлектрическую проницаемость ϵ' и диэлектрическое поглощение $\Delta\epsilon_2''$ ВЧ-дисперсии определяли по формулам $\epsilon'=(C-C_\pi-\Delta C_1-\Delta C_2)/C^*$; $\Delta\epsilon_2''=(G_f-G_0'-\Delta G_2)/2\pi f C^*$, где G_0' – низкочастотная проводимость ВЧ-области дисперсии.

В используемом диапазоне частот 0,05–100 МГц для супензий всех исследованных концентраций обнаружены две частично перекрывающиеся области дисперсии. На рисунке, *a* представлены частотные зависимости ϵ' , G , для супензии с $c=2,24 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л, а также диэлектрического поглощения ВЧ-области дисперсии $\Delta\epsilon_2''$. Применяемая методика не позволяла надежно определить характеристики НЧ-области – ее статический диэлектрический инкремент $\Delta\epsilon_{01}'/c=(\epsilon_{01}'-\epsilon_\infty')/c$ и критическую частоту f_1 . В работе наблюдали только высокочастотную часть НЧ-области дисперсии, перекрывающуюся с ВЧ-областью дисперсии. Существование последней более четко проявляется в значительном возрастании электропроводности G , супензии при увеличении частоты выше 1 МГц .



Частотные зависимости ϵ' (1), G_f (2), $\Delta\epsilon_2''$ (3) (а) и диаграмма Коула – Коула (б) для суспензии сульфокатионита Дауэко-50 в H^+ -форме при концентрации $2,24 \text{ г-экв/л}$

При построении зависимости $\Delta\epsilon_2''$ от ϵ' для суспензии той же концентрации экспериментальные точки хорошо укладываются на дугу окружности с центром ниже оси абсцисс (рисунок, б). Таким образом, ВЧ-дисперсия может быть описана уравнением Коула – Коула [4]. Из рисунка следует, что для данной системы $f_2=10 \text{ M}^2 \text{Hz}$, $\Delta\epsilon_{02}'=26$, $\Delta\epsilon_{02}'/c=1160 (\text{г-экв/л})^{-1}$, $1-\beta=0,69$. Аналогичные зависимости были получены для суспензии других концентраций. Построение круговых диаграмм позволило определить величины ϵ_{02}' , $\epsilon_{\infty 2}'$, $\Delta\epsilon_{02}'=\epsilon_{02}'-\epsilon_{\infty 2}'$, $\Delta\epsilon_{02}'/c$, а также параметр распределения времен релаксации по Коулу – Коулу $(1-\beta)$ (таблица). На рисунке приведены концентрационные зависимости диэлектрических характеристик ВЧ-области дисперсии.

Диэлектрические характеристики высокочастотной области дисперсии сульфокатионита в водородной форме

$c \cdot 10^2 \text{ г-экв/л}$	ϵ_{02}'	$\epsilon_{\infty 2}'$	$\Delta\epsilon_{02}'$	$\Delta\epsilon_{02}'/c, (\text{г-экв/л})^{-1}$	$f_2, \text{ M}^2 \text{Hz}$	$(1-\beta)$	$G_f \cdot 10^3, \text{ ом}^{-1}$
2,24	104,9	78,9	26,0	1160	10	0,69	3,9
1,57	97,3	78,7	14,6	930	9	0,67	3,06
1,10	90,6	78,6	12,0	1090	10	0,69	2,40
0,67	85,2	78,5	6,7	1050	12	0,74	2,07
0,22	–	–	–	–	–	–	1,2

Из таблицы и рисунка видно, что $\epsilon_{\infty 2}'$ во всех случаях близка к 78,5, т. е. в пределах погрешности не отличается от диэлектрической проницаемости воды. Величина $\Delta\epsilon_{02}'$ пропорциональна концентрации, так что $\Delta\epsilon_{02}'/c$ от концентрации не зависит, точно так же, как и значения f_2 и $(1-\beta)$.

Таким образом, ВЧ-область дисперсии, обнаруженная для суспензии сульфокатионита в водородной форме, может быть описана уравнением

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

в котором $\Delta\epsilon_{02}'/c = 1050 \pm 100 (\text{г-экв/л})^{-1}$;

$$\tau_2 = (1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ сек}, (1-\beta) = 0,69 \pm 0,05.$$

Здесь $\Delta\epsilon_2^* = \Delta\epsilon_2' - i\Delta\epsilon_2''$; $\Delta\epsilon_{02}' = \epsilon_{02}' - \epsilon_{\infty 2}'$, $\omega = 2\pi f$; $i = \sqrt{-1}$, $\tau_2 = (2\pi f_2)^{-1}$; $\Delta\epsilon_2' = \epsilon_2' - \epsilon_{\infty 2}'$; $\epsilon_{\infty 2}' = 78,5 \pm 0,5$.

Указанные абсолютные значения $\Delta\epsilon_{02}'/c$ и τ_2 , а также независимость их от концентрации частиц в суспензии согласуются с предложенной ранее интерпретацией [2], согласно которой происхождение ВЧ-области дисперсии для суспензий ионообменных частиц связано с некоторой формой коллективной тепловой подвижности ассоциированных противоионов, локализованных внутри частиц ионита.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Einolf, E. L. Carstensen, J. Phys. Chem., 78, 1091, 1971.
2. В. И. Фролов, Н. П. Кузнецова, Л. В. Гудкин, Р. Н. Мишаева, Высокомолек. соед., A19, 984, 1977.
3. В. И. Фролов, А. Д. Морозова, Высокомолек. соед., B19, 425, 1977.
4. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.

УДК 541.64:547.553

ПОЛИАМИДОИМИДЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

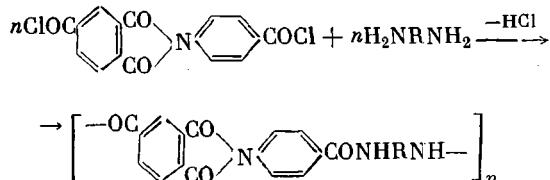
Гусинская В. А., Котон М. М., Батракова Т. В.,
Ромашкова К. А., Щербакова Л. М., Глухов Н. А.

Ранее на основе производных бис-(4-аминофенил)метана и диангидридов тетракарбоновых кислот были получены полиимиды (ПИ), растворимые в растворителях амидного типа, а также в диоксане и нитробензоле [1]. Растворимость ПИ в данном случае обусловлена наличием объемистых заместителей в диаминной компоненте.

В настоящей работе описан синтез и некоторые свойства полииамидоимидов (ПАИ), полученных на основе различных производных — 4,4'-диаминодифенилметана и имидсодержащего дихлорангидрида — 4-хлорформил-N-n-(хлорформилфенил)фтальимида.

Известно, что ПАИ, синтезированные одностадийным методом [2, 3], растворимы в DMAA, N-метилпирролидоне (N-МП) и лишь ограниченно в ДМФ. Представлялось интересным изучить влияние объемистых заместителей в диаминной компоненте на их растворимость и физико-механические свойства.

Синтез полимеров осуществляли низкотемпературной поликонденсацией в растворе N-МП по схеме



Реакцию проводили при $-10 - 0^\circ$ с последующим подъемом до комнатной температуры и выдержкой в течение 2 час.

Для нейтрализации HCl использовали окись пропилена. Концентрация исходных мономеров 15 %. Из образовавшегося прозрачного желтого вязкого раствора отливали пленки, сушили и определяли их растворимость, физико-механические свойства и термостабильность.