

УДК 541.64:537.22

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГЕЛЕЙ¹

© 2001 г. И. А. Малышкина, Е. Е. Махаева, И. Р. Насимова, Н. Д. Гаврилова, А. Р. Хохлов

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

Поступила в редакцию 15.11.2000 г.
Принята в печать 27.12.2000 г.

Получены диэлектрические спектры сшитых полимеров на основе полиметакрилата натрия и полидиаллидиметиламмоний хлорида, а также их сополимеров с чередующейся и статистической последовательностью звеньев, в интервале частот 10 Гц–10 кГц и температур 20–80°C. Обнаружены аномально высокие значения ($\sim 10^4$) диэлектрической проницаемости ϵ' для полидиаллидиметиламмоний хлорида, что связывается с образованием в структуре сетки сильно поляризующихся гидратированных ионсодержащих кластеров. Анализ температурных зависимостей ϵ' для всех образцов показал, что диэлектрический отклик сополимера со статистическим распределением звеньев в основном определяется откликом блоков мономера диаллидиметиламмоний хлорида. Рассчитанные параметры степенного закона диэлектрического отклика указывают на взаимодействие носителей заряда для полидиаллидиметиламмоний хлорида и сополимера со статистическим распределением звеньев, тогда как проводимость для остальных образцов определяется ионным дрейфом.

В последнее время ведутся интенсивные исследования полимерных редко сшитых гелей [1–3], что определяется рядом их уникальных свойств [4, 5]. При этом весьма интересным представляется исследование их диэлектрических характеристик, которые позволяют анализировать изменения структуры дипольных групп, перераспределение объемных зарядов, компенсацию диполей и заряженных кластеров, доменов и других дефектов структуры. Комплексная диэлектрическая проницаемость особенно чувствительна к перечисленным выше изменениям структуры при частотах звукового диапазона (10–10⁵ Гц), так как позволяет обнаружить и выделить вклад проводимости в диэлектрический отклик полимеров.

В настоящей работе объектами исследования являются сухие редко сшитые полимеры: натриевая соль полиметакриловой кислоты (ПМА-На) и полидиаллидиметиламмоний хлорид (I), а также полиамфолиты на основе соответствующих мономеров. Полимерные цепи полиамфолитов состоят из положительно и отрицательно заряженных звеньев. Это определяет их главные особенности и основные направления исследований:

изучение взаимодействий между положительно и отрицательно заряженными группами. Свойства полиамфолитов зависят от их микроструктуры. Известно, что варьируя условия синтеза, можно получить полиамфолиты как с чередующейся последовательностью звеньев, так и статистические сополимеры [6, 7]. Весьма информативным представляется сравнение диэлектрических характеристик полимеров: заряженных гомополимеров и полиамфолитов на основе этих же мономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Редко сшитые полимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в водном растворе в присутствии сшивающего агента – N,N'-метилен-бисакриламида (1 молекула на 200 мономерных звеньев). В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилендиамин в эквимольном соотношении (концентрация 4.4×10^{-3} моль/л).

Гели ПМА-На (образец 1) получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты (МАК) в присутствии эквимольного количества NaOH в 20%-ном водном растворе, а гели полимера I (образец 2) – радикальной полимеризацией диаллидиметиламмоний хлорида в 50%-ном водном растворе.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33108а).

E-mail: malysh@polly.phys.msu.su (Малышкина Инна Александровна).

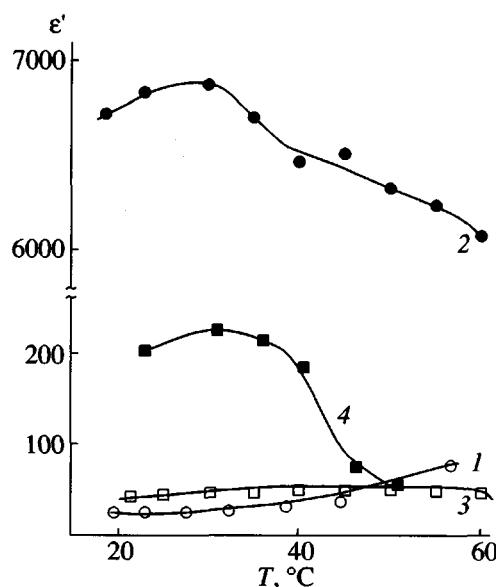


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для всех исследованных соединений. Номера кривых соответствуют номерам образцов. $f = 1 \text{ кГц}$.

Полиамфолитные гели получали радикальной полимеризацией МАК, нейтрализованной NaOH , и диаллилдиметиламмоний хлорид в эквимольных количествах в 50%-ном водном растворе. Полиамфолитные гели синтезировали в чистой воде (гель с чередующейся последовательностью звеньев МАК и диаллилдиметиламмоний хлорид – образец 3) и в водном растворе соли NaCl (статистический сополимер МАК и диаллилдиметиламмоний хлорид – образец 4). Концентрация NaCl была эквимольной концентрации МАК.

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. Затем гели сушили при 60°C до достижения постоянной массы.

Для диэлектрических измерений использовали сухие сетчатые полимеры.

Использовали установку, позволяющую проводить измерения при $90\text{--}400 \text{ К}$ с точностью стабилизации температуры $\sim 10^{-2} \text{ К}$ в течение 30–80 мин. Температуру измеряли с помощью медного термометра сопротивления и потенциометрического моста с точностью 10^{-3} К .

На образец подавали переменное напряжение с амплитудой $\sim 0.5 \text{ В}$ при частоте $f = 10 \text{ Гц}\text{--}10 \text{ кГц}$. Малое значение измерительного напряжения позволяет предполагать, что приложенное поле не вызывает сколько-нибудь заметных нелинейных искаже-

ний поляризации. При помощи моста переменного тока Р-571, скомбинированного со звуковым генератором сигналов, проводили измерения емкости образца и тангенса угла диэлектрических потерь, по которым рассчитывали величины диэлектрической проницаемости ϵ' , диэлектрических потерь ϵ'' и проводимости по переменному току (ac -проводимости) σ' ($\sigma' = \omega \epsilon'' \epsilon_0$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($8.854 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$), $\omega = 2\pi f$).

Все температурные зависимости приведены для частоты измерительного поля $f = 1 \text{ кГц}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для каждого типа геля проводили несколько серий измерений. При этом количественные результаты экспериментов немного различались, что можно связать с различными внешними причинами, но качественных отличий не наблюдалось. Поэтому в качестве иллюстраций будут приведены наиболее характерные зависимости.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для образцов 1–4. Как видно, зависимости $\epsilon'(T)$ оказались различными для исследованных образцов. Особое внимание обращают на себя следующие экспериментальные факты: аномально высокие (порядка 10^4) значения ϵ' для образца 2; более высокий уровень значений ϵ' для образца 4 по сравнению с образцом 3; сходный характер кривых 2 и 4, а именно наличие размытого максимума в области $30\text{--}50^\circ\text{C}$, в отличие от монотонных зависимостей для образцов 1 и 3.

Интересно определить причину столь сильного различия значений ϵ' для гелей ПМА-На и полимера I. В первом случае на основной цепи полимера находятся анионные группы, а во втором – катионные. Поскольку рассматриваемые системы представляют собой гели, высущенные при 60°C (“мягкая” сушка), в них должна присутствовать остаточная влага. При этом возможно различное взаимодействие полярных молекул воды с анионами и катионами при внесении образца в переменное электрическое поле.

Аномально высокие значения ϵ' на низких частотах могут свидетельствовать о высокой поляризуемости, которая возникает при наличии в системе гидратированных ионсодержащих кластеров [3, 8, 9]. При низкой частоте поляризация такого макродиполя успевает установиться, что приводит к высокому дипольному моменту единицы объема. В нашем случае этому может способствовать высокая степень диссоциации аммонийных групп полимера I.

При сравнении диэлектрических свойств образцов 1 и 2 обращает на себя внимание тот факт,

что для первого $\epsilon'(T)$ – функция возрастающая, а для второго характерно наличие размытого максимума с доминирующим уменьшением ϵ' по мере роста T . Природа этого явления недостаточно ясна. Однако можно предположить, что здесь важную роль играют факторы, определяющие формирование диэлектрического отклика. Согласно работам [1, 2], диэлектрический отклик ПМА-На во многом обусловлен ионной прыжковой проводимостью, которая увеличивается с ростом температуры. А экстремально высокая поляризуемость геля полимера I, возможно, связана с наличием флюктуирующих гидратированных макродиполей, размер которых может немного уменьшаться.

Сходство температурного поведения кривых 2 и 4 позволяет говорить о том, что для полиамфолита со статистическим распределением звеньев диэлектрический отклик определяется свойствами гомополимера I. При этом высокие значения ϵ' полимера I не проявляются в свойствах образца 3 – полимера с чередующейся последовательностью звеньев. Это может служить косвенным подтверждением того, что в сухом геле полимера I возможно наличие некоторых макрообразований.

В общем случае диэлектрический отклик неупорядоченного материала является суперпозицией нескольких основных составляющих: дипольных элементов структуры, прыжкового двухпозиционного или мультипозиционного транспорта локализованных носителей заряда (ионов, электронов и т.д.), а также отклика, обусловленного деформацией молекулярной структуры при диффузии носителей заряда вдоль переколяционного пути. Согласно современным представлениям о диэлектрическом отклике твердых тел [8, 10, 11], частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' , диэлектрических потерь ϵ'' и ac -проводимости σ' подчиняются фрактально-степенным законам ($\epsilon' \sim \omega^k$, $\epsilon'' \sim \omega^n$, $\sigma' \sim \omega^l$), т.е. в двойном логарифмическом масштабе аппроксимируются прямыми линиями. При этом значения степенных параметров k и n изменяются от 0 до 1, что соответствует различным типам проводимости в веществе: низкие значения n указывают на малую степень структурного беспорядка, $n \sim 0.5$ – на наличие случайных проводящих путей, т.е. диффузию, а $n \sim 0.5-1$ характеризуют взаимодействие проводящих каналов. Высокие значения параметра k ($\sim 0.5-1$) в совокупности с большими величинами ϵ' свидетельствуют о значительном вкладе низкочастотной ac -проводимости в диэлектрический отклик.

Рисунок 2 иллюстрирует зависимости $\lg \epsilon'$ ($\lg \omega$) и $\lg \sigma'$ ($\lg \omega$) при комнатной температуре. Для всех температур были рассчитаны величины степенных параметров k и n , области изменения которых показаны в таблице. Значения $n \sim 1$ для полимеров 2 и 4 указывают на то, что проводящие каналы в системе

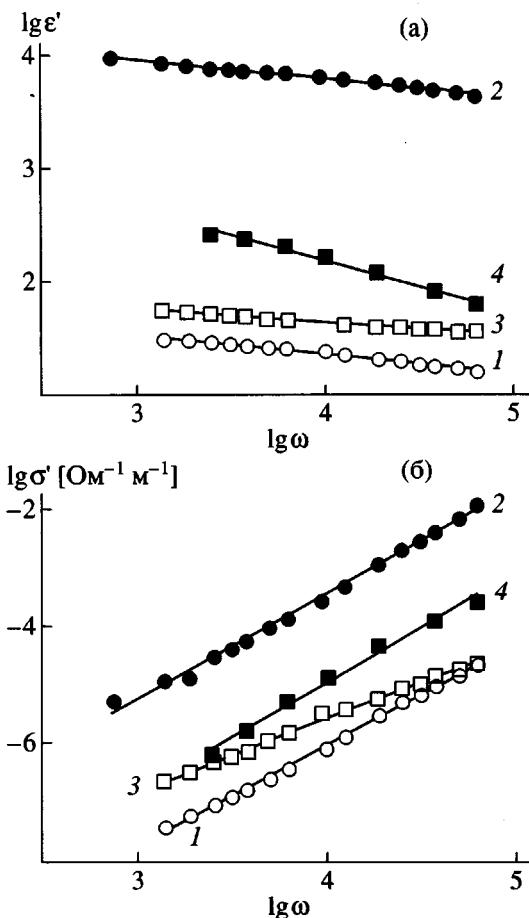


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (а) и ac -проводимости σ' (б) от круговой частоты в логарифмическом масштабе для всех исследованных соединений при 23°C. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

взаимодействуют. Это подтверждается высокими значениями σ' для полимера I. Для других полимеров малые n означают дрейф носителей заряда.

Для объяснения низкочастотной диэлектрической дисперсии в последние годы широко привлекается идея фрактальных процессов: фрактально-временного при инфразвуковых частотах и фрактально-пространственного, который включается при частотах выше 1 кГц. Фрактально-временной процесс возникает из множественных прыжков носителей заряда, которые разделены временами ожидания. При этом общность фрактально-временного закона, который наблюдается в исследуемых полимерных объектах (рис. 2), отражает факт присутствия в конденсированных неупорядоченных системах многочастичного взаимодействия, способного вызвать низкоэнергетические скоррелированные состояния. Принято считать [3, 9, 11], что существует широкий спектр состояний (уровней), который может в опреде-

Характерные значения *ac*-проводимости (на частоте 1 кГц) и параметров степенных зависимостей $\epsilon'(\omega)$ (k) и $\epsilon''(\omega)$ (n) для исследованного интервала температур

Образец	σ' , (Ом м) $^{-1}$	Степенные параметры	
		k	n
1	$(1\text{--}5) \times 10^{-5}$	0.17–0.24	0.65–0.71
2	10^{-4}	0.11–0.15	0.93–1.09
3	$(1\text{--}6) \times 10^{-6}$	0.14–0.19	0.18–0.28
4	$(3\text{--}5) \times 10^{-6}$	0.25–0.44	0.55–1.27

ленных случаях быть источником фрактально-временных процессов.

Как уже упоминалось ранее, для объяснения полученных результатов, была принята модель вкрапления в матрицу основного полимерного пространства образований (клusterов, макродиполей), состоящих из молекул связанный воды. Ее свойства отличаются от свойств водной среды в свободном состоянии. Одно из предположений заключается в том, что образования связанный воды в ПМА-На и полимере I различаются количеством включений и размерами.

Возрастание *ac*-проводимости с ростом частоты – явление обычное для большинства полимерных и кристаллических диэлектриков и, по-видимому, связано с уменьшением количества центров рассеяния зарядов при перемещении на меньшее расстояние за полупериод действия внешнего электрического поля. Сравнивая проводимость на переменном токе для четырех типов сеток (таблица), видим, что наибольшее значение как σ' , так и ϵ' , имеет полимер I. Их величина позволяет предположить, что часть противоионов формирует ионные пары с ионизированными группами полимерных цепей, а остальные участвуют в прыжковой проводимости. По-видимому, в случае полимера I и статистического полиамфолита большой вклад в величины σ' и ϵ' вносит прыжковый транспорт носителей заряда (возможно, Cl^- , H^+ , OH^-) в клас-

терах водных молекул. Еще одной причиной столь высоких значений σ' и ϵ' может быть присутствие эффекта Максвелла–Вагнера [3, 9], в соответствии с которым неупорядоченная полимерная пленка с вкраплениями макродиполей рассматривается как суспензия частиц в среде с разными электрическими параметрами. Согласно этой модели, на границе таких включений образуется двойной электрический слой, который при наложении электрического поля синхронно с откликом электрических диполей перемещается вдоль границы и вносит вклад в токи смещения такой величины, что возникают гигантские значения диэлектрической проницаемости. Такие эффекты описаны и широко обсуждаются в работах по коллоидной физике [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 2. С. 368.
- Малышкина И.А., Махаева Е.Е., Гаврилова Н.Д., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 482.
- Sasaki S., Koga S., Maeda H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 14. P. 4619.
- Jeon C.H., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 12. P. 2665.
- Zeldovich K.B., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3488.
- McCormic C.L., Johnson C.B. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 3. P. 686.
- Coppard J.-M., Candau J.S., Candau F. // Polymer. 1993. V. 34. № 18. P. 3873.
- Deng Z.D., Mauritz K.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2369.
- Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наукова думка, 1972.
- Jonscher A.K. Universal Relaxation Law. London: Chelsea Dielectric Press, 1996.
- Capaccioli S., Lucchesi M., Rolla P.A., Ruggeri G. // J. Phys., Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 5595.

Low-Frequency Dielectric Spectroscopy of Polyampholyte Gels

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

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

Abstract—The dielectric spectra of cross-linked polymers based on sodium polymethacrylate, poly(diallyldimethylammonium chloride), and their copolymers with alternating and statistical sequences of monomer units were obtained in the frequency range from 10 Hz to 10 kHz and temperature range from 20 to 80°C. Abnormally high values of the dielectric constant ϵ' (about 10^4) were observed for poly(diallyldimethylammonium chloride). This is associated with formation of strongly polarized hydrated ion-containing clusters. An analysis of the temperature dependences of ϵ' for all samples showed that the dielectric response of the copolymer with statistical distribution of monomer units is largely determined by the response of diallyldimethylammonium chloride monomer blocks. The calculated parameters of the power law of the dielectric response indicate that, for poly(diallyldimethylammonium chloride) and the copolymer with the statistical distribution of monomers, the interaction of charge carriers occurs, whereas for other samples, the conduction is governed by ion drift.