

УДК 541.64:539.2:534.29

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ОКСИЭТИЛЕНАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИИОНОНГОВ

© 2006 г. М. В. Бурмистр*, К. М. Сухой*, В. В. Шилов**, В. С. Сперкач,
Р. Pissis***, G. Polizos***, Ю. П. Гомза**

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

**Институт химии высокомолекулярных соединений
02160 Киев, Харьковское ш., 48

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

Поступила в редакцию 17.02.2005 г.

Принята в печать 07.07.2005 г.

Методами ДСК, широкоугловой и малоугловой рентгеновской спектроскопии, акустической и диэлектрической спектроскопии изучены оксиэтиленалифатические полионены. Для этих полимеров характерна зависимость T_g от концентрации ионных центров. Полионены с короткими этиленоксидными фрагментами аморфны, но при возрастании количества элементарных звеньев в оксиэтиленовом фрагменте до 20 формируется кристаллическая структура, свойственная для полиэтиленоксида. Оксигидроэтиленалифатические полионены являются микрофазово-разделенными системами. Для рассматриваемого ряда полионенов характерен высокий уровень ионной проводимости, возрастающий с увеличением концентрации ионных центров – удельная проводимость при комнатной температуре составляет 10^{-5} – 10^{-4} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Методом акустической спектроскопии установлены две области дисперсии на изотермах частотных зависимостях поглощения ультразвука и скорости ультразвука. Механизм дисперсий обусловлен “смягчением” квазирешетки, сформированной катионными центрами, и с движением цепных сегментов, связывающих эти центры. Скорость звука в полионенах аномально высока для полимеров (1800–2100 м/с), что обусловлено высоким уровнем межмолекулярных взаимодействий.

ВВЕДЕНИЕ

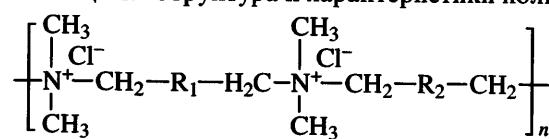
Известно, что полимерные электролиты перспективны для различных электрохимических устройств, таких как легковесные перезаряжаемые батареи, суперконденсаторы, электрохромные дисплеи, сенсоры, топливные элементы и др. [1–3]. Полимерные электролиты с мобильным катионом относятся к катионным проводникам, а с мобильным анионом – к анионным. Одним из видов анион-проводящих полимеров являются полионены – полимеры с четвертичными атомами азота в основной цепи, получаемые реакцией между третичными диаминами и дигалогенидами, содержащие алифатические [4–8], ароматические [9–11] и эфирные [12–14] фрагменты между четвертичными атомами азота. Известны также соединения с четвертичными атомами азота в це-

пи, обладающие ценными электрохимическими свойствами: виологены [19], различные пиридиний хлориды [20–23], соли имидазола [24–26], которые вводятся в полимерные электролиты для придания новых свойств.

Для этих полимеров была достигнута проводимость порядка 10^{-6} – 10^{-5} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при комнатной температуре [15–18], что позволяет рассматривать их как основу для создания твердых полимерных электролитов. Однако фундаментальные характеристики этих полиэлектролитов, такие как морфология и релаксационные характеристики, не изучены в должной степени [27–29].

В настоящей работе представлен анализ форм молекулярной подвижности полионенов, содержащих гибкоцепные этиленоксидные развязки, методом акустической и диэлектрической спектроскопии. Акустическая спектроскопия является

E-mail: ksukhyu@rambler.ru (Сухой Константин Михайлович).

Таблица 1. Структура и характеристики полионенов общей формулы

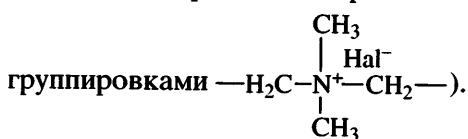
Полионен	$-\text{R}_1-$	$-\text{R}_2-$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{d.c.}, \Omega^{-1} \text{ см}^{-1} (T = 0^\circ\text{C})$
I	$-(\text{CH}_2)_4$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} -$	-7	3.0×10^{-7}
II	$-(\text{CH}_2)_4$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} -$	-13	-
III	$-(\text{CH}_2)_4$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_4 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} -$	-18	4.0×10^{-6}
IV	$-(\text{CH}_2)_4$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_9 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} -$	-37	6.2×10^{-7}
V	$-(\text{CH}_2)_4$	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_{21} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} -$	-52	5.7×10^{-7}

эффективным методом изучения динамики ион-проводящих систем [30].

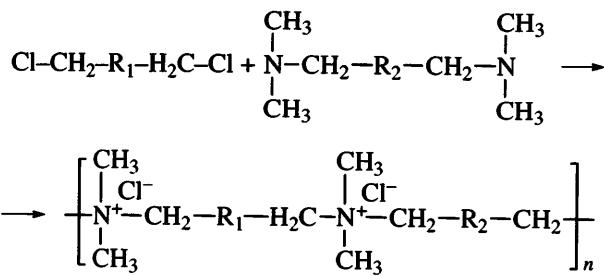
Цель работы – анализ закономерностей и механизмов молекулярной подвижности и релаксационных процессов в оксиэтиленсодержащих полионенах и установление связи указанных динамических характеристик со структурой полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе изучали полионены, содержащие этиленоксидные и алифатические фрагменты в основной цепи (табл. 1) I–4Me–2OE (I); I–4Me–3OE (II); I–4Me–4OE (III); I–4Me–9OE (IV) и I–4Me–21OE (V). Шифр полимера основан на обозначении радикалов, расположенных между



Полионены синтезировали по реакции между третичными дигалогенидами и диаминами, элементарным актом которой является реакция Меншуткина:



Эквимольное количество дихлорида и диамина растворяли в ацетоне (концентрация мономеров 0.1 моль/л), выдерживали при перемешивании и 40°C в течение 6 ч. Полимеры сушили в вакууме при $60^\circ\text{C}/20$ мм рт. ст. и хранили над P_2O_5 [31].

$\text{N,N,N',N'-Тетраметил-1,6-гексаметилендиамин}$ ($T_{\text{кип}} = 209\text{--}210^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4359$) синтезировали путем алкилирования 1,6-гексаметилендиамина формальдегидом в присутствии муравьиной кислоты [32].

Дихлориды

$\text{Cl}-\text{H}_2\text{C} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2-\text{Cl}$ ($n = 2, 3, 4, 9$ и 21) получали взаимодействием соответствующих олигоэтиленгликолов с хлорацетилхлоридом.

Кривые ДСК регистрировали на дифференциальном сканирующем калориметре типа "Perkin-Elmer" (модель DSC-2M). Измерения проводили в диапазоне $-110\ldots+110^\circ\text{C}$ при скорости нагревания 16 град/мин. Исследуемые образцы массой 5 мг нагревали до 80°C , а затем быстро охлаждали жидким азотом со скоростью 64 град/мин до начальной температуры эксперимента -110°C . Температуру стеклования определяли как точку, соответствующую температуре середины процесса стеклования на кривой ДСК.

Широкоугловые рентгенограммы получали с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 с геометрией съемки на просвет (метод Дебая–Шеррера) в излучении медного анода ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$) и никелевым фильтром в отраженном пучке. Регистрацию рассеянного излучения выполняли с помощью сцинтиляционного счетчика в режиме шагового сканирования в интервале углов рассеяния $5^\circ\ldots50^\circ$ [33].

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния снимали на малоугловом дифрактометре с коллиматором типа Кратки в излучении медного анода ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$) и никелевым фильтром в первичном пучке в режиме шагового сканирования от 3 мин до 5 град, регистрацией рассеянного излучения с помощью сцинтиляционного счетчика и записью информации на автоматический цифровой пульт управления [34].

Для определения абсолютной интенсивности рассеяния и связанных с ней параметров гетерогенной структуры использовали стандартный образец Lupolen. Обработку экспериментальных данных для получения параметров гетерогенной структуры осуществляли при помощи программы FFSAXS [35, 36]. Подробности экспериментального оборудования и расчетных процедур описаны в работе [33].

Диэлектрическую релаксацию и проводимость исследовали в частотном диапазоне $10^2\ldots10^6 \text{ Гц}$ с помощью диэлектрического спектрометра "Schlumberger FRA SI 1260" с буферным усилителем Chelsea Dielectric Interface [37].

Образцы помещали между блокирующими электродами из латуни в плоскопараллельной конденсаторной ячейке (Novocontrol), встроенной в криостат Quattro Cryosystem (Novocontrol). Тем-

пературный интервал измерений $+20\ldots-120^\circ\text{C}$, точность терmostатирования $\sim 0.1 \text{ К}$. Все эксперименты проводили в атмосфере азота в режиме измерения емкости конденсатора с образцом. Совместное использование диэлектрических спектрометров и буферного усилителя Chelsea Dielectric Interface исключало возможность поверхностной проводимости. Подробное описание установки и детали проведения эксперимента приведены в работах [38, 39].

Поглощение звука измеряли импульсным методом в частотном диапазоне $5\ldots2500 \text{ МГц}$ с ошибкой до 2–5%. Скорость звука определяли импульсно-фазовым методом с точностью 0.1% в интервале $313\ldots353 \text{ К}$ [40].

Полученные акустические спектры в первом приближении могут быть описаны с помощью двух изолированных дебаевских процессов уравнением [41]

$$\alpha f^{-2} = \frac{2\pi^2 c}{c_0} \left[\frac{r_1 \tau_1}{1 + (\omega \tau_1)^2} + \frac{r_2 \tau_2}{1 + (\omega \tau_2)^2} \right] + B, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$, c – скорость звука, зависящая от частоты; c_0 – скорость звука при $\omega \tau_1 \ll 1$; r_i и τ_i – интенсивность релаксационного процесса и время релаксации для i -ой компоненты ($i = 1, 2$); B – высокочастотный предел αf^{-2} .

Для описания частотной зависимости αf^{-2} использовали следующее эмпирическое уравнение:

$$\alpha f^{-2} = \frac{A_1}{1 + (\omega \tau_1)^2} + \frac{A_2}{1 + (\omega \tau_2)^2} + B \quad (2)$$

Для определения $f_i = 1/(2\pi\tau_i)$, A_i ($i = 1, 2$) и B экспериментальные данные аппроксимировали уравнением (2) при помощи стандартных процедур программного пакета Microcal Origin 6.0.

Часто для описания акустических спектров используется избыточное поглощение звука на длину волны $\alpha_{\text{exs}}\lambda$ [42]

$$\mu = \alpha_{\text{exs}}\lambda = \frac{(\alpha - Bf^2)c}{f} \quad (3)$$

(длина волны $\lambda = c/f$).

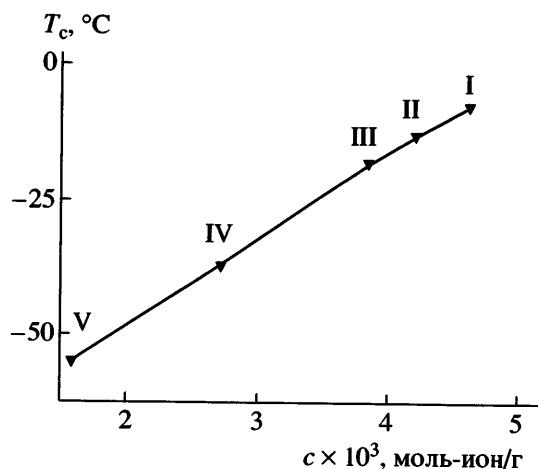


Рис. 1. Зависимости температуры стеклования полиионенов I–V от концентрации ионных центров.

В данном случае величина μ представляет собой сумму двух дебаевских релаксационных процессов

$$\mu = \frac{2\mu_1 f f_1^{-1}}{1 + (f f_1^{-1})^2} + \frac{2\mu_2 f f_2^{-1}}{1 + (f f_2^{-1})^2}, \quad (4)$$

где μ_1 и μ_2 – максимальные значения избыточного поглощения звука на длину волны соответственно при частотах f_1 и f_2 .

Сравнивая уравнения (2) и (4), видно что

$$\mu_1 = \frac{A_1 f_1 c_0}{2} \quad (5)$$

$$\mu_2 = \frac{A_2 f_2 c_{\infty 1}}{2} \quad (6)$$

($c_{\infty 1}$ – скорость звука при $\omega t_2 \ll 1$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости температуры стеклования полиионенов от концентрации ионных центров. Хорошо прослеживается уменьшение температуры стеклования с удлинением этиленоксидного блока при прочих фиксированных элементах структуры полиионенов.

Наличие ярко выраженных зависимостей T_c от концентрации ионных центров свидетельствует о том, что электростатические межмолекулярные взаимодействия – это определяющий фактор в

реализации молекулярной подвижности полиионенов. Последнее находится в полном согласии с экспериментальными данными для других ионсодержащих полимеров, для которых общим правилом является зависимость T_c от уровня катионо-анионных взаимодействий [43, 44].

С целью исследования роли ионных центров в процессе стеклования полезно сравнить полиионены с неионными полимерами, имеющими сходную структуру полимерной цепи, такими как полиамиды [45], полиэфиры [46], поли-*n*-ксилилен [45], полиолефины [46]. Для перечисленных полимеров T_c много ниже, чем у рассматриваемых полиионенов, но определяющим является тот факт, что T_c неионных полимеров практически не зависит от длины фрагментов цепи между фиксированными центрами (группа $C(CH_3)_2$ в полиолефинах, $NH-C(O)$ – в полиамидах и т.д.), в то время как для полиионенов эта зависимость ярко выражена.

Изменение теплоемкости ΔC_p при стекловании практически не зависит от структуры полиионенов и составляет 0.18–0.24 Дж/гК. Эти значения в ~2 раза ниже соответствующих значений, определенных для различных термопластичных полимеров (ПП $\Delta C_p = 0.46$ Дж/гК, ПА-6 $\Delta C_p = 0.48$ Дж/гК, ПОМ $\Delta C_p = 0.70$ Дж/гК [47]). Аналогичные данные получены в работе [48] при исследовании алифатических полиионенов. Методом ЯМР-спектроскопии было показано, что только часть цепных сегментов, связывающих N-катионы, участвует в расстекловывании при T_c , в то время как другая часть активизируется при температурах значительно ниже T_c .

Таким образом, стеклование полиионенов может быть описано как “смягчение” квазирешетки полиионенов, заключающееся в расстекловывании фрагментов цепи, связывающих N-катионы.

На рис. 2 представлены широкоугловые дифрактограммы полиионенов. Последние, как известно, отражают особенности молекулярной упаковки полимеров.

Для полиионена V с 21-й оксиэтиленовой группой в элементарном звене широкоугловые дифрактограммы характеризуются двумя кристаллическими рефлексами, характерными для кристаллического ПЭО [33]. Последнее подтверждает формирование соответствующей фазы в указан-

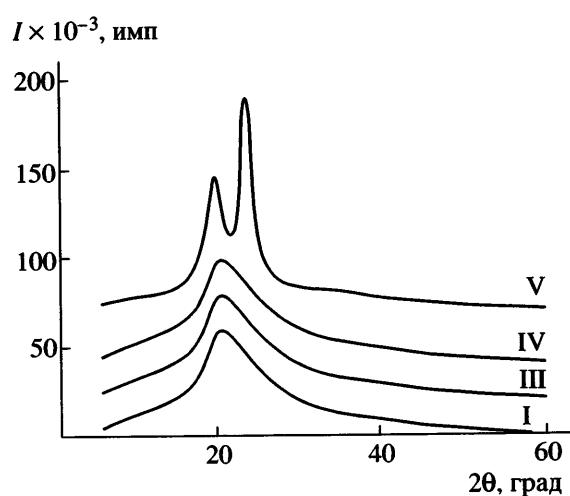


Рис. 2. Широкоугловые дифрактограммы полионенов I, III–V.

ном полионене, что хорошо соотносится с данными ДСК – температура стеклования полионена практически такая же, как и чистого ПЭО. На дифрактограммах остальных полионенов рассматриваемого ряда заметен только один диффузный максимум, что свидетельствует об аморфности данных полимеров. Положение максимума для рассматриваемых полимеров $2\theta = 21^\circ$, величина межплоскостного расстояния 0.43 нм.

Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для полионенов I и IV, приведенные к точечной коллимации и абсолютным (электронным) величинам, представлены на рис. 3.

Дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния для полионенов оксиэтиленалифатического ряда характеризуются максимумом интенсивности с величиной модуля вектора обратного пространства $q = 0.62$ и 0.52 нм^{-1} ($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол рассеяния) соответственно для полимеров I и IV. Положение максимума и уровень интенсивности изменяется в зависимости от ММ гибкоцепного фрагмента макромолекулы. Максимум сдвигается в область меньших углов и возрастает по интенсивности с увеличением ММ гибкоцепного блока.

Ниже приведены полученные величины брэгговских периодов, соответствующих положениям максимумов и значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\Delta\rho^2$. Брэгговский период равен 10.13 и 12.08 нм для полимеров I и IV соответственно.

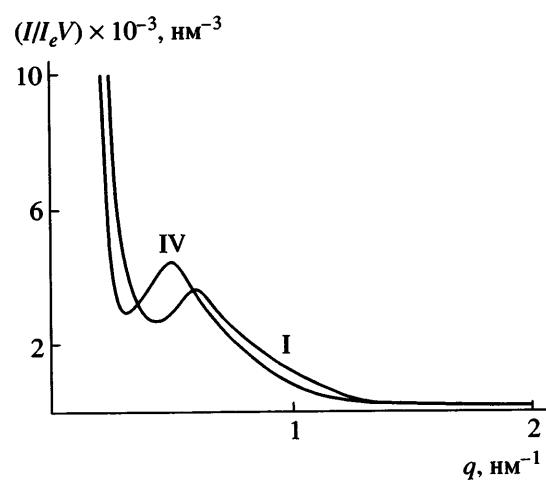


Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния полионенов I и IV.

соответственно, $\Delta\rho^2 = 0.366 \times 10^{-3}$ и $0.369 \times 10^{-3} \text{ э}^2/\text{нм}^6$ для полимеров I и IV соответственно. Рост длины гибкого блока сопровождается увеличением соответствующих межплоскостных расстояний.

Из широкоугловых дифрактограмм полионенов I и IV, на которых обнаружен только один диффузный максимум, следует аморфный характер тонкой структуры. Следовательно, резкое повышение интенсивности малоуглового рассеяния, формально аналогичное помутнению системы в спектре рентгеновского излучения, может быть связано только с фазовым разделением блоков различной химической природы. Весьма показательным является то обстоятельство, что интенсивность рассеяния и форма малоугловых дифрактограмм существенно изменяются при переходе от полионена I с двумя оксиэтиленовыми группами к полионену IV с девятью. Увеличение длины гибкого блока при неизменной длине жесткого должно приводить к возрастанию микрообластей, образованных гибкими блоками, а следовательно, и к увеличению межплоскостного расстояния макрорешетки. Последнее также находит отражение в полученных результатах.

Для полионенов оксиэтиленалифатического ряда, которые при комнатной температуре находятся в высокоэластическом состоянии, характерно микрофазовое разделение полизефирных и алифатических блоков с аммониевыми группами.

На рис. 4 представлены зависимости Z^* в комплексной плоскости (диаграммы Найквиста) для

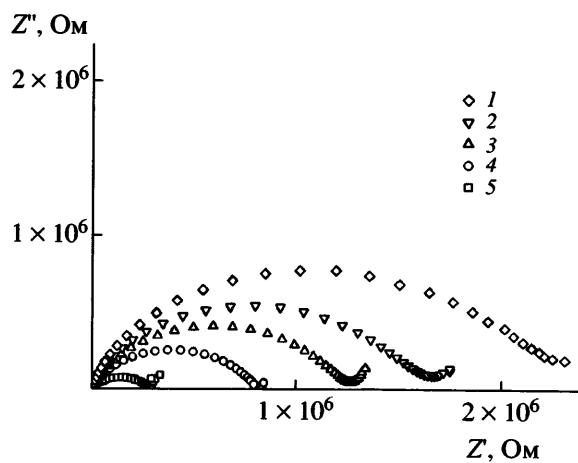


Рис. 4. Параметрические зависимости комплексного импеданса для полимера IV в температурном диапазоне 0...–40°C. Значения Z и Z'' умножены на коэффициенты K . $T = -40$ (1), -30 (2), -20 (3), -10 (4) и 0 °C (5). $K = 1$ (1), 20 (2), 200 (3), 1000 (4) и 2000 (5).

полимера IV (для представления всех изотерм на одном рисунке значения Z и Z'' умножены на коэффициенты, указанные в подписи).

Изотермы зависимостей $Z''(Z)$ для температур 0...–40°C по форме близки к полуокружностям и имеют отклонения в низкочастотной области из-за поляризационных эффектов.

Из дуг комплексного импеданса были найдены значения σ_{dc} , исключающие поляризационный эффект. Эти значения находят экстраполяцией на ось Z , состоящей в достраивании к первой половине полуокружности симметричной полуокружности.

В рассматриваемом ряду наибольшими значениями удельной проводимости обладает полионен II с высокой концентрацией ионных центров. Полионены можно расположить в ряд по убыванию удельной проводимости II–I–IV–V.

Аррениусовские зависимости σ_{dc} для полимеров I, III, IV и V представлены на рис. 5. Для полионенов с высокой ионной концентрацией (I, III) зависимости σ_{dc} от обратной температуры могут быть описаны уравнением Аррениуса

$$f_{\max} = A \exp\left(\frac{-E_a}{T}\right), \quad (7)$$

где E_a – энергия активации, T – температура.

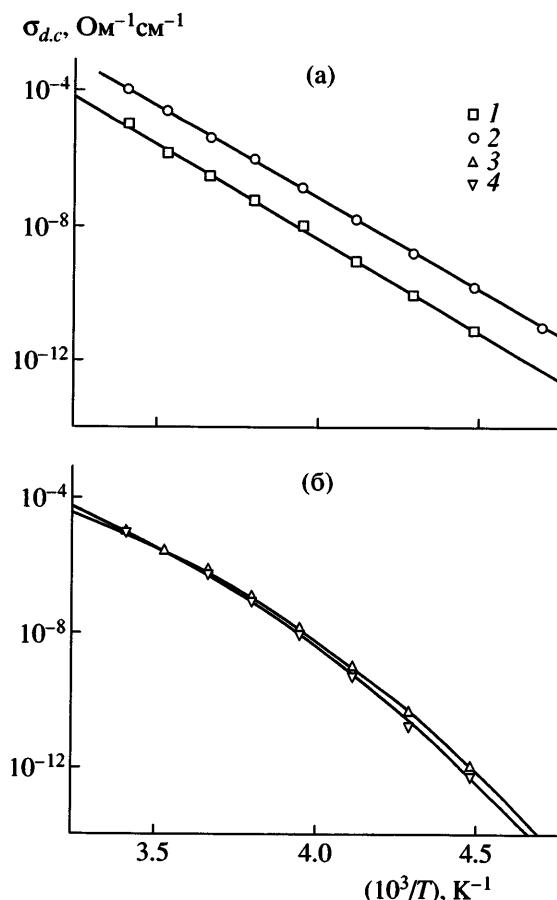


Рис. 5. Аррениусовские зависимости проводимости на постоянном токе σ_{dc} для полимеров I (1), III (2), IV (3) и V (4).

Энергия активации проводимости равна 1.13 и 1.01 эВ для полимеров I и III соответственно.

В случае полионенов с низкой ионной концентрацией (IV, V) указанная температурная зависимость описывается уравнением Фогеля–Фульчера–Таммана [49]

$$f_{\max} = A \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad (8)$$

Здесь A – предэкспоненциальный фактор, B – активационный параметр, T_0 – температура приведения. Для полимеров IV и V активационный параметр равен соответственно 0.12 и 0.13 эВ, температура приведения – 173 К для обоих полимеров.

Что касается релаксации проводимости рассматриваемого ряда полионенов, необходимо отметить различие характера аррениусовых за-

вистостей $\sigma_{d.c}$ для полимеров I, III и IV, V. Свойства полионенов с низкой ионной концентрацией характерно для большинства полимерных электролитов на основе гибкоцепных полимеров, таких как ПЭО – температурные зависимости подчиняются уравнению Фогеля–Фульчера–Таммана. Однако температурные зависимости $\sigma_{d.c}$ для полимеров I, III хорошо аппроксимируются уравнением Аррениуса. Это означает, что для полионенов с высокой ионной концентрацией процесс проводимости носит термоактивационный характер, а при уменьшении ионной концентрации превалирует влияние свободного объема.

Полученные результаты, вероятно, объясняются тем, что с увеличением длины полиэфирных межионных “развязок” (т.е. уменьшением ионной концентрации) закономерности ионной проводимости все больше приближаются к таковым для “классических” полимерных электролитов на основе системы полиэфир–соль. Однако по сравнению с указанными выше полиэфирами и солевыми комплексами на их основе полионены существенно отличаются по характеру температурной зависимости проводимости. Как известно [50], в полиэфирах и их солевых комплексах рост проводимости наблюдается выше температуры стеклования. В отличие от этого в рассматриваемых полионенах наблюдается повышение проводимости ниже T_c . Особенности ионной проводимости в полионенах с короткими межионными “развязками” типичны для сравнительно узкого круга электролитов на основе полимерных матриц различной природы и аналогичны по свойствам с низкомолекулярными “супериониками”.

Ионный транспорт в полимерных электролитах (обычно растворах солей лития в полиэфирных системах) значительных уровней проводимости существует только выше температур стеклования [51–53], тогда как в неорганических системах ионная проводимость в твердом состоянии – распространенное явление [54, 55].

Эти различия можно проиллюстрировать, используя “decoupling”-индекс [52, 56], который отражает контрастность в уровне проводимости и подвижностью системы. “Decoupling”-индекс R_t при T_c определяется как

$$R_t = \tau_H/\tau_\sigma, \quad (9)$$

Таблица 2. “Decoupling”-индексы рассматриваемых полионенов

Полионен	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\tau_{1, M'}, \text{с} [31]$	$R_t = \tau_H/\tau_\sigma$
I	-7	5×10^{-6}	3.3×10^7
III	-18	2×10^{-7}	5.0×10^8
IV	-37	5×10^{-3}	2×10^4
V	-52	3×10^{-2}	3.3×10^3

где τ_H – время релаксации полимерного сегмента в аморфной области (при определении T_c методом ДСК τ_H обычно принимается, равное 100 с), τ_σ – время релаксации проводимости $\tau_\sigma = \epsilon''\epsilon_0/\sigma_{d.c}$ [31].

Для неорганических стекол R_t обычно составляет 10^{11} – 10^{14} в работе [53], для подавляющего большинства полимерных электролитов – не больше единицы. Такие низкие величины наблюдаются из-за уменьшения ионной мобильности при приближении к температурам стеклования вследствие связывания ионов [53].

“Decoupling”-индексы для рассматриваемых полионенов, рассчитанные по уравнению (9), представлены в табл. 2.

Для всех полионенов величина “decoupling”-индекса гораздо больше единицы. Вероятно, присутствие четвертичных аммониевых групп и алифатических групп в основной цепи полионенов упорядочивает оксиэтиленовые развязки и тем самым увеличивает эффект сольватации ионов последними.

Синтезированные в работе полионены демонстрируют высокий уровень проводимости в области много ниже T_c . Указанный необычный эффект состоит в упорядочивании ионных решеток и, соответственно, в стабилизации структуры ПЭО во всем объеме полимера. Это приводит к образованию оптимальной структуры для движения зарядов.

На рис. 6 представлены зависимости функции избыточного поглощения на длину волны μ как суммы двух дебаевских релаксационных процессов от частоты для 303 и 353 К. При этом вклады высокочастотного и низкочастотного максимумов разделяются согласно уравнениям (4)–(6). Для всех зависимостей сплошная линия, представляющая собой суперпозицию двух процессов, удовлетворительно описывает эксперименталь-

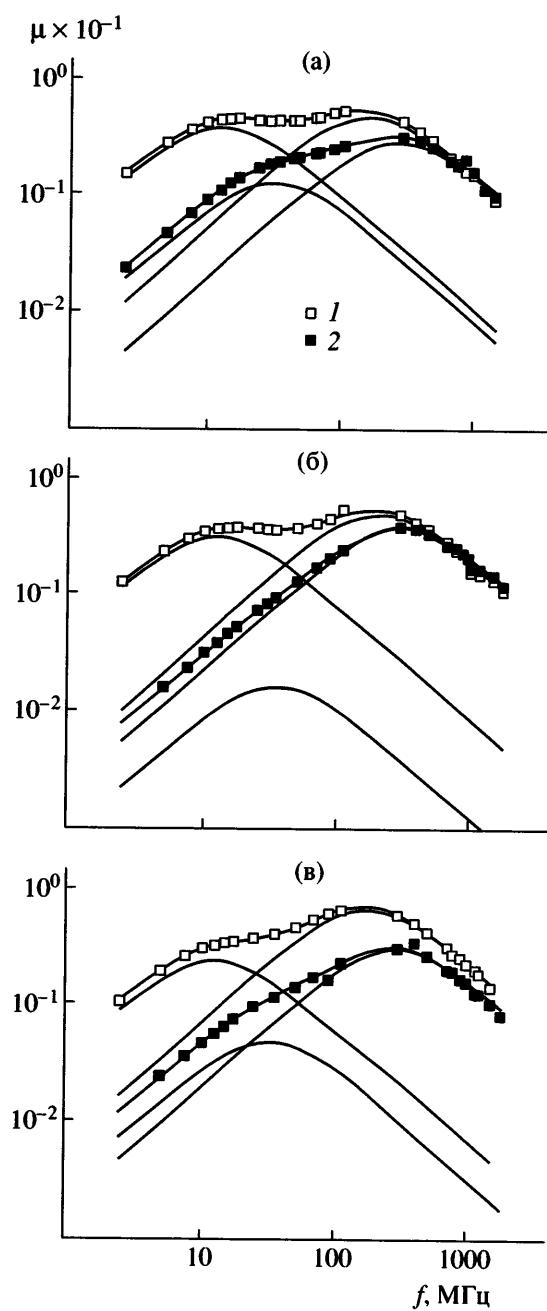


Рис. 6. Зависимости избыточного поглощения звука от частоты для полимеров I (а), III (б) и IV (в). Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимационные кривые, разделения вкладов высокочастотного и низкочастотного максимумов, согласно уравнениям (4)–(6). $T = 303$ (1) и 353 (2).

ные данные. Для полимера I при 303 K высота высокочастотного и низкочастотного максимумов практически не различается, тогда как удлинение этиленоксидного фрагмента (полимеры III, IV) сопровождается уменьшением низкочастотного максимума. Для всех исследованных полимеров

высота этого максимума заметно уменьшается с повышением температуры, а в случае высокочастотного максимума снижение несущественно.

Известно, что только при дебаевских релаксационных процессах коэффициент поглощения ультразвука может быть описан уравнениями (1) и (2). Аппроксимация данных эксперимента уравнением (2) дает возможность определить параметры релаксационного процесса. Следует отметить, что амплитуда A_i (или величина μ_i) i -го релаксационного процесса зависит только от нормальных термодинамических параметров процесса, тогда как время релаксации зависит от его кинетики. Например, при простой конформационной перестройке с двумя состояниями значения μ_i определяют разницу энергий между этими состояниями, в то время как время релаксации зависит от энергетического барьера внутреннего вращения [57]. Что касается величины B , то она зависит от вклада поглощения звука любого процесса, который может присутствовать в области более высоких частот за пределами исследуемого частотного диапазона.

Значения частот релаксации μ_1 и μ_2 , параметров A_1 , A_2 и B исследуемых образцов, рассчитанные, согласно уравнениям (1)–(6), приведены в табл. 3.

На частотных зависимостях скорости звука (рис. 7) для полимеров I, III и IV наблюдаются две области дисперсии скорости звука, одна из которых (в низкочастотной области) уменьшается с увеличением температуры и длины этиленоксидного фрагмента, а вторая (в высокочастотной области) инвариантна к этим изменениям и высока во всем диапазоне температур для всех полиэтиленов.

Величина дисперсии для скорости звука определяется различием плотности на длину волны активированного и исходного состояния. Внутримолекулярные релаксационные процессы характеризуются изменением конформации макромолекул. Следовательно, малая величина дисперсии скорости звука при внутримолекулярном процессе свидетельствует о постоянстве плотностей при конформационных переходах.

Межмолекулярные релаксационные процессы обусловлены изменением количества условных связей в ближнем окружении молекулярного

Таблица 3. Температурная зависимость релаксационных параметров полимеров I, III, IV

T, K	$A_1 \times 10^{15}$	$A_2 \times 10^{15}$	$B \times 10^{15}$	f_1	f_2
	c^2/m			МГц	
Полимер I					
303	26000	2220	300	12.0	150
313	18000	1960	190	15.0	170
323	12000	1700	150	18.4	190
333	8600	1400	120	22.2	215
343	6000	1200	85	26.9	28
353	4000	1000	70	31.5	265
Полимер III					
303	22000	1900	110	12.0	190
313	12400	1870	130	15.0	210
323	6700	1650	145	18.5	233
333	3800	1530	120	22.1	255
343	1650	185	95	27.0	275
353	500	1200	85	35.0	294
Полимер IV					
303	17400	3150	150	12.0	157
313	9250	2650	134	15.3	185
323	5000	2200	175	18.2	200
333	3550	1650	195	22.3	225
343	1950	1330	200	27.0	245
353	1500	1000	180	32.0	275

фрагмента с фрагментами других молекул. Следовательно, малая величина дисперсии поглощения звука в случае структурной (межмолекулярной) релаксации указывает на постоянное число связей при переходе от основного к активированному состоянию.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, время релаксации определяется как

$$\tau^{-1} = 4\pi e \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \\ = 4\pi e \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (10)$$

где T – абсолютная температура, ΔS^\ddagger – энтропия активации, ΔH^\ddagger – энталпия активации, χ – трансмиссионный коэффициент, равный вероятности возникновения в активном комплексе переходного состояния, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, R – универсальная газовая постоянная.

Как видно из уравнения (10), время релаксации зависит от изменения энталпии и энтропии активации при протекании релаксационного процесса. Если изменения энталпии превалируют, то релаксационный процесс энталпийный. В противном случае – энтропийный.

Внутримолекулярные процессы (конформационные переходы), как правило, энтропийные. Межмолекулярные процессы (структурная релаксация) – преимущественно энталпийные, т.е. протекают с изменением плотности на длину волны.

При увеличении температуры дисперсия скорости звука в первой области уменьшается и при определенной температуре становится практически незаметной. Таким образом, при повышенных температурах плотность на длину волны в основном и активированном состоянии практически одинакова, а дисперсия скорости звука для структурной релаксации довольно высока.

С ростом температуры дисперсия поглощения звука в первой области для полимеров I, III и IV

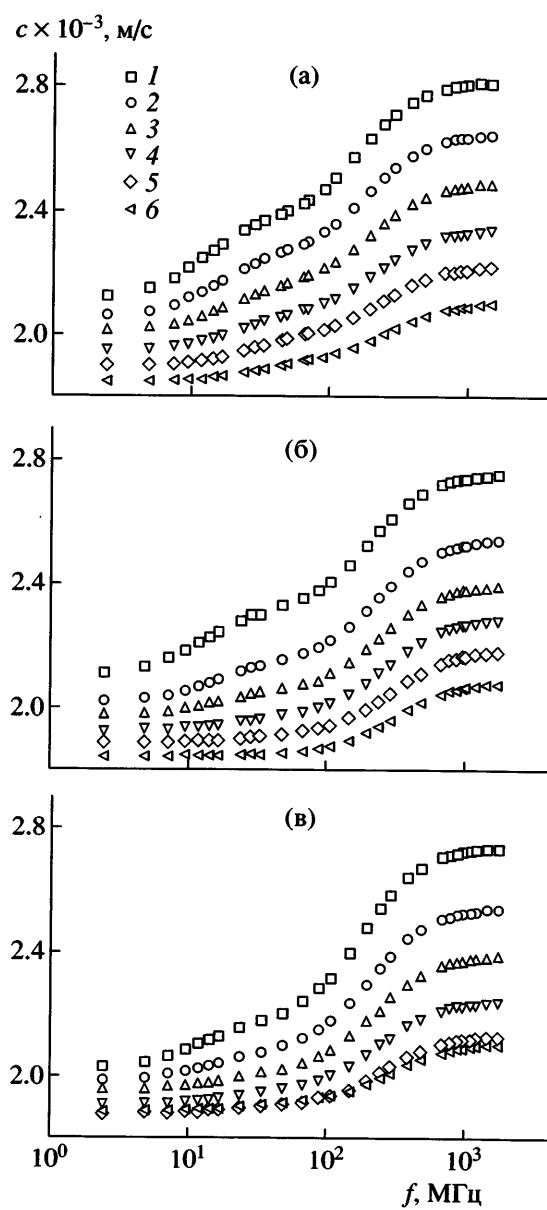


Рис. 7. Частотные зависимости скорости звука для полимера I (а), III (б) и IV (в). $T = 303$ (1), 313 (2), 323 (3), 333 (4), 343 (5) и 353 К (6).

понижается в меньшей степени, чем дисперсия скорости звука. Это свидетельствует о том, что различия количества связей в основном и активированном состоянии сохраняются в большей степени, чем различия плотностей на длину волны. С учетом изложенного выше можно охарактеризовать наблюдаемые релаксационные процессы.

Первая область дисперсии соответствует межмолекулярному процессу, однако повышение температуры в данном температурном интервале

приводит к выравниванию плотности на длину волны основного и активированного состояния.

Вторая область дисперсии – межмолекулярный процесс, связанный со структурной перестройкой.

Величина скорости звука уменьшается с увеличением температуры и длины этиленоксидного фрагмента, что указывает на влияние длины этиленоксидного фрагмента на релаксационные свойства полионенов. В связи с этим, чтобы выяснить характер такого влияния, целесообразно сопоставить данные акустической релаксации полионенов и полиэфиров, которые в этом случае могут рассматриваться как аналоги этиленоксидных фрагментов полионенов. Такие полиэфиры, как ПЭО, полипропиленоксид, политетраметиленоксид с различными концевыми группами исследованы достаточно полно [42, 44–48, 58–65]. Известно, что на зависимостях скорости звука от частоты, полученных для таких полимеров, обнаруживается только одна явная область дисперсии скорости звука, связанная со структурной перестройкой. Поэтому в случае полионенов, где присутствуют две области дисперсии скорости звука, возникает необычная ситуация, отличная от происходящей в полимерах, которые могут рассматриваться как аналоги цепных фрагментов этиленоксидодержащих полионенов. Необходимо подчеркнуть, что уровень скорости звука в анализируемых полионенах гораздо выше, чем в полиэтиленгликоле и полипропиленгликоле. Так, скорость звука в полиэтиленгликоле и полипропиленгликоле в исследуемой области температур и частот обычно не больше 1500–1700 м/с [58–62], в то время как значения скорости звука для полионенов лежат в диапазоне 1800–2100 м/с.

Области дисперсии поглощения звука, связанные со структурными переходами, обычно сопровождаются дисперсией скорости звука. Как было установлено, на частотной зависимости скорости звука в полиэфирах наблюдается (в отличие от полионенов) только одна область релаксации, которая отвечает процессу так называемого динамического стеклования (α -релаксация) полимеров.

Акустические исследования растворов дитетвертичных аммониевых солей в ПЭГ показывают, что в этих системах возникает только одна

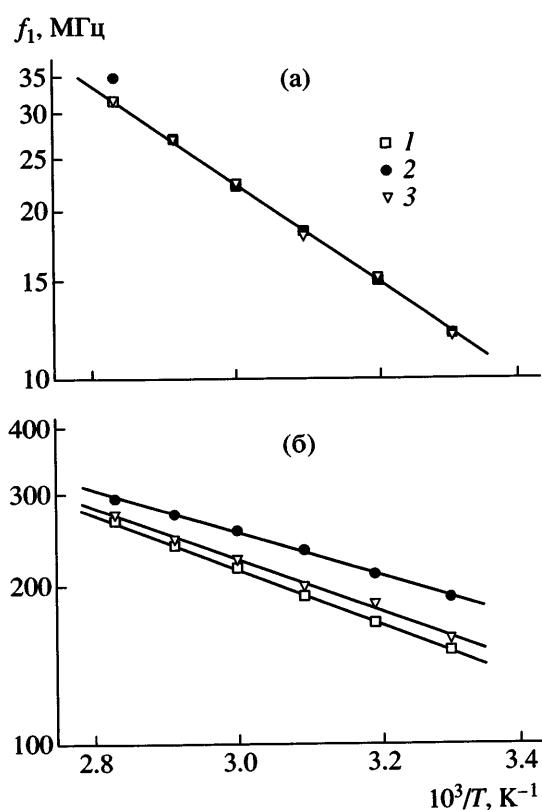


Рис. 8. Аррениусовские зависимости частот f_1 и f_2 , отвечающих положению максимума на зависимостях $\mu(f)$ в низкочастотной (а) и высокочастотной (б) областях для полимеров I (1), III (2) и IV (3).

(высокочастотная) дисперсия скорости звука [66, 67]. Таким образом, две области структурной релаксации не наблюдаются ни в полиэфирах, которые могут рассматриваться как аналоги этиленоксидных фрагментов, ни в системах типа четвертичная аммониевая соль-ПЭГ, которые представляют собой модели исследуемых полионенов.

Зависимости частот релаксации f_1 и f_2 от обратной температуры представлены на рис. 8. Как для первого, так и для второго релаксационного интервалов упомянутые зависимости носят аррениусский характер с энергией активации ~ 0.2 эВ для первого процесса и ~ 0.1 эВ для второго, а тот факт, что температурные зависимости f_1 совпадают для всех полимеров, свидетельствует о том, что аррениусовские зависимости, описывающие данный процесс, характеризуются не только той же величиной энергии активации, но и таким же предэкспоненциальным показателем. Темпе-

ратурная зависимость f_2 также подчиняется аррениусовскому закону, но, в отличие от f_1 , учитывает увеличение этиленоксидного фрагмента.

Акустическая релаксация полионенов не может быть объяснена, опираясь на накопленный опыт изучения релаксации незаряженных полимеров. Очевидно, что приведенные выше данные должны рассматриваться с учетом наличия четвертичных атомов азота в основной цепи полимера. Цепь полионена образована регулярными химическими группировками с четкими расстояниями между катионами, сформированные гибкими этиленоксидными и алифатическими цепочками, которые связывают полярные аммониевые группы. Характер их молекулярной структуры приводит к интенсивному взаимодействию между N-катионами и противоионами, и, как результат, к аномально низкому уровню сжимаемости, что подтверждается высокими значениями скорости звука для этих образцов.

Таким образом, проявление двух процессов структурной релаксации можно рассматривать как "смягчение" квазирешетки, сформированной катионными центрами, и движение цепных сегментов, связывающих эти центры.

Работа выполнена при поддержке Украинского фонда фундаментальных исследований и Программы NATO Science Fellowships.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abraham K.M. // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. P. 1233.
2. Drude P.G. Solid State Electrochemistry. New York: Cambridge Univ. Press, 1995.
3. Gray F.M. Polymer Electrolytes, RSC Materials Monographs. London: The Royal Society of Chemistry, Information Services, 1997.
4. Rembaum A., Baumgartner W., Eisenberg A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1968. V. 36. P. 159.
5. Rembaum A. // J. Macromol. Sci., Chem. 1969. V. 3. P. 87.
6. Rembaum A., Rile H., Samoano R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1970. V. 8. P. 457.
7. Noguchi H., Rembaum A. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1969. V. 7. P. 383.

8. Knapick E.C., Hirsch J.A., Ander P. // *Macromolecules*. 1975. V. 8. P. 1015.
9. Burmistr M.V., Degtyarev O.E., Mordvintseva A.S. // *Вопр. химии и хим. технологии*. 1984. № 74. С. 102.
10. Липатов Ю.С., Бурмистр М.В., Привалко В.П. // *Докл АН СССР*. 1991. Т. 318. № 3. С. 632.
11. Burmistr M.V., Korneev N.V., Degtyarev O.E. // *Вопр. химии и хим. технологии*. 1987. № 85. С. 75.
12. Tsutsui T., Tanaka R., Tanaka T. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1975. V. 13. P. 2091.
13. Бурмистр М.В., Шилов В.В., Сухой К.М., Pissis P., Polizos G. // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т. 45. № 8. С. 1314.
14. Bortel E., Kochanowski A. // *Makromol. Chem.* 1987. B. 188. S. 2019.
15. Meyer W.H. // *Polymer Electrolytes II* / Ed. by MacCallum J.R., C.A. Vincent. London: Elsevier, 1989.
16. Dominguez L., Meyer W.H. // *Solid State Ionics*. 1988. V. 28/38. P. 941.
17. Rosenberg J.J., Benchettara A., Nouacer A., Estienne J. // *Electrochem. Acta*. 1990. V. 35. P. 77.
18. Zhang S., Sha Q. // *Solid State Ionics* 1993. V. 59. P. 179.
19. Hurley F.H., Wier T.P. // *J. Electrochem. Soc.* 1951. V. 98. P. 203.
20. Gale R.J., Gilbert B., Osteryoung R.A. // *Inorg. Chem.* 1978. V. 17. P. 2728.
21. Robinson J., Osteryoung R.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 323.
22. Watanabe M., Yamada S.-I., Ogata N. // *Electrochem. Acta*. 1995. V. 40. P. 2285.
23. Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L. // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 1263.
24. Fannin A.A., Floreani D.A., King L.A., Landers J.S., Piersma B.J., Stech D.J., Vaughan R.L., Wilkes J.S., Williams J.L. // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 2614.
25. Watanabe M., Ogata N. // *Brit. Polym. J.* 1988. V. 20. P. 181.
26. Meyer W.H., Rietz R.R., Schaefer D., Kremer F. // *Electrochem. Acta*. 1992. V. 37. № 9. P. 1491.
27. Rietz R.R., Schaefer D., Meyer W.H., Spies H.W. // *Electrochem. Acta*. 1992. V. 37. № 9. P. 1657.
28. Li J., Khan I.M. // *Makromol. Chem.* 1991. B. 192. S. 3043.
29. Липатов Ю.С. // *Вопр. химии и хим. технологии*. 2001. № 1. С. 7.
30. Xu M., Eyring E.M., Petrucci S. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 14589.
31. Сухой К.М. Дис. ... канд. хим. наук. Днепропетровск: Укр. гос. хим.-технол. ун-т. 2002.
32. Clark H.T., Gillespie H.B., Wiesshaus S.Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 1933. V. 55. № 11. P. 4571.
33. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982.
34. Kratky O., Pilz I., Schmidt P.I. // *J. Colloid and Interface Sci.* 1966. V. 21. № 1. P. 24.
35. Vonk C.G. FFSAXS Program for the Processing of Small-angle X-ray Scattering Data. Gelen: DSM, 1975.
36. Vonk C.G. // *J. Appl. Cryst.* 1976. V. 9. № 2. P. 433.
37. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1995. V. 33. P. 1737.
38. Neagu E. R., Neagu R. M., Pissis P., Das-Gupta D. K. // Proc. Ninth Int. Symp. on Electrets / Ed. by Xia Z., Zhang H. Shanghai, Piscataway, 1996.
39. Neagu R. M., Neagu E. R., Bonanos N., Pissis P. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 12. P. 1.
40. Сперкач В.С. Дис.... д-ра физ-мат. наук. Ташкент: Ташкентский гос. ун-т. 1991.
41. Чуйко А.А., Сперкач В.С., Огенко В.М., Танциора Т.П., Ганюк Л.Н., Дубровина Л.В., Стрибулевич А.Л. // *Высокомолек. соед. А*. 1991. Т. 33. № 6. С. 1155.
42. Farber H., Petrucci S. // *Ultrasonic Absorption Spectrometry* / Ed. by Dogonadze R.R. Amsterdam: Elsevier, 1986.
43. Eisenberg A. // *Macromolecules*. 1971. V. 4. P. 125.
44. Eisenberg A., Matsuura H., Yokoyama T. // *J. Polym. Sci. A-2*. 1971. V. 9. P. 2133.
45. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. / New York: Wiley, 1975.
46. Martin J.R., Gillham J.K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 16. P. 2091.
47. Wunderlich B. ATHAS data bank. Tennessee: Univ. of Tennessee, 1990.
48. Kremer F., Dominguez L., Meyer W.H., Wegner G. // *Polymer*. 1989. V. 30. P. 2023.
49. Macdonald J. R. *Impedance Spectroscopy*. New York: Wiley, 1978.

50. Woodward A.E., Crissman J.M., Sauer J.A. // *J. Polym. Sci.* 1960. V. 44. P. 23.
51. Gerhardt R. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1995. V. 55. P. 1491.
52. Druger S., Rather M.A., Nitzan A. // *Solid State Ionics.* 1986. V. 18–19. P. 106.
53. Angell C.A. // *Solid State Ionics.* 1983. V. 9–10. P. 3.
54. Torell L.M., Angell C.A. // *Brit. Polym. J.* 1988. V. 20. P. 173.
55. Grant R.J., Ingram M.D., Turner L.D.S., Vincent C.A. // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 82. P. 2838.
56. Ingram M.D. // *Current Opinion in Solid State and Material Science.* 1997. V. 2. P. 399.
57. Lamb J. // *Physical Acoustics. Principle and Methods / Ed. by Mason W.P. / New York; London: Acad. Press, 1965.* V. II. Pt A.
58. Григорьев С.Б., Манучаров Ю.С., Манучарова С.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 18. № 2. С. 150.
59. Сперкач В.С., Сперкач Я.В., Стрибулевич А.Л. // Акуст. журн. 1997. Т. 41. С. 1.
60. Сперкач В.С., Сперкач Я.В., Стрибулевич А.Л. // Акуст. журн. 1997. Т. 43. С. 728.
61. Alig I., Donth E., Schenk W., Hoering S., Wohlfart Ch. // *Polymer.* 1988. V. 29. P. 2081.
62. Григорьев С.Б., Кукорина С.А., Манучаров Ю.С., Михайлов И.Г. // Вестн. ЛГУ. 1981. Т. 4. С. 112.
63. Alig I., Grigor'ev S.B., Manucarov Ju.S., Manucarova S.A. // *Acta Polymerica.* 1986. V. 37. P. 698.
64. Alig I., Grigor'ev S.B., Manucarov Ju.S., Manucarova S.A. // *Acta Polymerica.* 1986. V. 37. P. 733.
65. Striboulevich A.L., Sperkach V., Sperkach Ya. // *Polym. Eng Sci.* 1999. V. 39. P. 394.
66. Бурмистр М.В., Туголуков А.В., Сухой К.М., Сперкач В.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Писсис П. // Вопр. химии и хим. технологии. 2000. № 3. С. 32.
67. Burmistr M. V., Tugolukov A. V., Sukhyy K. M., Sperkach V. S., Shilov V. V., Gomza Yu. P., Pissis P. // Materials, Technologies, Tools. 2001. V. 6. № 3. P. 40.

Acoustic Relaxation and Ionic Conductivity of Oxyethylene Aliphatic Polyionenes

M. V. Burmistr*, K. M. Sukhyy*, V. V. Shilov, V. S. Sperkach,
P. Pissis***, G. Polizos***, and Yu. P. Gomza****

*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—Polyionenes composed of oxyethylene and aliphatic hydrocarbon units were studied by differential scanning calorimetry, wide- and small-angle X-ray scattering, and dielectric spectroscopy. These polymers are characterized by the dependence of T_g on the concentration of ionic centers. Polyionenes with short ethylene oxide segments are amorphous; however, as the number of monomer units in the oxyethylene segment increases to 20, a crystalline structure typical of poly(ethylene oxide) is formed. Oxyethylene–aliphatic polyionenes are microphase-separated systems. Polyionenes from this series are characterized by a high ionic conductivity, which increases with an increase in the concentration of ionic sites—the conductivity at room temperature is 10^{-5} – $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. By means of acoustic spectroscopy, it was found that the isotherms of frequency dependence of ultrasound absorption and ultrasound speed had two dispersion regions. The mechanism of the dispersions was associated with the softening of the quasi-lattice produced by cationic sites and with the motion of chain segments connecting these sites. The speed of sound in polyionene is abnormally high for polymers (1800–2100 m/s), a result which is due to a high level of intermolecular interactions.