

УДК 537.226

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕЛЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В МАЛОПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ ОТ СТЕПЕНИ ИОНИЗАЦИИ

Н. Л. Ситникова, И. А. Малышкина, Н. Д. Гаврилова, О. Е. Филиппова, А. Р. Хохлов

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

Исследованы особенности диэлектрической дисперсии гелей полиметакриловой кислоты с различной степенью ионизации в интервале частот f $10\text{--}10^5$ Гц. Показано, что диэлектрическая проницаемость гелей при низких частотах достигает аномально высоких значений: $10^7\text{--}10^8$ для набухших в метаноле гелей и 10^4 для высушенных гелей, что может быть обусловлено агрегацией ионных пар в мультиплеты, обладающие высокой поляризуемостью. Для высушенных гелей обнаружены «вертикальные подъемы» на кривых зависимости $\lg \epsilon'(f)$, указывающие на существование ионных агрегатов преимущественно одного размера. Показано, что в набухших гелях перенос ионов осуществляется преимущественно путем ионного дрейфа независимо от степени ионизации геля, а в высушенных гелях характер ионного транспорта меняется с ростом степени ионизации от преимущественно диффузионного к ионному дрейфу, что может свидетельствовать о сокращении расстояния между мультиплетами.

Введение

Полиэлектролитные гели всегда содержат противоионы, компенсирующие заряды цепей сетки. В по-

лярных средах противоионы свободно перемещаются в объеме всего геля, в средах с низкой диэлектрической проницаемостью они связываются с зарядами полииона, образуя ионные пары. Теоретическое

рассмотрение [1] показало, что в малополярных средах коллапс полиэлектролитных гелей может быть вызван увеличением степени заряженности сетки. Причиной коллапса служит образование ионных пар и их агрегация в мультиплеты. Коллапс наблюдается при некоторой критической степени ионизации геля, когда выигрыш в электростатической энергии от образования ионных пар с их последующей агрегацией в мультиплеты превышает потери в энтропии и энергии упругих деформаций, возникающие из-за дополнительных стерических ограничений и деформации полимерных цепей, вызванных агрегацией. Предсказания теории были подтверждены экспериментально на примере титрования геля полиметакриловой кислоты (ПМАК) в метаноле [2]. Показано, что при низких степенях ионизации α гель постепенно набухает по мере роста α из-за осмотического давления подвижных противоионов, а затем при некоторой критической степени ионизации α^* коллапсирует. Обнаружено, что коллапс сопровождается резким уменьшением удельной объемной электропроводности геля, что свидетельствует об образовании ионных пар в системе.

Известно [3, 4], что ионные пары могут агрегировать друг с другом за счет диполь-дипольных взаимодействий, образуя мультиплеты. Мультиплеты обычно состоят из нескольких (до 20) ионных пар и имеют размеры порядка 5–10 Å. Можно полагать, что агрегация ионных пар происходит и при коллапсе ПМАК в метаноле. Косвенным указанием на это служит тот факт, что размеры сколлапсированного ионизированного геля ПМАК значительно меньше, чем размеры исходного незаряженного геля [2]. Это может быть обусловлено дополнительным эффективным сшиванием цепей в сетке из-за агрегации ионных пар в мультиплеты.

Удобным методом изучения взаимодействия диполей между собой является диэлектрическая спектроскопия, которая широко используется при исследовании полимеров [5–8]. Температурные и частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$, особенно на частотах звукового диапазона (~ 10 – 10^4 Гц), особо чувствительны к изменению структуры дипольных групп.

Установлено [9], что для большинства полимеров выполняется универсальный закон диэлектрической дисперсии:

$$\epsilon' \sim \omega^{-n}; \quad \epsilon'' \sim \omega^k, \quad (1)$$

где n и k — константы, величины которых позволяют судить о характере проводимости в системе. Модель универсального диэлектрического отклика неоднородных материалов основана на том, что k изменяется от 0 до 1, причем $k = 0,5$ соответствует диффузии ионов, т.е. рассеянию на других ионах или ассоциатах того же знака, $k = 1$ — свободному дрейфу ионов, не встречающих на своем пути препятствий, а $k > 1$ — ситуации, когда возможно взаимодействие дрейфующих ионов между собой. Согласно [10], для

упорядоченных сред и систем с заряженными носителями при низких частотах n обычно очень мало, а k приближается к значению 1. В работе [11] представлена таблица значений k и n для различных соединений. Для сегнетоэлектрических кристаллов значения n очень малы (для дигидрофосфата калия $\sim 0,7$, сегнетовой соли 0,04, триглицинсульфата $\sim 0,01$), а $k \sim 1$.

В данной работе метод диэлектрической спектроскопии использовался для подтверждения агрегации ионных пар в полиэлектролитных гелях ПМАК в относительно малополярных средах. Исследование диэлектрических свойств было проведено для серии гелей ПМАК с различной степенью ионизации, набухших в метаноле, и для тех же образцов геля после полного удаления растворителя.

Экспериментальная часть. Синтез гелей полиметакриловой кислоты и методы измерений

Гели ПМАК получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в диметилформамиде. Концентрация мономера составляла 3,06 моль/л. В качестве сшивающего агента использовали N, N' -метилден-бис-акриламид ($4,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, или 1,5 мол.%), в качестве инициатора — 2,2'-азо-бис-изобутилонитрил ($1,53 \cdot 10^{-2}$ моль/л, или 0,5 мол.%). Полимеризацию проводили при 63°C в запаянных стеклянных ампулах диаметром 4 мм, пробарбатованных аргоном, в течение суток. Полученные гели извлекали из ампул и многократно промывали сначала в этаноле, а затем метаноле в течение трех недель.

Гели ПМАК, равновесно набухшие в метаноле, нейтрализовали раствором метилата натрия в метаноле концентрации 10^{-2} моль/л. Степень ионизации гелей (содержание заряженных групп) α считали равной отношению числа молей метилата натрия к числу осново-молей ПМАК в геле.

Содержание полимера в равновесно набухшем геле определяли по формуле $\beta = m_1/m_2$, где m_1 и m_2 — масса сухого и равновесно набухшего образца геля соответственно. Величина β для образцов геля ПМАК, набухших в метаноле, составляла: 0,070 при $\alpha = 0$; 0,098 при $\alpha = 15\%$; 0,099 при $\alpha = 20\%$; 0,109 при $\alpha = 50\%$; 0,117 при $\alpha = 96$ и 100%.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре IFS-45 фирмы «Брукер» (Германия) в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных из 1 мг высушенного геля и 200 мг порошка KBr.

Измерение диэлектрической проницаемости ϵ гелей проводили путем определения их емкости с помощью моста переменного тока Р-551, скомбинированного со звуковым генератором сигналов ГЗ-34, а также моста Р5058. В качестве электродов для набухших гелей использовалась нержавеющая сталь, а для высушенных — сусальное серебро. На образец подавалось переменное напряжение амплитудой ~ 1 В. Малое значение измерительного напряжения позволяет предполагать, что приложенное поле не вызыва-

ет сколько-нибудь заметных нелинейных искажений поляризации. Значения для ϵ' приводятся в единицах СГСЭ.

Результаты и обсуждение

Диэлектрические свойства гелей ПМАК в метаноле. На рис. 1 приведена зависимость логарифма диэлектрической проницаемости $\lg \epsilon'$ от частоты переменного электрического поля f для набухших в метаноле гелей ПМАК. Следует отметить, что особенностью этих гелей является высокая проводимость, не позволяющая при частотах ниже 1 кГц определять с нужной точностью ϵ'' , поэтому для набухших в метаноле образцов представлены данные только для действительной части диэлектрической проницаемости.

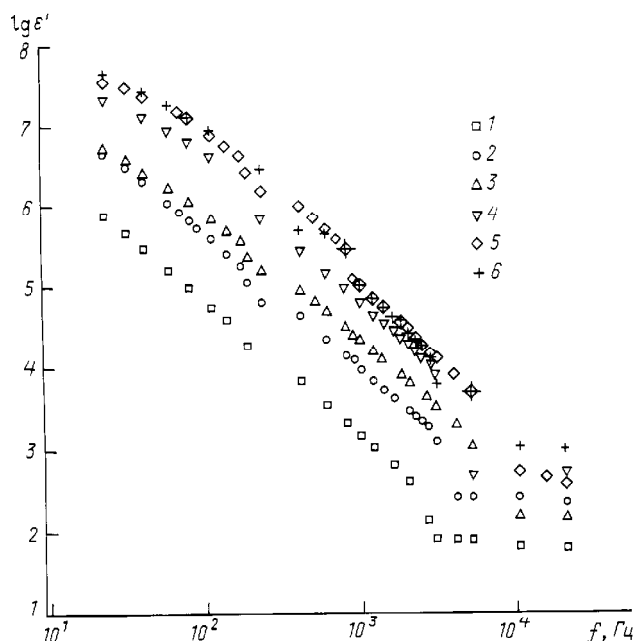


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' набухших в метаноле гелей ПМАК со степенью ионизации 0 (1), 6% (2), 15 (3), 50 (4), 80 (5) и 100% (6) при 20°C

Полученные результаты (рис. 1) позволяют говорить об одинаковом характере зависимостей $\lg \epsilon'(f)$ для всех исследованных образцов гелей ПМАК. В области высоких частот ($f > 10$ кГц) значения диэлектрической проницаемости не превышают 10^4 и сравнительно слабо зависят от частоты переменного поля. Это свидетельствует о том, что при высоких частотах дипольная поляризация молекул вещества составляет малую долю от общей поляризации. В области частот ниже 3 кГц значения ϵ' начинают резко возрастать и достигают аномально высоких значений, превышающих 10^7 при частотах 20–100 Гц. Столь высокие значения диэлектрической проницаемости, согласно теории [9], указывают на наличие агрегации диполей и объясняются высокой поляризуемостью групп диполей в мультиплете. При агрегации изменение внешнего электрического поля вызы-

вает согласованное смещение целых групп диполей в направлении поля, обуславливая значительную поляризацию мультиплета. Подобные высокие значения ϵ' были получены ранее [12] для полиакриламидных гелей, содержащих небольшую долю заряженных звеньев метакрилата натрия. Позже аналогичные результаты были получены для мембран на основе перфторосульфоната (Nafion) [9]. Было показано, что гидрофильные ионные группы в мембранах способны агрегировать между собой с образованием мультиплетов, таким образом отделяясь от гидрофобной матрицы. Чрезвычайно высокую диэлектрическую проницаемость при низких частотах (ϵ' и $\epsilon'' \sim 10^6$ – 10^7), наблюдаемую для этих объектов, авторы приписали экстремально высокой поляризуемости образующихся ионных мультиплетов. Мультиплеты в этом случае рассматривались как флуктуирующие макродиполи, состоящие из множества ионных групп. Вывод об образовании мультиплетов диполей, полученный из данных диэлектрической спектроскопии, был подтвержден также с помощью методов электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса, малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, дифференциальной сканирующей калориметрии [13–15].

В геле частично ионизированной ПМАК возможны по крайней мере два вида диполей: $\text{COO}^\delta\text{--H}^{\delta+}$ и COO^-Na^+ , различающиеся размером катиона. Титрование метилатом натрия приводит к замене противоиона с H^+ на Na^+ . Диполь COO^-Na^+ , в котором катион имеет гораздо больший радиус, чем H^+ , характеризуется, во-первых, меньшей энергией диссоциации и, во-вторых, большим исходным дипольным моментом из-за большего разделения зарядов. Чем больше дипольный момент диполя, тем сильнее взаимодействие его с другими диполями, а следовательно, тем больше тенденция к образованию агрегатов ионных пар. Кроме того, диполь COO^-Na^+ имеет более высокую поляризуемость, так как в нем заряды полностью разделены и более способны к перемещению при наложении внешнего электрического поля.

Что касается другого вида диполей, $\text{COO}^\delta\text{--H}^{\delta+}$, то в исходном геле ПМАК COOH -группы находятся в основном в недиссоциированном состоянии, так как ПМАК является слабой кислотой. Но в такой недиссоциированной карбоксильной группе ковалентная связь O--H сильно поляризована. В отличие от групп COO^-Na^+ диполь $\text{COO}^\delta\text{--H}^{\delta+}$ имеет меньший исходный дипольный момент (из-за меньшей величины заряда и меньшего расстояния между зарядами) и обладает меньшей поляризуемостью, так как для пространственного разделения зарядов в группе O--H , связанных ковалентной связью, при наложении внешнего электрического поля требуются большие затраты энергии.

Вклад обоих видов диполей в поляризуемость можно выделить, сравнивая данные для неионизиро-

ванного и полностью ионизированного геля ПМАК. Из рис. 1 видно, что во всем диапазоне частот поляризуемость полностью ионизированного геля ПМАК, содержащего только диполи COO^-Na^+ , почти на два порядка выше, чем для неионизированного. Это согласуется с нашими предположениями о более высокой поляризуемости диполей COO^-Na^+ .

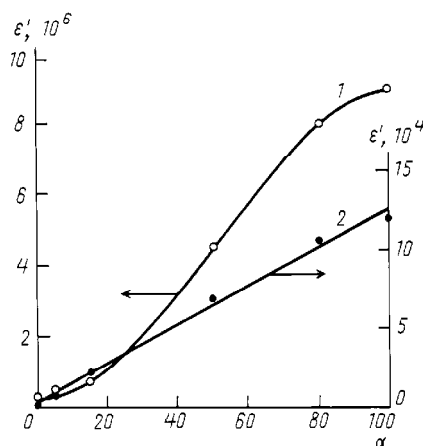
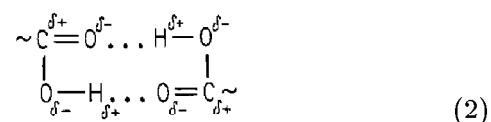


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' набухших в метаноле гелей ПМАК от их степени ионизации α при 20°C: частота приложенного электрического поля $f = 100$ (1) и 890 Гц (2)

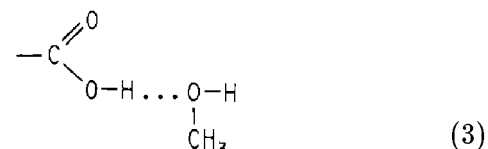
Сравнение величины ϵ' для гелей с различной степенью ионизации α показало, что при низких частотах (~ 100 Гц) диэлектрическая проницаемость вначале слабо зависит от α , а затем начинает резко возрастать (рис. 2, кривая 1). Резкое изменение характера зависимости $\epsilon'(\alpha)$ происходит при степени ионизации геля, соответствующей его переходу в сколлапсированное состояние, т.е. в области формирования ионных пар. В то же время при более высоких частотах (~ 1000 Гц) эта зависимость носит другой характер: ϵ' возрастает линейно во всем диапазоне изменения α (рис. 2, кривая 2). Это может быть связано с тем, что при данной частоте, далекой от собственной частоты колебаний мультиплетов, последние не успевают откликаться на изменения переменного электрического поля. Поэтому зависимость $\epsilon'(\alpha)$ при ~ 1000 Гц отражает тот факт, что преимущественно поляризуются ионные пары, причем поляризуемость диполей COO^-Na^+ выше, чем диполей $\text{COO}^\delta-\text{H}^\delta+$.

Следует отметить, что даже неионизированные гели ПМАК, содержащие только слабые диполи $\text{COO}^\delta-\text{H}^\delta+$, обладают аномально высокими значениями ϵ' при низких частотах ($\epsilon' \sim 10^4$), хотя и меньшими, чем ϵ' диполей COO^-Na^+ . Это указывает на то, что и диполи $\text{COO}^\delta-\text{H}^\delta+$ также способны образовывать агрегаты. Благодаря наличию в COOH -группе водорода, связанного с электроотрицательным атомом О, можно ожидать участия водородных связей в агрегации карбоксильных групп. Можно предположить две возможности ассоциации диполей $\text{COO}^\delta-\text{H}^\delta+$ в геле ПМАК, набухшем в метаноле:

а) образование «собственных» димеров [16]

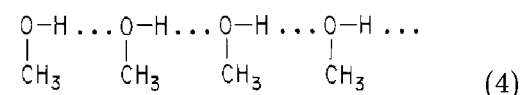


б) образование «смешанных» димеров с молекулами растворителя CH_3OH [16]:



С точки зрения диэлектрических свойств димер (2) можно рассматривать как группу, образованную четырьмя диполями, а димер (3) — как группу, образованную тремя диполями.

Следует отметить, что диполи спирта могут взаимодействовать между собой, образуя водородные связи, приводящие к взаимной однонаправленной ориентации полярных групп $\text{O}-\text{H}$ [16]:



Иными словами, диполи спирта в растворе взаимосвязаны и способны согласованно ориентироваться во внешнем электрическом поле. Можно полагать, что присутствие в мультиплетах, состоящих из диполей COO^-Na^+ и $\text{COO}^\delta-\text{H}^\delta+$, метанола позволяет создать среду, способствующую высокой ионной подвижности внутри мультиплета, что благоприятствует его поляризуемости.

Другой характерной особенностью кривых $\lg \epsilon'(f)$ на рис. 1 является наличие линейных участков, имеющих наклон, который в области низких частот соответствует различным значениям n (1) в зависимости от степени ионизации геля: 1,2 при $\alpha = 0$; 1,1 при $\alpha = 15\%$; 1,3 при $\alpha = 50\%$ и 1,5 при $\alpha = 100\%$. Согласно [9], значения $n = 1$ соответствуют ситуации, когда ионы проводимости за полупериод действия электрического поля беспрепятственно перемещаются в пространстве, а изменение n в диапазоне от 1 до 2 — взаимодействию дрейфующих ионов между собой. По-видимому, гели ПМАК содержат значительное количество кластеров, расположенных на достаточно близких расстояниях друг от друга, что позволяет ионам перемещаться между кластерами, не встречая значительных препятствий. Увеличение степени ионизации геля вплоть до 100%, согласно приведенным выше данным, приводит к возрастанию взаимодействия между дрейфующими ионами, возможно, из-за увеличения их концентрации.

При высоких частотах ($f > 10$ кГц) для всех исследованных гелей ПМАК характер ионного транспорта резко меняется, что отражается на величинах n : они уменьшаются до $\sim 0,1$. Столь низкие значения n

соответствуют anomalно широкому распределению времен релаксации [11].

Диэлектрические свойства гелей ПМАК в отсутствие растворителя. Для сухих образцов гелей ПМАК значения проводимости намного ниже, чем у набухших, поэтому удается получить частотные зависимости как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости. На рис. 3 представлены частотные зависимости $\lg \epsilon'(f)$ и $\lg \epsilon''(f)$ для сухих образцов гелей ПМАК с содержанием заряженных групп 20 и 96%.

Удаление растворителя из геля может привести к двум эффектам: во-первых, к стеклованию геля, так как ПМАК и ее натриевая соль при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии; во-вторых, к существенному уменьшению диэлектрической проницаемости среды, так как чистый полимер менее полярен, чем метанол. Поскольку сила электростатического притяжения между зарядами обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости среды, можно ожидать более сильной агрегации диполей в мультиплетах при удалении растворителя. Оба этих эффекта должны уменьшить ионную подвижность внутри мультиплетов и во всем объеме геля, что отразится в снижении как поляризуемости, так и величины диэлектрических по-

терь. Действительно, сопоставление данных для набухших и сухих гелей (рис. 1 и 3, а, в) показывает, что удаление растворителя приводит к резкому уменьшению ϵ' . Тем не менее полностью ионизированный гель ПМАК в стеклообразном состоянии в отсутствие растворителя демонстрирует anomalно высокие значения ϵ' ($\epsilon' \sim 10^4$). Это может быть связано с сохранением ионных пар и в сухом геле. Такие же значения имеет диэлектрическая проницаемость неионизированного геля ПМАК в сухом состоянии (на рисунке не показано), хотя диполи COO^-Na^+ имеют большую поляризуемость, чем диполи $\text{COO}^\delta-\text{H}^\delta+$. Одной из возможных причин этого может быть ассоциация диполей $\text{COO}^\delta-\text{H}^\delta+$ в высушенном геле. Действительно, данные ИК-спектроскопии (рис. 4) показывают, что спектр неионизированного геля ПМАК содержит только одну полосу поглощения в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ групп при длине волны $\lambda = 1708 \text{ см}^{-1}$, соответствующую колебаниям димеров COOH -групп (2) [16], а полоса валентных колебаний свободных COOH -групп (при $\lambda = 1760 \text{ см}^{-1}$ [16]) отсутствует. Аналогичные результаты были получены ранее для неионизированных гелей ПМАК, высушенных из набухшего в воде состояния [17, 18].

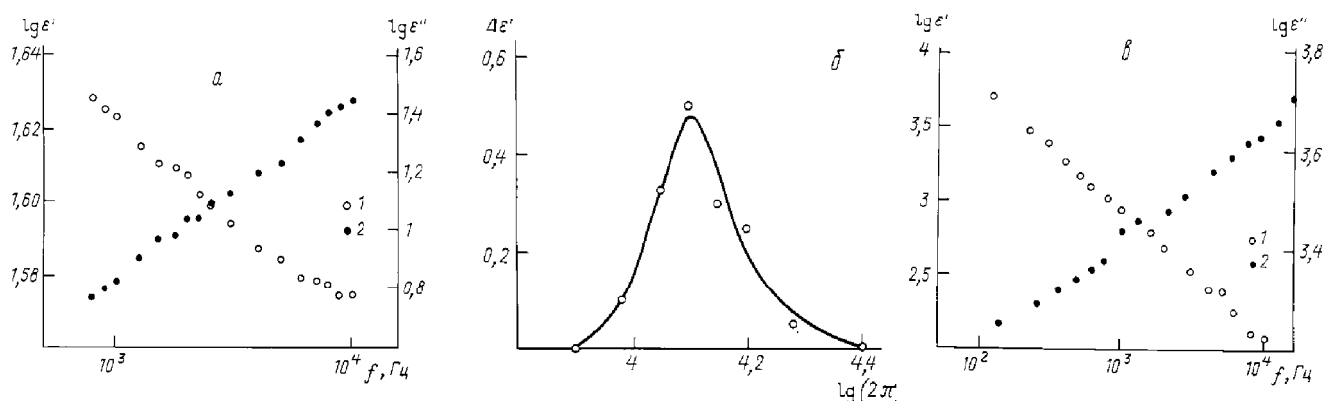


Рис. 3. Частотная зависимость действительной ϵ' (1) и мнимой ϵ'' (2) частей диэлектрической проницаемости для высушенных гелей ПМАК с различной степенью ионизации: 20% (а) и 96% (б) при 20°C и представленная зависимость ϵ' (а) после вычитания линии, соединяющей линейные сегменты в низкочастотной и высокочастотной областях (б)

По линейным участкам зависимостей $\lg \epsilon'(f)$ и $\lg \epsilon''(f)$ были рассчитаны величины n и k (1). Оказалось, что значения n и k зависят от степени ионизации гелей α : для $\alpha = 20\%$ $n = 0,045$, $k = 0,7$; для $\alpha = 96\%$ $n = 1,15$, $k = 0,35$. Для сеток с $\alpha = 96\%$ $n > 1$, для слабо заряженных сеток n на порядок ниже. Заметим, что для набухших в метаноле гелей при тех же частотах $n > 1$ независимо от степени заряженности. Таким образом, удаление растворителя препятствует обратимому перемещению носителей заряда в слабо ионизированной сетке. Это может свидетельствовать о том, что в исследованных гелях мультиплеты расположены на значительных расстояниях друг от друга и понижение подвижности носите-

лей в результате удаления растворителя не позволяет им за полупериод действия переменного поля преодолеть расстояние между мультиплетами. По-видимому, в сильно заряженной сетке число мультиплетов велико и они расположены достаточно близко друг от друга, поэтому ионы, несмотря на снижение подвижности, могут перескакивать между мультиплетами беспрепятственно.

В отличие от n значения k уменьшаются с ростом степени ионизации геля. Для образцов гелей ПМАК со степенью ионизации 20% значения k равны 0,65–0,75, что указывает на смешанный характер перемещения носителей заряда: дрейф и диффузия. Для сильно заряженных гелей преобладает диффу-

зионный механизм переноса носителей ($n = 0,35$). Таким образом, сухие образцы гелей ПМАК со степенью ионизации 20% имеют низкие n и высокие k . Такое соотношение, согласно работе [11], указывает на присутствие фрагмента структуры с высокой степенью порядка. А для геля с содержанием заряженных групп 96% большое количество взаимодействующих дрейфующих ионов приводит к увеличению n и уменьшению k до значений $\sim 0,4$ за счет возрастания диффузии.

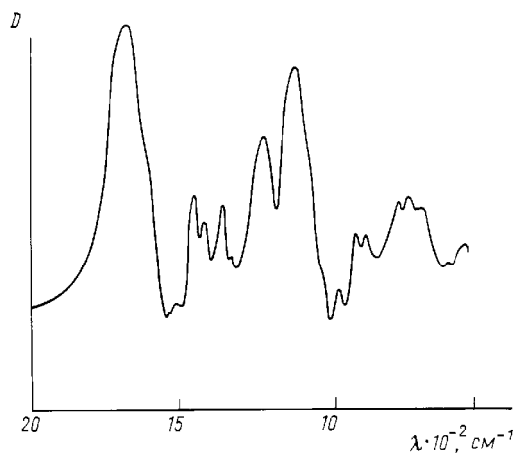


Рис. 4. ИК-спектры высушенных неионизованных гелей ПМАК

Для сухого образца геля ПМАК со степенью ионизации 20% можно наблюдать наличие выраженного «вертикального подъема» (рис. 3,а). Вычитание из полного спектра $\epsilon'(f)$ линии, соединяющей линейные сегменты в низкочастотной и высокочастотной областях, позволяет получить отчетливый пик (рис. 3,б), что, согласно теории [9], свидетельствует о появлении кластеров преимущественно одного размера. Аналогичный характер поведения кривых $\lg \epsilon'(f)$ наблюдался для мембран Nafion [9].

Таким образом, при помощи метода диэлектрической спектроскопии в гелях ПМАК обнаружено наличие ассоциатов ионных пар. Показано, что для

всех измеренных образцов гелей ПМАК выполняется универсальный закон диэлектрической дисперсии. Отмечен различный характер ионного транспорта в зависимости от степени ионизации гелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-32732).

Литература

1. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu. // *Macromolecules*. 1996. **29**. P. 681.
2. Philippova O.E., Sitnikova N.L., Demidovich G.B., Khokhlov A.R. // *Ibid.* P. 4642.
3. Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // *Macromolecules*. 1990. **23**. P. 4098.
4. Mauritz K.A. // *J. Macromol. Sci.* 1988. **C28**, No. 1. P. 65.
5. Верховская К.А., Гаврилова Н.Д., Новик В.К. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 1997. № 4. С. 41 (*Moscow University Phys. Bull.* 1997. No. 4).
6. Тагер А.А. *Физикохимия полимеров*. М., 1978.
7. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. *Электрические свойства полимеров*. Л., 1986.
8. Ishida Y., Yamamoto M., Takayanagi M. *Dielectric Spectroscopy of Polymers*. Bristol, 1977.
9. Deng Z.D., Mauritz K.A. // *Macromolecules*. 1992. **25**. P. 2369.
10. Jonscher A.K. // *J. Mater. Sci.* 1981. **16**. P. 2037.
11. Jonscher A.K. *Dielectric Relaxation in Solids*. London, 1983.
12. Liptak J., Netbal J., Ilavsky M. // *Polymer Bulletin*. 1987. **18**. P. 81.
13. Hashimoto T., Fujimura M., Kawai H. // *Perfluorinated Ionomer Membranes: Am. Chem. Soc. Symp. Series 180*; Washington, DC, 1982. P. 217.
14. Pineri M., Duplessix R., Volino F. // *Ibid.* P. 249.
15. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1981. **19**. P. 1687.
16. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М., 1965.
17. Philippova O.E., Karibyan N.S., Starodubtzev S.G. // *Macromolecules*. 1994. **27**. P. 2398.
18. Philippova O.E., Starodubtzev S.G. // *J. Macromol. Sci.* 1995. **A32**, No. 11, P. 1893.

Поступила в редакцию
11.04.97