

УДК 541.64:537.226

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РЕДКОСШИТОГО ПОЛИМЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ НА ЕГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

© 1999 г. И. А. Малышкина, Н. Д. Гаврилова, Е. Е. Махаева

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

Поступила в редакцию 31.03.98 г.

Принята в печать 01.10.98 г.

Диэлектрические свойства высушенных гелей на основе полиметакрилата натрия исследованы в широком интервале частот (20 Гц – 20 кГц) и температур (20–80°C). Соответствующие гидрогели были синтезированы при различных концентрациях мономера в растворе (20, 30 и 40%). Обнаружено, что диэлектрическая проницаемость высушенных гелей достаточно высока (от 100 до 800) и увеличивается по мере возрастания исходной концентрации мономера при синтезе. Высокие значения диэлектрической проницаемости объясняются наличием остаточной воды в системе, доля и свойства которой определяются топологической структурой трехмерного полимера. Добавление воды в высушенные гели показало, что диэлектрическая проницаемость увеличилась в 10⁵ раз, причем при добавлении тяжелой воды наблюдался меньший эффект.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется исследованию редкосшитых полимерных гелей, что объясняется рядом их уникальных свойств и практической значимостью. Очевидно, что свойства полимера определяются его структурной организацией, которую можно подразделить на три уровня – молекулярный, топологический и надмолекулярный [1]. Изменение условий синтеза сетчатых полимеров приводит к изменению топологической структуры полимерной системы. Сетки, приготовленные в растворе, могут иметь свойства, сильно отличающиеся от свойств сеток, приготовленных в блоке. Для первых характерна менее регулярная структура по сравнению с сетками, синтезированными в блоке. Варьирование количества растворителя или, другими словами, исходной концентрации мономера в момент синтеза приводит к изменению свойств гидрогеля.

В ряде работ рассматриваются свойства гидрогелей как функция исходной концентрации мономеров при синтезе. Эти исследования включают эксперименты по набуханию гелей [2–8], анализ микроструктуры посредством электронной микроскопии [9] и светорассеяния [2], а также исследование механических свойств [2–5, 7]. Основные

экспериментальные результаты согласуются с концепцией увеличения взаимопроникновения цепей сетки с повышением исходной концентрации мономеров при синтезе. Они показывают также, что с ростом исходной концентрации мономера повышается эффективность сшивания в образующемся гидрогеле, т.е. уменьшается доля свободных концов и петель – дефектов, нарушающих регулярность топологической структуры.

В настоящей работе рассматриваются диэлектрические свойства высушенных гелей, синтезированных при разных концентрациях мономера в растворе. Диэлектрические свойства полимеров связаны с особенностями их строения и весьма чувствительны к перестройкам взаимного расположения цепей системы. Температурные и частотные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости отражают изменения в расположении дипольных групп, перераспределение объемных зарядов и зарженных кластеров, доменов или других дефектов структуры. Особенно чувствительны величины ϵ' и ϵ'' к изменению структуры гелей при частотах звукового диапазона (10–10⁵ Гц) и в областях α , β , γ или сегнетоэлектрического перехода [10, 11]. В связи с этим использование данного метода для структурной характеристики поли-

мерной сетки представляется весьма многообещающим.

В настоящей работе исследуются диэлектрические свойства сшитых полимеров, полученных после высушивания соответствующих гидрогелей. Объектами исследования являются редкосшитые полимеры на основе полиметакрилата натрия (ПМА-На), синтезированные при разных концентрациях мономера.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Редкосшитые полимеры ПМА-На получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты (МАК) в водном растворе в присутствии эквимольного количества NaOH. Концентрацию мономера в реакционной системе варьировали – полимеризацию проводили в 20, 30 и 40%-ных растворах МАК.

В качестве сшивющего агента использовали N,N'-метиленбисакриламид (1 молекула на 200 мономерных звеньев). Инициатором служила редокс-система: персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин в эквимольном соотношении (концентрация 4.4×10^{-3} моль/л).

Полимеризацию осуществляли в цилиндрических трубках диаметром 4 мм при комнатной температуре в течение 24 ч. После завершения полимеризации гели разрезали на диски толщиной 0.5–1.0 см и промывали в дистиллированной воде в течение 2 недель. Затем гели сушили при 60°C до достижения постоянной массы.

Для диэлектрических измерений использовали сухие сетчатые полимеры.

Измерения проводили на установке, позволяющей работать в интервале 90–400 К с точностью стабилизации температуры $\sim 10^{-2}$ К в течение 30–80 мин. Температуру определяли с помощью медного термометра сопротивления и потенциометрического моста с точностью 10^{-3} К. Диэлектрическую проницаемость ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ (диэлектрические потери) измеряли с помощью моста Р571 в диапазоне частот 20 Гц – 20 кГц, где для полимерных сеток наблюдается наиболее сильное изменение указанных характеристик. Все температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ получены при подаче на образец измерительного напряжения с частотой $f = 1$ кГц.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Ниже представлены величины ϵ' , измеренные на частоте $f = 1$ кГц при 20°C, для образцов I, II и III сшитого ПМА-На, полученных при полимери-

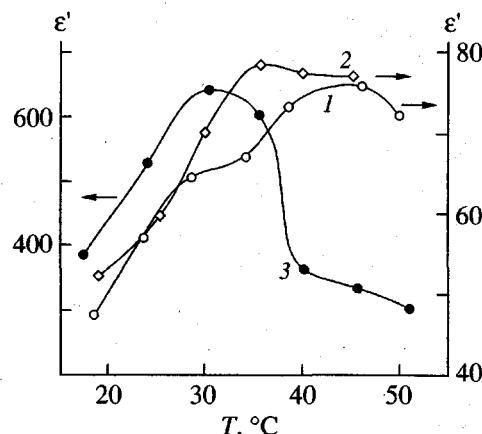


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' для образцов I (1), II (2) и III (3) сшитого ПМА-На. $f = 1$ кГц.

зации 20, 30 и 40%-ного раствора МАК, а также для образца III с добавками H_2O (образец IV) и D_2O (образец V): $\epsilon' = 47, 53, 420, 1.1 \times 10^8$ и 8×10^6 соответственно. На рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов I, II и III. Видно, что увеличение концентрации мономера при синтезе гидрогелей приводит к резкому росту величин в соответствующих сухих сшитых полимерных системах, а также к снижению температуры максимума ϵ' : для образца I, полученного высушиванием гидрогеля, синтезированного при использовании 20%-ного раствора мономера, максимальное значение ϵ' наблюдается при 40–42°C, для образца II – при 35°C и для образца III – при 28–30°C.

Следующий этап нашего исследования сводился к выяснению влияния воды на диэлектрические параметры сетчатых полиэлектролитов. С этой целью исследуемые полимеры помещали в закрытый сосуд, содержащий определенное количество воды (масса воды составляла 60% массы образца) и выдерживали его в течение 5 суток. После этого образец взвешивали и сразу проводили измерения диэлектрических параметров. Долю поглощенной полимером воды определяли по разнице масс образца до и после поглощения воды полимером ($[\text{H}_2\text{O}] : [\text{МАК}] = 9$).

На рис. 2 представлены температурные зависимости ϵ' для образцов IV (кривая 1) и V (кривая 2). Видно, что добавление H_2O в полимерную систему приводит к резкому увеличению ϵ' (в 2×10^5 раз), но не влияет на вид зависимости $\epsilon'(T)$. Несколько меньший эффект наблюдается в случае введения в полимерную систему D_2O .

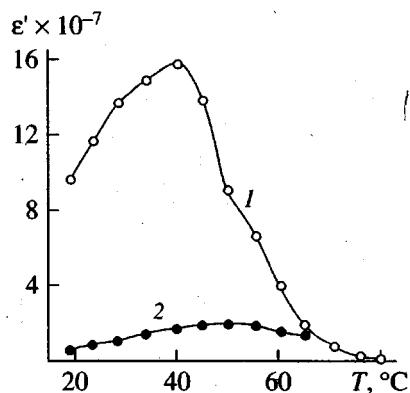


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ' для образцов IV (1) и V (2). $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{МАК}] = 9$. $f = 1 \text{ кГц}$.

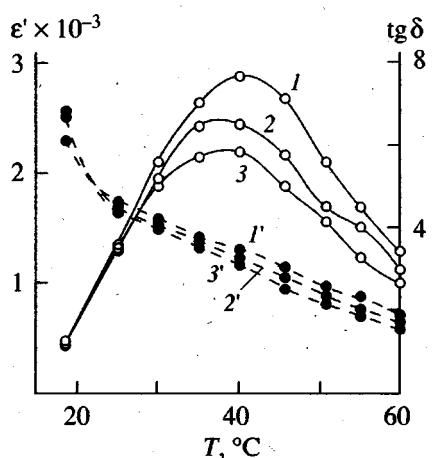


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ' (1–3) и $\text{tg}\delta$ (1'–3') для образца IV в зависимости от времени выдерживания при постоянной температуре. Время 0 (1, 1'), 10 (2, 2') и 20 мин (3, 3').

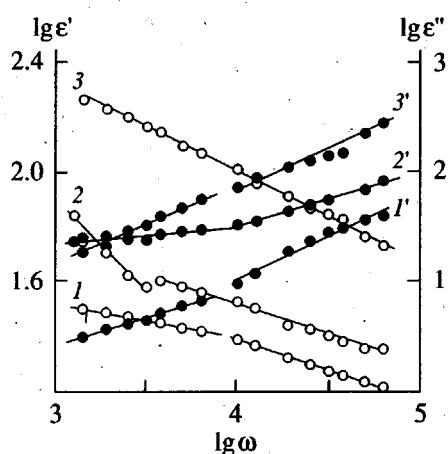


Рис. 4. Частотные зависимости ϵ' (1–3) и ϵ'' (1'–3') в двойном логарифмическом масштабе для образцов I (1, 1'), II (2, 2') и III (3, 3') при 18°C.

Данные, полученные после дополнительного прогревания образца IV, также свидетельствуют о значительном влиянии воды на диэлектрические параметры исследуемых систем (рис. 3). В процессе нагревания образца снимали временные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$. При этом значения ϵ' с течением времени уменьшались, что, очевидно, указывает на постепенное испарение воды при исследуемой температуре. Наблюдаемая тенденция изменения ϵ' позволяет утверждать, что через какое-то время значения ϵ' вновь выйдут на уровень, который характерен для сухих исходных образцов. Таким образом, дополнительное увлажнение образца III (до влажности, при которой $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{МАК}] = 9$) приводит к значительному увеличению ϵ' (для увлажненных образцов $\epsilon' \sim 10^7$ – 10^8) при комнатной температуре; при последующем нагревании наблюдаемая временная зависимость ϵ' максимально выражена в области $\sim 40^\circ\text{C}$.

На рис. 4 для образцов I–III в двойных логарифмических координатах приведены частотные зависимости ϵ' и ϵ'' , измеренные при комнатной температуре ($\omega = 2\pi f$). Видно, что зависимость $\lg \epsilon'$ ($\lg \omega$) является убывающей, а зависимость $\lg \epsilon''$ ($\lg \omega$) – возрастающей. Каждая из них может быть аппроксимирована либо одним, либо двумя отрезками прямой линии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первое, что необходимо отметить – это высокие значения ϵ' для исследуемых образцов (рис. 1). Полученные экспериментальные данные следует интерпретировать, учитывая, что изучаемые сшитые полимеры получены в результате “мягкой” сушки соответствующих гидрогелей. Можно ожидать, что вода, оставшаяся в полимерной сетке, является причиной столь высоких значений ϵ' . Доля и свойства остаточной воды определяются структурой полимерной сетки, что проявляется в значительной разнице величин ϵ' для полимеров, полученных при разной концентрации мономера.

Существенно более низкие значения ϵ' образцов I и II по сравнению с образом III можно объяснить меньшей долей остаточной воды в образцах I и II. Здесь необходимо подчеркнуть, что образцы I, II и III различаются лишь исходными концентрациями мономера при синтезе гидрогеля. Процесс формирования трехмерной структуры полимерной сетки зависит от условий синтеза геля. Известно, что при трехмерной радикальной полимеризации в растворе разбавление реакционной смеси приводит к образованию внутримолекулярных циклов и увеличению доли непрореагировавших подвешенных двойных связей сшивющего

агента. При этом уменьшается эффективность сшивания, т.е. формируется более "рыхлая" трехмерная структура полимерной сетки.

Присутствие влаги в зависимости от ее количества и характера распределения в объеме полимера вызывает резкое изменение диэлектрических свойств: возрастают диэлектрические потери, меняются температурно-частотные характеристики, наблюдается сдвиг максимумов ϵ' в сторону низких температур. Указанные изменения характерны для исследованных систем при увеличении исходной концентрации мономеров. Для образца III в интервале 20–40°C по смещению максимума зависимости $\text{tg } \delta$ от $1/T$ (рис. 5) при изменении частоты от 2.5 до 10 кГц была оценена энергия активации релаксационного процесса E , которая составила 1.08 эВ. Это значение E соответствует энергии активации процессов релаксации небольших участков полимерной цепи, обусловленных абсорбцией воды [12], которая с ними взаимодействует (аналогичные выводы известны для полимеридов). Подтверждением определяющей роли связанной воды в наблюдаемом релаксационном процессе может служить отсутствие сдвига пиков $\text{tg } \delta$ в интервале 20–40°C для образцов I и II, в которых, судя по значениям ϵ' , воды удерживается меньше.

С увеличением исходной концентрации мономера при синтезе мы получаем полимерную сетку с более совершенной структурой и большим количеством макродиполей (под макродиполем обычно подразумевают такую ассоциацию диполей (полярных групп), вызванную силами диполь-дипольного взаимодействия, что дипольный момент ассоциата значительно превосходит дипольные моменты отдельных полярных групп). При наложении переменного электрического поля поляризационное поле макродиполя не устанавливается мгновенно. Конечность данного времени приводит к отставанию по фазе поляризационного поля макродиполя от внешнего переменного поля. При наличии в окружении макродиполя ионов проводимости его поляризационное поле вызовет синфазные с ним токи проводимости. Эти токи также будут отставать от внешнего электрического поля и будут выглядеть как токи смещения. На низких частотах они будут восприниматься как высокая диэлектрическая проницаемость образца. На более высоких частотах (выше критических) элементы структуры, времена релаксации которых больше времени воздействия электрического поля, могут считаться стационарными. Источником ионов проводимости в нашем случае может быть вода, удерживаемая сеткой.

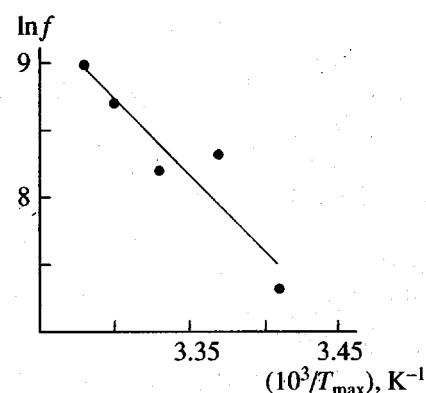


Рис. 5. Зависимость частоты приложенного электрического поля f от температуры максимума $\text{tg } \delta(T)_{f=\text{const}}$ в аррениусовых координатах для образца III.

При набухании высущенного геля в H_2O и D_2O (рис. 2) наблюдается различие в температурном поведении и величине ϵ' для образцов, набухших в разных растворителях. Возможно следующее объяснение этого явления: при включении "капель" H_2O в матрицу геля ПМА-На перенос заряда при наложении поляризующего поля осуществляется в большей мере за счет протонов (подвижность протонов на порядок выше подвижности ионов Na^+) (см., например, работу [13]). Если это кинксовый механизм перескоков протонов вдоль $\text{OH}...\text{OH}$ -цепочек, то при переходе протона в потенциале с двумя минимумами его подвижность определяется высотой барьера, которая понижается за счет роста температуры и кооперативности перескоков. Величина барьера для дейтрона выше, чем для протона [14]. Связь дейтрана с ближайшим кислородом также сильнее, чем для $\text{OH}...\text{O}$ -цепочки за счет квадрупольного момента дейтрана (у протона квадрупольного момента нет), который препятствует дрейфу дейтрана и уменьшает кооперативное взаимодействие в D_2O . Высокая подвижность носителей заряда всегда приводит к высокой поляризуемости среды, и это находит отражение в результатах измерений $\epsilon'(T)$ (рис. 2). Отметим также, что максимум $\epsilon'(T)$ при дейтерировании сдвигается вверх по температуре: для образца V он находится при 60°C, а для образца IV – при 42°C. Это типично для таких веществ, как дигидрофосфат калия, триглицинсульфат, сегнетова соль [14].

Здесь представляются весьма важными проблемы, связанные с сорбцией воды полимерами и их структурой на молекулярном уровне. Основной термодинамической движущей силой при сорбции воды в исследуемых системах является взаимодействие молекул воды с центрами, способными образовывать водородные связи,

вблизи полярных групп или в фазах ионных мультиплетов. Процесс поглощения воды полиэлектролитной сеткой можно рассматривать как процесс образования набора гидратов, отличающихся как содержанием воды, так и прочностью связей. При гидратации вокруг ионогенных групп образуется для каждого конкретного случая своя сетка гидратных структур. Ниже мы попытаемся проанализировать состояние связанной воды в высущенной полимерной сетке.

Согласно работам Морица по изучению диэлектрической дисперсии иономерных мембран [15, 16], основными признаками наличия макродиполей считаются высокие значения ϵ' , характеризующие накопление энергии, особенно на низких частотах; выполнение "универсального" закона $\epsilon' \sim \omega^{-(1-n)}$ и $\epsilon'' \sim \omega^m$, который рассматривается как доказательство межклластерного ионного транспорта на большие расстояния. Соответствующие этому закону показатели степени $(1-n)$ и m дают информацию о степени дрейфовой подвижности или диффузного механизма. Предполагается, что механизмы ионного транспорта лучше описываются с привлечением фрактального подхода, и величины n и m являются грубой мерой степени извилистости путей прыжковой проводимости ионов.

Наличие линейных участков на частотных зависимостях диэлектрической проницаемости (рис. 4) указывает на удовлетворительное выполнение "универсального закона" диэлектрического отклика [15–17]. Из полученных результатов оценивали показатели n и m , которые рассматриваются ниже.

Таким образом, основными особенностями диэлектрической дисперсии и ее температурного поведения в ПМА–На являются аномально высокие значения ϵ' и линейный ход зависимостей $\lg \epsilon' (\lg \omega)$ и $\lg \epsilon'' (\lg \omega)$. Отметим также выраженные отклонения от линейного поведения зависимости $\lg \epsilon' (\lg \omega)$, наблюдаемые в узком интервале частот. Эти отклонения, по-видимому, свидетельствуют о существовании гидратированных ионных кластеров [15], которые действуют как флуктуирующие диполи, обладающие высокой поляризуемостью. Указанные признаки наличия кластеров в структуре особенно ярко в наших экспериментах подтверждается для образца III, полученного при синтезе гидрогеля с наиболее высокой концентрацией мономера. Здесь мы действительно имеем высокие значения ϵ' и ϵ'' (ϵ' выше 10^4 и ϵ'' выше 700 при 18°C на свежеприготов-

ленных образцах). Линейные сегменты, аппроксимирующие зависимости $\lg \epsilon' (\lg \omega)$ и $\lg \epsilon'' (\lg \omega)$ дают $n \sim 0.5$ – 0.8 , а $m \sim 0.1$ – 0.6 (до 5 кГц) и 0.3 – 0.8 (выше 5 кГц). Такое соотношение значений n и m характерно для очень упорядоченных структур типа кристаллов [17] и свидетельствует о большом количестве ловушек и рассеивающих центров в межклластерном пространстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.Н., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
2. Geissler E., Hecht A.-M., Horkay F., Zrinyi M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2594.
3. Hasa J., Janacek J. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 317.
4. Janacek J., Hasa J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1966. V. 31. № 5. P. 2186.
5. Oppermann W., Rose S., Rehage G. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. № 2. P. 175.
6. Katayama S., Yamazaki F., Akahori Y. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 24. P. 9585.
7. Ilavsky M., Hrouz J. // Polym. Bull. 1983. V. 9. № 1–3. P. 159.
8. Hooper H.H., Baker J.P., Blanch H.W., Prausnitz J.M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 1096.
9. Ruchel R., Steere R.L., Erbe E.F. // J. Chromatogr. 1978. V. 166. P. 563.
10. McCrum N.C., Read B.E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. New York: Dover Publications Inc., 1967.
11. Кабин С.П., Малкевич С.Г., Михайлов Г.П., Сажин Б.И., Смолянский А.Л., Черешкевич Л.В. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 5. С. 618.
12. Адррова Н.А., Артюхов А.И., Борисова Т.И. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 449.
13. Stillinger F.H. / Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives 1978 / Ed. by Eyring H., Henderson D. New York: Acad. Press, 1978. V. 3. P. 177.
14. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
15. Mauritz K.A. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 12. P. 4483.
16. Denig Z.D., Mauritz K.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2369.
17. Jonscher A.K. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 8. P. 2037.

Effect of Preparation Conditions on the Dielectric Properties of Lightly Cross-linked Poly(sodium methacrylate)

I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, and E. E. Makhaeva

Department of Physics, Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The dielectric properties of dried gels based on poly(sodium methacrylate) were studied in a wide range of frequencies (20 Hz–20 kHz) and temperatures (20–80°C). The corresponding hydrogels were synthesized in solution at varying monomer concentrations (20, 30 and 40%). The dried gels exhibit sufficiently high dielectric constants (from 100 to 800), which increase as the synthesis is performed with the increasing initial concentration of the monomer. High values of the dielectric constant are explained by the presence of residual water in the system. The fraction and properties of the residual water are governed by the topological structure of the three-dimensional polymer. Addition of water in the dried gels results in an increase of the dielectric constant by 10^5 times, while in the case of heavy water, this effect was weaker.