

УДК 541.64:539.226

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПОЛИАМФОЛИТОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ<sup>1</sup>

© 2003 г. Н. Д. Гаврилова, Е. Е. Махаева, И. А. Малышкина, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
Физический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 11.04.2002 г.  
Принята в печать 14.08.2003 г.

Исследованы температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик полиамфолитов, полученных высушиванием гидрогелей на основе натриевой соли полиметакриловой кислоты и диаллидиметиламмоний хлорида. Измерения проведены для образцов со статистической и чередующейся последовательностью звеньев в интервале температур 0–60°C при частотах 10 Гц–10 кГц. Для обоих образцов температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и проводимости на постоянном токе имеют аномалии в области 30–50°C, возможно, отражающие процесс изменения структуры связанной воды, присутствующей в полиамфолитах. Частотные спектры  $\epsilon'$  свидетельствуют о том, что размеры вкраплений воды больше для статистического полиамфолита. Это объясняется различной структурой мультиплетов, образованных противоположно заряженными группами сетки.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее внимание уделяется водородным связям в полимерных структурах, а также воде, присутствующей во многих из них [1–3]. Примерами могут служить вода в крови, структурированные пленки воды под нефтяными “ пятнами ” в море, вода в мелких щелях камней, вода, конденсированная из тумана в пустыне и т. д. [4, 5]. Вода является непременным компонентом всех биополимерных систем и во многих случаях определяет их механические, электрические и другие свойства. Хорошо известно, что при контакте воды с другими веществами, особенно с полимерами, структура молекул воды отличается от структуры молекул объемной воды. Такая вода называется “ связанной ”. С одной стороны, ее количество и свойства зависят от структуры макромолекул, а, с другой, – определяют их поведение [1, 6].

Изучение диэлектрического отклика полимеров, наблюдение за такими характеристиками объектов, как диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, проводимость в зависимости от частоты и температуры весьма информативно. В частности, это дает информацию о релаксации поляри-

зации, в формировании которой участвуют отдельные атомы, сегменты цепи и надмолекулярные образования, а также позволяет судить о динамике свободных и связанных зарядов, компенсации доменов, макродиполей и различных дефектов структуры.

В этой связи представляется актуальным исследование диэлектрических свойств синтетических полиамфолитов – полимерных систем, содержащих разноименные заряды на цепи. Такие полимеры являются хорошими модельными системами для белков. В настоящей работе объектом исследования служат сетчатые полиамфолиты на основе натриевой соли полиметакриловой кислоты (полимер I) и диаллидиметиламмоний хлорида (полимер II), полученные из гидрогелей при “ мягкой сушке ”. Известно, что при таком методе сушки некоторое количество воды остается в образце [1]. Показано также, что свойства полиамфолитов зависят не только от соотношения мономерных звеньев разного типа, но и от характера их распределения [7–9].

Настоящая работа является продолжением работы [10], в которой были представлены результаты измерений диэлектрических параметров и проводимости на переменном токе для полимеров I, II и полиамфолитов на их основе. В работе [10] отмечено аномально высокое значение  $\epsilon'$  ( $\sim 10^4$ ) для полимера II, наличие размытого максимума на кривой  $\epsilon'(T)$  в области 20–50°C для полимера II и полиамфо-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант YSF 2001/2-121).

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

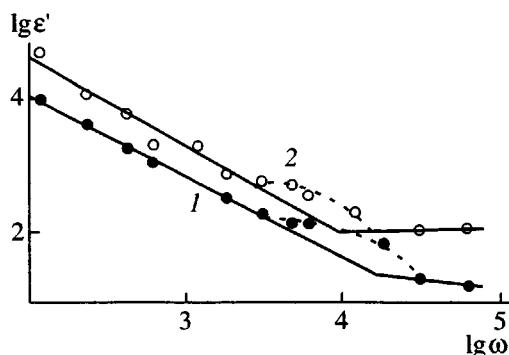


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от круговой частоты при 24°C для полимеров III (1) и IV (2).

лита со статистическим распределением звеньев. Линейный ход зависимости  $\lg \epsilon' (\lg \omega)$  был соотнесен с наличием фрактально-степенного процесса для всех образцов, а увеличение проводимости с ростом частоты рассматривалось как подтверждение факта существования ионного прыжкового механизма проводимости (уменьшение центров рассеяния зарядов при перемещении их на меньшее расстояние за полупериод действия внешнего поля). Цель настоящей работы – подробное изучение аномального поведения полимеров с чередующейся (полимер III) и статистической (полимер IV) последовательностью противоположно заряженных звеньев в области 30–50°C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления гидрогелей полиамфолитов III и IV, а также подготовка образцов для экспериментов подробно описаны в работе [10].

Диэлектрические измерения проводили на установке, состоящей из измерительного моста переменного тока Р-571 (диапазон частот  $f = 10$  Гц–10 кГц, напряжение на образце 0.5 В) и камеры, позволяющей изменять температуру в диапазоне 90–400 К со стабилизацией  $\sim 10^{-2}$  К в течение 30–40 мин. Температуру определяли с точностью  $10^{-2}$  К с помощью медного термометра сопротивления и потенциометрического моста. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  приведены для частоты 1 кГц, а частотные зависимости  $\epsilon'$  при 24°C – для круговой частоты  $\omega = 2\pi f$ .

Все измерения осуществляли на свежеприготовленных образцах в герметично закрытой камере объемом 100 см<sup>3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана (в логарифмическом масштабе) зависимость диэлектрической проницаемости от круговой частоты при комнатной температуре для обоих полиамфолитов. Согласно фрактальной концепции, зависимость  $\lg \epsilon' (\lg \omega)$  может быть аппроксимирована отрезками прямых линий [2, 3]. Особенностью приведенных данных является наличие области частот, в которой ход экспериментальных зависимостей отличается от линейного, при общем уменьшении величины  $\epsilon'$  при увеличении частоты. Такого рода отклонение от линейного поведения, наряду с высокими значениями  $\epsilon'$ , по мнению авторов [11], наблюдаются при наличии в структуре объекта макродиполей определенных размеров. В результате возникает межфазная поляризация [12], которая вносит значительный вклад в диэлектрическую проницаемость. В нашем случае такими макродиполями являются капли воды, удержанные полимером в процессе мягкой сушки. Из рис. 1 видно, что частота, при которой отклонение от прямой максимально, для полимера III выше, чем для полимера IV. Известно, что эта частота связана с размерами макродиполей. В ряде работ уже обсуждалась корреляционная связь между пространственными, временными и энергетическими спектрами надмолекулярных образований [13], где было показано, что время релаксации возрастает по мере увеличения размера кинетических единиц. Следовательно, для полимера IV характерны более крупные включения макродиполей, чем для полимера III.

Таким образом, экспериментальные данные можно представить как совокупность двух вкладов: приэлектродной поляризации, которая соответствует прямолинейным участкам при низких частотах, и релаксации межфазной поляризации. Однако нам не удалось обнаружить данный релаксационный процесс при других температурах. Мы связываем это с ростом проводимости при повышении температуры, в результате чего увеличивается вклад приэлектродной поляризации.

Особенностью температурного поведения  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  в исследуемых полимерах (рис. 2) является наличие областей стабильных значений этих характеристик. Данные области находятся ниже  $\sim 34$ °C (подъем  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$ ) и выше  $\sim 48$ °C (спад  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$ ) и им соответствует линейный ход  $1/\epsilon'(T)$ . В области 34–47°C величины  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  нестабильны и могут изменять свои значения при длительной выдержке образцов при этих температурах. Спад  $\epsilon'$  при  $\sim 46$ °C происходит в течение  $\sim 2$  часов. Наблюдаемый при 46–48°C спад может быть следствием

потери влаги в процессе нагревания. Вместе с тем он может отражать и процесс деструктурирования воды или изменение характера ее взаимодействия с полимерной матрицей, что приводит к делокализации воды в матрице [1].

Необходимо еще раз отметить, что данные, приведенные на рис. 2, были получены на свежеприготовленных образцах. При хранении образцов в течение длительного времени (около 4 лет) при комнатной температуре наблюдали эффекты "старения" полимеров, но регистрируемые температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  имели другой вид. Во всех случаях рассматриваемые зависимости имеют явно выраженный гистерезис: после нагревания до максимальной температуры, использованной в измерениях, при охлаждении величины  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  уменьшаются, не испытывая никаких аномалий, до значений, более низких, чем зафиксированные в начале эксперимента (рис. 3). Определенно можно сказать, что такое поведение тем или иным образом связано с водой, находящейся в образце, однако пока нельзя сказать, является ли оно следствием испарения воды из образца или обусловлено изменением структуры связанной воды в образце, эти явления, безусловно, требует более тщательного исследования в дальнейшем.

Как показали измерения на нескольких образцах, значения  $\epsilon'$  для полимера III всегда примерно на порядок меньше, чем для полимера IV. По-видимому, такое распределение звеньев, как в полимере IV, приводит к более крупным включениям воды (макродиполям) с большими значениями дипольных моментов и с более высокой проводимостью [10], так как и то, и другое отражается на величине  $\epsilon'$  [14]. Здесь следует отметить, что для полимера II значения  $\epsilon'$  еще выше (в то время как у полимера I – совсем низкие) [2, 10], и если бы именно звенья полимера II определяли величину  $\epsilon'$ , можно было бы ожидать близких значений и для исследуемых объектов. Однако этого не наблюдается. Следовательно, значения диэлектрической проницаемости зависят именно от характера распределения зарядов на цепи.

Размеры макродиполей молекул воды, определяющие значения  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$ , связаны с образованием ионных пар между противоположно заряженными группами полимерной цепи (анионными группами метакриловой кислоты и катионными группами диглайдиметил аммония) и с их последующей агрегацией в мультиплеты при высушивании исследуемых гидрогелей. При этом такие мультиплеты удерживают разное количество "связанной" воды в зависимости от строения по-

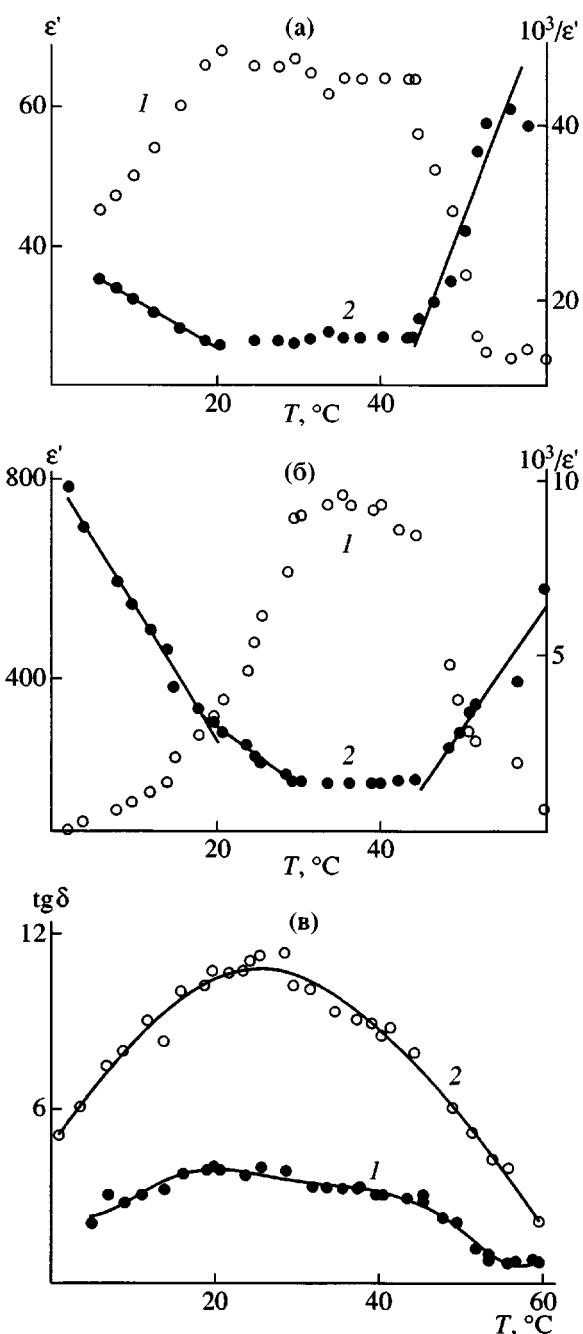


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (1) и обратной ей величины (2) для полимеров III (а) и IV (б); в – температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  для полимеров III (1) и IV (2). Измерения проводили на частоте  $f = 1$  кГц.

лимерной цепи (рис. 4). В случае статистического распределения противоположно заряженных мономерных звеньев внутри гидрогеля возникают кластеры воды более крупных размеров, поскольку мультиплеты создаются ионными парами, более удаленными друг от друга, чем в полимере III, и "капли" связанной воды облегчают аг-

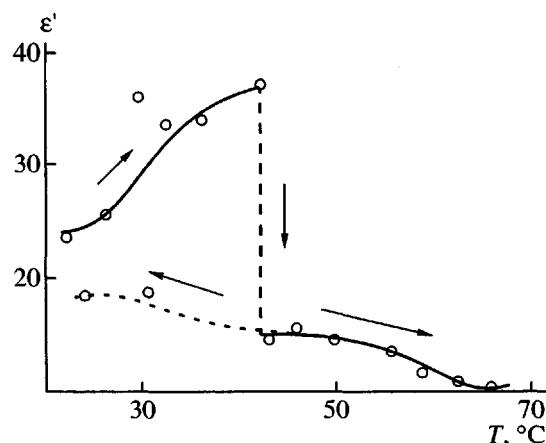


Рис. 3. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости для полимера III. Стрелками указано направление изменения температуры.

регирование диполей. В случае полиамфолита III диполи, формируемые соседними противоположно заряженными звенями цепи, могут сближаться, образовывая мультиплеты с антипараллельной ориентацией диполей, что не способствует удержанию больших “капель” воды.

Другим методом характеристики изменений структуры геля является определение проводимости на постоянном токе  $\sigma$  в зависимости от температуры, которое позволяет определить смену механизмов проводимости или смену носителей заряда. Измерения температурного поведения величины  $\sigma$  проводили для обоих образцов полiamфолитов. Полученные результаты представлены на рис. 5 в аррениусовых координатах. Заметим, что значения  $\sigma$  для обоих образцов лежат в области  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  Ом м. Это позволяет утверждать, что механизмы проводимости одинаковы и проводимость не зависит от размера включений упорядоченной воды. На рисунке можно выделить три области: “низкие” температуры (до 35°C), область “неустойчивости” (35–50°C) и высокие температуры (выше 50°C), причем границы между этими областями соответствуют критическим температурам на зависимостях  $\epsilon'(T)$ . В области неустойчивости невозможно точно аппроксимировать данные прямыми линиями, поэтому мы их не проводим. По тангенсу угла наклона проведенных прямых были рассчитаны энергии активации проводимости  $U$ : для низких температур они составили порядка 1 эВ для полимера III и 2 эВ для полимера IV, а в области высоких температур — порядка 0.3 эВ для обоих сополимеров.

Интересным результатом является различие величин  $U$  при температурах ниже и выше максимума  $\epsilon'(T)$ , которое также может служить призна-

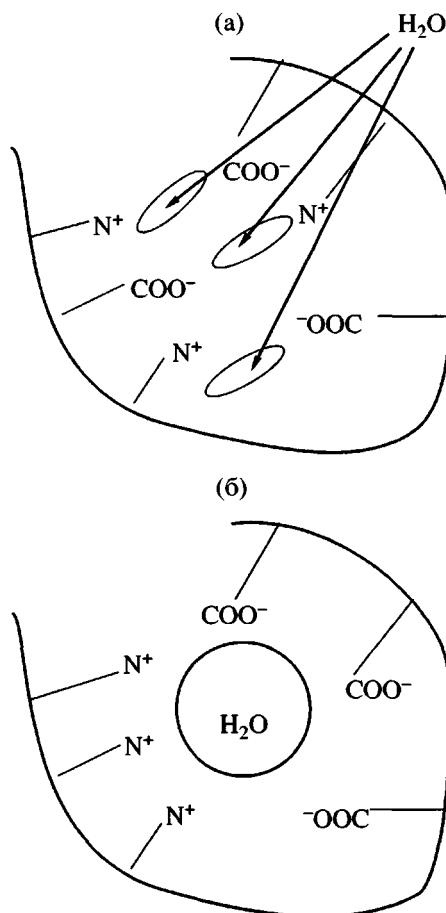


Рис. 4. Предполагаемая структура макродиполей воды, образующихся при ее взаимодействии с цепями полимера III (а) и IV (б).

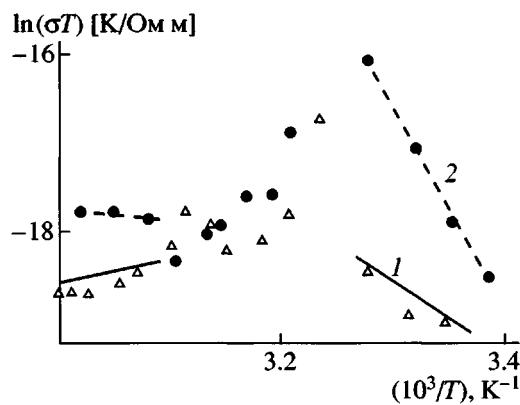


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости по постоянному току  $\sigma$  в аррениусовых координатах для полимеров III (1) и IV (2).

ком изменения структуры воды. Действительно, значения  $U \sim 1$ – $2$  эВ характерны для протонной прыжковой проводимости, а гораздо меньшие величины  $U \sim 0.3$  эВ свидетельствуют о том, что проводимость может быть частично электрон-

ной. При низких температурах энергия активации для полимера IV в 2 раза выше, чем для полимера III, что согласуется с нашей моделью связанный структурированной воды, образующей более крупные агрегаты в полимере IV. В соответствии в этой моделью в более крупных водных "каплях" на носители заряда оказывает большее действие окружающая среда и требуется большая энергия для совершения прыжка.

К сожалению, не представляется возможным проконтролировать удаление воды или изменение ее содержания в образце, поэтому изложенные выше результаты по электропроводности носят качественный характер. Дальнейшая работа будет посвящена исследованиям диэлектрических и проводящих свойств данных полимеров при других температурах и режимах сушки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом низкочастотной диэлектрической дисперсии исследованы высушенные на воздухе гидрогели полиамфолитов со статистической и чередующейся последовательностью звеньев. Задокументированы аномалии на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  в области 36–48°C, что совпадает с областью температурных аномалий проводимости. При их интерпретации в качестве модели нами принята гипотеза о вкраплении в матрицу полиамфолита макродиполей, содержащих "связанную" структурированную воду, которая в области 36–48°C испытывает перестройку структуры [4]. Предполагается, что при этом происходит также смена механизмов проводимости для обоих полиамфолитов. На основе экспериментальных данных сделан вывод о более крупных вкраплениях структу-

рированной воды в случае статистического полиамфолита.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Габуда С.П. Связанная вода. Новосибирск: Наука, 1982.
- Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 2. С. 368.
- Ситникова Н.Л., Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. 1998. № 2. С. 38.
- Першин С.М., Бунин А.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85. № 2. С. 209.
- Кравцов А.Г., Зотов С.В., Цветков Е.А., Пинчук Л.С., Гольде Д.Е. // Тез. докл. IX Междунар. конф. "Физика диэлектриков". СПб., 2000. Т. 1. С. 108.
- Pissis P., Kyritsis A., Shilov V.V. // Solid State Ionics. 1999. V. 125. № 1–4. P. 123.
- Mc Cormick C.L., Johnson C.B. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 3. P. 686.
- Coppert J.-M., Candau J.S., Candau F. // Polymer. 1993. V. 34. № 18. P. 3873.
- Le Thi Minn Thahn, Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Polym. Geland Network. 1997. V. 5. P. 357.
- Малышкина И.А., Махаева Е.Е., Насимова И.Р., Гаврилова Н.Д., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 6. С. 1085.
- 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 полимерах. Киев: Наукова думка, 1972.
- Бовенко В.Н., Старцев В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 914.
- Cappaccioli S., Lucchesi M., Rolla P.A., Ruggeri G. // J. Phys. Condens. Mater. 1998. V. 10. P. 5595.

## Dielectric Response of Polyampholytes with Different Structures

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

Faculty of Physics, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

**Abstract**—Temperature and frequency dependences of dielectric characteristics of polyampholytes prepared by drying of hydrogels based on sodium polymethacrylate and poly(diallyldimethylammonium chloride) were investigated. Measurements were performed using samples with statistical and alternating sequences of monomer units in the temperature range 0–60°C and in the frequency range from 10 Hz to 10 kHz. For both samples, temperature dependences of the dielectric constant  $\epsilon'$  and dc conductivity show anomalies in the range 30–50°C which possibly reflects a change in the structure of bound water occurring in polyampholytes. The frequency spectra of  $\epsilon'$  indicate that the statistical polyampholyte contains larger water inclusions, which can be explained by different structures of multiplets formed by oppositely charged network groups.