

УДК 541(64+49):547.458.82

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АМИНОСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 2001 г. М. М. Хафизов

Ташкентский институт инженеров природы и механизации сельского хозяйства
700000 Ташкент, ул. Кары-Ниязова, 39

Поступила в редакцию 31.08.2000 г.

Принята в печать 28.09.2000 г.

Изучены температурные зависимости электропроводности и диэлектрические свойства пленок интерполимерных комплексов, образованных карбоксиметилцеллюзой и аминосодержащими полимерами – полигексаметиленгуанидином, полиметиленаминогуанидином, мочевино-формальдегидной смолой. Комплексы обладают ионной проводимостью, имеют достаточно высокие диэлектрические характеристики, меняющиеся в зависимости от содержания адсорбированной воды, что позволяет их использовать для создания чувствительных влагодатчиков.

Кооперативные взаимодействия комплементарных структур с образованием полимер-полимерных (интерполимерных) комплексов (ИПК) являются в последние годы предметом интенсивных исследований. Интерес к данной проблеме связан с тем, что продукты межмолекулярных реакций – ИПК обнаруживают ряд ценных свойств и применяются в качестве флокулянтов и реагентов при решении экологических задач [1], для создания разделительных мембран [2] и биосовместимых полимерных материалов медицинского назначения [3, 4]. В последние годы усилия исследователей направлены на создание нового поколения ИПК – эффективных структурообразователей дисперсных систем, в частности почв и грунтов [5–8].

В связи с этим представляет интерес изучение ИПК, включающих жесткоцепные полиэлектролиты. К числу последних, в частности, относится природный полисахарид карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) [9] и азотосодержащие полимеры, такие как полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) [10], полиметиленаминогуанидин (ПМАГ) [11] и мочевино-формальдегидная смола (МФС) [12]. В то же время физико-химические свойства ИПК, включающих указанные выше полимеры, до сих пор изучены недостаточно.

Целью настоящей работы, развивающей исследования, начатые в работах [12, 13], является

изучение температурных и частотных зависимостей электропроводности, а также диэлектрических свойств пленок из ИПК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбрана очищенная КМЦ Наманганского химического завода со степенью замещения 70 и степенью полимеризации $P_w = 450$, ПГМГ с $P_w = 400$ [10], ПМАГ с $P_w = 20$ [11] и МФС с $P_w = 20$ [12]. Образцы интерполимерных комплексов КМЦ–ПГМГ, КМЦ–ПМАГ и КМЦ–МФС готовили в виде пленок, полученных из водных растворов по методике, описанной в работах [12, 13]. Растворы смесей полиэлектролитов ($\text{pH} \sim 2.5$) выливали на поверхность оптического стекла и испаряли растворитель при комнатной температуре. Полученные пленки высушивали в вакууме, после чего промывали дистиллированной водой до $\text{pH} 7$ и сушили на воздухе. Пленки исходной КМЦ получали из водного раствора тем же способом. Исследуемые пленки КМЦ и ИПК имели форму пластин $10 \times 10 \times 0.3$ мм. Электропроводность в области 300–500 К измеряли в специальной ячейке [14]. Пленки ИПК имели высокую ионную проводимость и приложении постоянного электрического поля $E = 0.3$ В/см ($T = 30$ К) ячейка поляризовалась в течение 1000 с. При этом внешнее поле частично (на 90%) блокируется двойным электрическим

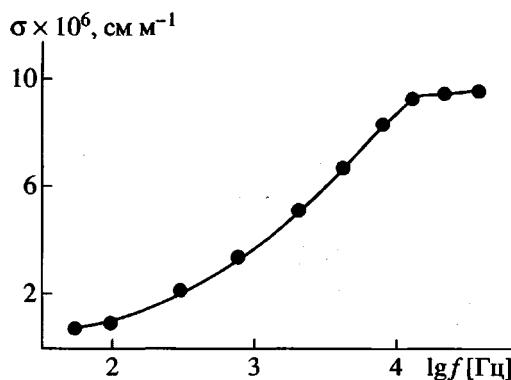


Рис. 1. Частотная зависимость электропроводности пленки КМЦ, полученной при pH 2.5, $T = 300$ К.

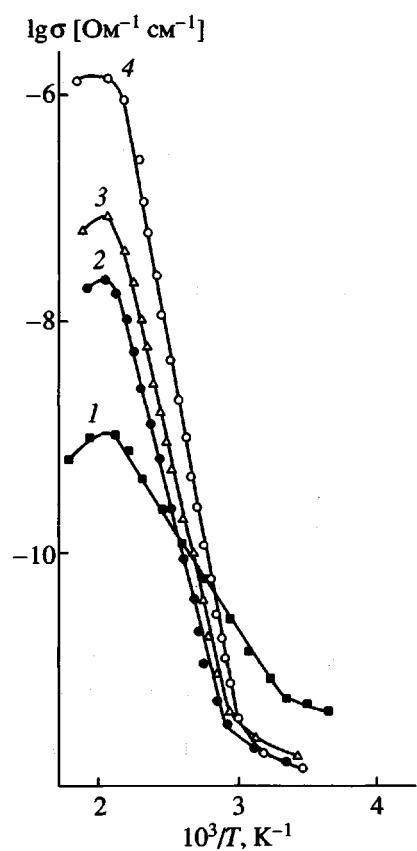


Рис. 2. Зависимость электропроводности от температуры для образцов, полученных при pH 2.5: 1 — КМЦ; 2 — КМЦ-МФС; 3 — КМЦ-ПМАГ; 4 — КМЦ-ПГМГ. $f = 10$ кГц.

слоем, образующимся на электродной поверхности образца подвижными ионами (Na^+ , OH^- , H^+). Неэкспоненциальный отклик электрохимической ячейки к импульсному сигналу исследован в работе [15].

Электропроводность измеряли мостом переменного тока (P-5079, RLGG Bridge-Voltmeter BM 559, Tesla) методом прямого отсчета: с источника синусоидальных колебаний сигнал поступал в последовательную цепь, состоящую из образца и эталонного сопротивления, падение напряжения на эталонном сопротивлении определяли вольтметром высокого класса разрешения. Электропроводность рассчитывалась по формуле

$$\sigma_{\text{обр}} = \frac{U_3}{(U_0 - U_3)R_3},$$

где $\sigma_{\text{обр}}$ — проводимость образца, U_3 — падение напряжения на эталонном сопротивлении, U_0 — напряжение источника синусоидальных колебаний, R_3 — сопротивление эталонного резистора.

Диэлектрическую проницаемость ϵ' и тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ исходного полимера КМЦ и комплексов КМЦ-ПМАГ, КМЦ-ПГМГ и КМЦ-МФС в переменном электрическом поле определяли в области частот $v = 20-10^4$ Гц по мостовой схеме, в диапазоне $5 \times 10^4-10^8$ Гц — резонансным методом с использованием кумметров E9-4, E4-11 и P-571.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена частотная зависимость электропроводности пленки КМЦ. При низких частотах (<10 кГц) подвижные ионы достигают поверхности образца и создают двойной электрический слой, препятствующий дальнейшему переносу к поверхности ионов из внутренних областей образца, в результате чего общая проводимость уменьшается. Поэтому для измерения электропроводности была выбрана частота 10 кГц, выше которой электропроводность изменяется незначительно. В случае комплексов КМЦ-ПМАГ, КМЦ-ПГМГ и КМЦ-МФС наблюдается аналогичная картина.

Влияние температуры на электрическую проводимость отражает изменение физического состояния КМЦ и ИПК на ее основе. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, показывают, что зависимости $\lg \sigma$ от температуры в широком интервале изменения T оказываются нелинейными. Только в сравнительно узком интервале температур зависимости имеют аррениусский характер [16]. При этом энергии активации E электропроводности комплексов КМЦ-ПМАГ и КМЦ-МФС совпадают и составляют 53.5 кДж/моль, а для комплекса КМЦ-ПГМГ $E = 71.3$ кДж/моль. В то же время энергия активации электропроводности для исходной КМЦ составляет 20 кДж/моль. Столь малое ее значение

для КМЦ, по-видимому, обусловлено относительно высокой локальной молекулярной подвижностью. Наличие изломов на кривых $\sigma = f(T)$ при ~ 300 К указывает на ионной характер проводимости образцов [17]. Изломы в области 500 К связаны с термодеструкцией КМЦ и ИПК. При детальном анализе полученных результатов помимо ионной проводимости необходимо также учитывать вклад сквозного тока и электронной проводимости [16].

Для исследования релаксационных процессов в образцах КМЦ и ИПК на ее основе изучали диэлектрические свойства с применением полевых электродов (молибденовые электроды, изолированные слюдяными пластинами толщиной 0.01 мм) [14]. Результаты измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ для образцов исходной КМЦ представлены на рис. 3.

Эти данные указывают на влияние сорбированной образцом влаги на диэлектрические свойства. Так, для высушенной на воздухе при 388 К пленки КМЦ, которая содержит сорбированную влагу, наблюдается пик $\operatorname{tg}\delta$ (рис. 3, кривая 2). В таких образцах молекулы воды образуют водородные связи с первичными гидроксильными группами макромолекул КМЦ [18]. При повторном сканировании образцов, прогретых до 450 К, пик $\operatorname{tg}\delta$ смещается в область более высокой температуры и интенсивный пик $\operatorname{tg}\delta$ наблюдается при 405 К.

Как видно из поведения температурной зависимости ϵ' в последующих циклах нагревания, область резкого изменения ϵ' также смещается в сторону более высоких температур при прогревании образцов (рис. 3, кривые 1' и 2').

Обнаруженные эффекты объясняются частичным испарением сорбированной воды при прогревании образцов до 450 К в первом термическом цикле. Как известно, вода играет роль пластификатора для КМЦ, а также для ИПК на ее основе [19]. В связи с этим при частичном испарении воды релаксационные переходы в указанных полимерах смещаются в область более высоких температур. Все изученные в работе ИПК демонстрируют поведение, аналогичное наблюдаемому для КМЦ. Описанные явления полностью обратны, так что диэлектрические характеристики прогретых образцов КМЦ и ИПК восстанавливаются после сорбции воды при выдерживании образцов на воздухе при комнатной температуре. В то же время в последующих термических циклах наблюдается закономерное смещение макси-

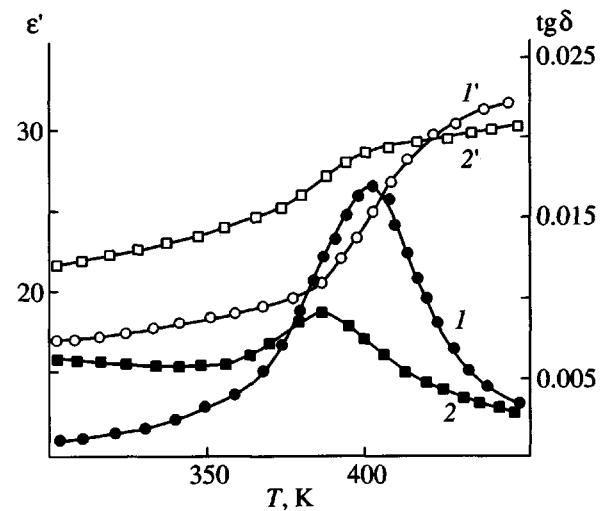


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ (1, 2) и диэлектрической проницаемости ϵ' (1', 2') в исходном КМЦ, 1, 1' – при повторном сканировании, 2, 2' – при первом. $\text{pH } 2.5, f = 10 \text{ кГц}$.

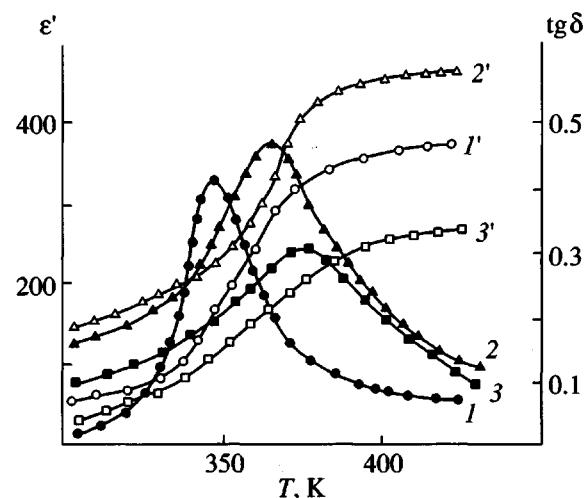


Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ (1-3) и диэлектрической проницаемости ϵ' (1'-3') и образцов КМЦ-ПМАГ (1, 1'), КМЦ-ПГМГ (2, 2') и КМЦ-МФС (3, 3'), полученных при $\text{pH } 2.5$, прогретых при 423 К в течение 1 ч на воздухе. $f = 10 \text{ кГц}$.

мумов $\operatorname{tg}\delta$ в область все более высоких температур.

На рис. 4 представлены температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg}\delta$ комплексов КМЦ-ПМАГ (кривые 1 и 1'), КМЦ-ПГМГ (кривые 2 и 2') и КМЦ-МФС (кривые 3 и 3'), прогретых при 423 К в течение 1 ч на воздухе. Форма приведенных на рис. 4

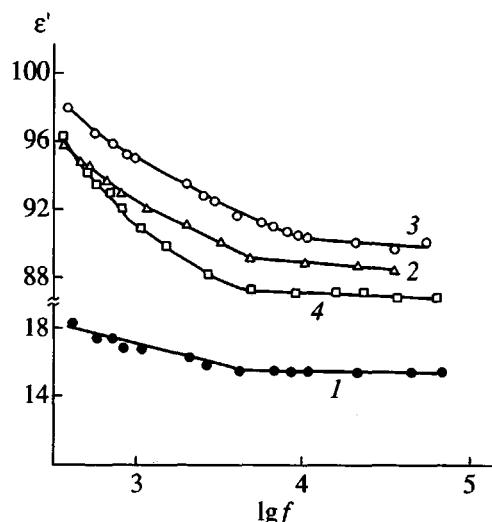


Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' в исходном КМЦ (1) и комплексах КМЦ–ПМАГ (2), КМЦ–ПГМГ (3), КМЦ–МФС (4), полученных при pH 2.5. $T = 300$ К.

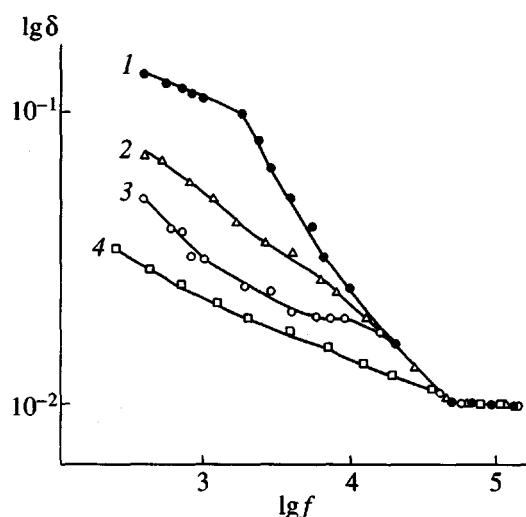


Рис. 6. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ в исходном КМЦ (1) и комплексах КМЦ–ПМАГ (2), КМЦ–ПГМГ (3), КМЦ–МФС (4), полученных при pH 2.5. $T = 300$ К.

кривых характерна для дебаевского механизма релаксации свободно заряженных носителей, и наблюданная дисперсия диэлектрической проницаемости может быть объяснена в рамках модели тепловой ионной поляризации [20].

Как было сказано выше, изученные ИПК, образующиеся в результате взаимодействия КМЦ с ПГМГ, ПМАГ и МФС представляют собой новые интерполимерные соединения, свойства которых, как правило, сильно отличаются от свойств со-

ставляющих их полимеров. Это обнаруживается и при изучении диэлектрических характеристик ИПК. Действительно, из рис. 4 видно, что положение максимумов $\operatorname{tg}\delta$ для ИПК смещены в область низких температур относительно КМЦ, для которой максимум наблюдается при 405 К. Для комплекса КМЦ–ПМАГ максимум $\operatorname{tg}\delta$ соответствует температуре 348 К, для комплекса КМЦ–ПГМГ – температуре 365 К, для комплекса КМЦ–МФС – температуре 375 К. В то же время сами значения ϵ' и $\operatorname{tg}\delta$ увеличиваются в ~10 раз. Следует также отметить, что наличие водородных связей в комплексе КМЦ–МФС между COOH-группами КМЦ и $>\text{C}=\text{O}$ -группами МФС [12] помимо интерполимерных солевых связей существенно ограничивает сегментальную подвижность макромолекул, включенных в ИПК. Это отражается в том, что значения ϵ' и $\operatorname{tg}\delta$ для комплекса КМЦ–МФС оказываются наименьшими по сравнению с другими ИПК, в которых водородные связи отсутствуют.

В работе изучены также частотные зависимости диэлектрической проницаемости комплексов КМЦ–ПМАГ, КМЦ–ПГМГ, КМЦ–МФС (кривые 2–4) и КМЦ (кривая 1), приведенные на рис. 5. Видно, что при понижении частоты электрического поля, диэлектрическая проницаемость образцов ИПК заметно возрастает, что связано, по-видимому, с поляризацией Максвелла–Вагнера [21].

Исследования частотной зависимости $\operatorname{tg}\delta$ комплексов КМЦ–ПМАГ, КМЦ–ПГМГ, КМЦ–МФС и исходной КМЦ показало, что значения $\operatorname{tg}\delta$ ИПК заметно ниже, чем КМЦ в области частот $> 10^4$ Гц (рис. 6). Это отражает изменение характера молекулярной подвижности в результате образования ИПК. В то же время кривая 4 для комплекса КМЦ–МФС лежит ниже кривых 2 и 3, соответствующих комплексам КМЦ–ПМАГ и КМЦ–ПГМГ. Это, как и раньше при обсуждении температурных зависимостей ϵ' и $\operatorname{tg}\delta$, может быть объяснено наличием в комплексе КМЦ–МФС интерполимерных водородных связей в дополнение к солевым.

Таким образом, наличие ионной проводимости и значительное различие электрофизических свойств КМЦ и соответствующих ИПК, а также сильное влияние воды, сорбированной полимерами, на эти свойства, открывают возможности создания чувствительных влагодатчиков на основе изученных ИПК.

Автор выражает благодарность Г.И. Мухамедову за полезное обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А., Ярославов А.А., Топчев Д.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 2. С. 595.
2. Калюжная Р.И., Рудман А.Р., Венгерова Н.А., Разводовский Е.Ф., Эльцефон Б.С., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2786.
3. Железнova И.В., Рудман А.Р., Калюжная Р.И., Венгерова Н.А., Эльцефон Б.С., Зезин А.Б. // Хим.-фармацевт. журн. 1988. № 2. С. 227.
4. Зезин А.Б., Эльцефон Б.С., Рудман А.Р., Венгерова Н.А., Калюжная Р.И., Валуева С.П., Копылова Е.М., Чепуров А.К., Ефимов В.С., Кабанов В.А. // Хим.-фармацевт. журн. 1987. № 7. С. 788.
5. Карабанова В.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1861.
6. Лезов А.В., Мельникова А.Б., Коломиец И.П., Рюмцев Е.И., Бакеев К.Н., Ян Мин Шу, Зезин А.Б., Макнайт В.Дж., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1904.
7. Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 87.
8. Мухамедов Г.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1991.
9. Кашикина И.А., Адамонс Д.А., Пормале М.Я. // Химия древесины. 1976. Т. 3. С. 70.
10. Гембицкий П.А., Бокма Л.Ф., Болденков Г.Ф., Мурмыло С.И., Жук Д.С. // Хим. пром-сть. 1984. № 2. С. 82.
11. Худояров А.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1989.
12. Мухамедов Г.И., Хафизов М.М., Хасанханова М.Н., Исакдаров С.И., Зезин А.Б. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 2. С. 386.
13. Мухамедов Г.И., Хафизов М.М., Ахмедов А.М., Алиев А.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 4. С. 188.
14. Алиев А.Э., Бурак Я.В., Лысейка И.Т. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. С. 1991.
15. Хафизов М.М., Ахмедов А.М., Комилов К.У., Махмудов Р.Х., Мухамедов Г.И. // Узб. физ. журн. 1996. № 2. С. 56.
16. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
17. Колесов С.Н. Структурная электрофизика полимерных диэлектриков. Ташкент: Узбекистон, 1975.
18. Гладченко С.В., Борисова Т.И., Ларина Э.И., Петровавловский Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 3. С. 21.
19. Зезин А.Б. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1976.
20. Srinivasan R., Viswanathan P. // Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci. 1983. T. 92. № 4/5. P. 551.
21. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.

Electrical Properties of Carboxymethylcellulose Interpolymer Complexes with Amino Group-Containing Polymers

М. М. Khafizov

*Institute of Agricultural Irrigation and Mechanization,
ul. Kary-Niyazova 39, Tashkent, 700000 Uzbekistan*

Abstract—Temperature dependence of electrical conductivity and dielectric properties was studied for the films of interpolymer complexes formed by carboxymethylcellulose and amino group-containing polymers: poly(hexamethylene guanidine), poly(methylene aminoguanidine), and urea-formaldehyde resin. The complexes exhibit ionic conduction and fairly good dielectric properties that vary depending on the amount of adsorbed water, thus allowing their use in designing moisture-responsive sensors.