

УДК 541.64:537.226

## ОСОБЕННОСТИ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2000 г. И. А. Малышкина, Е. Е. Махаева, Н. Д. Гаврилова, А. Р. Хехлов

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

Поступила в редакцию 29.04.99 г.

Принята в печать 19.10.99 г.

Высущенные гели на основе полиметакриловой кислоты исследовали методом диэлектрической спектроскопии в широком интервале частот (20 Гц–20 кГц) и температур (20–80°C). В качестве образцов использовали нейтральную сетку полиметакриловой кислоты, сетку, у которой 5% атомов водорода в группах COOH были замещены на Na<sup>+</sup>, и нейтральную сетку со свободными ионами CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup>. В первых двух случаях наблюдали сходное диэлектрическое поведение, тогда как для третьей системы характерны более высокие значения проводимости по переменному току и другой вид спектров диэлектрических потерь. Применение современных концепций фрактально-степенного диэлектрического отклика позволило сделать выводы о механизмах проводимости в исследованных системах: для нейтральной сетки характерен протонный прыжковый механизм, а для последних двух образцов – ионная проводимость, имеющая характер диффузии.

### ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья продолжает цикл работ по изучению низкочастотных диэлектрических свойств полимерных редкосшитых гелей на основе полиметакриловой кислоты (ПМАК). Ранее уже было изучено влияние степени ионизации на указанные выше характеристики у гелей ПМАК в малополярных средах [1], а также влияние концентрации мономера при синтезе гелей на основе натриевой соли ПМАК [2].

Так, было показано, что противоионы ответственны за кардинальное изменение электрофизических свойств полиэлектролитных гелей [3]. Особенно чувствительны к присутствию противоионов диэлектрическая проницаемость  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  и проводимость  $\sigma = \epsilon''\omega\epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная  $8.854 \times 10^{-12}$  Ф/м), которые изменяются на порядки при увеличении степени ионизации гелей. В работах [1, 2, 4] рассматривали изменение механизма диэлектрического отклика от чисто поляризационного до зарядового прыжкового при изменении степени ионизации гелей.

В настоящей работе исследовали редкосшитые полимеры на основе ПМАК в интервале 20–80°C. Для экспериментов использовали образцы, полученные из гидрогелей ПМАК путем сушки при 60°C до достижения постоянной массы. При этом образец 1 получали из гидрогеля ПМАК, он представлял собой нейтральную сетку. Для получения образца 2 5% атомов водорода в группах COOH нейтральной сетки были замещены на Na с образованием диполей COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, а образец 3 – это нейтральная сетка ПМАК со свободными ионами CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Редкосшитые гидрогели полиметакриловой кислоты синтезировали методом радикальной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в водном растворе (гель образца 1). Гель для образца 2 получали радикальной полимеризацией МАК в присутствии NaOH (1 молекула на 20 мономерных звеньев). Концентрация мономера в реакционной системе составляла 30%.

В качестве сшивющего агента использовали N,N'-метиленбисакриламид (1 молекула на 20 мо-

номерных звеньев). Инициатор – редокс-система персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин в эквимольном соотношении (концентрация  $4.4 \times 10^{-3}$  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. Гель для образца 3 получали при выдерживании геля ПМАК в водном растворе  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , при этом концентрация ионов  $\text{Na}^+$  равнялась концентрации последних в геле для образца 2. Затем гели сушили при  $50^\circ\text{C}$  до достижения постоянной массы. Степень набухания  $m_{\text{сух}}/m_{\text{наб}}$  составила 0.2 для образца 1, 0.054 для образца 2 и 0.051 для образца 3.

Для диэлектрических измерений использовали сухие сетчатые полимеры.

При проведении экспериментов использовали установку, позволяющую работать в интервале 90–400 К с точностью стабилизации температуры  $\sim 10^{-2}$  К в течение 30–80 мин. Температуру измеряли с помощью медного термометра сопротивления и потенциометрического моста с точностью  $10^{-3}$  К. Определение величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  проводили путем измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$  при помощи моста переменного тока Р-551, скомбинированного со звуковым генератором сигналов ГЗ-34. На образец подавали переменное напряжение амплитудой  $\sim 0.5$  В. Экспериментальная установка позволяла проводить измерения в интервале частот 20 Гц–20 кГц. Малое значение измерительного напряжения позволяет предполагать, что приложенное поле не вызывает сколько-нибудь заметных нелинейных искажений поляризации. Все температурные зависимости приведены для частоты измерительного поля  $f = 1$  кГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено температурное поведение  $\epsilon'$  (в ед. СГСЭ) для всех трех исследуемых образцов. Наиболее сильное изменение  $\epsilon'(T)$  характерно для образца 3, а для нейтрального полимера общий уровень диэлектрической проницаемости остается в пределах  $26 \pm 1$  и практически не зависит от температуры. Наименьшие значения наблюдались у образца 2, где, по сравнению с образцом 1, в структуре присутствуют диполи  $\text{COO}^-\text{Na}^+$ .

Частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , построенные в двойном логарифмическом масштабе (рис. 2) ( $\omega = 2\pi f$ ), для всех исследованных соединений хоро-

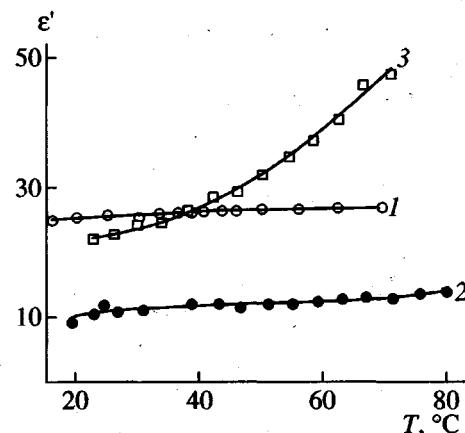


Рис. 1. Температурные зависимости  $\epsilon'$  на частоте 1 кГц для образцов 1–3. Здесь и на рис. 2–5 номера кривых соответствуют номерам образцов.

шо аппроксимируются прямыми линиями, что свидетельствует о выполнении универсального степенного закона диэлектрического отклика. В этом случае наклон данных прямых соответствует степеням частотных зависимостей. Обращает на себя внимание противоположный наклон зависимости  $\lg \epsilon'' (\lg \omega)$  для образца 3 по отношению к другим образцам. Однако данные, полученные для частот ниже 500 Гц, на рисунках не представлены, так как не удалось определить их с достаточной точностью. Это явление можно связать с протеканием в системе приэлектродных процессов, которые проявляются на низких частотах.

По данным диэлектрической спектроскопии были рассчитаны степенные параметры во всем изученном интервале температур. Значения коэффициента  $k_1$  изменялись в пределах 0.04–0.12 для образцов 1 и 2 и 0.1–0.4 для образца 3. Поведение коэффициентов  $k_2$  от температуры представлено на рис. 3.

Также наблюдается яркая разница в величине проводимости на переменном токе, рассчитанной по данным  $\epsilon''(\omega)$ . На рис. 4 представлены температурные зависимости проводимости для всех образцов. Хотя  $\epsilon''$  спадает с ростом частоты, что несколько необычно для такого типа систем,  $\sigma$  возрастает с увеличением частоты для всех образцов. Для образца 3 значения проводимости гораздо выше ( $\sim 10^{-6}$  См/м) и сильнее зависят от температуры, а при высоких частотах эти значения в 25–50 раз выше аналогичных для образцов 1 и 2.

Наряду с отличием в поведении  $\epsilon''(\omega)$  для данных систем характерно различие в диаграммах Коула–Коула  $\epsilon''(\epsilon')$  (рис. 5).

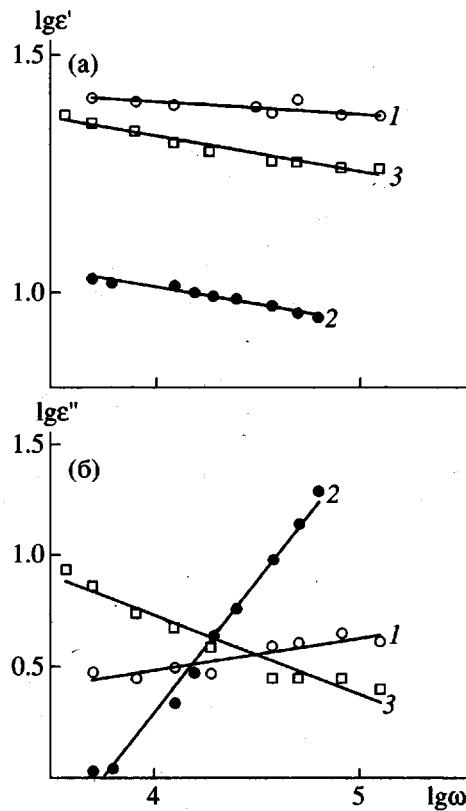


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для образцов 1–3 при комнатной температуре ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ).

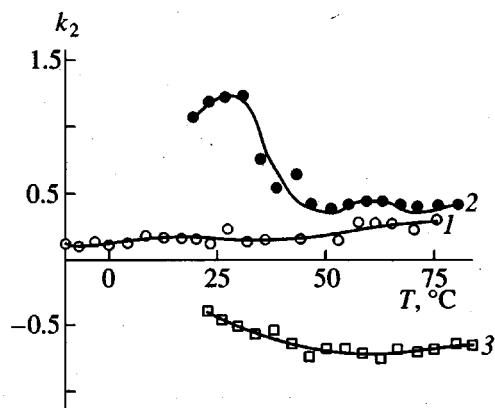


Рис. 3. Температурные зависимости степенного параметра  $k_2$  ( $\lg \epsilon'' = k_2 \lg \omega$ ) для образцов 1–3.

Согласно последним представлениям (см. например, работу [4]), в общем случае диэлектрический отклик в переменном электрическом поле складывается из диэлектрического отклика связанных зарядов (дипольная релаксация) и отклик за счет деформации молекулярной структуры, сопровождающей транспорт носителей заряда. На-

иболее распространенным механизмом транспорта заряда [5, 6] в конденсированных системах является скоррелированный транспорт протонов, в нашем случае – вдоль полимерных цепей. При температурах выше комнатной в водородной подсистеме обычно присутствует большое количество вакансий по протону, от которых зависит величина протонного перемещения. Перескок носителей заряда происходит из одного положения в другое при наличии паузы между прыжками, определяемой энергией активации. При этом естественно, что в ловушки легче попасть, чем покинуть, и энергия активации убывает с температурой. Можно предположить, что в нейтральном геле ПМАК эта компонента диэлектрической проницаемости играет определяющую роль. Уменьшение диэлектрической проницаемости в 2.5 раза для образца 2, по сравнению с образцом 1, может быть обусловлено незначительным изменением степени корреляции прыжков связанных протонов при замещении части протонов ионами  $\text{Na}^+$ . Также замещение 5% нейтральных групп группами  $\text{COONa}$  приводит к незначительному увеличению проводимости и диэлектрических потерь, что может быть связано с тем, что диполь  $\text{COO}^-\text{Na}^+$ , в котором катион имеет гораздо больший радиус, чем  $\text{H}^+$ , характеризуется меньшей энергией диссоциации. Как показано выше, при высушивании гидрогелей из них не удается удалить всю воду, что способствует диссоциации ионных пар.

Слабая температурная зависимость  $\epsilon'(T)$  для первых двух образцов может свидетельствовать также о туннельном характере прыжков протонов, поскольку энергия туннелирования не зависит от температуры. В отличие от образцов 1 и 2, в образце 3 в интервале  $20\text{--}80^{\circ}\text{C}$   $\epsilon'$  возрастает более чем в 2 раза, а также наблюдается существенная разница в величине электропроводности на переменном токе. Для образца 3 значения электропроводности (рис. 4), как уже отмечено, гораздо выше и сильнее зависят от температуры. Возможно, что для образца 3 электропроводность обусловлена большим количеством ионов ацетата и натрия, которые возникают за счет диссоциации в воде, оставшейся в сетке после высушивания. Однако можно предположить, что диссоциируют не все диполи ацетата натрия, о чем свидетельствует необычный для нашего интервала частот спад зависимости  $\epsilon''(\omega)$  с ростом частоты. Такое поведение означает, что частота релаксации лежит ниже нашего диапазона частот, т.е. наиболее вероятное время релаксации составляет более  $10^{-2}$  с, что указывает на наличие “крупных” фрагментов структуры. Например, это могут быть малопо-

движные макродиполи, образованные свободными диполями ацетата натрия.

К этому же выводу можно прийти при анализе диаграмм  $\epsilon''(\epsilon')$ , которые имеют существенно различный вид для образцов 1, 2 и 3.

Для обсуждения диэлектрических спектров веществ различных классов широко применяют концепции фрактальных степенных законов зависимостей диэлектрической проницаемости (как действительной части, так и мнимой) от частоты [7]. При этом главные различия, как правило, наблюдаются в спектрах ее мнимой части.

В работах по изучению фторсодержащих иономерных биологических мембран [8] было показано, что диэлектрический спектр таких систем представляет собой спадающие от частоты  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , которые хорошо аппроксимируются степенными зависимостями с соответствующими коэффициентами  $k_1$  и  $k_2$ ; там же была предложена физическая интерпретация их значений. По мнению авторов указанной работы, они свидетельствуют о различных механизмах электропроводности в веществе. Так,  $k_2 = 0$  указывают на высокую степень структурного порядка в системе,  $k_2 = 0.5$  – на диффузный механизм электропроводности, а когда значение коэффициента близко к единице, то это отвечает чистому ионному дрейфу. Однако до сих пор нет теоретического обоснования того, почему величина  $k_2$  не может превышать единицы, но можно предположить, что такие значения соответствуют ситуации, когда ионные проводящие пути сильно взаимодействуют.

Из данных, представленных выше, видно, что наклоны зависимости  $\lg \epsilon' (\lg \omega)$  достаточно малы для всех образцов и отрицательны, что характерно для всех диэлектриков, и означает, что движущие ионы перестают успевать за изменениями направления внешнего электрического поля при увеличении его частоты. Что касается параметра  $k_2$ , то здесь наблюдаются существенные различия как по величине, так и по его температурному поведению. Для образца 1, например, значения  $k_2$  порядка 0.20–0.25 и слабо зависят от температуры; это может свидетельствовать о преобладании прыжкового механизма проводимости, причем носителями заряда являются протоны. Для образца 2 наблюдается понижение величины  $k_2$  при увеличении температуры с 1.2 до 0.4, а абсолютная величина этого же параметра для образца 3 изменяется от 0.3 до 0.6. Такие отличия по величине от данных для образца 1 свидетельствуют о наличии ионной проводимости, механизм которой при увеличении температуры становится диффузионным.

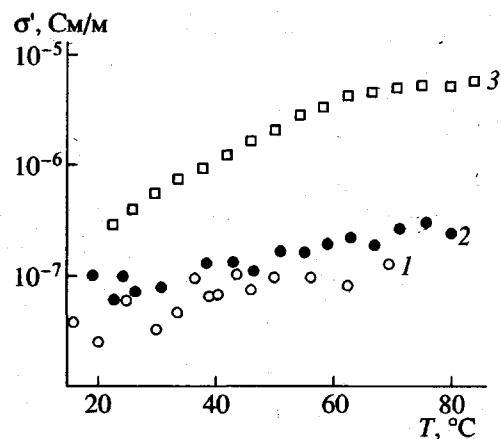


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости  $\sigma'$  на частоте 1 кГц для образцов 1–3.

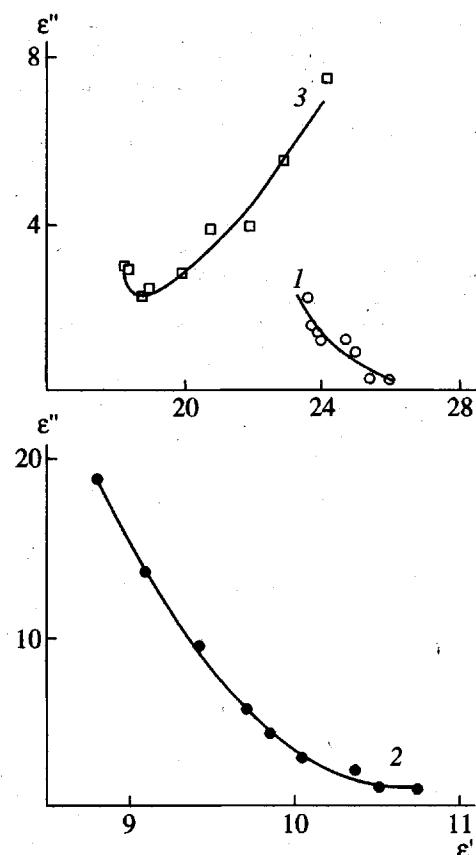


Рис. 5. Диаграммы  $\epsilon''-\epsilon'$  при температуре  $\sim 25^{\circ}\text{C}$  для образцов 1–3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что введение малого количества ионов  $\text{Na}^+$  в нейтральную сетку ПМАК существенно меняет диэлектрический отклик последней. Наиболее сильные изменения происходят при вве-

дении в сетку свободных ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{Na}^+$ , что приводит к резкому увеличению проводимости по переменному току (до 50 раз). Это сказывается как на величине  $\epsilon'$ , так и на диэлектрических потерях. По-видимому, представляет интерес продолжить исследования диэлектрических спектров сеток на основе ПМАК, увеличивая содержание  $\text{Na}$  в нейтральном геле, а также расширяя частотную область измерений до интервала 0.1 Гц–200 кГц.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ситникова Н.Л., Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрономия. 1998. Т. 53. № 2. С. 38.
2. Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 2. С. 368.
3. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
4. Capaccioli S., Lucchesi M., Rolla P.A., Ruggeri G. // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 5595.
5. Colombar Ph., Novak A. // J. Molec. Structure, 1988. V. 177. P. 277.
6. Милнес А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977.
7. Jonscher A.K. Universal Relaxation Law. London: Chelsea Dielectric Press, 1996.
8. Deng Z.D., Mauritz K.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2369.

### Peculiarities of Low-Frequency Dielectric Dispersion in Polymer Networks Based on Poly(methacrylic acid)

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

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

**Abstract**—Dried gels based on poly(methacrylic acid) (PMAA) were studied by dielectric spectroscopy in wide frequency and temperature ranges (20 Hz–20 kHz, 20–80°C). The samples of a neutral PMAA network, a network with 5% of the hydrogen atoms in COOH groups replaced by Na, and a neutral network containing free  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  and  $\text{Na}^+$  ions were used. The first two samples exhibited similar dielectric behavior, whereas the third sample had a higher alternating-current conductivity and the dielectric loss spectrum of a different type. On the basis of a modern concept of the fractal-power dielectric response, it was concluded that the neutral PMAA network features a proton hopping mechanism of conductivity, whereas the second and third samples are characterized by ionic conductivity of the diffusion type.