

Отрицательная диэлектрическая проницаемость нанопористого образца полиакриловой кислоты

В. К. Новик,* Н. Д. Гаврилова, И. А. Малышкина, А. А. Воробьев

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра полимеров и кристаллов
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Статья поступила 25.04.2016; Подписана в печать 05.05.2016)

В системе «полимер ПАК + 3% вес. атмосферной влаги» исследована спонтанно сформировавшаяся температурно-частотная зона отрицательной диэлектрической проницаемости $\epsilon' < 0$. Посредством 3D-портретов зависимостей $\epsilon'(f, T)$, $\epsilon''(f, T)$ и $\text{tg } \delta(f, T)$ показаны зарождение и развитие зоны. Установлено условие ее появления, которым является освобождение связанной воды при $T > 65^\circ\text{C}$. Регулярное, монотонное расширение зоны по частоте при повышении температуры испытывает резкое приращение в сторону низких частот при 83°C , в температурной точке отмеченной аномальным поведением термостимулированных токов воды. Спонтанное проявление эффекта свидетельствует об его возможной реализации в природных, в частности, в биополимерах, т. е. живых организмах.

PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd

УДК: 537.226.1

Ключевые слова: полиакриловая кислота, диэлектрическая проницаемость, связанная вода.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление образцов

Образцы порошка ПАК стандартного коммерческого качества (Aldrich, $M_v \sim 450,000$), молекулярным весом 450000 г/моль и различной степени влажности прессовались в таблетки диаметром 13 мм, толщиной от 1 до 1.5 мм при усилении ≈ 8 тонн. Во избежание переполяризации приповерхностного слоя в качестве электродов использовалась бумага, пропитанная графитом (фирма Тогау). В процессе экспериментов, никаких следов диффузии графита в поверхность образцов не наблюдалось. Постепенная усадка порошка в процессе прессования с понижением первоначального усилия с 9 до 8 тонн свидетельствовали о деформации, взаимном скольжении и внутреннем трении зерен порошка при сжатии. Этими процессами в образцах неминуемо формировалось трибо- и механоэлектрическое состояние. Измерения показали наличие на электродах образцов постоянного напряжения $\approx 1,5$ В. Анализ поверхности таблеток в сканирующем зондовом микроскопе показал их пористую структуру с характерным размером пор 50–100 нм и количеством пор 1–100 на 1 $\mu\text{м}^2$ при глубине пор 1–15 нм.

2. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаруженный эффект столь необычен, что оправдывает разностороннюю иллюстрацию явления с привлечением отличных, мелких и крупных, масштабов.

Общий вид зависимостей в линейном масштабе представлен на рис. 1.

Рисунки 1*a, b, c, d, f* представляют формирование в зависимостях $\epsilon'(\log f, T)$ и $\epsilon''(\log f, T)$ ряда гребней и нерегулярных открытых полостей — «тупиковых карманов» в пространстве координат $T = 55 \div 90^\circ\text{C}$ и частот $f = 10^{-1} \div 10^3$ Гц, наглядно видных на многочисленных приведенных сечениях. Около 65°C при повышении температуры начинается регулярное развитие зоны $\epsilon'(\log f, T) < 0$, в которой столь же резко спадают значения $\epsilon''(\log f, T)$. Еще более резкий провал наблюдается при 83°C , где значения $\epsilon'(\log f, T)$ срываются до отрицательного значения с уровня $\epsilon' \approx 880$, а значения $\epsilon''(\log f, T)$ также до отрицательных значений с уровня $\epsilon'' \approx 930$. Обращают на себя внимание своеобразные карманы со стороны низких частот (рис. 1*b, c*). Обсуждаемые реакции являются усредненными по объему образца, и никаких признаков изменений этого усреднения не наблюдалось.

Область смены знака зависимостей $\epsilon'(\log f, T) < 0$ и $\epsilon''(\log f, T)$ в крупном масштабе показана на рис. 2 в пространстве координат $T = 60 \div 90^\circ\text{C}$, $(\log f, [\text{Hz}]) = 5 \div -1$.

Область формирования значений $\epsilon' < 0$ (рис. 1*e*) демонстрирует принципиальный, на наш взгляд, характер перехода от значений $\epsilon' > 0$ к значениям $\epsilon' < 0$ — резкий скачок. На наш взгляд, это основной признак, отличающий проявление физического эффекта формирования $\epsilon' < 0$, от констатации экспериментального артефакта, вызванного особенностью процессов проводимости образца.

*E-mail: novikmp@orc.ru

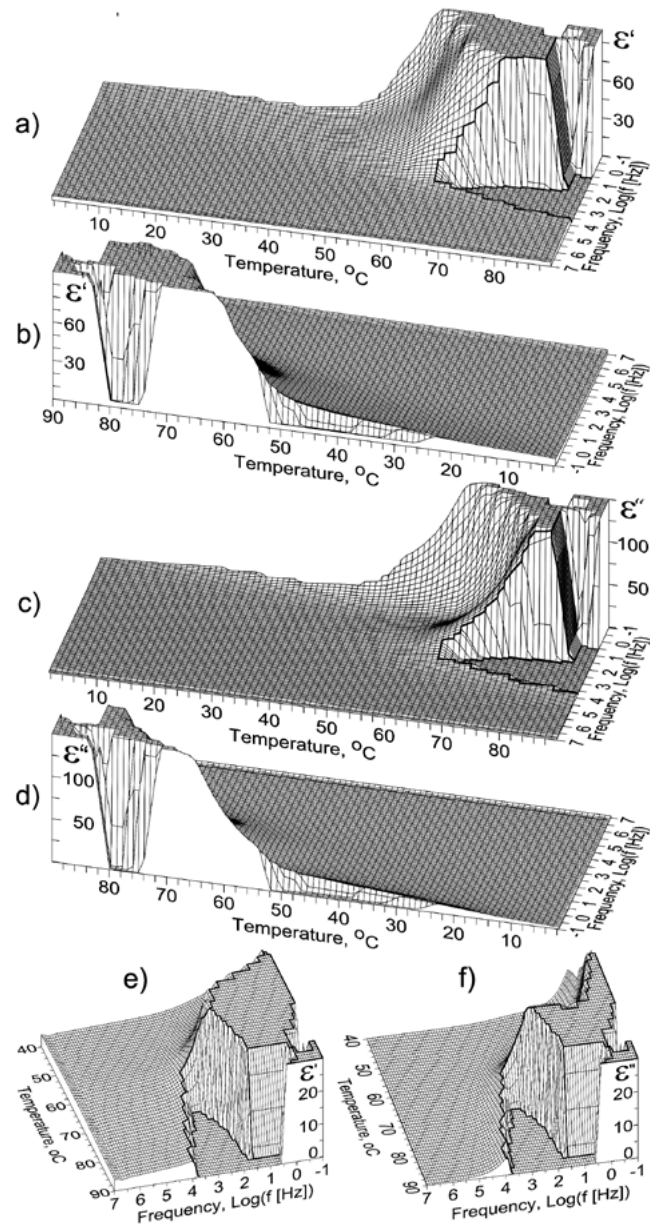


Рис. 1: Зависимости $\epsilon'(\log f, T)$ и $\epsilon''(\log f, T)$ образца с содержанием воды $\approx 3\%$ вес. *a*) — Зависимость $\epsilon'(\log f, T)$, вид со стороны высоких частот. Максимальное значение $\epsilon'(0.1 \text{ Гц}, 90^\circ\text{C})=12300$ и пик искусственно обрезан на уровне $\epsilon' = 100$ для лучшего рассмотрения деталей. *b*) — Зависимость $\epsilon'(\log f, T)$, вид со стороны низких частот. *c*) — Зависимость $\epsilon''(\log f, T)$, вид со стороны высоких частот. Максимальное значение $\epsilon''(0.1 \text{ Гц}, 90^\circ\text{C})=32400$ и пик искусственно обрезан на уровне $\epsilon'' = 150$ для лучшего рассмотрения деталей. *d*) — Зависимость $\epsilon''(\log f, T)$, вид со стороны низких частот. *e*) — Зависимость $\epsilon'(\log f, T)$, срез $\epsilon' = 30$. Иллюстрация различия значений ϵ' на низко- и высокочастотной границах зоны $\epsilon' < 0$. *f*) — Зависимость $\epsilon''(\log f, T)$, срез $\epsilon'' = 30$. Иллюстрация различия значений ϵ'' на низко- и высокочастотной границах зоны $\epsilon' < 0$

3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффект зарождения и развития области $\epsilon' < 0$ наблюдался нами, по-видимому, впервые, поскольку в литературе такие сообщения отсутствуют. Этот эффект наблюдаемый в одном эксперименте с одним переменным параметром, в данном случае температурой, поз-

воляет непосредственно выделить явление, инициирующее $\epsilon' < 0$, его механизм и создать модель, допускающую обобщения.

На такое инициирующее явление указывает рис. 3. Оно обусловлено присутствием захваченной из атмосферы воды в порошке ПАК.

Захваченная вода пробуждает два новых процесса (или механизма) диэлектрического отклика (рис. 3).

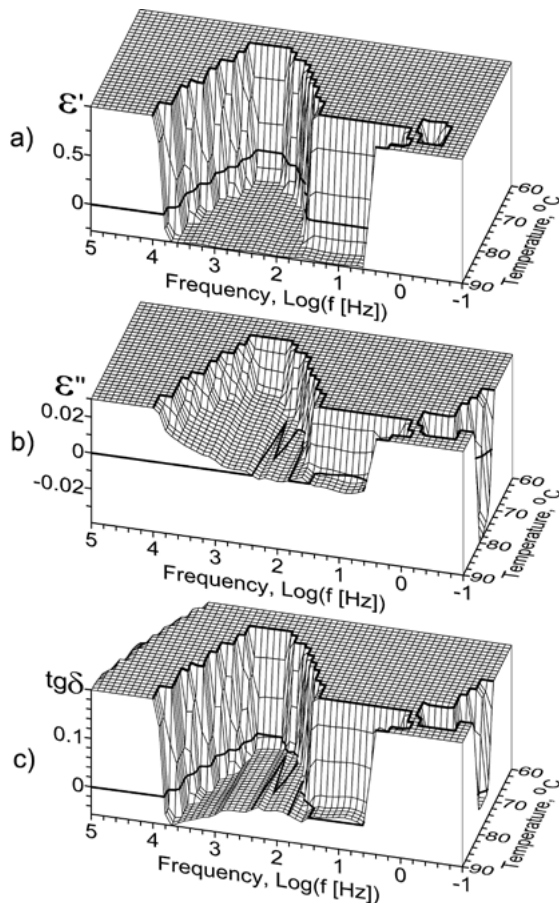


Рис. 2: Область смены знака зависимостей $\epsilon'(\log f, T)$ (a), $\epsilon''(\log f, T)$ (b), $\operatorname{tg} \delta(\log f, T)$ (c).

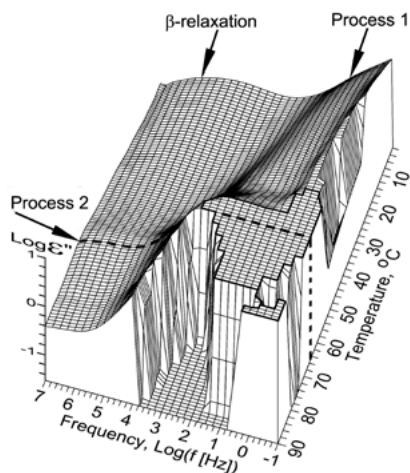


Рис. 3: Конфигурация новых процессов 1 и 2, сформировавшихся в образце ПАК с содержанием влаги $\approx 3\%$ вес в координатах $\epsilon''(\log f, T) < 0$. Для наглядности развития и пересечения процессов 1 и 2, зависимость $\epsilon''(\log f, T) < 0$ обрета на уровне $\epsilon'' = 1$. Штриховая линия соответствует пику процесса 2.

Среди различных категорий захваченной воды [1] (связанная, вода переходного типа — от связанной к свободной, свободная) в связи с ее малым содержанием, основной интерес для нашего случая представляет связанная вода. Связанная вода содержится в микропорах размером ~ 10 нм. Вязкость адсорбционной пленки снижается с увеличением ее толщина (0.5–5 нм), толщина, в свою очередь, возрастает с повышением температуры.

Все перечисленные категории воды и формируют процесс 1 (рис. 3) во изменение зависимостей $\epsilon'(\log f, T) < 0$ и $\epsilon''(\log f, T) < 0$ влажного образца сравнительно с сухим.

Нетрудно видеть, что активное развитие процесса 1 с участием связанной воды начинается при температуре 0°C и сохраняется без изменения ее компонентов до его пересечения с процессом 2 при $T \approx 65^\circ\text{C}$. В интервале температур $65 \div 70^\circ\text{C}$ вязкость связанной воды становится такой же, как и у свободной воды [1], то есть происходит уменьшение толщины граничной фазы воды с искаженной структурой и переход в свободную воду.

При $T < 65^\circ\text{C}$ образец содержит структуру со связанной водой в виде моно- и полимолекулярных слоев, при $T > 65^\circ\text{C}$ в состав образца входят уже подвижные фазы воды и освободившаяся связанная вода, т. е. типы воды измененной структурной организации.

Уход связанной воды с точек локализации на стенках поры и есть явление, инициирующее $\epsilon' < 0$, поскольку, как нетрудно видеть (рис. 3), при температуре $T \approx 65^\circ\text{C}$ зарождается эффект $\epsilon' < 0$. Формирование механизма этого эффекта демонстрирует упрощенная модель, показанная на рис. 4.

Пора заполнена поляризуемой средой, формирующей процесс 1 (рис.3). Возможно — осмотической водой [1], обладающей конечной вязкостью.

При $T < 65^\circ\text{C}$ эффективный заряд 4 упруго связан (рис.4a) с адсорбционным центром 2, и эта связь создает возвращающую (восстанавливающую) силу, отвечающую за один из классических механизмов поляризуемости среды.

Повышение температуры $T > 65^\circ\text{C}$ уводит эффективный заряд 4 со связи с адсорбционным центром 2 (рис. 4b) и, таким образом, освобождает его от воздействия возвращающей (восстанавливающей) силы. Эффективный заряд 4 приобретает свойства квазисвободного заряда, смещения которого в переменном электрическом поле уже определяются механической массой (инерцией) заряда и сопротивлением среды поры его движению. Фаза смещения заряда 4 принципиально должна отставать от фазы поля вплоть до отклонения на 180° . Этот предельный случай формирует компоненту диэлектрического отклика. Отрицательная компонента сосуществует в реакции образца с положительным вкладом отклика матрицы. Итоговые значения ϵ' и ϵ'' представляют собой суммарное значение «+» и «-» компонент на конкретной частоте. В нашем эксперименте наблюдались соотношения: $1 - \epsilon' > 0$

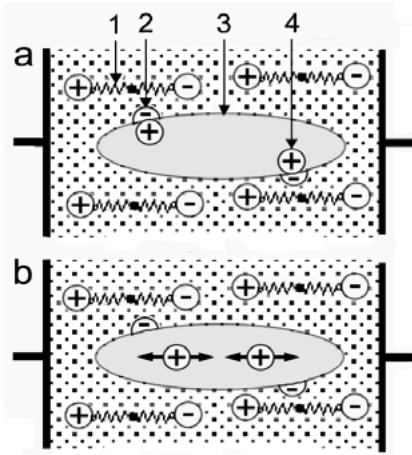


Рис. 4: Формирование отрицательной компоненты диэлектрического отклика: *a* — $T < 65^\circ\text{C}$; *b* — $T > 65^\circ\text{C}$. 1 — дипольный фрагмент структуры с упругой связью между зарядами и матрицей; 2 — активный адсорбционный центр поверхности стенки поры 3 в матрице; 4 — эквивалентный эффективный заряд, формируемый связанной водой на стенке поры.

$\epsilon'' > 0$; 2 — $\epsilon' < 0$ $\epsilon'' > 0$; 3 — $\epsilon' > 0$ $\epsilon'' < 0$; 4 — $\epsilon' < 0$ $\epsilon'' < 0$.

В настоящее время не ясен механизм обмена энергией для случая $\epsilon'' < 0$.

В заключение выскажем следующие обобщающие предположения:

1. Эффект отрицательной диэлектрической проницаемости должен иметь место в твердотельных матрицах и композитах, в которых присутствует элемент структуры, лишенный возвращающей силы, вне зависимости от механизма этой особенности;
2. Эффект должен быть чувствителен к внешнему магнитному полю;
3. Спонтанное проявление эффекта в полимерной матрице свидетельствует об его реализации в природе и, возможно, в биополимерах, т.е. живых организмах.

[1] Korolev V.A. Soros Educational Journal. N 9, P.79. (1996).

Negative dielectric permittivity of the Poly(acrylic acid) nanoporous sample

V. K. Novik^a, N. D. Gavrilova^a, I. A. Malyshkina^b, A.V. Vorobiev^c

Department of Polymers and Crystals Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, 1(2), Leninskie gory, Moscow 119991, Russia

E-mail: ^anovikmp@orc.ru, ^bmalysh@polly.phys.msu.ru, ^cvorobyev@polly.phys.msu.ru

Spontaneously formed temperature-frequency zone of negative dielectric permittivity $\epsilon' < 0$ was found in polymer–water system «PolyAcrylic Acid + 3 weight % of moisture». Nucleation and evolution of this zone is demonstrated on $\epsilon'(f, T)$, $\epsilon''(f, T)$ and $\text{tg } \delta(f, T)$ 3D plots. The release of bound water at $T > 65^\circ\text{C}$ is thought to be the reason of this phenomenon. The frequency width of the zone steadily increases with temperature up to $T = 83^\circ\text{C}$, and then increases sharply from low-frequency side. This effect might be related to the anomalies in temperature dependencies of thermodepolarization currents in water at 83°C . Spontaneous manifestation of $\epsilon' < 0$ phenomenon indicates that one can expect it in natural materials, including biopolymers, i.e. in living organisms.

PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd

Keywords: poly(acrylic acid), dielectric permittivity, bound water.

Received: 25.04.2016.

Сведения об авторах

1. Новик Виталий Константинович — докт. физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-12-25, e-mail: novikmp@orc.ru.
2. Гаврилова Надежда Дмитриевна — докт. физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: novikmp@orc.ru.
3. Малышкина Инна Александровна — канд. физ.-мат. наук, доцент, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: malysh@polly.phys.msu.ru.
4. Воробьев Андрей Владимирович — аспирант; (495) 939-44-08, e-mail: vorobyev@polly.phys.msu.ru.