

УДК 541.64:547.261

ДИНАМИКА ИОННОЙ АТМОСФЕРЫ ГЕЛЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ В МЕТАНОЛЕ В РАДИОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ

© 2002 г. В. И. Фролов*, Т. П. Степанова*, Т. И. Борисова*,
О. Е. Филиппова**, А. Р. Хохлов**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 19.04.2001 г.
Принята в печать 29.05.2001 г.

Впервые изучены механизмы диэлектрической релаксации в набухших и сколлапсированных гелях сшитых полиэлектролитов в органическом растворителе. Для гелей натриевой соли полиметакриловой кислоты в метаноле в диапазоне частот 0.05–100 МГц обнаружена область диэлектрической релаксации, которая обусловлена нормальным по отношению к скелету цепи смещением противоионов Na^+ , ассоциированных в ионные пары с карбоксилатными группами $-\text{COO}^-$. Предложен механизм поляризации, объясняющий большую удельную величину фактора потерь в максимуме $[(\Delta\epsilon_2''_{\max}/w_2) = 20–160 \text{ г/г}]$ и ее зависимость от степени сшивания. Этот механизм включает смещение противоионов в ионных парах, а также эффект суммирования неальтернирующих проекций, индуцированных внешним полем дипольных моментов ионных пар, на направление поля и на направление вектора, соединяющего узлы сетки. Показано, что изменение параметров диэлектрической релаксации при коллапсе геля согласуется с представлением об агрегации ионных пар.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерный гель – это трехмерная сетка, образованная сольватированными полимерными цепями с физическими или химическими узлами между ними и содержащая внутри себя свободный растворитель.

Микро- и макроскопические свойства полимерного геля зависят от химической природы и степени сшивания сетки, а также от свойств сольватирующей жидкости. Если в состав геля входят ионогенные группы, способные к диссоциации с образованием заряженного звена и низкомолекулярного противоиона, то определяющее влияние на свойства геля будут оказывать содержание ионогенных групп и степень их диссоциации. Гели, как правило, набухают при увеличении содержания ионогенных групп. Такое поведение наблюдается обычно в полярных растворителях, в кото-

рых ионогенные группы находятся преимущественно в диссоциированном состоянии. Набухание геля в этом случае обусловлено “распирающим” осмотическим давлением подвижных противоионов, возникших в результате диссоциации, и взаимным отталкиванием одноименно заряженных звеньев в цепях полимера.

Недавно обнаружено [1, 2], что увеличение содержания ионогенных групп сверх некоторой критической величины может вызвать не дальнейшее набухание, а, наоборот, коллапс геля, т.е. сжатие геля с выдавливанием значительной части содержавшегося в нем растворителя. Коллапс наблюдали в гелях частично нейтрализованной полиметакриловой кислоты (ПМАК) в органическом растворителе (метаноле) при увеличении содержания звеньев метакрилата натрия α выше критического $\alpha^* > 0.1$. Показано [2], что для возникновения коллапса, вызванного повышением содержания ионогенных групп, среда должна

E-mail: tams@imc.macro.ru (Степанова Тамара Павловна).

иметь достаточно низкую полярность. В этом случае усиливается роль кулоновских взаимодействий между ионами, в результате чего значительная часть противоионов образует ионные пары с заряженными группами полимерных цепей. Было высказано предположение [2], что коллапс геля, вызванный увеличением содержания ионогенных групп, обусловлен образованием ионных пар и их последующей агрегацией между собой в мультиплеты за счет диполь-дипольного взаимодействия. В мультиплетах агрегированные ионные пары имеют преимущественно антипараллельную ориентацию постоянных дипольных моментов. В пользу образования ионных пар свидетельствует резкое уменьшение электропроводности геля при коллапсе [2].

Более детальную информацию о поведении противоионов на молекулярном уровне и о причинах, вызывающих коллапс геля при увеличении содержания ионогенных групп, можно получить при помощи метода диэлектрической спектроскопии. Метод позволяет исследовать динамику ионной атмосферы гелей как в набухшем, так и в сколлапсированном состоянии, в частности, с его помощью можно обнаружить ограничение подвижности ассоциированных противоионов при коллапсе геля.

К настоящему времени опубликованы результаты изучения диэлектрических свойств водных растворов линейных полиэлектролитов [3–16] и суспензий ионообменных частиц (сетчатых полиэлектролитов) [17, 18]. Показано, что диэлектрические свойства полиэлектролитных систем определяются в основном подвижностью ассоциированных противоионов. В диэлектрическом спектре растворов полиэлектролитов обнаружаются две характерные области релаксации диэлектрической поляризации с большим удельным диэлектрическим инкрементом. Одна из них (“низкочастотная область”) имеет критическую частоту $f_{1\max} = 10^2\text{--}10^3$ Гц и обусловлена поляризацией ионной атмосферы макроиона вдоль его остова [3–8]. Другая область находится в радиочастотном диапазоне (“высокочастотная область”), имеет критическую частоту $f_{2\max} = 10^6\text{--}10^7$ Гц и связана с нормальным к остову движением ассоциированных противоионов [9–16]. Прямое экспериментальное подтверждение указанного соотнесения наблюдавших областей дисперсии с типом движения ассоциированных противоионов получено в опытах с частотно зависимым двулучепреломлением растворов полиэлектролитов [16]. Установлены основные закономерности характеристических параметров диэлектрической дисперсии для указанных областей, в частности при изменении концентрации полимера, его ММ и ионной силы. Показана зави-

симость $f_{1\max}$ от ММ полимера и практически отсутствие таковой для величины $f_{2\max}$ [3–16].

Для полиэлектролитных гелей в органических растворителях сведений о диэлектрических свойствах в литературе нет.

Основная цель настоящей работы – исследование механизма диэлектрической релаксации и локальной подвижности ассоциированных противоионов в набухших и сколлапсированных гелях Na-ПМАК в органическом растворителе, метаноле. Для этого диэлектрические свойства гелей были изучены в радиочастотной области, охватывающей три декады диапазона частот ($f = 0.05\text{--}80$ МГц). Мы рассматривали главным образом “высокочастотную область” дисперсии, которая характеризует локальные движения ассоциированных ионов в нормальном к остову направлении. Эти движения в первую очередь связаны с процессами ассоциации–диссоциации ионных пар.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сшитой ПМАК получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в ДМФА. В качестве сшивающего агента использовали N,N'-метиленбисакриламид (0.5, 2.0 и 5.0 мол. %), в качестве инициатора – 2,2'-азоизобутиронитрил (0.5 мас. %). Полимеризацию проводили при 63°C в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона. Полученные гели извлекали из ампул, промывали в избытке метанола в течение двух недель, сушили и затем измельчали. Степень набухания гелей характеризовали отношением массы набухшего геля m к массе сухого геля m_0 . Степень ионизации гелей изменяли путем титрования геля ПМАК сильным основанием – мелилатом натрия.

Частотные зависимости электрической емкости C_f и электропроводности G_f ячейки с исследуемым объектом измеряли при $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ с помощью моста ИППМ-2 (диапазон частот $f = 0.05\text{--}30$ МГц) и моста ИПСМ-1 ($f = 20\text{--}80$ МГц). Объекты исследования готовили непосредственно в измерительной ячейке цилиндрической конструкции с электродами из платины и изолятором из тефлона. С целью максимального снижения паразитной индуктивности вводов ячейку подключали непосредственно к разъемам приборов.

Объем заполнения ячейки составлял 2 мл. Количество сухого порошка сшитой ПМАК и мелилата натрия в качестве ионизующего агента выбирали таким образом, чтобы после добавления метанола образовывался равновесно набухший

гель. В процессе набухания сшитой ПМАК в ячейке метанол вводили малыми порциями, добиваясь равномерного заполнения межэлектродного пространства гелем, затем избыточный метанол удаляли. В случае сколлапсированного геля количество порошка ПМАК выбирали сравнимым с таковым в системе с равновесно набухшим гелем. При добавлении метанола частично набухший сколлапсированный гель занимал нижнюю часть объема, после чего ячейку полностью заполняли метанолом. Таким образом, в ячейке имели двуслойную систему.

Из измеренных значений C_f после учета паразитного эффекта приэлектродной поляризации при низких частотах (при $f < 0.4$ МГц поправка Δ_1) и вклада индуктивности ввода ячейки (при $f > 10$ МГц поправка Δ_2) вычисляли значения диэлектрической проницаемости при соответствующих частотах f : $\epsilon'_f = (C_f - C_n - \Delta_1 - \Delta_2)/C^*$. Здесь C^* (2.20 пФ) – собственная емкость ячейки, определенная из измерений жидкостей с известной диэлектрической проницаемостью, C_n – емкость рассеяния. Следует отметить, что при изучении сколлапсированного геля доля объема ячейки, заполненного гелем, равна 2/3, что соответствует $C^* = 1.5$ пФ при вычислении $\Delta\epsilon''_{2\max}/w_2$ (см. ниже).

Из значений G_f электропроводности при частоте f вычисляли величины фактора потерь радиочастотной области дисперсии $\Delta\epsilon''_2 = (G_f - G_{02} - \Delta'_2)/2\pi f C^*$. Здесь Δ'_2 – поправка на индуктивность ввода ячейки в величину G_f . Поправки Δ_1 , Δ_2 и Δ'_2 определяли экспериментально путем сравнения величин C_f и G_f для гелевых систем с таковыми для растворов метилата натрия в метаноле с равной проводимостью. Заметим, что выбор величины G_{02} (низкочастотная электропроводность высокочастотной области дисперсии) был крайне критичен для получения зависимости $\Delta\epsilon''_2(\lg f)$. После введения поправок построили частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'_f(\lg f)$, электропроводности $G_f(\lg f)$ и диэлектрического поглощения $\Delta\epsilon''_2(\lg f)$ для каждой исследованной системы. Величины диэлектрического поглощения в максимуме нормировали на массовую долю полимера в геле w_2 : $\Delta\epsilon''_{2\max}/w_2$.

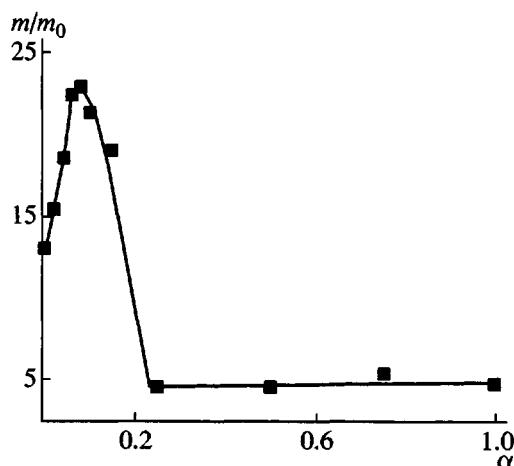


Рис. 1. Зависимость степени набухания m/m_0 геля ПМАК в метаноле от степени нейтрализации α метилатом натрия. Содержание сшивающего агента $p = 2$ мол. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость степени набухания m/m_0 геля ПМАК от степени его нейтрализации метилатом натрия представлена на рис. 1. Видно, что по мере нейтрализации гель сначала набухает, а затем, по достижении некоторой величины степени нейтрализации, сколлапсирует. Такое изменение степени набухания геля может быть обусловлено изменением состояния заряжения ионогенных групп в звеньях метакрилата натрия в ходе нейтрализации. В геле полиметакрилата натрия в метаноле противоионы натрия находятся в основном в связанном состоянии, т.е. в виде ионных пар с карбоксильными группами полимерной цепи $-COO^-...Na^+$. Первоначальное набухание геля обусловлено осмотическим давлением подвижных противоионов и электростатическим отталкиванием одноименно заряженных фиксированных на макроцепи карбоксилатных групп. С ростом степени нейтрализации увеличивается концентрация ионных пар. По-видимому, переход в сколлапсированное состояние происходит тогда, когда концентрация ионных пар станет достаточной, чтобы они смогли образовать мультиплеты. В этих условиях равновесие между свободными и связанными в ионные пары противоионами смещается в сторону ионных пар, уменьшается осмотическое давление подвижных противоионов и происходит дополнительное “сшивание” сетки благодаря агрегации ионных пар в мультиплеты. Чтобы охарактери-

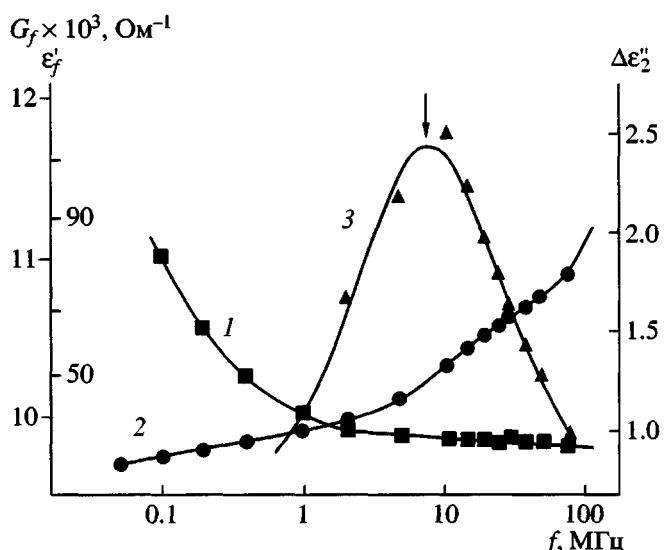


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ'_f (1), электропроводности G_f (2) и диэлектрического поглощения $\Delta\epsilon''_2$ (3) от частоты f для равновесно набухшего в метаноле частично нейтрализованного метилатом натрия геля ПМАК. $p = 2$ мол. %, $\alpha \sim 0.08$, $w_2 = 0.063$ г/г.

зователь изменение состояния противоионов, происходящее в результате коллапса гелей, нами были исследованы диэлектрические свойства гелей в набухшем (при степени нейтрализации $\alpha = 0.08$) и в сколлапсированном состоянии (при степени нейтрализации $\alpha = 1.0$).

Равновесно набухшие гели

На рис. 2 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ'_f ($\lg f$), электропроводности G_f ($\lg f$) и диэлектрического поглощения $\Delta\epsilon''_2$ ($\lg f$) для равновесно набухших в метаноле слабо ионизованных гелей Na-ПМАК ($\alpha = 0.08$) со степенью сшивания $p = 2.0$ мол. %. Следует отметить, что как и для водных полиэлектролитных систем, для гелей сшитой Na-ПМАК в метаноле существуют две частично перекрывающиеся области диэлектрической дисперсии. Влияние низкочастотной области дисперсии на рис. 2 проявляется как дополнительный вклад в величину ϵ' при частотах ниже 1 МГц. Однако основной эффект наблюдается в высокочастотной области диэлектрической дисперсии. Для всех исследованных образцов гелей в этой области частот имеется максимум удельного диэлектрического

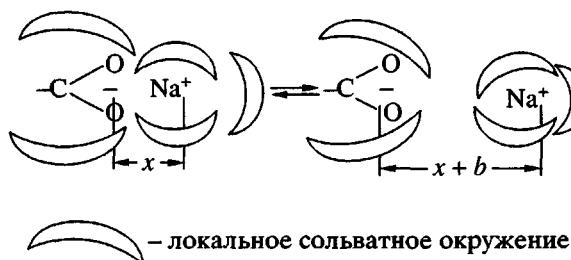
поглощения. Например, для геля со степенью сшивания 2.0 мол. % максимум удельного диэлектрического поглощения фиксируется при $f_{2\max} = 9.1$ МГц.

Как отмечено выше, “высокочастотная область” диэлектрической дисперсии полиэлектролита в радиочастотном диапазоне (0.1–100 МГц) обусловлена нормальным к остату цепи движением ассоциированных с заряженными группами противоионов [10, 16]. В исследованных гелях мы связываем нормальное к остату движение противоионов со смещением динамического равновесия диссоциации ионных пар, образованных группами $-\text{COO}^-$ полимера и противоионами Na^+ .

На возможность образования ионных пар $-\text{COO}^- \dots \text{Na}^+$ в метаноле прямо или косвенно указывают экспериментальные факты, в числе которых следует назвать по крайней мере три. Во-первых, это плохая растворимость NaCl в чистом метаноле, что указывает на слабую сольватацию ионов и слабую диссоциацию соли в этом растворителе [19]. Во-вторых, контракция (а не набухание) как линейной, так и сшитой ПМАК в метаноле при нейтрализации ПМАК метилатом натрия [1, 2]. При замене противоиона Na^+ на противоион тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, имеющий больший объем и соответственно меньшую тенденцию к образованию ионных пар [20], контракция не наблюдается. В-третьих, в пользу образования ионных пар $-\text{COO}^- \dots \text{Na}^+$ свидетельствует также уменьшение эквивалентной электропроводности при титровании геля ПМАК метилатом натрия в метаноле [2]. Таким образом, представляется разумным предположить, что именно кинетический процесс ассоциации–диссоциации ионных пар в электрическом поле определяет наличие области диэлектрической дисперсии в радиочастотном диапазоне для гелей ПМАК в метаноле.

Естественно считать, что доминирующий механизм диэлектрической поляризации в гелях полиэлектролитов в органическом растворителе является частным случаем тепловой ионной поляризации. Релаксационные эффекты (дисперсия диэлектрической проницаемости и диэлектрическое поглощение) связаны в этих системах с пространственными и временными флуктуациями противоионов, входящих в ионные пары. Последние окружены сольватной оболочкой, которая находится в динамическом равновесии со средой. При наличии внешнего электрического поля среднее расстояние между заряженной группой цепи и

противоионом x возрастает до величины $x + b$, представленное на схеме



Приращение среднего расстояния между ионами в ионных парах во внешнем поле вызывает появление индуцированного дипольного момента $\mu_{\text{инд}}$. Грубая оценка величины индуцированного дипольного момента ионной пары $-\text{COO}^- \dots \text{Na}^+$ дает значения порядка 2–3 Д. В то же время постоянный дипольный момент ионной пары μ_0 составляет 6–8 Д.

Связь диэлектрической поляризации в системе спитый полизелектролит–метанол с индуцированным дипольным моментом $\mu_{\text{инд}}$ можно иллюстрировать схемой простейшей модели субцепи, т.е. участка цепи между сшивками (рис. 3). Оставляя в стороне возможность существования предпочтительных конформаций и локальных структур в цепях ПМАК в метаноле [20], мы рассматриваем модель субцепи Na-ПМАК с *транс*-расположением карбоксильных групп в последовательных звеньях. Из схемы следует появление неальтернирующих по направлению проекций $\mu_{\text{инд}}$ на направление субцепи (на вектор \mathbf{h} , соединяющий сшивки) и на направление внешнего поля \mathbf{E} ; проекции неальтернирующие потому, что дипольный момент $\mu_{\text{инд}}$ по определению не может содержать составляющих, направленных против поля.

Таким образом, в рассматриваемой здесь радиочастотной области поляризация и поглощение связаны с вкладами индивидуальных составляющих индуцированных дипольных моментов мономерных звеньев (проекций $\mu_{\text{инд}}$ на внешнее поле \mathbf{E}), которые суммируются и усредняются для всех ориентаций ионогенных групп в цепях с учетом статистических весов *цис*-*транс*-конформеров в субцепях. Суммирование индивидуальных проекций $\mu_{\text{инд}}$ на внешнее поле \mathbf{E} объясняет высокие значения $\Delta\epsilon''_{2,\max}/w_2$ (~100 г/г) в спитых гелях Na-ПМАК в метаноле. Вклад в диэлектрическое поглощение и диэлектрическую проницаемость Na-ПМАК в радиочастотной области за счет релаксации поляризации перманентных диполей не проявляется.

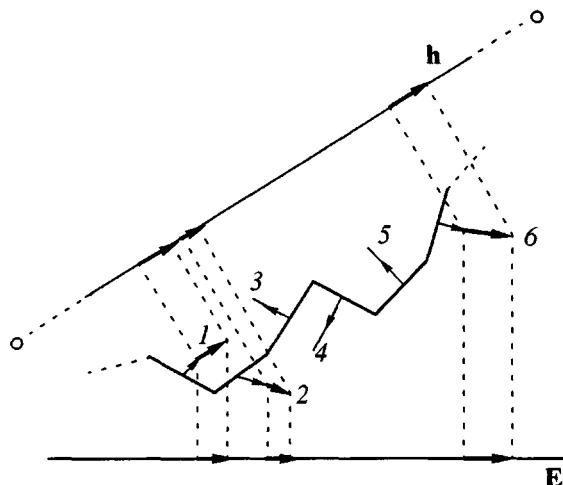


Рис. 3. Схема возникновения неальтернирующих проекций $\mu_{\text{инд}}$ на вектор \mathbf{h} и вектор \mathbf{E} для участка цепи с *транс*-расположением ионогенных групп в соседних мономерных звеньях. Тонкие стрелки обозначают постоянный дипольный момент ионных пар $-\text{COO}^- \dots \text{Na}^+$, жирные стрелки – направления флуктуаций ионов Na^+ , создающих индуцированные дипольные моменты (1, 2, 6), тонкие линии – направления флуктуаций, не создающих индуцированные дипольные моменты (3, 4, 5).

В эти представления вписываются различия значений удельного диэлектрического поглощения в максимуме $\Delta\epsilon''_{2,\max}/w_2$ в гелях ПМАК в метаноле и в воде [17, 18]. Вследствие более высокой диэлектрической проницаемости воды по сравнению с метанолом (78.5 и 32.6 соответственно) кулоновское взаимодействие ионов с ионогенной группой в водной среде слабее, чем в метаноле. Поэтому в системе ПМАК–вода [17, 18] смещение противоионов и индуцированный дипольный момент, а также удельное диэлектрическое поглощение $\epsilon''_{2,\max}/w_2$ имеют более высокие значения.

Для высокочастотной области диэлектрической релаксации обнаружена зависимость удельного диэлектрического поглощения в максимуме $\Delta\epsilon''_{2,\max}/w_2$ и критической частоты дисперсии $f_{2,\max}$ от степени сшивания геля p . Это иллюстрируют рис. 4 и таблица, где приведены данные для равновесно набухших гелей с одинаковой степенью ионизации ($\alpha = 0.08 \pm 0.01$), но различной степенью сшивания. На рис. 5 показаны частотные зависимости ϵ' и $\Delta\epsilon''_2$ для набухшего геля со степенью сшивания $p = 0.5$ мол. % ($w_2 = 0.028$ г/г). По сравнению с аналогичными зависимостями для геля с $p = 2.0$ мол. % (рис. 2) данные на рис. 5 характеризуются более низкой критической часто-

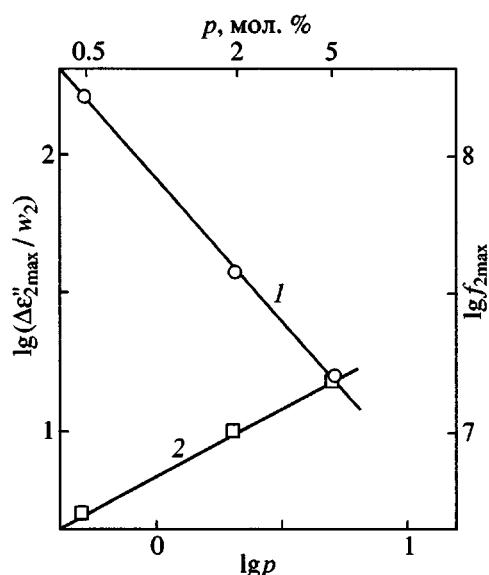


Рис. 4. Зависимости удельного диэлектрического поглощения в максимуме $\Delta\epsilon_2''_{\max}/w_2$ (1) и критической частоты дисперсии $f_{2\max}$ (2) от степени сшивания p для равновесно набухших в метаноле гелей частично нейтрализованной ПМАК ($\alpha \sim 0.08$).

той $f_{2\max}$ и более высоким фактором потерь в максимуме $\Delta\epsilon_2''_{\max}$, отнесенным к массовой доле полимера $\Delta\epsilon_2''_{\max}/w_2$. Из таблицы и рис. 4 следует, что удельный диэлектрический инкремент $\Delta\epsilon_2''_{\max}/w_2$ уменьшается с ростом степени сшивания p , а критическая частота $f_{2\max}$ растет. Экспериментальные зависимости $\Delta\epsilon_2''_{\max}/w_2$ и $f_{2\max}$ от p в двойном логарифмическом масштабе описываются прямыми линиями (рис. 4) с наклонами -1.20 и 0.48 соответственно. Таким образом, можно записать

$$\Delta\epsilon_2''_{\max}/w_2 \sim p^{-1.20}$$

$$f_{2\max} \sim p^{0.48}$$

Характеристики диэлектрической релаксации в равновесно набухших в метаноле гелях Na-ПМАК с разной степенью сшивания p и $\alpha \sim 0.08$

p , мол. %	$\Delta\epsilon_2''_{\max}/w_2$, г/г	$f_{2\max}$, МГц	m/m_0
0.5	160	5	35
2.0	38	10	23
5.0	16	15	-

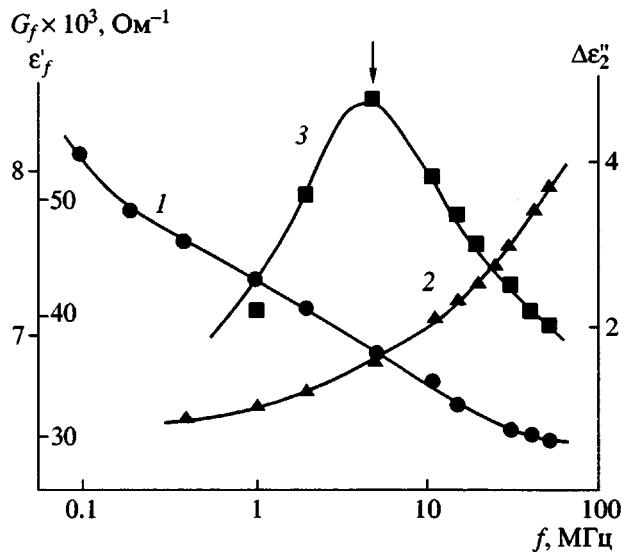


Рис. 5. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_f' (1), электропроводности G_f (2) и диэлектрического поглощения $\Delta\epsilon_2''$ (3) от частоты f для равновесно набухшего в метаноле частично нейтрализованного геля ПМАК. $p = 0.5$ мол. %, $\alpha \sim 0.08$, $w_2 = 0.028$ г/г.

Наблюдаемую зависимость удельного диэлектрического поглощения в максимуме от степени сшивания геля p можно связать с тем, что при увеличении p длина субцепей уменьшается, соответственно снижается число ионогенных групп в субцепи и их вклад в суммарную величину нормальных к цепи проекций индуцированных дипольных моментов на направление вектора \mathbf{E} .

Критическая частота дисперсии $f_{2\max}$ обратно пропорциональна времени релаксации $\tau_2 \sim \langle b^2 \rangle / u k T$, где $\langle b^2 \rangle$ средний квадрат смещения противоионов, u – подвижность противоионов, T – абсолютная температура [10]. Таким образом,

$$f_{2\max} \sim u k T / \langle b^2 \rangle$$

При повышении степени сшивания p уменьшается степень набухания геля и, следовательно, растет концентрация заряженных ионогенных групп в единице объема. Это увеличивает электростатическое отталкивание между противоионами, что уменьшает их пространственные флуктуации $\langle b^2 \rangle$ и повышает $f_{2\max}$. Кроме того, при увеличении p возрастает доля полимерных цепей в единице объема гель-фазы и, следовательно, уменьшается диэлектрическая проницаемость геля. В свою очередь, это увеличивает электростатическое отталкивание связанных противоионов,

как следствие, уменьшает $\langle b^2 \rangle$ и, таким образом, повышает $f_{2\max}$.

Сколлапсированный гель

На рис. 6 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_f' (lgf), электропроводности G_f (lgf) и диэлектрического поглощения $\Delta\epsilon''_{2\max}$ (lgf) для полностью нейтрализованного сколлапсированного геля в метаноле. При сопоставлении полученных данных с аналогичными результатами для равновесно набухшего геля с той же степенью сшивания (рис. 2) видно, что удельное диэлектрическое поглощение в максимуме $\Delta\epsilon''_{2\max}/w_2$ и критическая частота дисперсии $f_{2\max}$ в сколлапсированном геле ($\Delta\epsilon''_{2\max}/w_2 = 2.8$ г/г, $f_{2\max} = 0.87$ МГц) на порядок меньше, чем в набухшем геле.

Уменьшение удельного диэлектрического поглощения в максимуме $\Delta\epsilon''_{2\max}/w_2$ при коллапсе геля может быть обусловлено агрегацией ионных пар в мультиплетах, поскольку при агрегации исключаются вклады части индуцированных моментов ионных пар из-за их антипараллельного расположения в мультиплетах.

Что касается уменьшения критической частоты дисперсии в сколлапсированном геле, по сравнению с равновесно набухшим гелем, то оно может быть вызвано высокой концентрацией заряженных групп в мультиплетах. Высокая концентрация заряженных групп приводит к увеличению локальной вязкости, уменьшающей подвижность связанных противоионов. Кроме того, дополнительный вклад в повышение локальной вязкости вносит и тот факт, что при коллапсе геля истонгается часть растворителя из ячеек сетки геля. По-видимому, оба эти фактора влияют на $f_{2\max}$ сильнее, чем уменьшение среднеквадратичных пространственных флуктуаций противоионов $\langle b^2 \rangle$, приводящее к росту $f_{2\max}$, согласно формуле $f_{2\max} \sim ikT/\langle b^2 \rangle$.

Таким образом, сравнение диэлектрических характеристик набухшего и сколлапсированного гелей указывает на агрегацию ионных пар в сколлапсированном геле. В набухшем геле при низких степенях нейтрализации ионные пары слабо взаимодействуют между собой. При достижении критической степени нейтрализации α^* концентрация ионных пар в геле становится достаточной для того, чтобы они могли агрегировать в мультиплеты с антипараллельной ориентацией постоянных дипольных моментов ионных пар. Агрегация ионных пар в мультиплеты обеспечивает выиг-

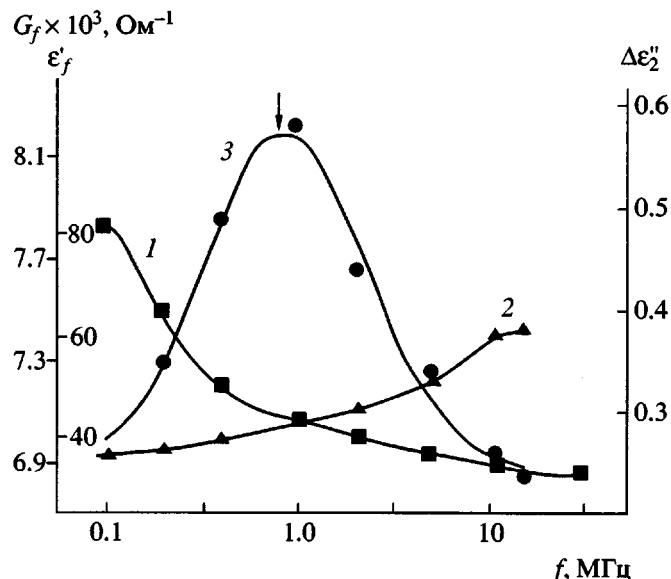


Рис. 6. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_f' (1), электропроводности G_f (2) и диэлектрического поглощения $\Delta\epsilon''_2$ (3) от частоты f для сколлапсированного в метаноле полностью нейтрализованного геля ПМАК. $p = 2$ мол. %, $\alpha = 1$, $w_2 = 0.20$ г/г.

рыш в энталпии, делающий термодинамически более выгодным сколлапсированное состояние геля. Процесс коллапса сопровождается не только агрегацией ионных пар, но и высвобождением части молекул растворителя, сольватировавшего ионные пары. Это создает дополнительный выигрыш в энтропии системы. Оба вклада, энталпийный и энтропийный, понижают свободную энергию системы, делая сколлапсированное состояние геля более выгодным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В полиэлектролитном геле Na-ПМАК – метанол в набухшем и сколлапсированном состоянии в диапазоне частот 0.05–100 МГц обнаружена область диэлектрического поглощения с высокими значениями удельных характеристик. Ее происхождение связано с релаксацией поляризации ионного смещения в ионных парах и флуктуацией индуцированного дипольного момента. Большие значения удельного фактора потерь $\Delta\epsilon''_{2\max}/w_2$, как и наблюданное влияние степени сшивания геля на этот параметр, обусловлены зависимостью поляризации от суммарного значения неальтернирующих проекций индуцированного дипольного момента на направления поля и на вектор, соединяющий узлы сетки. Наблюдаемые изменения диэлектрических характеристик при коллапсе ге-

ля Na-ПМАК согласуются с представлением об образовании мультиплетов ионных пар с антипараллельным расположением их постоянных dipольных моментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 2. P. 681.
2. Philippova O.E., Sitnikova N.L., Demidovitch G.B., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 13. P. 4642.
3. Mandel M., Jenard A. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. Pt 9. № 489. P. 2158, 2170.
4. Minakata A. // Biopolymers. 1972. V. 11. № 8. P. 1567.
5. Minakata A., Imai N., Oosawa F. // Biopolymers. 1972. V. 11. № 2. P. 347.
6. Muller G., Van der Touw F., Zwoble S., Mandel M. // Biophys. Chem. 1974. V. 2. № 2. P. 242.
7. Sakamoto M., Kanda H., Hayakawa R., Wada Y. // Biopolymers. 1976. V. 15. № 5. P. 879.
8. Sakamoto M., Hayakawa R., Wada Y. // Biopolymers. 1978. V. 17. № 6. P. 1507; 1979. V. 18. № 11. P. 2769; 1980. V. 19. № 5. P. 1039.
9. Minakata A., Imai N. // Biopolymers. 1972. V. 11. № 2. P. 329.
10. Van Dijk W., Van der Touw F., Mandel M. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 692.
11. Van der Touw F., Mandel M. // Biophys. Chem. 1974. V. 2. № 2. P. 218, 231.
12. Minakata A. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1977. V. 303. № 1. P. 107.
13. Imai N., Sasaki S. // Biophys. Chem. 1980. V. 11. № 3. P. 361.
14. Hall B., Winnerstroem H., Piculell L. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 12. P. 2482.
15. Cametti C., Di Biassio A. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1579.
16. Ookubo N., Hirai Y., Ito K., Hayakawa R. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1359.
17. Фролов В.И., Кузнецова Н.П., Гудкин Л.Р., Миишева Р.Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 984.
18. Фролов В.И., Морозова А.Д., Пирогов В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 668.
19. Перельман В.И. Краткий справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964.
20. Некрасова Т.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1969.

Dynamics of the Ionic Atmosphere of Sodium Polymethacrylate-in-Methanol Gels as Studied by Radiofrequency Dielectric Loss Spectroscopy

V. I. Frolov*, T. P. Stepanova*, T. I. Borisova, O. E. Filippova**, and A. R. Khokhlov**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi proezd 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The mechanisms of the dielectric relaxation of swelled and collapsed gels of crosslinked polyelectrolytes in an organic solvent were studied for the first time. Gels of sodium polymethacrylate in methanol exhibit a region of dielectric relaxation in the frequency range from 0.05 to 100 MHz, which is associated with shifts of the Na^+ counterions bound to the $-\text{COO}^-$ groups. A gel polarization mechanism that accounts for a high maximum value of the specific loss factor [$(\Delta\epsilon_2''_{\max}/w_2) = 20-160 \text{ g/g}$] and its dependence on the degree of crosslinking was proposed. This mechanism describes the shift of the counterions in the ion pairs and the effect of summation of the nonalternating projections induced by an external field on the direction of this field and on the vectors connecting the neighboring nodes of the network. It was demonstrated that the changes in the characteristics of the dielectric relaxation caused by gel collapse can be explained by the aggregation of ion pairs.