

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1978

УДК 541.64:532.77:537.226

### ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ЗАСТУДНЕВАНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

*Кочервинский В. В., Загайнов Б. М., Зеленев Ю. В.*

В растворе полисульфонамида в ДММА, так же как и в чистом растворителе, обнаружена в низкочастотной области приэлектродная поляризация со всеми закономерностями релаксационного процесса. Время релаксации этого процесса связывается с подвижностью примесных носителей, которая, в свою очередь, определяется микроструктурой растворителя или полимерного раствора. По уменьшению времени релаксации при введении в растворитель полимера сделано предположение, что имеет место скорее отрицательная сольватация, сопровождающаяся, по-видимому, разрыхлением собственной структуры ДМАА. Показано, что наблюдаемый процесс чувствителен к структурообразованию при застудневании. Характер изменения времени релаксации свидетельствует о том, что кристаллизация приводит к вытеснению сольвированного растворителя в микрообласти, где его свойства приближаются к свойствам чистого ДМАА.

Электрические методы весьма чувствительны к процессам структурообразования как в блочных полимерах, так и в их растворах [1–2]. В последнем случае желательно применение неполярных растворителей. Однако на практике часто используются полярные растворители как более активные. Применение диэлектрического метода как одного из неразрушающих методов контроля в этом случае затрудняется за счет появления различного рода методических осложнений. При измерении низкочастотных диэлектрических свойств полярных растворителей и растворов полимеров в них, как правило, возникает процесс электродной поляризации. При наличии большой проводимости за счет присутствия неконтролируемых ионогенных примесей в электрическом поле на границе металл (электрод) — диэлектрик возникает двойной электрический слой. Его формирование считается релаксационным процессом, так как возникает дисперсия диэлектрической проницаемости [3]. В связи с тем, что в этом процессе участвуют свободные заряды, интенсивность поляризации обычно очень велика. Она может, в частности, маскировать в полимерных растворах ориентационную поляризацию, если она проходит с большими временами релаксации. Вращательная подвижность макромолекул, ответственная за ориентационную поляризацию, является одним из самых чувствительных индикаторов к структуре полимера и потому процессы электродной поляризации считаются вредными и разрабатываются разные способы ее устранения [4, 6], что делает измерения более трудоемкими и менее надежными.

В данной работе показано, что электродная поляризация наряду с другими видами поляризации может выявлять структурообразование в растворах полимеров.

Объектом исследования служил ДМАА и ряд растворов полисульфонамида (ПСА) в нем. Использовался химически чистый растворитель со следующими характеристиками:  $n_D^{20}$  1,4420 ( $\lambda=632,8 \text{ нм}$ ),  $\rho=0,934 \text{ г/см}^3$ .

Растворы полимера готовили по методике, описанной в работе [5]. Контроль за растворением вели по мутности. Измерения диэлектрических свойств проводили с помощью установки на основе моста Е 8-2. Измерительная ячейка была аналогична описанной в работе [4]. Электроды были изготовлены из титана.

На рис. 1 приведены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  ДМАА при различных температурах. Можно видеть, что при комнатной температуре данная зависимость имеет максимум. Учитывая, что времена ориентационной поляризации низкомолекулярных жидкостей при таких температурах составляют величину  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  сек. [7],

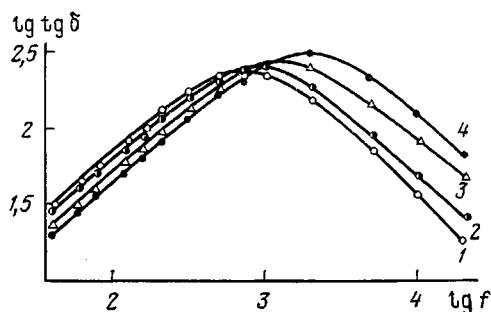


Рис. 1. Частотно-температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  ДМАА при 27 (1), 45 (2), 75 (3) и 85° (4)

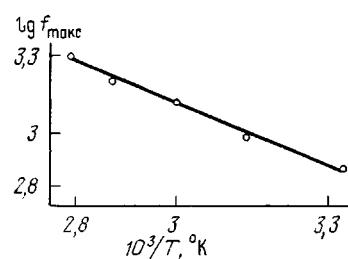


Рис. 2. Зависимость частоты максимума потерь в ДМАА от обратной температуры

наблюдаемый максимум потерь следует, по-видимому, связать с проявлением электродной поляризации, как это делается для других жидкостей [4]. Температурное смещение наблюдаемого максимума потерь (рис. 1) указывает на релаксационный характер поляризации. Трактовка этого не вызывает больших затруднений. Формирование двойного электрического слоя на границе с металлом определяется переходом свободных ионов в объеме к электроду. Механизм их движения носит активационный характер, когда ион движется по свободному объему, создаваемому движущимися молекулами растворителя [8]. С ростом температуры скорость движения молекул растворителя повышается, подвижность носителей тока соответственно увеличивается, что приводит к уменьшению времени релаксации электродной поляризации, т. е. смещению максимума к более высоким частотам. Как видно из рис. 2, температурная зависимость времени релаксации наблюдаемого процесса удовлетворительно описывается арениусовской зависимостью с энергией активации  $E=3,85$  ккал/моль.

На рис. 3 показано влияние вводимого в растворитель полимера на характер частотной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$ . Результат оказался в определенной степени неожиданным. Можно было предположить, что введение макромолекул в низкомолекулярный продукт должно привести к снижению времени релаксации наблюдаемого процесса по причине увеличения доли компонента, обладающего более значительными стерическими затруднениями при тепловом движении. Однако результат оказался обратным и устойчивым по отношению к концентрации полимера, т. е. время релаксации поляризации уменьшается с увеличением доли полимера.

Причина такой аномалии может быть следующая. ДМАА имеет, по-видимому, собственную внутреннюю структуру ближнего порядка. Такая структура, как показано в работе [9], есть, например, у воды. Введение в ДМАА других элементов (полярных молекул, ионов и в том числе полимеров) будет приводить к сольватации, которая может способствовать разрушению (изменению) ближнего порядка в чистом растворителе. Причем эти изменения, как показано на примере воды [9], могут идти в сторону

*К статье Кочервинского В. В. и др., к стр. 2234*

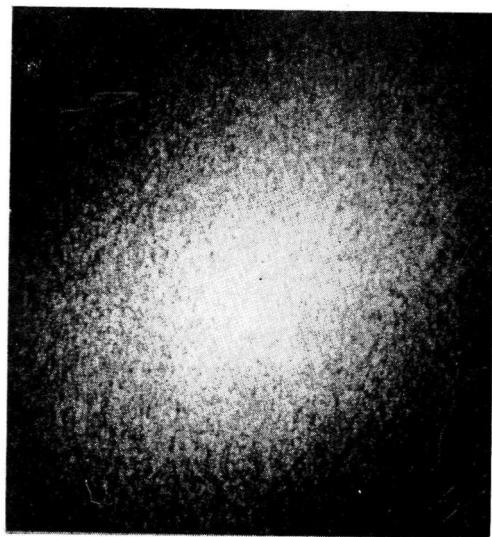


Рис. 5. Картина рассеяния для сформированного геля

разрыхления исходной структуры. Характер изменения подвижности ионов, от которых зависит время релаксации электродной поляризации, будет определяться соотношением вкладов от «разрыхления» структуры растворителя (увеличения подвижности) и от повышения стерических препятствий для движения иона за счет введения цепных молекул (снижение подвижности) [2].

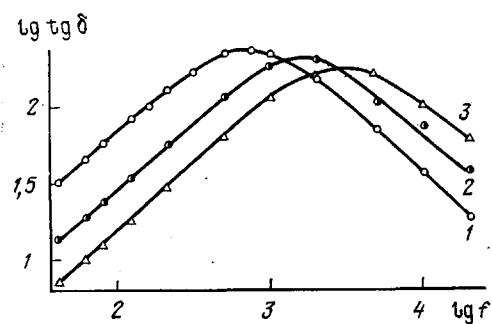


Рис. 3. Влияние концентрации полисульфонамида на дисперсионную кривую при 25°: 1 – чистый ДМАА, 2 – 7, 3 – 14% полисульфонамида

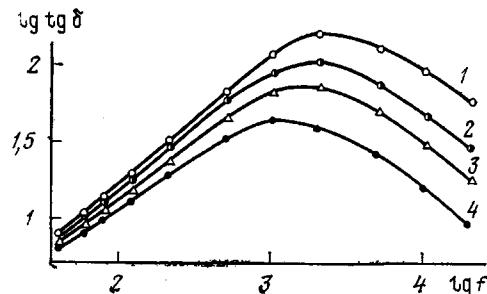


Рис. 4. Временные зависимости дисперсионной кривой для 14%-ного раствора полисульфонамида в ДМАА при 25°: 1 – 3, 2 – 12, 3 – 21, 4 – 27 суток

невании фиксировался с помощью метода малоуглового светорассеяния. На рис. 5 представлена картина рассеяния от сформированного (~30 суток) геля между параллельными поляроидами  $V_v$ . Не вдаваясь в обсуждение деталей наблюдаемых картин, можно только констатировать, что застудневание в данном растворе идет по типу локальной кристаллизации [10] полимера. Процесс этот кинетический, так как со временем наблюдается увеличение интенсивности  $V_v$  картины рассеяния. Процесс кристаллизации, очевидно, требует в качестве первого шага сближения цепей. Цепи не могут приблизиться без вытеснения растворителя в более дефектные области. Таким образом, создается предпосылка для протекания в данной системе процессов микросинерезиса, когда отдельные микрообъемы раствора могут быть заняты чистым (малоконцентрированным раствором) растворителем. Это означает уменьшение доли сольватированных молекул ДММА, что создает предпосылку для восстановления в микрообластях внутренней структуры чистого растворителя. По этой причине, по-видимому, время релаксации наблюдаемого процесса при застудневании начинает приближаться к времени релаксации сходного процесса в чистом растворителе (рис. 4). (Рис. 5 см. вклейку к стр. 2257).

Некоторые детали, которые мы подметили, а именно закономерное изменение характера спектра времен релаксации и снижение величины поглощения  $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  по мере застудневания, приводят к мысли, что диэлектри-

ческая релаксация в растворе (студне), по-видимому, сложнее чем в чистом DMAA. Если студень характеризуется наличием определенного числа закристаллизованных участков, то диэлектрик получается гетерогенным. Кристалл и расположенные рядом с ним аморфные области, где еще сохранены высокоэластические свойства, будут естественно сильно отличаться и по проводимости, и по диэлектрической проницаемости. В такой системе наряду с электродной поляризацией могут протекать и другие виды поляризации с большими временами релаксации, например процессы максвелл — вагнеровской [11] и низкочастотной поляризации, связанной с установлением равновесия в диффузной части двойного электрического слоя вокруг частиц (ими могут быть в нашем случае кристаллические участки) [12]. С увеличением размера непроводящей частицы, что в нашем случае является вполне естественным, время релаксации низкочастотной поляризации должно повышаться, т. е. качественно это объясняет вырождение высокочастотной ветви спектра времен релаксации.

В заключение выражаем признательность С. П. Папкову и В. Г. Кулиничину за представление образцов и обсуждение полученных данных.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
7 XII 1977

#### Литература

1. Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, М. П. Эйдельмант, С. Н. Койков, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970.
2. В. П. Шувалов, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС, АН СССР, 1968.
3. П. Делахай, Двойной слой и кинетика электродных процессов, «Мир», 1967.
4. А. Н. Ефремов, В сб. Физика диэлектриков, 1960.
5. А. Я. Малкин, Л. П. Браверман, Е. Н. Плотникова, В. Г. Кулиничин, Высокомолек соед., A18, 2596, 1976.
6. S. Takashima, J. Polymer Sci., 62, 233, 1962.
7. М. И. Шахпаронов, Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей, Изд-во МГУ, 1963.
8. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд-во АН СССР, 1959.
9. Т. Эрдеи-Груз, Явления переноса в водных растворах, «Мир», 1976.
10. V. E. Beebe, R. L. Coalson, R. H. Marchessault, J. Polymer Sci., C13, 103, 1966.
11. K. W. Wagner, Arch. Electrotechnik, 2, 371, 1919.
12. С. С. Духин, В. Н. Шилов, Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полизелектролитах, «Наукова думка», 1972.

---

#### THE EFFECT OF THE GEL FORMATION PROCESS ON DIELECTRIC PROPERTIES OF THE SOLUTIONS OF POLYSULFONAMIDE IN DIMETHYLACETAMIDE

*Kochervinsky V. V., Zagainov B. M., Zelenev Yu. V.*

#### Summary

The process of polarization in the vicinity of an electrode with all the relaxation process regularities has been found in the low-frequency region in the solution of polysulfonamide (PSA) in dimethylacetamide (DMAA). The relaxation time of this process is related to the mobility of admixture carriers which in its turn is defined by the microstructure of a solvent or polymer solution. According to the decrease in relaxation time of the process observed when introducing a polymer into the solvent, it was proposed that negative solvation probably takes place accompanied by the loosening in the DMAA own structure. It has been shown that the process observed is sensitive to structurization during gel formation. The character of the variation in relaxation time during this instant shows that the crystallization process leads to the displacement of the solvated solvent in microregions where its properties are closer to those of the pure DMAA.

---