

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ОКСИЭТИЛЕН-АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИОНЕНОВ

© 2003 г. М. В. Бурмистр*, В. В. Шилов**, К. М. Сухой*, Р. Pissis***, G. Polizos***

*Украинский государственный химико-технологический университет
49005 Днепропетровск, пр. Гагарина, 8

** Институт химии высокомолекулярных соединений
Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

*** National Technical University of Athens, Department of Physics
Zografou Campus, 15780, Athens, Greece

Поступила в редакцию 01.04.2002 г.
Принята в печать 01.04.2003 г.

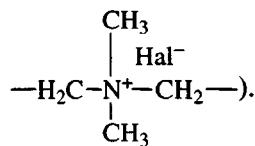
Методом диэлектрической спектроскопии изучены оксиэтилен-алкилароматические полионены в диапазоне частот 10^{-2} – 10^6 Гц при $-120\ldots+80^\circ\text{C}$. При низких температурах в диэлектрических спектрах наблюдается релаксация дипольной поляризации, связанная с локальным движением полимерных цепей, а при повышении температуры превалирует вклад проводимости. Зависимости проводимости на постоянном токе от обратной температуры подчиняются закону Аррениуса с энергией активации 1–1.5 эВ, что является не типичным для полимерных электролитов и свидетельствует о термоактивационном характере проводимости. Высокая проводимость изученных полимеров при $T \ll T_c$ связана с тем, что их структура подобна структуре неорганического стекла, включающей ионные центры, растворенные в упорядоченной матрице.

ВВЕДЕНИЕ

Первые синтезы полионенов относятся к 30 годам XX столетия [1]. Водные растворы полионенов обладают важным в практическом отношении комплексом свойств и перспективны для технического использования [2]. Исследования некоторых характеристик этих полимеров свидетельствуют об их структурной упорядоченности на надмолекулярном уровне [3–7]. Полионены обладают также высокими ионпроводящими показателями, приближающими их по этим характеристикам к лучшим полимерным электролитам [8–14]. Следует отметить, что полионены, являясь, в сущности, полимерными четвертичными аммониевыми солями, обладают многими свойствами этих солей. В связи с высокой электрохимической активностью их используют как основу для создания обширного семейства полимерных электролитов, применяемых для создания перспективных электрохимических устройств хранения электрической энергии – конденсаторов двойного электрического слоя (суперконденсаторов) [15, 16]. Поэтому представляется необходи-

мым провести детальные исследования сравнительно нового класса таких систем – алкилароматических полионенов, содержащих эфирные фрагменты.

В настоящей работе изучены полионены, содержащие полиэтиленоксидные и алкилароматические фрагменты в основной цепи (табл. 1) – I-2OE-Ph (I); I-3OE-Ph (II) и I-6OE-Ph (III) (шифр полимера основан на обозначении радикалов, расположенных между группировками

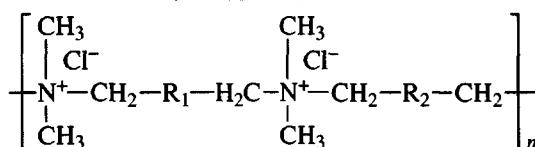


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и основные характеристики полионенов описаны в работе [17].

Эксперимент по исследованию диэлектрической релаксации проводили в частотном диапазоне 10^{-2} – 10^6 Гц с использованием диэлектрического спектрометра “Schlumberger FRA SI 1260” с буферным усилителем Chelsea Dielectric Interface.

E-mail: ugxtu@dicht.dp.ua (Сухой Константин Михайлович).

Таблица 1. Структура и физико-химические характеристики полионенов общей формулы

Полионен	R_1	R_2	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{пр}}^*, \text{дл/г}$ ($c = 0.1 \text{ г / дл}$)
I	$\left(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \right)_2$		57	4.82
II	$\left(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \right)_3$		40	2.56
III	$\left(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \right)_6$		18	0.98

* Измерена в воде при 25°C .

Образцы помещали между блокирующими электродами из латуни в плоскопараллельной конденсаторной ячейке (Novocontrol), встроенной в криостат Quatro Cryosystem (Novocontrol). Температурный интервал измерений от 80 до -140°C , точность терmostатирования $\sim 0.1^\circ\text{C}$. Все эксперименты проводили в атмосфере азота в режиме измерения емкости конденсатора с образцом. Сначала образцы нагревали до максимальной температуры измерения. В дальнейшем температуру понижали ступенчато на 10°C для получения соответствующих изотермических кривых частотной зависимости емкости. Перед съемкой каждой кривой образцы выдерживали при максимальной температуре эксперимента в течение 30 мин.

Совместное использование диэлектрических спектрометров и буферного усилителя Chelsea Dielectric Interface исключало возможность поверхностной проводимости. Подробное описание установки и детали проведения эксперимента описаны в работах [18–20].

Результаты экспериментов по исследованию диэлектрических свойств рассматриваются нами с использованием четырех различных подходов, применяемых при обработке результатов диэлектрической спектроскопии: анализа комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* [21, 22], комплексного импеданса Z^* [23, 24], комплексного электрического модуля M^* [25, 26], комплексной

удельной электрической проводимости σ^* [21, 22]. Это позволило разделить и идентифицировать вклады различных релаксационных процессов и процессов, связанных с проводимостью, а также проанализировать диэлектрические спектры полимерных материалов как истинных диэлектриков, так и “диэлектрических проводников”, для которых характерны высокие уровни ионной (или электронной) проводимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексная диэлектрическая проницаемость

Для ионпроводящих диэлектриков (к числу которых относятся полионены) характерным является наложение вкладов дипольной релаксации и проводимости на изотермах $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ (рис. 1). Суперпозиция этих двух процессов находит отображение в резком увеличении ϵ' и ϵ'' с уменьшением частоты и увеличением температуры и проявлении максимума на кривых $\epsilon''(f)$ при низких температурах. Последний сдвигается в сторону более высоких частот с возрастанием температуры.

Разделение вкладов проводимости и дипольной релаксации проводили, используя выражение [14]

$$\epsilon''(f) = \epsilon''_{\text{пр}}(f) + \epsilon''_{\text{рел}}(f) \quad (1)$$

При исследовании диэлектрических свойств полионенов было установлено, что описание

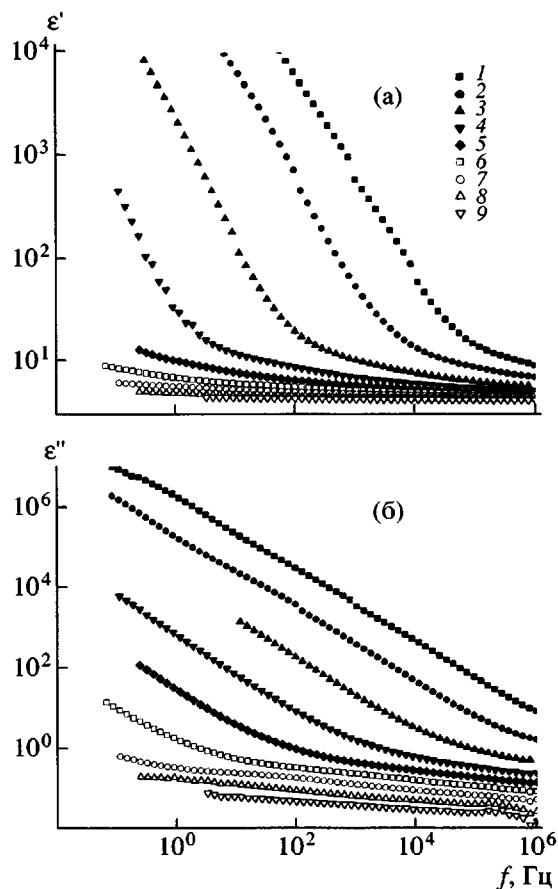


Рис. 1. Изотермы частотных зависимостей диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрических потерь (б) для полимера I. $T = 60$ (1), 40 (2), 20 (3), 0 (4), -20 (5), -40 (6), -60 (7), -80 (8) и -100°C (9).

вклада проводимости одной степенной функцией не обеспечивает удовлетворительной точности приближения, и в связи с этим оказалось необходимым использование суперпозиции двух степенных функций [14]. Наши исследования подтвердили этот вывод

$$\epsilon''_{\text{пров}}(f) = K_1(2\pi f)^{S_1} + K_2(2\pi f)^{S_2} \quad (2)$$

В результате расчетов были определены параметры K_1 , K_2 , S_1 и S_2 , представленные в табл. 2.

Вклад диэлектрической релаксации в общую зависимость $\epsilon''(f)$ был проанализирован с использованием формулы Гавриляка–Негами [27]

$$\epsilon''_{\text{рел}}(f) = \text{Im} \left[\frac{\Delta\epsilon}{\left[1 + \left(i \frac{f}{f_0} \right)^{(1-\alpha)} \right]^\beta} \right], \quad (3)$$

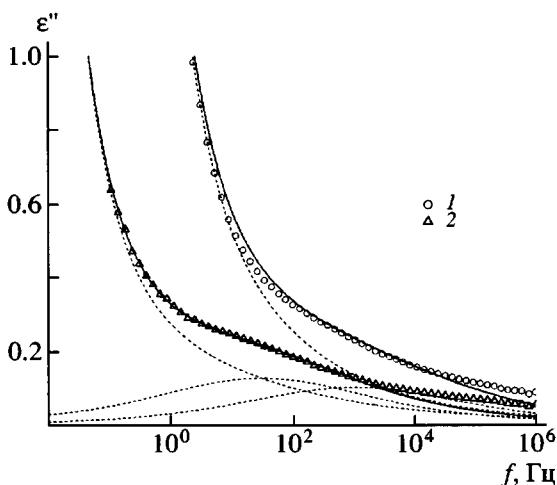


Рис. 2. Разделение вкладов проводимости и дипольной релаксации в полимере I. Точки – экспериментальные данные, сплошные и штриховые линии – вклад проводимости и дипольной релаксации соответственно. $T = -40$ (1) и -60°C (2).

где $\Delta\epsilon$ – релаксационная сила, равная разнице низкочастотного и высокочастотного значения ϵ' релаксационного процесса, f_0 – частота релаксации, α и β – параметры, определяющие ширину и асимметрию релаксационного максимума. Параметры уравнения (3) содержатся в табл. 2.

Как видно из табл. 2 величины K_1 и K_2 в отличие от S_1 и S_2 существенно изменяются с повышением температуры. С увеличением длины оксиэтиленового фрагмента величины K_1 и K_2 , определяющие уровень проводимости, уменьшаются. Это находится в согласии с более интенсивным возрастанием величин ϵ' и ϵ'' с уменьшением длины этиленоксидного фрагмента (табл. 2), что косвенно свидетельствует в пользу большей проводимости полионенов, содержащих более короткие оксиэтиленовые фрагменты.

На рис. 2 приведены зависимости $\epsilon''(f)$ для полимера I, описывающие вклад проводимости и дипольной релаксации. Кривые рассчитаны в соответствии с уравнениями (1)–(3). Как видно из табл. 2, в отличие от параметров степенных функций, параметры α и β не зависят от температуры, но в особенности интересным является то обстоятельство, что они инвариантны по отношению к изменению молекулярной структуры полимеров.

Таблица 2. Параметры степенных функций, описывающие вклад проводимости и параметры уравнения Гавриляка–Негами, описывающего вклад дипольной релаксации в изотермах диэлектрических потерь полионенов оксиэтилен-алкилароматического ряда ($\alpha = 0.65$, $\beta = 1$, $S_2 = 0.95$)

Полионен	$T, ^\circ\text{C}$	$f_0, \text{Гц}$	$\Delta\epsilon$	K_1	S_1	K_2
I	-20	12000	1.23	9.3	0.4	187.0
	-40	1000	0.57	0.9	0.2	5.7
	-60	32	0.56	0.35	0.2	0.18
	-80	1.4	0.54	0.11	0.2	0.02
II	0	15265	3.5	22.1	0.4	682.0
	-20	2000	2.8	5.81	0.4	21.7
	-40	166	2.3	1.20	0.4	0.6
	-60	10	2.1	0.17	0.4	0.07
	-80	0.36	1.9	0.01	0.4	0.017
III	0	28180	2.5	30.4	0.4	340.3
	-20	3000	2.0	3.9	0.4	5.0
	-40	250	1.9	0.68	0.4	0.01
	-60	13	1.7	0.05	0.4	0.006
	-80	0.4	1.6	0.005	0.4	0.001

Таблица 3. Значения энергии активации, найденные из аррениусовых зависимостей $\sigma_{d.c.}$, $f_{1,M''}$, $f_{2,M''}$, $f_{\epsilon''}$

Полионен	$E_a(\sigma_{d.c.})$		$E_a(f_{1,M''})$		$E_a(f_{2,M''})$		$E_a(f_{\epsilon''})$	
	эВ	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ	кДж/моль
I	1.02	98	1.04	100	0.63	61	0.65	63
II	1.12	108	1.25	120	0.61	59	0.60	58
III	1.44	139	1.52	146	0.63	61	0.64	62

На рис. 3 представлены зависимости логарифма частот дипольной релаксации $f_{\epsilon''}$ от обратной температуры для полимеров I–III. Прямолинейный характер указанных зависимостей свидетельствует о том, что соответствующие процессы подчиняются аррениусовскому закону. Значения энергий активации релаксационного процесса приведены в табл. 3.

Анализируя частотные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости исследуемого ряда ПИ, можно отметить, что очень высокие значения ϵ' и ϵ'' при высоких температурах и низких частотах типичны для ионпроводящих систем [18, 23]. Как известно, в случае проводящих диэлектриков подобные высокие значения ϵ' могут быть связаны с накоплением зарядов на поверхности между образцом и электродом – так называемая объемная поляризация заряда [28].

Соответственно высокие низкочастотные значения ϵ'' наблюдаются при свободном движении зарядов в материале и связаны с релаксацией проводимости [29].

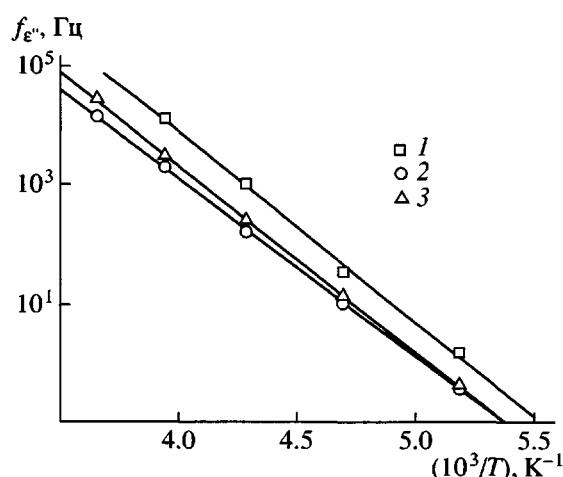


Рис. 3. Аррениусские зависимости частотных максимумов ϵ'' для полимеров I (1), II (2) и III (3).

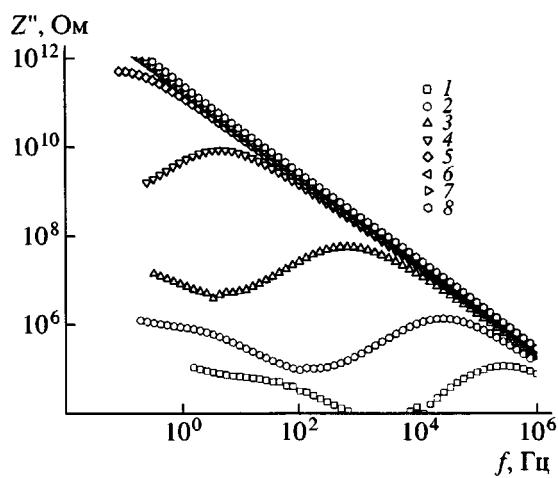


Рис. 4. Изотермы частотных зависимостей мнимой части Z'' комплексного импеданса для полимера III. $T = 60$ (1), 40 (2), 20 (3), 0 (4), -20 (5), -40 (6), -60 (7) и -100°C (8).

Дипольная релаксация, проявляющаяся в наличии максимума на кривых $\epsilon''(f)$ при низких температурах, может быть отнесена к локальному движению полимерной цепи. Так, при частоте 1 Гц релаксация происходит при температуре около -110°C , что коррелирует со значениями, определенными рядом исследователей для ПЭО при той же частоте [30, 31]. Такого рода релаксация наблюдается для полиуретанов [32], полiamидов и других карбоцепочных полимеров [32–34].

Заслуживающим обсуждения является факт равенства энергий активации локального движения полимерной цепи при изменении молекулярной структуры полионенов. Это свидетельствует об идентичности характера такого движения и инвариантности к концентрации ионных центров.

Другой отличительной особенностью, рассматриваемых оксиэтилен-алкилароматических полионенов является арениусовский механизм процесса дипольной релаксации. Это свидетельствует о термоактивационном характере процесса локального движения полимерных цепей.

Авторами работы [14] при аналогичных исследованиях алифатических полионенов также наблюдался подобный процесс с энергией активации порядка 0.5 эВ, что коррелирует с нашими результатами.

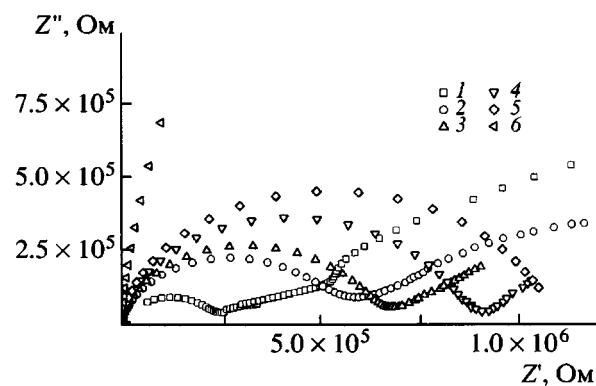


Рис. 5. Параметрические зависимости комплексного импеданса для полимера I в температурном диапазоне $+60\ldots-40^\circ\text{C}$. Значения Z и Z'' умножены на коэффициенты K . $T = 60$ (1), 40 (2), 20 (3), 0 (4), -20 (5) и -40°C (6); $K = 1$ (1), 0.2 (2), 10^{-2} (3), 5×10^{-4} (4), 2.5×10^{-5} (5) и 10^{-5} (6).

Комплексный импеданс

Альтернативным способом представления данных по диэлектрической релаксации является использование пары функций $Z(f)$ и $Z''(f)$ вместо рассмотренной выше пары $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$. Использование комплексного импеданса допускает прямое определение объемного сопротивления [23, 35, 36].

На рис. 4 представлены изотермы частотных зависимостей мнимой Z'' части комплексного импеданса для полимера I. Видно, что указанные зависимости характеризуются наличием максимума, сдвигающегося к более низким частотам с уменьшением температуры; в то же время величина максимума Z''_{\max} , определяющая удельную проводимость, увеличивается. В ряду полионенов с удлинением оксиэтиленовых развязок (полимеры I–III) высота максимумов Z''_{\max} возрастает, что свидетельствует о снижении объемной проводимости. Вклады дипольной релаксации, наблюдавшиеся при высоких частотах, крайне незначительны по сравнению с эффектами проводимости.

На рис. 5 представлены зависимости Z^* в комплексной плоскости (диаграммы Найквиста) для полимера I (для представления всех изотерм на одном рисунке значения Z и Z'' умножены на коэффициенты, указанные в круглых скобках в подписи к рисунку).

Таблица 4. Значения проводимости на постоянном токе $\sigma_{d.c}$ для полимеров I–III, найденные из зависимостей $\sigma'(f)$ и Z^*

$T, ^\circ\text{C}$	Значения $\sigma_{d.c}, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$					
	I		II		III	
	$\sigma'(f)$	Z^*	$\sigma'(f)$	Z^*	$\sigma'(f)$	Z^*
80	2.5×10^{-5}	—	—	—	—	—
60	2.7×10^{-6}	3.8×10^{-6}	1.4×10^{-6}	1.6×10^{-6}	3.0×10^{-6}	3.6×10^{-6}
40	2.3×10^{-7}	3.6×10^{-7}	8.2×10^{-8}	1.1×10^{-7}	2.4×10^{-7}	3.1×10^{-7}
20	1.1×10^{-8}	1.5×10^{-8}	2.3×10^{-9}	2.8×10^{-9}	5.2×10^{-9}	7.5×10^{-9}
0	3.8×10^{-10}	5.9×10^{-10}	7.0×10^{-11}	9.3×10^{-11}	3.2×10^{-11}	4.5×10^{-11}
-20	1.9×10^{-11}	2.3×10^{-11}	2.2×10^{-12}	3.1×10^{-12}	6.5×10^{-13}	8.5×10^{-13}
-40	4.9×10^{-13}	—	1.0×10^{-13}	—	—	—

Изотермы зависимостей $Z''(Z')$ для температур $+60\dots-20^\circ\text{C}$ по форме близки к полуокружностям, имеют отклонения в низкочастотной области и располагаются выше с понижением температуры. Отклонения являются следствием поляризационных эффектов и становятся более явными с повышением температуры, и, следовательно, усилением подвижности, а также увеличением эффективной плотности носителей заряда.

При температурах $-40\dots-100^\circ\text{C}$ в рассматриваемом частотном диапазоне определение положения максимума на параметрических зависимостях комплексного импеданса затруднительно.

При сравнении дуг комплексного импеданса рассматриваемых полимеров можно отметить, что при температурах ниже комнатной высота и ширина полуокружностей изменяется в ряду I < II < III. Это свидетельствует об уменьшении удельной проводимости при удлинении оксиэтиленовых связей.

При изучении полимерных электролитов обычно используют метод определения объемной проводимости на постоянном токе $\sigma_{d.c}$ из дуг комплексного импеданса. Были найдены значения $\sigma_{d.c}$, исключающие поляризационный эффект, экстраполяцией на ось Z' , состоящей в достраивании к первой половине полуокружности симметричной полуокружности. Полученные значения приведены в табл. 4. Альтернативным методом является определение $\sigma_{d.c}$ по величине частотно рассчитанной "полочки" на зависимостях $\sigma'(f)$. Значения $\sigma_{d.c}$, определенные из частотных зависимостей действительной части проводимости (порядок нахождения $\sigma_{d.c}$ из соответствую-

щих зависимостей приведен ниже) также представлены в табл. 4.

Анализируя эти данные, можно сделать вывод, что рассматриваемые оксиэтилен-алкилароматические полионены характеризуются высокими значениями удельной проводимости. Из рассматриваемого ряда наибольшими значениями удельной проводимости обладает полионен I с самой высокой концентрацией ионных центров. Вблизи температуры стеклования (57°C) $\sigma_{d.c} = 2.7 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$. При удлинении этиленоксидного фрагмента $\sigma_{d.c}$ снижается [37, 38].

Комплексный электрический модуль

Еще одним способом представления данных диэлектрической спектроскопии, широко распространенным для проводящих диэлектриков, является использование пары $M''(f)$ и $M'(f)$. В пределах комплексного электрического модуля подавляются эффекты пространственного заряда и лучше может быть проанализирована релаксация проводимости.

На рис. 6 представлены изотермы частотных зависимостей мнимой части M'' электрического модуля образца I для высокотемпературного и низкотемпературного интервалов соответственно. Изотермы частотных зависимостей M'' демонстрируют (в противоположность ϵ'') два характерных максимума с частотами $f_{1,M''}$ (в области, соответствующей вкладу проводимости в $\epsilon''(f)$) и $f_{2,M''}$ (в области, соответствующей частотному интервалу дипольной релаксации в ϵ''). Первый пик наблюдается при высоких температурах в области перехода к проводимости на постоянном токе $\sigma_{d.c}$,

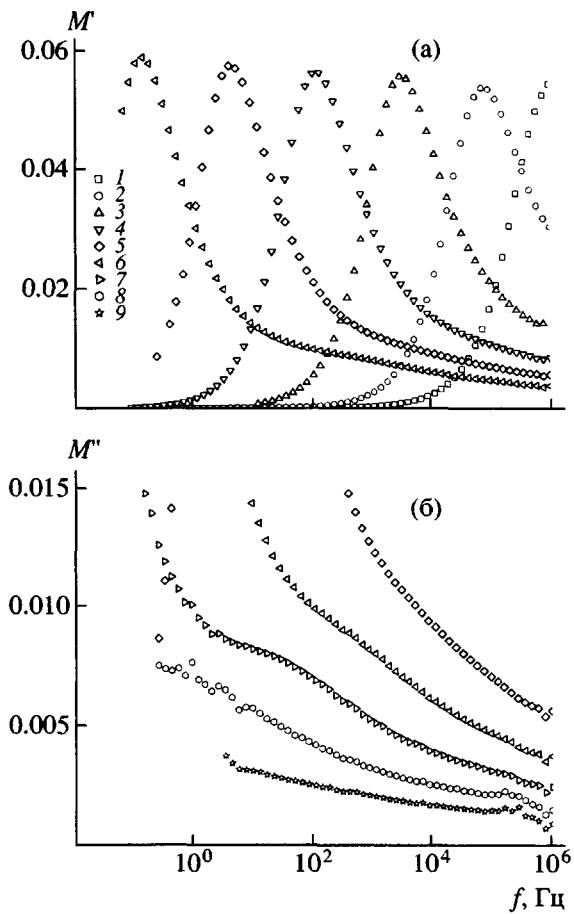


Рис. 6. Изотермы частотных зависимостей мнимой части комплексного электрического модуля для полимера I в высокотемпературном (а) и низкотемпературном (б) интервалах. $T = 60$ (1), 40 (2), 20 (3), 0 (4), -20 (5), -40 (6), -60 (7), -80 (8) и -100°C (9).

который смещается к более высоким частотам с увеличением температуры. Второй, более слабый пик, наблюдаемый при низких температурах, медленно сдвигается вправо с повышением температуры.

Сравнивая частотные зависимости M'' для рассматриваемых полионенов, можно прийти к выводу, что для первого пика наибольшие значения имеет полимер I – полионен с наименьшей длиной этиленоксидного блока, а в дальнейшем удлинение этиленоксидного блока ведет к снижению интенсивности максимума. Что же касается второго максимума, то изменение молекулярной структуры никак не влияет на его форму и величину.

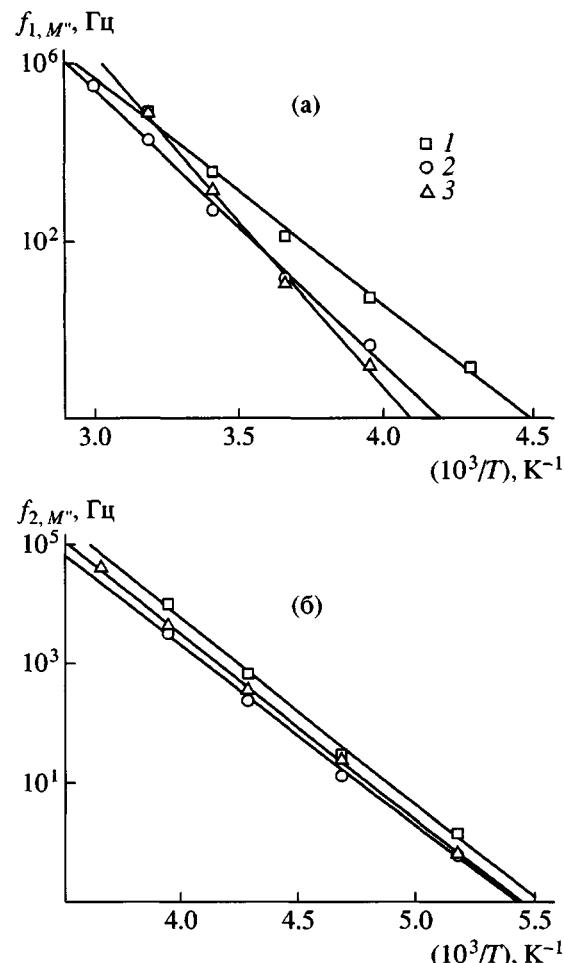


Рис. 7. Аррениусовские зависимости частот $f_{1,M''}$ и $f_{2,M''}$, отвечающих положению максимума на зависимостях $M''(f)$ в высокотемпературной (а) и низкотемпературной (б) области для полимеров I (1), II (2) и III (3).

Температурные зависимости частот релаксационных максимумов $f_{1,M''}$ и $f_{2,M''}$ для полимеров I–III представлены на рис. 7. Все зависимости удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса; значения энергии активации представлены в табл. 3.

Релаксационный процесс в высокотемпературной области характеризуется энергией активации, идентичной энергии активации релаксации проводимости, найденной из зависимостей $\sigma'(f)$ (табл. 3). Это свидетельствует о том, что частоты $f_{1,M''}$ соответствуют релаксации проводимости. Частота максимума $f_{1,M''}$ позволяет определить время релаксации проводимости $\tau = 1/2\pi f_{1,M''}$, которая является характеристикой времени движения ионов. Представление экспериментальных данных в виде частотных зависимостей мнимой части

электрического модуля позволяет рассмотреть возможные механизмы, ответственные за релаксационные процессы. Так, экстраполяция аррениусовских зависимостей $f_{1,M''}$ к частоте 1.46 мГц (частота, соответствующая времени релаксации $\tau = 100$ с), показывает, что на этой частоте релаксация происходит при температуре около -60°C . Таким образом, активация проводимости возникает при расстекловывании этиленоксидных фрагментов.

Интересно, что при переходе от полимера I к полимеру III первый пик M'' смещается к более низким частотам, а второй – к более высоким. Это означает, что удлинение этиленоксидного блока сопровождается связыванием ионных групп в мультиплеты, что ведет к уменьшению общего количества свободных носителей заряда в материале. Вероятно, скопление ионных групп приводит к увеличению энергии активации релаксации проводимости и, как следствие, к уменьшению удельной проводимости.

Наибольший интерес вызывает аррениусский механизм релаксации проводимости, свидетельствующий о том, что движение ионов носит термоактивационный характер. Это абсолютно не типично для большинства полимерных электролитов, для которых соответствующие зависимости описываются уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера, что указывает на влияние свободного объема на процессы переноса зарядов.

Второй пик зависимости $M''(f)$, с $f_{2,M''}$ при более высоких частотах, постепенно сдвигаясь вправо с увеличением температуры, связан с локальным движением групп полимерной цепи, проявляющим себя и на зависимости $\epsilon''(f)$. Об этом свидетельствует равенство энергий активации, вычисленных из зависимостей $f_{2,M''}$ и с $f_{\epsilon''}$ от обратной температуры.

Комплексная проводимость

Связь действительной σ' и мнимой σ'' частей комплексной удельной электрической проводимости полионена I с частотой для всего интервала температур в логарифмической шкале представлена на рис. 8. Для всех рассматриваемых полимеров действительная часть проводимости проявляет поведение, типичное для твердых электролитов [23]. В области, где на частотных зави-

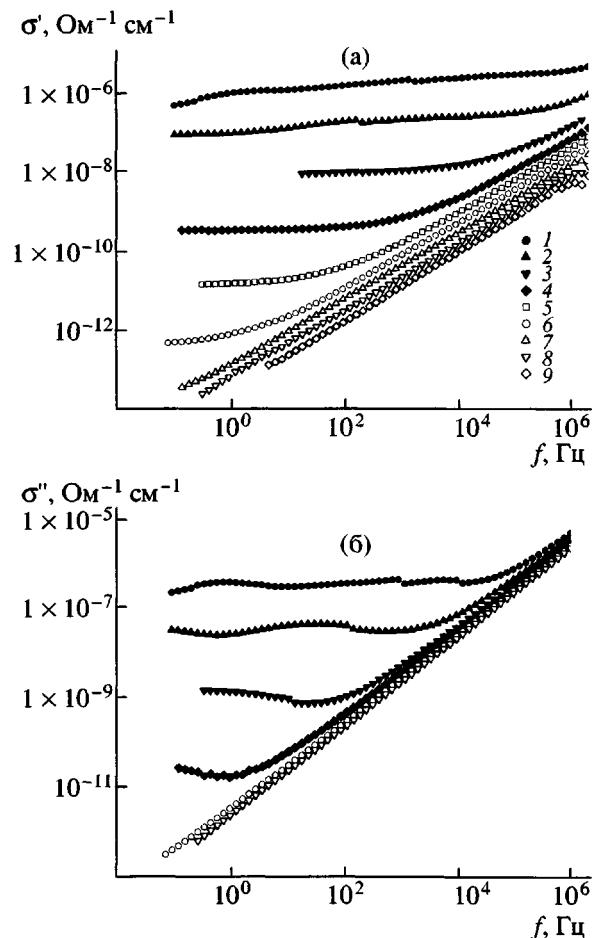


Рис. 8. Изотермы частотных зависимостей действительной (а) и мнимой (б) части комплексной электрической проводимости для полимера I. $T = 60$ (1), 40 (2), 20 (3), 0 (4), -20 (5), -40 (6), -60 (7), -80 (8) и -100°C (9).

симостях ϵ' и ϵ'' происходит резкое возрастание этих величин, на кривых $\sigma'(f)$ наблюдается плато, отвечающее проводимости на постоянном токе σ_{dc} [39, 40]. При низких температурах σ' практически линейно зависит от частоты. Тангенс угла наклона линейного участка незначительно возрастает с удлинением этиленоксидного фрагмента и составляет 0.89, 0.90, 0.92 для полимеров I, II и III соответственно.

Из плато на зависимостях $\sigma'(f)$ возможно определение проводимости на постоянном токе σ_{dc} экстраполяцией на ось ординат. Величины σ_{dc} , полученные таким образом, приведены в табл. 4. Сравнивая величины σ_{dc} для рассматриваемых полионенов, можно сделать заключение, что во всех случаях полимер I обладает наибольшей проводимостью, в дальнейшем она изменяется в

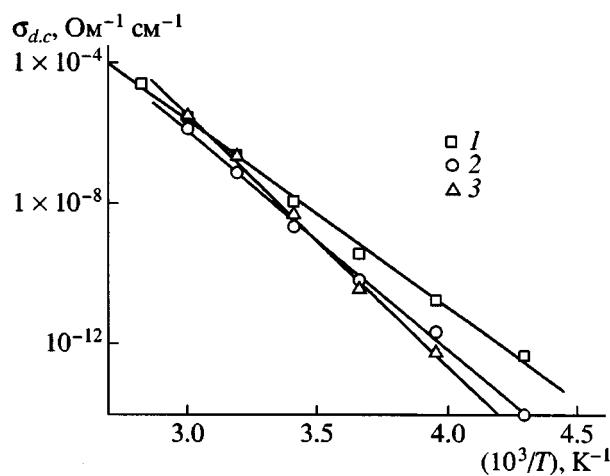


Рис. 9. Аррениусовские зависимости проводимости на постоянном токе $\sigma_{d.c.}$ в интервале 353–233 К для полимеров I (1), II (2) и III (3).

ряду полимеров I > II > III. Так, при 0°C величина проводимости равна 3.8×10^{-10} , 7.0×10^{-11} и 3.2×10^{-11} для полимеров I, II и III. Зависимости $\sigma_{d.c.}$, найденные из плато на частотных зависимостях σ' , от обратной температуры для полимеров I–III представлены на рис. 9. Кривые для всех полимеров описываются уравнением Аррениуса, значения энергии активации приведены в табл. 3.

Таким образом, температурные зависимости $\sigma_{d.c.}$ отличаются от таковых для большинства полимерных электролитов на основе гибкоцепных полиэфиров, для которых аррениусовские кривые описываются уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера.

Как видно из табл. 3, энергия активации процесса, связанного с проводимостью, существенно

Таблица 5. Критические температуры для проводимости на постоянном токе $\sigma_{d.c.}$ для полимеров I–III при различных частотах

f , Гц	T_{kp} , К		
	I	II	III
0.1	217	232	241
1	227	238	250
10	238	250	256
10^2	250	256	274
10^3	266	263	277
10^4	277	270	280
10^5	285	287	284
10^6	290	291	291

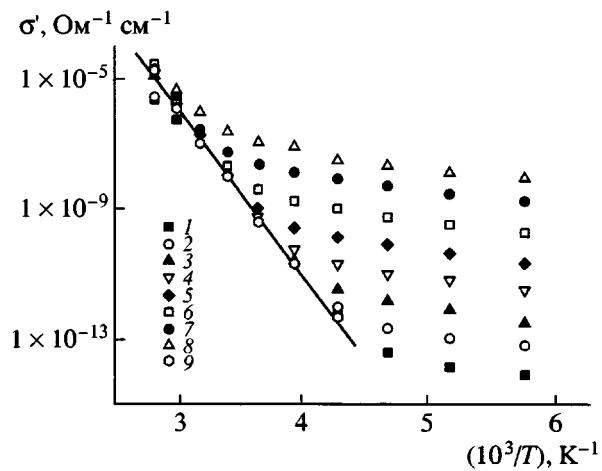


Рис. 10. Зависимости действительной части комплексной проводимости полимера I от обратной температуры при частоте 0.1 (1), 1 (2), 10 (3), 10^2 (4), 10^3 (5), 10^4 (6), 10^5 (7) и 10^6 Гц (8); 9 – аррениусовская зависимость $\sigma_{d.c.}$.

увеличивается с удлинением этиленоксидного фрагмента.

Значения действительной части проводимости представлены на рис. 10 также в виде зависимостей σ' от обратной температуры при различных частотах для полимера I. Хорошо различимы две области проводимости. При низких температурах тепловая активация проводимости незначительна, однако проявляет сильную зависимость от частоты. После увеличения температуры выше некой критической T_{kp} происходит резкое увеличение проводимости, причем зависимость проводимости от частоты становится незначительной. На рис. 10 видна также аррениусовская зависимость $\sigma_{d.c.}$. Значения критических температур перехода между двумя областями проводимости представлены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, при низких частотах критические температуры активации проводимости увеличиваются в ряду полимеров I–II–III, а при высоких частотах они одинаковы для всех рассматриваемых полимеров.

Критические температуры активации проводимости являются важным показателем, задающим так называемые границы проводимости. Однако при этом важны не столько сами критические температуры, сколько темп их возрастания с увеличением частоты. Так, анализируя данные табл. 5, можно прийти к выводу, что полимер I

обладает самым широким интервалом температур активации проводимости – 73 К, в дальнейшем интервал уменьшается: 59 К для полимера II и 50 К для полимера III. Таким образом, полионен с двумя этиленоксидными фрагментами имеет наибольшую проводимость, активированную при более низких температурах в сравнении с другими рассматриваемыми полионенами оксиэтилен-алкилароматического ряда.

Интересно, что значения энергий активации для релаксации проводимости в 1.5–2.5 раза больше энергий активации локального движения.

В случае локального движения полимерных цепей энергия активации – это энергия, необходимая для перемещения какого-либо цепного фрагмента. Для релаксации проводимости – энергия, необходимая для перемещения иона из исходного положения в “некоторое” положение, включая энергию, необходимую для локального движения цепных сегментов, принимающих участие в движении ионов [18–20]. Иными словами, в случае релаксации проводимости величина энергии активации этого процесса должна превышать энергию активации дипольной релаксации, что и находит отображение в полученных результатах.

Особенности ионной проводимости полионенов

Общепринято, что ионный транспорт в полимерных электролитах (обычно растворах солей лития в полиэфирных системах) высокой проводимости, включающий сегментальное движение основной цепи полимера, существует только выше температур стеклования T_c [41–43]. В отличие от этого в неорганических системах ионная проводимость в твердом состоянии – распространенное явление, и в некоторых случаях достигает величин $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре [42, 44, 45].

Эти различия могут быть обсуждены с использованием так называемого “decoupling” индекса R_τ , введенного Angell [42, 46]. Этот индекс отражает соотношение уровня проводимости с подвижностью системы. По Angell индекс R_τ при T_c определяется как

$$R_\tau = \tau_H / \tau_\sigma, \quad (4)$$

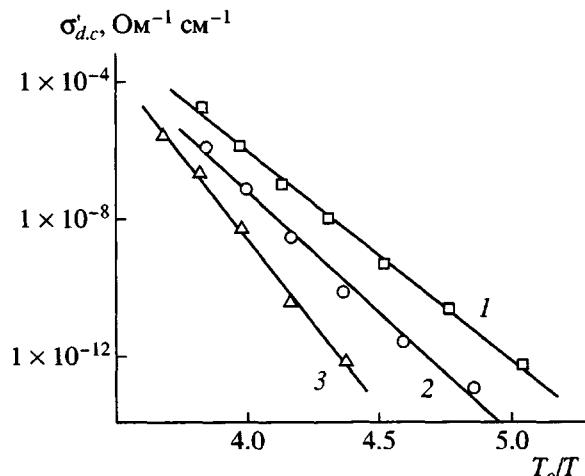


Рис. 11. Скейлинговые аррениусовские зависимости для полимеров I (1), II (2) и III (3).

где τ_H – время релаксации полимерного сегмента в аморфной области (при определении T_c методом ДСК величину τ_H обычно принимают равной 100 с), время релаксации проводимости $\tau_\sigma = \varepsilon'' \varepsilon_0 / \sigma_{d.c.}$ при T_c (определяется из аррениусовских зависимостей $f_{2, M''}$).

Уравнение (4) отражает степень согласованности процессов движения зарядов и сегментального движения. Так, для неорганических стекол R_τ обычно составляет 10^{11} (например, силикатные стекла) и даже достигает величин 10^{13} – 10^{14} в некоторых сверхпроводящих системах [43]. Для подавляющего большинства полимерных электролитов типа систем “соль в полиэфире” величины R_τ , как правило, не больше единицы. Такие низкие величины наблюдаются из-за уменьшения ионной мобильности при приближении к температурам стеклования за счет связывания ионов [43].

На рис. 11 представлены “скейлинговые” аррениусовские кривые (соотнесенные с T_c) для полионенов оксиэтилен-алкилароматического ряда.

“Decoupling” индексы для рассматриваемых полионенов, рассчитанные по уравнению (4),

Таблица 6. Индексы R_τ для рассматриваемых полионенов

Полионен	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\tau_{1, M''}, \text{с}$	$R_\tau = \tau_H / \tau_\sigma$
I	57	3×10^{-7}	3.3×10^8
II	40	8×10^{-6}	1.3×10^7
III	18	1×10^{-4}	1.0×10^6

представлены в табл. 6. Наибольшие значения наблюдаются в случае полимера I, для которого $\sigma(T_c) \approx 2.7 \times 10^{-6}$, причем R_t возрастает с повышением концентрации ионных центров.

Оптимизация проводимости традиционных полимерных электролитов, не содержащих растворителя [46–53], осуществляется обычно путем усиления локального движения полимерных сегментов, принимающих участие в движении ионов, ниже температуры стеклования полимера и снижении тенденции к формированию ионных пар. Однако в литературе крайне мало сообщений об ионной проводимости ниже температуры стеклования полимеров [14, 54–56]. Синтезированные в данной работе полионены демонстрируют высокую проводимость при температурах много ниже T_c .

Для исследованных ранее классических полимерных электролитов на основе полиэфирных матриц разработан ряд способов повышения проводимости посредством снижения температуры стеклования полиэфирных сегментов и введения дополнительных ион-сольватирующих групп [49–53].

В рассматриваемых системах содержатся сравнительно жесткие цепи с малой (в сравнении с полиэфирными цепями) подвижностью. Высокий уровень ионной проводимости, таким образом, не зависит от подвижности цепей и определяется другим, отличным от традиционных полимерных электролитов, механизмом. Он связан скорее всего с наличием упорядоченных ионных подрешеток, постулируемых для такого рода систем [13, 14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer W.H. // Polymer Electrolytes II / Ed. by MacCallum J.R., Vincent C.A. London: Elsevier, 1989.
2. Липатов Ю.С., Бурмистр М.В., Привалко В.П. // Докл АН СССР. 1991. Т. 318. № 3. С. 632.
3. Feng D., Wilkes G. L., Lee B., McGrath J. E. // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 526.
4. Leir C. M., Stark. J. E. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. № 8. P. 1535.
5. Dominguez L., Enkelman V., Meyer W.H., Wegner G. // Polymer. 1989. V. 30. P. 2030.
6. Dominguez L., Meyer W.H. // Solid State Ionics. 1988. V. 28/38. P. 941.
7. Dominguez L., Meyer W.H., Wegner G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. P. 151.
8. Cheng P., Subramanyam S., Blumstein A. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 2. P. 339.
9. Zhang S., Sha Q. // Solid State Ionics. 1993. V. 59. P. 179.
10. Yano S., Tanado K., Jerome R. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 6439.
11. Rosenberg J.J., Benchettara A., Nouacer A., Estienne J. // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. № 1. P. 77.
12. Yi F. // Polymers for Advanced Technologies. 1999. V. 10. № 7. P. 473.
13. Meyer W.H., Rietz R.R., Schaefer D., Kremer F. // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. № 9. P. 1491.
14. Kremer F., Dominguez L., Meyer W.H., Wegner G. // Polymer. 1989. V. 30. P. 2023.
15. Gray F.M. Polymer Electrolytes, RSC Materials Monographs. London: The Royal Society of Chemistry, Information Services, 1997.
16. Ohno H., Sasayama H., Satoh H. // Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials and Devices / Ed. by Chowdari B.V.R., Liu Q., Chen L. London: World Scientific Publ., 1990.
17. Бурмистр М.В., Липатов Ю.С., Шилов В.В., Сухой К.М., Шевченко В.В., Земцов В.В. // Вопросы химии и хим. технологий. 2000. № 2. С. 77.
18. Shilov V.V., Shevchenko V.V., Pissis P., Kyritsis A., Georgouassis G., Gomza Yu.P., Nesin S.D., Klimenko N.S. // J. Non Crystal. Solids. 2000. V. 275. P. 116.
19. Neagu E. R., Neagu R. M., Pissis P., Das-Gupta D. K. // Proc. Ninth Int. Symp. on Electrets. Shanghai, 1996.
20. Neagu R. M., Neagu E. R., Bonanos N., Pissis P. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. № 12. P. 1.
21. Jonscher A. K. Dielectric Relaxation in Solids. London: Chelsea Dielectrics, 1983.
22. Roling B., Happe A., Funke K., Ingram M. D. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 2160.
23. Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy. New York: Wiley, 1978.
24. Gerhardt R. // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 55. P. 1491.
25. Macedo P. B., Moynihan C. T., Bose R. // Phys. Chem. Glasses 1972. V. 13. P. 171.

26. Starkweather H. W., Avakian Jr. P. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1992. V. 30. P. 637.
27. Havriliak S., Negami S. // *Polymer*. 1967. V. 8. № 4. P. 161.
28. Neagu E., Pissis P., Apeks L. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. P. 2914.
29. Dominguez L., Meyer W.H., Wegner G. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1987. V. 8. P. 151.
30. Ishida Y., Matsuo M., Takayanagi M. // *J. Polym. Sci.* 1965. V. 3. P. 321.
31. Arisawa K., Tsuge K., Wada Y. // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 4. P. 138.
32. Woodward A.E., Crissman J.M., Sauer J.A. // *J. Polym. Sci.* 1960. V. 44. P. 23.
33. Illers K.H. // *Makromol. Chem.* 1960. B. 38. S. 168.
34. Becker G.W., Oberst H. // *Kolloid Z.* 1957. V. 157. P. 1.
35. Pissis P., Konsta A.A., Ratcovic S., Todorovoc S., Laudat J. // *J. Therm. Anal.* 1996. V. 47. P. 1463.
36. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // *J. Polym. Sci.* 1995. V. 33. P. 1737.
37. Burmistr M.V., Sperkach V.S., Shevchenko V.V., Dacko P.V., Sukhyy K.M., Sukhyy M.P. // Abstrs. Polish-Ukrainian conf. "Polymer of Special Application". Radom, Poland, 2000. P. 65.
38. Burmistr M.V., Sukhyy K.M., Sukhyy M.P., Sperkach V.S., Dacko P.V., Shilov V.V. // Abstrs. VI Int. conf. "Dielectric and Related Phenomena". Spala, Poland, 2000. P. 108.
39. Bruce P.G. // *Solid State Ionics*. 1985. V. 15. P. 247.
40. Neagu E., Pissis P., Apeks L. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. P. 2914.
41. Druger S., Rather M.A., Nitzan A. // *Solid State Ionics*. 1986. V. 18/19. P. 106.
42. Angell C.A. // *Solid State Ionics*. 1983. V. 9/10. P. 3.
43. Torell L.M., Angell C.A. // *Brit. Polym. J.* 1988. V. 20. P. 173.
44. Grant R.J., Ingram M.D., Turner L.D.S., Vincent C.A. // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. P. 2838.
45. Ingram M.D. // *Current Opinion in Solid State and Material Science*. 1997. V. 2. P. 399.
46. Angell C.A. // *Chem. Rev.* 1990. V. 90. P. 523.
47. Imrie C.T., Ingram M.D., McHattie G.S. // *J. Phys. Chem.* 1999. V. 103. P. 4132.
48. Armand M.B. // *Solid State Ionics*. 1994. V. 69. P. 309.
49. Meyer W.H. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. P. 439.
50. Angell C.A., Imrie C.T., Ingram M.D. // *Polym. Int.* 1998. V. 47. P. 9.
51. Bohnke O., Frand G., Rezrazi M., Rousselot C., Trouche C. // *Solid State Ionics*. 1993. V. 97. P. 105.
52. Cazzanelli E., Mariotto G., Appetecchi G.B., Croce F., Scrosati B. // *Electrochim. Acta*. 1995. V. 40. P. 2379.
53. Ingram M.D., Pappin A.J., Delalande F., Poupart D., Terzulli G. // *Electrochim. Acta*. 1998. V. 43. P. 1151.
54. Yamamoto T., Inami M., Kanabara T. // *Chem. Mater.* 1994. V. 6. P. 44.
55. Every H.A., Zhou F., Forsyth M., MacFarlane D.R. // *Electrochim. Acta*. 1998. V. 43. P. 1465.
56. Wei X., Shriver D.F. // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 2307.

Dielectric Relaxation and Ionic Conductivity of Oxyethylene-Alkylnaromatic Polyionenes

M. V. Burmistr*, V. V. Shilov, K. M. Sukhoi*, P. Pissis***, and G. Polizos*****

*Ukrainian State University of Chemical Technology, pr.
Gagarina 8, Dnepropetrovsk, 49005 Ukraine

**Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

***Department of Physics, National Technical University of Athens,
Zografou Campus, Athens, 15780 Greece

Abstract—Oxyethylene–alkylaromatic polyionenes were studied in the 10^{-2} to 10^6 Hz frequency range and in the -120 to $+80^\circ\text{C}$ temperature range using dielectric spectroscopy. Dielectric spectra at low temperatures displayed dipole polarization relaxation due to a local motion of polymer chains, whereas the contribution of electric conduction prevailed at elevated temperatures. Plots of the direct-current conductivity against the reciprocal temperature followed the Arrhenius law with an activation energy of 1–1.5 eV, which is not typical of polymeric electrolytes and indicates that the conductivity is thermally activated. The high conductivity of the polymers at $T \ll T_g$ is due to their structure, which resembles the structure of an inorganic glass with ionic sites dissolved in an ordered matrix.