

УДК 541.64:539.171

**О МЕХАНИЗМЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР —
МОНОМЕР**

B. V. Кочервинский, Ю. В. Зсленев

По результатам калориметрического и диэлектрического исследований полимеризации ряда винильных мономеров рассчитаны концентрационные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_e и удельной проводимости κ_e систем полимер — мономер. Произведено их сравнение с теоретическими кривыми, отвечающими различным моделям. Показано, что система бутилметакрилат — полибутилметакрилат по своему состоянию ближе всего приближается к молекулярному раствору. Проанализированы возможные причины концентрационных «аномалий» ϵ_e и κ_e в системах метилметакрилат — полиметилметакрилат, бутилакрилат — полибутилакрилат и метилакрилат — полиметилакрилат. Показано, что указанные аномалии можно объяснить эффектом «обращения» матрицы для механизма межслоевой поляризации, а также с позиций теории поляризации диффузной части двойного электрического слоя.

До настоящего времени ряд авторов [1, 2] склонен относить растворы полимеров к системам с молекулярной степенью дисперсности. Однако существование надмолекулярной организации в блочных полимерах и их растворах, которое находит все большее экспериментальное подтверждение, заставляет критически относиться к такой точке зрения.

В настоящем сообщении приведены данные, свидетельствующие о гетерогенном характере растворов ряда винильных полимеров, где растворителем служит собственный мономер. Экспериментально подобные растворы широкой области концентраций получали проведением процесса полимеризации и фиксацией доли полимера калориметрическим методом [3, 4].

Процесс полимеризации проводили в ячейках закрытого типа, предотвращающих испарение мономера. Рабочий объем выбирали таким образом, чтобы система находилась в изотермическом режиме (разогревание за счет теплоты полимеризации не превышало 1°). Расчет диэлектрической проницаемости производили по формуле

$$\epsilon' = \frac{C_1 - C_e}{C_0 - C_e}, \quad (1)$$

где C_1 — емкость конденсатора с исследуемой жидкостью, C_0 — емкость пустого конденсатора, C_e — емкость рассеяния, определяемая по выражению (1) для эталонной жидкости.

Конструкция ячейки и калориметра не позволяла строго контролировать начальный уровень залива мономера, поэтому абсолютная ошибка в измерении ϵ' могла достигать ~0,6. Относительная ошибка в измерении ϵ' составляла 0,5%.

Как было отмечено ранее [3—5], в процессе полимеризации часто наблюдается необычное поведение диэлектрической проницаемости. Оно проявляется в повышении ϵ' системы полимер — мономер при увеличении объемной доли первого. Хорошо известно, что переход от мономера к макромолекуле в процессе роста цепи из-за появления стерических препятствий будет сопровождаться исключением части степеней свободы, присущих свободной молекуле мономера. Это равносильно уменьшению диэлектрической проницаемости. При полимеризации доля компоненты с меньшей диэлектрической проницаемостью всегда возрастает и поэтому следовало бы ожидать понижения общей диэлектрической проницаемости.

Постановка задачи и основные допущения. При интерпретации получающихся результатов строили экспериментальные низкочастотные кривые $\varepsilon_e(c)$ и $\kappa_e(c)$, где c – весовая доля полимера, а κ_e – удельная проводимость, которые затем сравнивали с соответствующими теоретическими зависимостями, исходящими из различных модельных предпосылок.

В частности предполагалось, что система полимер – мономер может находиться: а) в состоянии молекулярного раствора, б) в виде гетерогенного диэлектрика с учетом поляризации поверхности раздела фаз и без ее учета.

Рассматривали области концентраций полимеров, где растворы находились в вязкотекучем и высокоэлектрическом состояниях, о чем судили по отсутствию резкого спада диэлектрической проницаемости [3, 4]. Далее предполагали, что диэлектрическую проницаемость полимера в высокоэластическом состоянии можно характеризовать учетом только внутрицепного взаимодействия в макромолекуле, которое является определяющим для заторможенного внутреннего вращения [6]. Поэтому диэлектрическую проницаемость полимера ε_p рассчитывали по формуле: $\varepsilon_p = \varepsilon_m g$, где ε_m – диэлектрическая проницаемость мономера, определяемая экспериментально, а g – фактор корреляции, учитывающий заторможенность внутреннего вращения в изолированной макромолекуле [6].

Теоретические кривые $\varepsilon(c)$ в предположении, что система полимер – мономер находится в состоянии молекулярного раствора, рассчитывали из соотношений Де-Бая [7]

$$\sum_i \frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{\varepsilon_i + 2} \Phi_i = 0 \quad (2)$$

и Онзагера [8]

$$\sum_i \frac{(\varepsilon - \varepsilon_i)(2\varepsilon_i \varepsilon - n_i^4)}{\varepsilon_i(2\varepsilon + n_i^2)^2} \Phi_i = 0, \quad (3)$$

где ε_i , Φ_i и n_i – диэлектрическая проницаемость, объемная доля и показатель преломления i -й компоненты раствора соответственно. Расчет по обеим теориям дает близкие значения ε , поэтому в дальнейшем при обсуждении используются данные, полученные по уравнению (2).

Модель гетерогенного диэлектрика, не учитывающая поляризации поверхности раздела, включала в себя случай, рассмотренный Оделевским [9], когда сферические частицы первой и второй фаз образуют статистическую смесь. При этом ε смеси рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = A + \sqrt{A^2 + \frac{\varepsilon_p \cdot \varepsilon_m}{2}}, \quad (4)$$

где

$$A = \frac{(2-3\Phi)\varepsilon_m + (3\Phi-1)\varepsilon_p}{4},$$

а Φ – объемная доля полимера.

Нами обсчитана также модель гетерогенного диэлектрика, учитывающая влияние поляризации поверхности раздела; использовали теории Вагнера [10] и Ханаи [2]. Рассматривали частный случай непроводящих сферических включений (полимер) в проводящей матрице (мономер). В этом предположении согласно Вагнеру

$$\varepsilon_e = \varepsilon_m \frac{\kappa_e}{\kappa_m} + \frac{9\varepsilon_p \Phi}{(2+\Phi)^2} \quad (5)$$

$$\kappa_e = \kappa_m \frac{2(1-\Phi)}{2+\Phi}, \quad (6)$$

а согласно Ханаи

$$\varepsilon_e = \frac{\kappa_e[3\varepsilon_p \kappa_m + (2\varepsilon_m - 3\varepsilon_p)\kappa_e]}{\kappa_m(2\kappa_e + \kappa_p)} \quad (7)$$

!!

$$\frac{\kappa_e - \kappa_p}{\kappa_m} \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_e} \right)^{\eta_3} = 1 - \Phi \quad (8)$$

На рис. 1, а и 2, а приведены теоретические и экспериментальные кривые концентрационной зависимости ε_e и κ_e для системы бутилметакрилат (БМА) – полибутилметакрилат (ПБМА). Из рис. 1, а видно, что при дав-

ных соотношениях ϵ и κ компонент смеси характер кривых $\epsilon_e(c)$ слабо зависит от степени дисперсности компонент (кривые по Дебаю и Оделевскому) при статистическом характере распределения последних. Примерно до весовой доли $\sim 0,2$ систему полимер — мономер можно представить в первом приближении в виде раствора с молекулярной степенью дисперсности или в виде гетерогенной системы, где поляризация поверхности раздела не играет существенной роли. При увеличении доли полимера последний механизм, очевидно, начинает сказываться, так как экспериментальные кривые существенно отличаются от кривых по Дебаю и Оделевскому

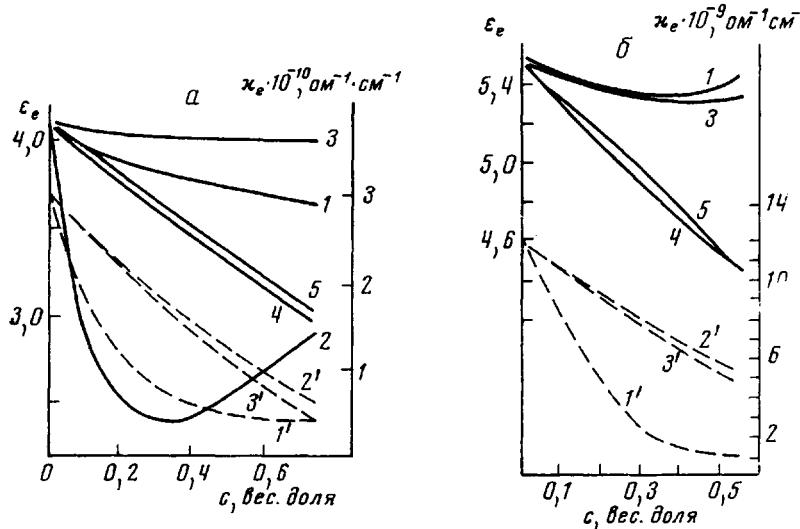


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_e (1–5) и проводимости κ_e ($1'-3'$) систем БМА – ПБМА (а) и ММА – ПММА (б) от весовой доли полимера c при 50° :

Здесь и на рис. 2, а: 1, $1'$ — экспериментальная кривая; 2, $2'$ — по модели Вагнера; 3, $3'$ — по модели Ханаи; 4 — по модели Дебая; 5 — по модели Оделевского

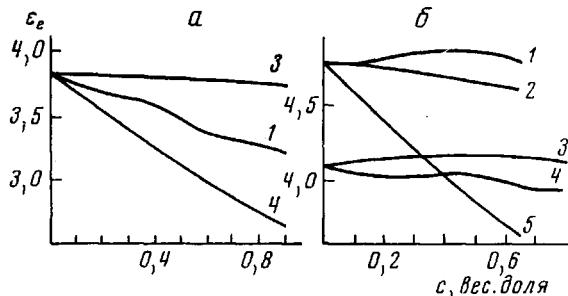


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости системы: а — БМА — ПБМА; б — БА — ПБА (1, 3 — экспериментальные кривые; 2, 4 — по модели Ханаи, 5 — по модели Дебая) от весовой доли полимера. Температура, $^\circ\text{C}$: а — 90; б — 1, 2, 5 — 30; 3, 4 — 70

скому. Учет поляризации поверхности раздела фаз по теории Вагнера (рис. 1, а) приводит к очень сильному различию теоретической и экспериментальной кривых даже при малой объемной доле включений, где эта теория обычно используется. Подобное может быть связано с тем, что включения полимера обладают, по-видимому, очень развитой поверхностью, так что и при малой доле полимера надо учитывать эффекты взаимной поляризации включений. Последнее, как известно, учтено в теории Ханаи, и кривые $\epsilon_e(c)$, рассчитанные по ней, также приведены на рис. 1, а и 2, а. Видно, что они находятся в значительно лучшем соответствии с экспериментальными кривыми.

периментальными кривыми, хотя последние для этой системы проходят в обеих случаях ниже, чем кривые по Ханаи.

Такое обстоятельство наиболее правдоподобно можно объяснить, учитывая полидисперсность получающихся при полимеризации макромолекул. Очевидно, низкомолекулярная фракция находится в состоянии, близком к молекулярному раствору, в то время как высокомолекулярная фракция может образовывать агрегаты более грубой степени дисперсности, для которых надо учитывать поляризацию поверхности раздела. Поэтому суммарная кривая и занимает такое промежуточное положение*.

Концентрационные зависимости низкочастотной удельной электропроводности κ_e (рис. 1, а), рассчитанные по уравнениям (7) и (9), имеют близкие значения, хотя теория Ханаи и дает несколько лучшее соответствие с экспериментом. Самым важным является то, что экспериментальная кривая проходит существенно ниже кривых по Вагнеру — Ханаи, учитывающих только объемные характеристики компонент. Это является характерным исключительно для всех изученных систем, и возможные причины такого явления будут обсуждаться ниже.

На рис. 1, б приведены данные для полимеризации метилметакрилата (ММА) при 50°. Отчетливо видно, что уже при малой доле полимера раствор далек по дисперсности от молекулярного. Учет же поляризации поверхности раздела по теории Ханаи приводит к очень хорошему соответствуанию рассчитанной и экспериментальной концентрационных кривых $\varepsilon_e(c)$. Такое соответствие наблюдается вплоть до весовой доли полимера ~0,4. При более высокой концентрации полимера экспериментальные значения ε_e начинают превышать теоретические из-за «аномального» подъема диэлектрической проницаемости. Видно, что учет поляризации поверхности раздела в системе непроводящие включения — проводящая матрица не может объяснить указанного аномального подъема ε_e .

Для системы полибутилакрилат — бутилакрилат (ПБА) — (БА) (рис. 2, б) отклонение экспериментальной зависимости от кривой по Ханаи начинается уже при 15 вес.% полимера (температура 30°). Для полимеризации при 70° такое отклонение начинается еще раньше — при весовой доле ~0,05.

Наиболее отчетливо «аномалии» диэлектрической проницаемости можно наблюдать на примере полимеризации метилакрилата. Из рис. 3 видно, что практически с нулевой концентрации рост доли полимера приводит к очень заметному повышению диэлектрической проницаемости. Причем такая «аномалия» может наблюдаться вплоть до весовой доли полимера $c=0,75$ (рис. 3, б).

Таким образом, рассмотрение основных экспериментальных результатов показывает, что в трех системах из четырех не удается найти в рамках простых моделей удовлетворительного объяснения аномального увеличения диэлектрической проницаемости с ростом доли менее полярной фазы. Поэтому ниже будут проанализированы некоторые эффекты, могущие привести к подобным зависимостям в гетерогенных системах.

Как показывает состояние работ в области растворов полимеров, в последних как нигде могут реализовываться процессы агрегации макромолекул или даже сложных цепных образований. В связи с этим в первую очередь следует рассмотреть влияние агрегации на диэлектрические свойства

* К сходному результату можно прийти, ограничиваясь рамками только модели Ханаи. Расчет зависимостей $\varepsilon_e(\Phi)$ по обобщенной формуле (т. е. без предположения $\kappa_m \gg \kappa_p$) показывает, что значения ε_e могут достаточно зависеть от соотношения проводимостей дисперсных включений и дисперсионной среды. В частности, чем меньше отношение κ_m/κ_p , тем ниже значения ε_e , предсказываемые теорией Ханаи. Отсюда следует, что в случае системы ПБМА — БМА соотношение $\kappa_m \gg \kappa_p$ может не реализовываться, т. е. проводимость образующихся полимерных агрегатов (из-за рыхлой упаковки или малых размеров) несущественно отличается от проводимости дисперсионной среды. Очевидно это означает, что такая система по своему состоянию ближе к молекулярному раствору.

в гетеросистеме. Этот вопрос детально обсуждался в [11]. Как справедливо отмечают авторы работы [11], неоднородная система, где возможно агрегирование, будет характеризоваться своими параметрами ϵ_a и Φ_a (ϵ_a и Φ_a — диэлектрическая проницаемость и объемная доля агрегированных частиц). Последние, естественно, будут отличаться от таковых в случае нефлокулирующих включений. Поэтому процесс агрегирования может сопровождаться изменением диэлектрических свойств. Однако численными расчетами показано [11], что процесс агрегации может приводить к повышению диэлектрической проницаемости только для случая $\epsilon_p/\epsilon_m > 1$ (ϵ_p и ϵ_m — диэлектрическая проницаемость дисперсной фазы и дисперси-

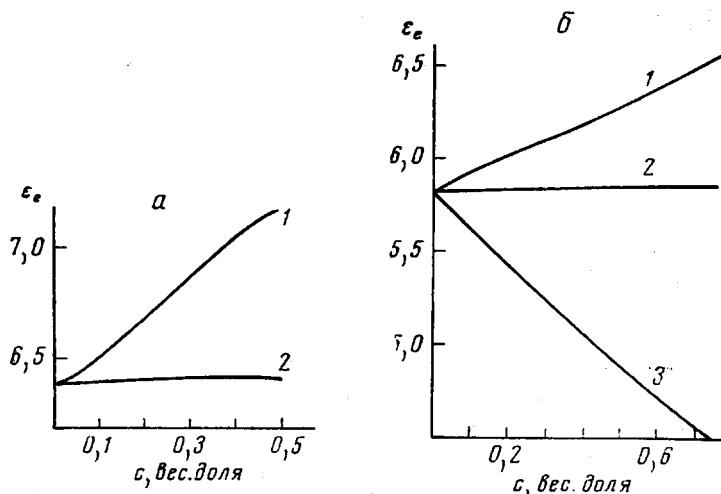


Рис. 3. Зависимость ϵ_e системы метилакрилат — полиметилакрилат от весовой доли полимера при 30° (а) и 50° (б)
1 — экспериментальная кривая; 2 — по модели Ханаи; 3 — по модели Дебая

онной среды соответственно), да и то при значительной величине этого отношения. В нашем случае ϵ_p всегда меньше ϵ_m , а для случая $\epsilon_p/\epsilon_m < 1$ процесс агрегации практически не оказывается на величине ϵ .

Расчет теоретических кривых на рис. 4—3 мы проводили в предположении сферической формы включений. Вполне очевидно, что в действительности такая форма маловероятна. Поэтому следует рассмотреть, сможет ли изменение формы надмолекулярных частиц полимера (дисперсная фаза) привести к «аномальному» подъему диэлектрической проницаемости раствора. В самом общем виде такой анализ удобно провести с помощью соотношения, полученного Польдером и Ван-Сантеном [12]. Согласно ему приращение диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ при введении объемной доли Φ в общем случае эллипсоидальных частиц в среду дается в виде

$$\overline{\Delta\epsilon} = \frac{\Phi}{3} (\epsilon_p - \epsilon_m) \sum_{k=1}^3 \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + A_k (\epsilon_p - \epsilon_m)}, \quad (9)$$

где ϵ_p — диэлектрическая проницаемость частиц, A_k — фактор деполяризации, являющийся функцией осей эллипсоида.

Если в процессе полимеризации происходит агрегация образующихся полимерных частиц с изменением формы этих образований, то это скажется только на факторе деполяризации, так как при этом изменяются соотношения осей эллипсоида, которым грубо может аппроксимироваться частица. Согласно уравнению (9), это приведет к вариации сомножителя, стоящего под знаком суммы без изменения его знака. Поэтому знак приращения $\Delta\epsilon$ будет определяться всегда знаком разности $(\epsilon_p - \epsilon_m)$. В нашем

случае $\epsilon_p < \epsilon_m$, поэтому увеличение доли полимера всегда должно приводить к понижению общей диэлектрической проницаемости.

Безотносительно к механизму поляризации можно предположить, что область аномального подъема ϵ' соответствует появлению некоторого нового типа поляризации при аддитивном характере последней. Появление такого механизма возможно по следующим причинам. Полимерная частица обладает некоторым нескомпенсированным зарядом. Помещенная в проводящую среду (мономер), она формирует вокруг себя двойной электрический слой (ДЭС), у которого различают плотную и диффузную части. Заряды последней достаточно слабо связаны с частицей и потому возможны их смещение в поле. До тех пор пока частица мала, заряды диффузной части ДЭС успевают следовать за полем. В этом случае движение зарядов воспринимается как действительная составляющая комплексной проводимости.

Когда частица увеличивается в размерах, поляризацию диффузной части ДЭС начинают лимитировать медленные процессы установления равновесия за пределами ДЭС; процесс поляризации отстает по фазе от приложенного переменного поля. Строгая теория этого эффекта [11] приводит к следующему. Добавка комплексной диэлектрической проницаемости при введении объемной доли Φ сферических включений размером a и с коэффициентом поляризуемости $\delta\varphi$ дается в виде

$$\Delta\epsilon^* = 3\Phi\epsilon_m^*\delta\varphi/Ea, \quad (10)$$

где E — напряженность поля, а $\epsilon_m^* = \epsilon_m - i(4\pi\kappa_m/\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды.

Выражая проводимость κ_m через обратный дебаевский радиус экранирования k , характеризующий ДЭС, уравнение (10) можно записать в виде

$$\Delta\epsilon^* = 3\Phi\epsilon_m \frac{\delta\varphi}{Ea} \left[1 - \frac{1}{2} iA(D^+, D^-) \left(\frac{\kappa a}{y} \right)^2 \right], \quad (11)$$

где $A(D^+, D^-)$ — некая функция коэффициентов диффузии катионов (D^+) и анионов (D^-) и их зарядов.

При увеличении размеров частицы a становится выполнимым неравенство $\kappa a \gg y^2$. С большей вероятностью это будет выполняться на низких частотах, так как $y = \sqrt{a^2\omega/2D_c}$. В этом случае мнимая величина $(\kappa a/y)^2$ становится значительной по модулю. Произведение $I_m\delta\varphi$ и $-i \cdot (\kappa a/y)^2$ приводят к большим значениям действительной части добавки $Re\Delta\epsilon^*$, поэтому экспериментально мы будем фиксировать повышение диэлектрической проницаемости. Таким образом, «аномальный» подъем диэлектрической проницаемости при увеличении доли полимера в растворе его мономера можно объяснить с помощью теории поляризации диффузной части ДЭС, если предположить, что при полимеризации происходит укрупнение надмолекулярных частиц полимера. Такое предположение не лишено оснований и подтверждается также другими методами [13]. Как указано выше, концентрационная зависимость удельной электропроводности всегда проходит ниже, чем теоретические кривые по Вагнеру — Ханаи (рис. 1—3), учитывающие только объемные свойства фаз. В свете излагаемой теории такое несоответствие находит разумное объяснение. Действительно, при образовании ДЭС часть зарядов оказывается уже как бы связанной и вклад их в проводимость системы естественно понижается. Чем больше в системе включений, тем больше носителей «выключается» из процесса проводимости, что и наблюдается в виде увеличения разницы между кривыми по теории Ханаи — Вагнера и экспериментом.

Другая возможность для объяснения наблюдавшихся диэлектрических «аномалий» заключается в следующем. Известно, что если есть система непроводящих включений в проводящей фазе, то величина дисперсии диэлектрической проницаемости за счет поляризации поверхности раздела

при сильно различающихся диэлектрических проницаемостях компонент будет равна практически нулю или будет очень малой при близких значениях ϵ' обеих фаз [2]. Наоборот, если имеется система «проводящие включения в непроводящей матрице», то указанная величина дисперсии будет существенно выше. Грубо говоря, это обусловлено тем, что в последнем случае заряды проводящих включений не могут разрядиться на электроды через непроводящую матрицу. Такие заряды могут быть уподоблены связанным и регистрируются прибором в виде реактивной составляющей тока в конденсаторе. Поэтому если в процессе полимеризации происходит эффект «обращения» матрицы, т. е. дисперсионной средой становится непроводящий полимер, а дисперсной фазой — проводящий мономер, то в силу изложенного выше возможно повышение низкочастотной диэлектрической проницаемости. Можно предполагать, что момент обращения матрицы должен проходить при некоторой критической концентрации полимера, когда межцепные силы возрастают настолько, что макромолекулы начинают образовывать единый каркас. В свете этого повышение диэлектрической проницаемости должно проходить скачкообразно в узком интервале концентраций. Это противоречит нашим экспериментальным данным. Согласно им (см., например, рис. 3, б), повышение диэлектрической проницаемости происходит в очень широкой области концентрации полимера (до 75 вес. %).

Поэтому для такой модели следует предположить локальное протекание процессов «обращения» матрицы, проходящее в широком интервале концентрации полимера. Последнее означает накопление в объеме по ходу процесса числа областей с повышенной концентрацией полимерных цепей, причем такие области могут служить источниками возникновения надмолекулярных структур.

Строгий расчет показывает, что наряду с увеличением доли указанных областей следует принять и понижение их проводимости. Это возможно за счет участия включенного в микрообласти мономера в реакции роста цепи, а также за счет вытеснения его в процессе укрупнения образующихся частиц.

Эффект «обращения» матрицы объясняет также разницу между теоретическими и экспериментальными кривыми концентрационной зависимости проводимости. В процессе формирования описанных выше микрообластей идет и захват носителей тока, так что их эффективная концентрация будет при этом падать, что и определяет более резкий ход экспериментальных кривых.

Таким образом, оба рассмотренных механизма поляризации объясняют аномальные диэлектрические свойства систем полимер — мономер. В настоящее время не представляется возможным отдать предпочтение тому или другому. Для этого потребуются специальные опыты и обобщение теорий поляризации диффузной части ДЭС на случай полидисперсного распределения дисперсных частиц с конечной проводимостью. Возможно, что последнее сможет объяснить сравнительно малые значения низкочастотной диэлектрической проницаемости с позиций этой теории. Может случиться, что оба механизма поляризации будут реализоваться в указанных системах одновременно. Поверхностные явления на границе мономер — надмолекулярная частица ответственны за процесс поляризации диффузной части ДЭС. В то же время, если дисперсная частица включает в себя области проводящего мономера, то в ней происходят такие же явления, как и в системе «проводящие включения в непроводящей матрице». Поэтому для правильной интерпретации полученных данных необходимо, по-видимому, учитывать как поверхностные, так и объемные эффекты.

В заключение считаем долгом выразить благодарность С. С. Духину и В. Н. Шилову за полезное обсуждение полученных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, М. П. Эйдельнант, С. Н. Койков, С. Н. Романовская, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970.
2. Т. Нанай, in «Emulsion Science», N. Y., 1968.
3. В. В. Кочервинский, З. А. Карапетян, В. П. Рошупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А17, 2425, 1975.
4. З. А. Карапетян, В. В. Кочервинский, В. П. Рошупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., Б11, 152, 1969.
5. В. П. Рошупкин, В. В. Кочервинский, З. А. Карапетян, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., Б13, 317, 1971.
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
7. П. Дебай, Полярные молекулы, ГОНТИ, 1931.
8. L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1946, 1936.
9. В. И. Оделевский, Ж. техн. физики, 81, 667, 1951.
10. K. F. Wagner, Arch. Elektrotech., 2, 371, 1914.
11. С. С. Духин, В. Н. Шилов, Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах, «Наукова думка», 1972.
12. D. Polder, H. Van Saften, Physica, 12, 257, 1946.
13. А. Е. Несторов, Т. Э. Липатова, С. А. Зубков, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А12, 2252, 1970.