

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЧАСТИЧНО НЕЙТРАЛИЗОВАННОЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД

© 2006 г. Т. П. Степанова*, О. Е. Филиппова**

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

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 02.03.2005 г.
Принята в печать 12.09.2005 г.

Исследована диэлектрическая проницаемость ϵ' (на частоте 1 МГц) водных растворов частично нейтрализованной полиметакриловой кислоты Na-ПМАК при варьировании степени ионизации α_i в области 0–0.78 и концентраций w_2 (г/г) в интервале 1.25×10^{-4} – 6×10^{-3} при 25°C. Показано, что концентрационная зависимость ϵ' для водных растворов Na-ПМАК при всех α_i состоит из двух областей с разным характером изменения ϵ' , разделенных концентрацией начала перекрывания клубков w_2^* . В первой области ϵ' возрастает с увеличением концентрации $\Delta\epsilon'/\Delta w_2 > 0$, а во второй – ϵ' падает с повышением концентрации $\Delta\epsilon'/\Delta w_2 < 0$. Инверсия знака $\Delta\epsilon'/\Delta w_2$ объясняется различием структуры воды и механизмов гидратации в областях I и II. В области возрастающей зависимости ϵ' от w_2 вычислены дипольные моменты макромолекул в расчете на мономерное звено $\mu = (\langle M^2 \rangle / N)^{1/2}$ с использованием теории поляризации Бакингейма. Величина μ имеет высокое значение и немонотонно изменяется с насыщением макромолекулы ионизованными звеньями от ~ 10 Д при $\alpha_i = 0$ до ~ 18 Д при $\alpha_i \sim 0.24$, проходя через экстремум ~ 30 Д при $\alpha_i \sim 0.1$. Выдвинуты предположения, что величина $(\langle M^2 \rangle / N)^{1/2}$ определяется векторной суммой парциальных дипольных моментов гидратированных неионизованных мономерных звеньев ($\mu \sim 10$ Д) и флуктуационных индуцированных дипольных моментов ионизованных мономерных звеньев; вид зависимости μ от степени ионизации Na-ПМАК свидетельствует о конформационном переходе в изолированной макромолекуле. Этот переход имеет место при степени ионизации $\alpha_i \sim 0.1$. Проведен анализ молекулярных взаимодействий в системе ионизованный клубок–растворитель, объясняющий возникновение конформационного перехода в Na-ПМАК.

ВВЕДЕНИЕ

Полиметакриловая кислота (ПМАК) является одним из наиболее распространенных полиэлектролитов. К настоящему времени опубликовано много исследований, посвященных изучению конформационных свойств ПМАК в водных растворах с применением различных физических методов: вискозиметрии, ДЛП и других (см. ссылки в работе [1]). Результатом этих исследований было установление внутримолекулярного конформационного перехода (например, Okamoto и Wada [2]) в частично нейтрализованной Na-ПМАК в уз-

ком интервале степеней нейтрализации α_i . Однако осталось много неясностей относительно количественного и качественного характера механизма изменения конформации Na-ПМАК в процессе перехода. Кроме того, в целом проблема молекулярных взаимодействий в системе, представляющей собой разбавленный раствор заряженных гауссовых клубков в структурированной полярной жидкости, остается недостаточно изученной. Метод диэлектрической поляризации при исследовании таких систем, состоящих из полярных компонентов, должен быть особенно эффективным, поскольку он фиксирует изменение степени взаимной поляризации компонентов.

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

В данной работе исследовано диэлектрическое поведение водных растворов частично нейтрализованной полиметакриловой кислоты Na-ПМАК в зависимости от степени нейтрализации с целью продвинуться в понимании механизмов молекулярных взаимодействий в изолированных клубках полиэлектролитов при наличии в макромолекулах и в растворителе водородных связей.

Настоящая работа является продолжением предпринятого нами исследования диэлектрическим методом молекулярных взаимодействий в разбавленных растворах полярного вещества в полярном растворителе с водородными связями в обоих компонентах: изомаляновая кислота в метаноле [3], неионизованная полиметакриловая кислота ПМАК в метаноле и в воде [4], а также натриевая соль полиметакриловой кислоты в метаноле [1]. Мы показали высокую чувствительность диэлектрического метода при исследовании молекулярных взаимодействий между однородными и разнородными молекулами компонентов раствора, находящих свое прямое отражение в величинах диэлектрической проницаемости раствора ϵ' и дипольных моментов кислоты, при изменении концентрации, температуры раствора или степени ионизации молекулярных клубков (далее по статье величина ϵ' , обозначающая действительную часть диэлектрической проницаемости, будет использована как ϵ). В частности, диэлектрический метод позволил получить ценную информацию о механизме внутримолекулярного конформационного перехода в растворах Na-ПМАК в метаноле в условиях бесконечного разбавления: было показано, что коллапс цепей Na-ПМАК при повышении степени нейтрализации сопровождается образованием контактных ионных пар $\text{COO}^- \dots \text{Na}^+$ и частичным высвобождением молекул сольватированного растворителя. В данной работе диэлектрический метод применен к исследованию конформационных изменений при повышении степени нейтрализации Na-ПМАК в другом растворителе – воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПМАК фирмы “Polyscience” ($M \sim 10^5$) использованы те же, что и в работах [1, 4]. Нейтрализацию ПМАК проводили с помощью водного раствора гидроксида натрия. Для приготовления растворов брали свежую бидистиллированную воду с удельным сопротивлением $\sim 5 \times 10^6$ Ом см.

Описание диэлектрической измерительной ячейки и методики измерений приведены в предыдущих работах [3–5]. С целью исключения влияния приэлектродной поляризации на диэлектрические параметры изучаемых полярных систем измерения выполняли, как и ранее, на частоте 1 МГц, используя мост E7-12.

Для получения значений диэлектрической проницаемости растворов при 25°C проводили интерполяцию линейных зависимостей электрической емкости конденсатора с раствором от температуры в интервале 20–30°C. Точность определения температуры не хуже $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Концентрации водных растворов Na-ПМАК w_2 не превышали 6×10^{-3} г/г.

Эффективный дипольный момент молекул Na-ПМАК в расчете на мономерное звено в полярном растворителе воде оценивали по формуле Бакингейма–Фрелиха [6], которая для системы, состоящей из двух полярных компонентов, имеет вид

$$\begin{aligned} & [(\epsilon_{12} - 1)(2\epsilon_{12} + 1)/3\epsilon_{12}]V_{12} - \\ & - [(n_1^2 - 1)(2\epsilon_{12} + 1)/(2\epsilon_{12} + n_1^2)]V_1x_1 - \\ & - [(n_2^2 - 1)(2\epsilon_{12} + 1)/(2\epsilon_{12} + n_2^2)]V_2x_2 = \\ & = (4\pi N_A/3kT)[(\mu_{1\text{эф}})^2x_1 + (\mu_{2\text{эф}})^2x_2], \end{aligned} \quad (1)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость, n – показатель преломления, V – мольный объем, $V = Mv_{\text{уд}}$ ($v_{\text{уд}}$ – удельный объем), M – молекулярная масса, x – мольная доля, T – абсолютная температура, N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; $\mu_{\text{эф}}$ – эффективный дипольный момент, индексы 1 и 2 относятся к растворителю и к растворенному веществу соответственно.

Молекулярные массы M_2 и показатели преломления n_2 второго компонента Na-ПМАК должны быть введены с учетом мольного содержания α нейтрализованных звеньев МАК.

Пользуясь принципом аддитивности, молекулярную массу M_2 и мольную рефракцию R_2 для Na-ПМАК определяли по соотношениям

$$M_2 = \alpha_i M_{\text{Na-МАК}} + (1 - \alpha_i) M_{\text{МАК}} \quad (1a)$$

$$(R_D)_2 = \alpha_i (R_D)_{\text{Na-МАК}} + (1 - \alpha_i) (R_D)_{\text{МАК}}, \quad (1б)$$

где $M_{\text{Na-МАК}}$ и $(R_D)_{\text{Na-МАК}}$ – молекулярная масса и мольная рефракция звена Na-МАК соответственно.

В этом случае $\mu_{2\text{эф}}$ в формуле (1) характеризует средний квадрат дипольного момента макромолекулы Na-ПМАК, отнесенный на мономерное звено $(\langle M^2 \rangle / N)^{1/2}$, где N является суммой нейтрализованных $\alpha_i N$ и ненейтрализованных $(1 - \alpha_i)N$ звеньев.

Согласно статистической теории диэлектрической поляризации,

$$(\mu_{\text{эф}})^2 = (\mu_{\text{каж}})^2 g \quad (2)$$

Здесь g – параметр корреляции в ориентациях дипольных моментов, характеризующий взаимодействие ближнего порядка, и $\mu_{\text{каж}}$ – кажущийся дипольный момент полярной молекулы, связанный с ее дипольным моментом в вакууме μ_0 соотношением

$$\mu_{\text{каж}} = [(n^2 + 2)(2\varepsilon + 1)/3(2\varepsilon + n^2)]\mu_0 \quad (3)$$

С целью определения значения $\mu_{2\text{каж}} = [(\mu_{02})^2 g_2]^{1/2}$ в условиях бесконечного разбавления, согласно формулам (1)–(3), были вычислены величины ориентационной поляризации компонентов в растворе

$$\begin{aligned} S_{12} &= [(\mu_{1\text{эф}})^2(1 - x_2) + (\mu_{2\text{эф}})^2 x_2] = \\ &= \{(\mu_{1\text{эф}})^2 + [(\mu_{2\text{эф}})^2 - (\mu_{1\text{эф}})^2]x_2\} = \\ &= (3kT/4\pi N_A)[(\varepsilon_{12} - 1)(2\varepsilon_{12} + 1)/3\varepsilon_{12}]V_{12} - \\ &- [(n_1^2 - 1)(2\varepsilon_{12} + 1)/(2\varepsilon_{12} + n_1^2)]V_1 x_1 - \\ &- [(n_2^2 - 1)(2\varepsilon_{12} + 1)/(2\varepsilon_{12} + n_2^2)]V_2 x_2 \end{aligned} \quad (4)$$

и построены зависимости S_{12} от концентрации x_2 . Как видно, эти зависимости должны представлять собой линейные функции $S_{12} = a + bx_2$. Используя коэффициенты a и b , определяли дипольные моменты обоих компонентов в условиях бесконечного разбавления

$$(\mu_{1\text{эф}})^2 \Big|_{x_2=0} = (S_{12}) \Big|_{x_2=0} = a \quad (5)$$

$$(\mu_{2\text{эф}})^2 \Big|_{x_2=0} = (\mu_{1\text{эф}})^2 \Big|_{x_2=0} + b \quad (6)$$

И, наконец, принимая во внимание, что в условиях бесконечного разбавления значение ε_{12} , экс-

траполированное¹ к $x_2 = 0$, равно $\varepsilon_{1\text{экстр}}$, и, используя соотношения (2) и (3), были рассчитаны дипольные моменты компонентов 1 (воды) и 2 (Na-ПМАК)

$$\begin{aligned} \mu_{1\text{каж}} &= [(\mu_{10})^2 g_1]^{1/2} = \\ &= [(\mu_{1\text{эф}}) \Big|_{x_2=0}] / [(n_1^2 + 2)(2\varepsilon_1 + 1)/3(2\varepsilon_1 + n_1^2)] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \mu_{2\text{каж}} &= [(\mu_{20})^2 g_2]^{1/2} = \\ &= [(\mu_{2\text{эф}}) \Big|_{x_2=0}] / [(n_2^2 + 2)(2\varepsilon_{1\text{экстр}} + 1)/3(2\varepsilon_{1\text{экстр}} + n_2^2)] \end{aligned} \quad (8)$$

Показатели преломления n вычисляли при фиксированных температурах из мольной рефракции R_D по формуле

$$R_D = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]/(M/\rho) \quad (9)$$

Мольную рефракцию R_D определяли по мольным рефракциям связей. За рефракцию иона Na^+ принята величина $\sim 0.400 \text{ см}^3$ [7].

Плотность $\rho_2 = 1/\bar{v}_2$ для Na-ПМАК взяли равной плотности ненейтрализованной линейной ПМАК (в блоке) [2]. Удельные объемы водных растворов Na-ПМАК v_{12} приняты равными удельному объему чистого растворителя (воды) v_1 ввиду очень малых концентраций полимера в растворе.

Суммарная погрешность определения дипольного момента составляла $\pm 0.02 \text{ Д}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена диэлектрическая проницаемость ε_{12} водных растворов Na-ПМАК в зависимости от мольной доли полимера в растворе x_2 при разной степени нейтрализации α_i (0.05, 0.1, 0.5 и 0.78) при 25°C. Видно, что для всех систем Na-ПМАК–вода характер зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации одинаков. Кривые демонстрируют две области с различным характером изменения ε_{12} с увеличением концентрации полимера в растворе – с положительным $\Delta\varepsilon/\Delta x_2 > 0$ и отрицательным $\Delta\varepsilon/\Delta x_2 < 0$ приращением диэлектрической проницаемости. В работе [4] при исследовании водных растворов

¹ Из-за поляризации континуума воды заряженными клубками Na-ПМАК $\varepsilon_{1\text{экстр}}$ может не совпадать с ε_1 чистой воды.

ненейтрализованной ПМАК мы показали, что инверсия знака $\Delta\epsilon/\Delta x_2$ связана со специфическим взаимодействием макромолекул ПМАК с водой, различающимся для изолированных клубков в области концентраций $x_2 < x_2^*$, и клубков, гидратационные сферы которых перекрываются, в области концентраций $x_2 > x_2^*$.

Как упоминалось в предыдущей работе [4], вода относится к специфическим растворителям. Согласно моделям жидкой воды и льда [8, 9], молекулы воды образуют за счет водородных связей ажурную пространственную структуру из плоских пяти- или шестиугольных циклов, создавая различного размера полиэдры [10]. Примечательно, что в плоских циклах молекулы воды располагаются таким образом, что результирующий дипольный момент цикла отличен от нуля, тогда как изогнутые циклы в льдоподобных структурах неполярны. Кроме того, внутри полости полиэдра в жидкой воде (в общем случае полиэдры незамкнуты), как правило, располагаются одиночные молекулы воды, что и является причиной более плотной упаковки молекул H_2O в жидкой воде по сравнению со льдом. При помещении молекулы вещества, имеющей гидрофильные группы, в континуум воды происходит замещение центральной молекулы воды в полиэдре с образованием водородных связей между разнородными молекулами. В пространственную сетку полиэдров таким образом могут быть помещены и мономерные звенья макромолекулы. При бесконечном разбавлении (изолированная макромолекула) можно пренебречь в первом приближении возмущением локального порядка в континууме воды. В этом случае взаимная ориентация полярных мономерных звеньев ПМАК и ближайшего окружения из молекул воды в полиэдрической структуре приводит к повышению диэлектрической проницаемости раствора и $\Delta\epsilon/\Delta x_2 > 0$. Выше определенной концентрации макромолекул x_2^* описанное размещение становится невозможным. Структура полиэдров из молекул воды разрушается, и диэлектрическая проницаемость раствора в целом падает ($\Delta\epsilon/\Delta x_2 < 0$).

Из рис. 1 видно, что концентрация полимера x_2^* , при которой возрастающая часть концентрационной зависимости ϵ_{12} переходит в убывающую, уменьшается с увеличением содержания

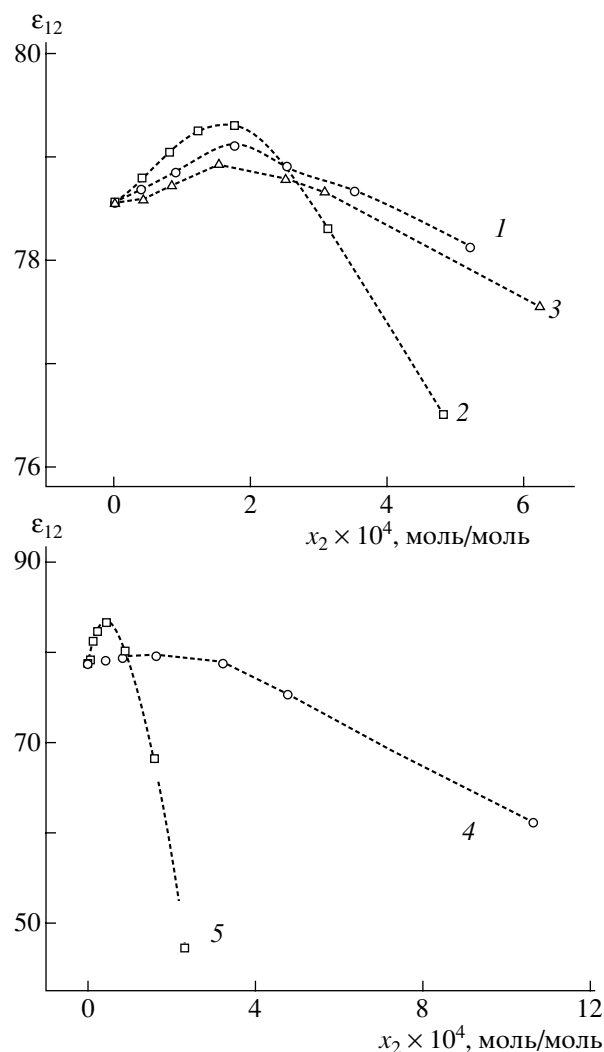


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_{12} от концентрации x_2 водных растворов Na-ПМАК при $\alpha_i = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.24 (3), 0.5 (4), 0.78 (5) и температуре 25°C.

нейтрализованных звеньев в макромолекуле. Значение x_2^* изменяется почти на порядок от 1×10^{-3} г/г при $\alpha_i = 0.05$ до 1.25×10^{-4} г/г при $\alpha_i = 0.78$. Это связано с тем, что сильные электростатические поля ионизованных звеньев нарушают локальный порядок молекул воды в сфере континуума большего радиуса.

Рассмотрим более подробно диэлектрическое поведение водных растворов Na-ПМАК в диапазоне концентраций $x_2 < x_2^*$, в котором $\Delta\epsilon/\Delta x_2 > 0$. В таблице приведены значения величин, входящих в формулу (1): M_2 , n_2^2 , $\epsilon_{1экстр}$, при 25°C. Видно, что превышение $\epsilon_{1экстр}$ относительно ϵ_1 возраста-

Характеристики Na-ПМАК и водных растворов Na-ПМАК при различных степенях нейтрализации α_i и $T = 25^\circ\text{C}$

α_i , моль/моль	M_2	n_2^2	$\epsilon_{1\text{экстр}}$	$\Delta\epsilon/\Delta w_2$, г/г	$\Delta\epsilon/\Delta Q$, г-моль/л
0	86	2.107281431	78.54	489	40
0.05	87.1	2.082845981	78.56	638	54.81
0.1	88.2	2.059298377	78.56	1215	104
0.24	91.28	1.897810169	78.68	563	48.4
0.5	97	1.997696479	78.70	1008	87
0.78	103.16	1.807164557	78.98	19739	1698

ет с увеличением степени нейтрализации α_i , что связано с увеличением поляризации континуума воды заряженными звеньями поликислоты.

В таблице приведены инкременты диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon/\Delta w_2$ и $\Delta\epsilon/\Delta Q_2$. Они имеют высокие значения, которые сильно изменяются при переходе от растворов ненейтрализованной кислоты к растворам Na-ПМАК. Порядок величин $\Delta\epsilon/\Delta Q_2$ находится в согласии с литературными данными для растворов Na-ПМАК в воде [11, с. 2168; табл. 3].

По формуле (1) и данным таблицы были рассчитаны значения ориентационной поляризации компонентов водных растворов Na-ПМАК $S_{12} = x_1\mu_{1\text{эф}}^2 + x_2\mu_{2\text{эф}}^2$. На рис. 2 представлены зависи-

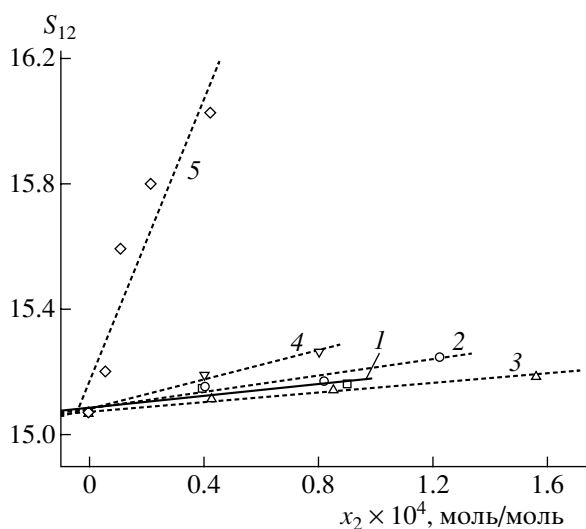


Рис. 2. Зависимость от концентрации x_2 ориентационной поляризации S_{12} водных растворов Na-ПМАК при $\alpha_i = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.24 (3), 0.5 (4), 0.78 (5) и температуре 25°C .

мости S_{12} от мольной доли Na-ПМАК в водном растворе x_2 . Линейный характер этих зависимостей позволил определить по формулам (2)–(9) кажущиеся дипольные моменты макромолекулы Na-ПМАК $\mu_{2\text{каж}}$ и воды $\mu_{1\text{каж}}$ в условиях бесконечного разбавления. Эти величины приведены на рис. 3 в зависимости от степени нейтрализации Na-ПМАК. Видно, что значения $\mu_{1\text{каж}}$ мало отличаются от дипольного момента молекул воды (3.1 Д), определенного для континуума в работе [4], что указывает на реализацию условий бесконечного разбавления растворов полимера.

Из рис. 3 видно, что изменение дипольного момента Na-ПМАК $\mu_{2\text{каж}}$ с увеличением степени нейтрализации α_i носит сложный характер, и

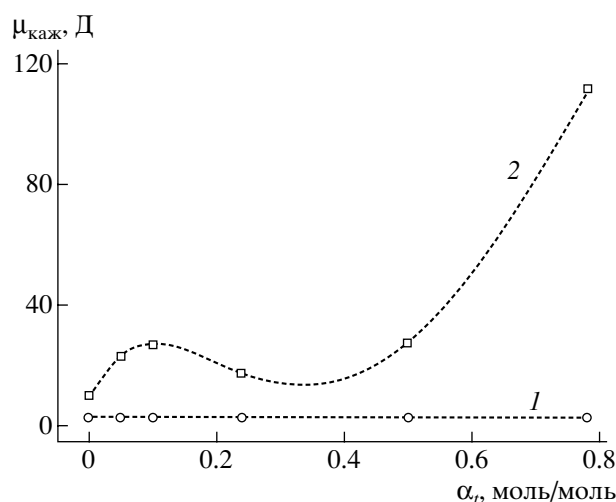


Рис. 3. Зависимость дипольных моментов $\mu_{\text{каж}}$ в водных растворах при бесконечном разбавлении для молекул воды (1) и Na-ПМАК (2) от степени нейтрализации α_i и 25°C .

на кривой $\mu_{2\text{каж}} = f(\alpha_i)$ можно выделить три области.

Область I ($0 \leq \alpha_i \leq \sim 0.1$). В области I дипольный момент макромолекул Na-ПМАК $\mu_{2\text{каж}}$ возрастает от ~ 10 Д при $\alpha_i = 0$ до ~ 30 Д при $\alpha_i = 0.1$. Согласно данным [12], в этой области характеристическая вязкость растворов не меняется, т.е. макромолекулы сохраняют плотную компактную структуру, несмотря на увеличение содержания ионогенных солевых звеньев. Постоянство характеристической вязкости может указывать на отсутствие диссоциации этих звеньев, т.е. на образование ионных пар $-\text{COO}^- \dots \text{Na}^+$. Сам факт возрастания дипольного момента при появлении в структуре макромолекулы нейтрализованных звеньев, имеющих большую величину дипольного момента, не удивителен. Дипольный момент ионной пары $-\text{COO}^- \dots \text{Na}^+$ составляет ~ 7 Д, в то время как дипольный момент ненейтрализованного звена в газообразном состоянии ~ 1.9 Д [13]. Однако увеличение полярности нейтрализованных звеньев в макромолекуле Na-ПМАК не может объяснить столь больших экспериментальных значений дипольных моментов $\mu_{2\text{каж}}$. В рассматриваемом случае следует учитывать специфику конформационных изменений в макромолекуле Na-ПМАК с увеличением содержания нейтрализованных звеньев в цепи, ионных пар $-\text{COO}^- \dots \text{Na}^+$, а также взаимную ориентационную поляризацию звеньев макромолекулы и кластеров из молекул воды, окружающих звенья и связанных с ними водородными связями.

В данной работе² при рассмотрении нейтрализованных клубков поликислоты в условиях бесконечного разбавления мы выдвигаем предположение, что величина $(\langle M^2 \rangle / N)^{1/2}$ определяется векторной суммой парциальных дипольных моментов гидратированных ненейтрализованных звеньев ($\mu \sim 10$ Д) и флуктуационных дипольных моментов сегментов, содержащих нейтрализованные звенья. Флуктуационные дипольные моменты сегментов являются суммой неальтернирующих проекций на направление сегментов индуцированных во внешнем электрическом

поле дипольных моментов нейтрализованных звеньев (см. схему в работе [14]) на направление сегментов.

Суммарный эффект векторного сложения дипольных моментов в макромолекуле с учетом ее конформации и специфической гидратации обоих типов звеньев и определяет высокое значение дипольного момента макромолекулы Na-ПМАК в водных растворах.

Область II ($0.1 \leq \alpha_i \leq \sim 0.3$). В области II дипольный момент макромолекул Na-ПМАК $\mu_{2\text{каж}}$ резко уменьшается с увеличением степени нейтрализации α_i . Согласно данным [12], в этой области происходит некоторое возрастание характеристической вязкости, указывающее на частичное разрушение компактной конформации макромолекул. Причиной разворачивания полиэлектролитных цепочек в бессолевом предельно разбавленном растворе является, очевидно, электростатическое отталкивание между одноименно заряженными звеньями, возникающими в результате диссоциации ионогенных солевых групп $\text{COO}^- \text{Na}^+$. Этот процесс, включающий конформационные перестройки в цепи, протекает кооперативно с резким изменением молекулярных параметров, таких как, например, характеристическое двойное лучепреломление [15], коэффициент диффузии [16], время релаксации поляризованной люминесценции [17], а в нашем случае – дипольных моментов. Как видно из рис. 3, конформационный переход макромолекулы из плотного компактного состояния в более развернутое сопровождается уменьшением дипольного момента от ~ 30 Д при $\alpha_i = 0.1$ до ~ 18 Д при $\alpha_i = 0.24$. Это может быть связано с тем, что в результате разворачивания клубка начинают преобладать конформеры с *транс*-расположением боковых полярных групп относительно основной цепи макромолекулы, и дипольные моменты звеньев оказываются направленными так, что частично компенсируют друг друга. Другой причиной уменьшения дипольного момента может быть диссоциация ионогенных солевых звеньев с образованием свободных противоионов (в диэлектрическую проницаемость вносят вклад в основном ассоциированные противоионы).

Область III ($\alpha_i > 0.24$). В этой области изменения степеней нейтрализации α_i дипольный момент макромолекул Na-ПМАК μ_2 сильно возрастает.

² Поскольку измерения диэлектрической проницаемости ϵ_{12} водных растворов Na-ПМАК проводили при 1 МГц, следует рассматривать лишь перпендикулярные к остову макромолекулы движения противоионов. В этом случае, как было показано в работе [14, схема], возникает неальтернирующая составляющая индуцированного дипольного момента ионизованного мономерного звена.

тает. Причиной резкого роста μ_2 может служить процесс конденсации диссоциированных противоионов на сильно заряженной полиэлектролитной цепи [18]. Используя теорию Онзагера–Маннинга [19], можно оценить линейную плотность заряда цепи Na-ПМАК, при которой должен начаться процесс конденсации противоионов, или соответствующую степень нейтрализации ПМАК. Она составляет $\alpha_k \sim 0.3$. Это означает, что при более высоких степенях нейтрализации ($\alpha_i > 0.3$) все вновь возникающие противоионы оказываются “территориально” связанными с полимерной цепью и частично компенсируют ее заряд [19]. Чем выше степень нейтрализации, тем большее количество противоионов будет сконцентрировано на цепи, следовательно, тем больше будет дипольный момент полиэлектролитных макромолекул Na-ПМАК. Из рис. 3 видно, что μ_2 достигает ~ 140 Д при $\alpha_i = 0.78$. Чтобы обеспечить такое высокое значение дипольного момента, макромолекулы должны иметь сильную асимметрию электронной плотности.

Таким образом, приведенное нами в данной статье и в предыдущих работах [1, 4] исследование диэлектрической проницаемости и дипольных моментов ненейтрализованной и нейтрализованной ПМАК в предельно разбавленных растворах в полярных ассоциированных жидкостях в метаноле и в воде позволило получить важную информацию о взаимосвязи процессов сольватации и ассоциации (на внутри- и межмолекулярном уровнях) с конформационными свойствами макромолекул (внутримолекулярные взаимодействия). Обнаружен конформационный переход в изолированных ненейтрализованных макромолекулах ПМАК в зависимости от температуры и в частично нейтрализованных макромолекулах Na-ПМАК в зависимости от степени нейтрализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанова Т.П., Фролов В.И., Борисова Т.И., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Тез. докл. Третьей Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры-2004”. М.: МГУ. С. 381.
2. Okamoto H., Wada J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 2413.
3. Осадчев А.Ю., Степанова Т.П. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 1.
4. Степанова Т.П., Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. (в печати).
5. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л. // А.с. 1023233 СССР // Б.И. 1983. № 22. С. 105.
6. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., 1960. Гл. 2. § 5.
7. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. М.; Л.: Гос. изд-во. техн.-теорет. лит. 1951. Гл.2. § 7, § 9.
8. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
9. Габуда С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы. Новосибирск: Наука, 1962.
10. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР. 1957.
11. Mandel M., Jenard A. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 58. P. 2158.
12. Bekturov E.A., Bakauova Z.Kh. Synthetic Water-soluble Polymers in Solution. Heidelberg: Verlag, 1986. P. 26.
13. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
14. Фролов В.И., Степанова Т.П., Борисова Т.И., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 597.
15. Цветков В.Н., Любина С.Я., Болевский К.Л. // Карбоцепные полимеры. Л.: Изд-во. АН СССР. 1963. С. 33.
16. Kern E.E., Anderson D.K. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 9. P. 2765.
17. Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Краковяк М.Г., Шевелева Т.В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 2. С. 361.
18. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
19. Manning G.S. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 6. P. 909.

Dielectric Polarization of a Partially Neutralized Polymethacrylic Acid in Dilute Aqueous Solutions: Conformational Transition.

T. P. Stepanova* and O. E. Filippova**

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

***Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—Dielectric permittivity ϵ' (at a frequency of 1 MHz) of aqueous solutions of a partially neutralized poly(methacrylic acid) Na-PMAA was studied with varying the degree of ionization α_i from 0 to 0.78 and concentrations w_2 (g/g) from 1.25×10^{-4} to 6×10^{-3} at 25°C. It was shown that the concentration dependence of ϵ' for Na-PMAA aqueous solutions at all α_i values contains two regions corresponding to different changes in ϵ' , and the above regions are separated by the crossover point w_2^* . In the first region, ϵ' increases with the increasing concentration $\Delta\epsilon'/\Delta w_2 > 0$; in the second region, ϵ' decreases with the increasing concentration $\Delta\epsilon'/\Delta w_2 < 0$. The sign inversion of $\Delta\epsilon'/\Delta w_2$ is explained by different structures of water and mechanisms of hydration in regions I and II. In the region corresponding to the ascending branch of the $\epsilon'-w_2$ curve, the dipole moments of macromolecules per repeat unit $\mu = (\langle M^2 \rangle / N)^{1/2}$ were calculated according to the Buckingham theory. The μ value is high; as a macromolecule is saturated with ionized units, this value nonmonotonically changes from ~ 10 D at $\alpha_i = 0$ to ~ 18 D at $\alpha_i \sim 0.24$. This dependence peaks at ~ 30 D at $\alpha_i \sim 0.1$. As is assumed, $(\langle M^2 \rangle / N)^{1/2}$ depends on the vector sum of partial dipole moments of hydrated nonionized monomer units ($\mu \sim 10$ D) and fluctuation-induced dipole moments of ionized monomer units. The profile of μ as a function of the degree of ionization of Na-PMAA indicates the occurrence of the conformational transition in an individual macromolecule. This transition takes place at the degree of ionization $\alpha_i \sim 0.1$. An analysis of molecular interactions in the (ionized coil)–solvent system allows one to explain the conformational transition in Na-PMAA.