

**ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА - ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТ**

© 2014 г. Х.Т. НГУЕН, С.Д. МИЛОВИДОВА, А.С. СИДОРКИН,
О.В. РОГАЗИНСКАЯ, Е.В. ВОРОТНИКОВ

Воронежский государственный университет
e-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

В настоящее время большое внимание уделяется композитам на основе нанопористых матриц с включенными в них сегнетоэлектриками. Проявление размерных эффектов у сегнетоэлектрических наночастиц и их взаимодействие с пористой матрицей приводят к изменению свойств по сравнению с объемными образцами. Наиболее распространенными матрицами в сегнетоэлектрических композитах до сих пор являлись пористые оксид алюминия, кремний и стекло [1-3]. В последнее время появилось много работ по исследованию свойств композитов с армирующей матрицей в виде нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) [4-6].

Известно [7], что нанокристаллическая целлюлоза обладает большой сорбционной способностью по отношению к воде, жидкостям и также наночастицам за счет существования активных полярных гидроксильных групп и большого количества параллельных друг другу наноканалов шириной 50-100 нм и длиной, превышающей этот диаметр во много раз. Для пористых композитов вода способна входить внутрь пор матрицы при внедрении в неё сегнетоэлектриков из водного раствора. Наличие полярной жидкости (в нашем случае воды) в гетеросистемах существенно влияет на их свойства [8]. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование влияния остаточной воды на диэлектрические свойства композитов нанокристаллическая целлюлоза – триглицинсульфат (НКЦ+ТГС).

Образцы изготавливались из исходных гель-пленок НКЦ, из которых удалялась вода фильтровальной бумагой до уменьшения толщины заготовок примерно в два раза. На полученные кусочки каплями в несколько этапов с двух сторон вводился насыщенный раствор триглицинсульфата, подогретый до +50°C, каждый раз до полного впитывания. Затем все образцы высушивались при комнатной температуре. После этого несколько из них нагревались до +100 °С, выдерживались три часа и высушивались при комнатной температуре. На подготовленные образцы с помощью проводящего клея наносились электроды из сусального серебра. Анализ полученных экспериментальных результатов проводился в рамках сравнительного исследования диэлектрического отклика свежеприготовленных образцов (без отжига) и полностью высушенных образцов после термической обработки.

Диэлектрические измерения проводились с помощью цифрового моста LCR-meter 821 в слабом измерительном поле амплитудой $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ и частотой 1 kHz. Температура измерялась цифровым термометром с точностью 0.1 К. Все экспериментальные результаты записывались и обрабатывались с помощью компьютера.

На Рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ для композита НКЦ+ТГС и матрицы НКЦ до и после отжига образцов. Для свежеприготовленных образцов НКЦ+ТГС обнаружены два максимума $\epsilon(T)$ (кривая 1, Рис. 1) при температурах $\sim +30^\circ\text{C}$ и $\sim +53^\circ\text{C}$ соответственно. После отжига низкотемпературный максимум $\epsilon(T)$ исчезает (кривая 2, Рис. 1), а высокотемпературный максимум смещается в область более вы-

соких температур примерно на 5 °С т. е. на 9 °С по сравнению с номинально чистым монокристаллом ТГС ($T_k = +49$ °С). Кроме того значения ϵ (кривая 2, Рис. 1) и $\text{tg}\delta$ значительно снижаются (кривые 2', Рис. 1) после отжига. Повторные нагревы показали хорошее совпадение, особенно в области максимумов для как $\epsilon(T)$ (кривая 3, Рис. 1), так и $\text{tg}\delta(T)$ (кривая 3', Рис. 1).

Значения ϵ для композита НКЦ+ТГС оказываются малыми во всем исследуемом температурном интервале по сравнению с монокристаллом ТГС, а фазовый переход размытым. Причем высокотемпературный максимум $\epsilon(T)$ для свежеприготовленных образцов оказывается более размытым.

Следует отметить наличие максимума в зависимости $\epsilon(T)$ для свежеприготовленных образцов матрицы НКЦ при $\sim +40$ °С (кривая 4, Рис. 1). После отжига указанный максимум исчезает (кривая 5, Рис. 1). Значения ϵ для матрицы НКЦ невелики и мало изменяются до и после отжига образцов.

Значительное снижение значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь и исчезновение низкотемпературного максимума $\epsilon(T)$ в композитах НКЦ+ТГС после термической обработки, по видимому, обусловлены удалением остаточной воды из свежеприготовленных образцов. Наличие низкотемпературного максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости вблизи 30 °С, вероятно, связано с началом процесса испарения воды с поверхности образца при нагреве. На поверхности свежеприготовленных образцов существуют молекулы воды, слабо связанные с частицами ТГС в композитах, что они легко испаряются при начале нагрева. При дальнейшем нагреве участвуют в процессе испарения только молекулы воды внутри образца после их отрыва от водородных связей, образованных в результате взаимодействия между дипольными моментами молекул воды и карбонильных групп $-\text{C}=\text{O}$ молекул глицина. Отметим, что указанное поведение $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ наблюдалось в системе полимерная матрица ПВКЛ + связанная вода [9].

Высокотемпературный максимум в зависимости $\epsilon(T)$ для свежеприготовленных образцов НКЦ+ТГС и его наличие в полностью высушенных образцах указывают на присутствие триглицинсульфата в наноканалах. Смещение этого максимума и в том и другом случаях может быть связано с возникновением напряженного состояния приконтактной области сегнетоэлектрическое включение - матрица, связанного с появлением здесь деформаций несоответствия вследствие неодинакового теплового расширения компонент композита.

Наблюдаемое размытие максимума диэлектрической проницаемости и относительно невысокие значения ϵ в композитах могут быть связаны с разбросом значений диаметров наноканалов в исходной матрице НКЦ и с неодинаковым их заполнением нанокристаллами ТГС.

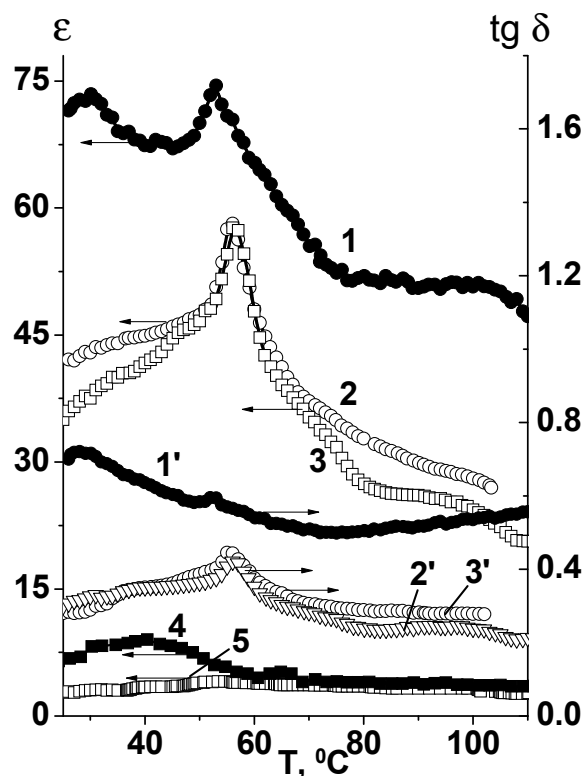


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1 - 3) и тангенса угла диэлектрических потерь (1' - 3') для композита НКЦ+ТГС и матрицы НКЦ (4, 5). Черные точки – до, светлые - после отжига.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда,
проект № 14-12-00583.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Чернышев В.В., Бабичева Н.Г.* Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли. // ФТТ, Т.51, с. 1430-1432, 2009.
2. *Барышников С.В., Чарная Е.В., Шацкая Ю.А., Милинский А.Ю., Самойлович М.И., Michel D., Tien C.* Влияние ограниченной геометрии на линейные и нелинейные диэлектрические свойства триглицинсульфата вблизи фазового перехода. // ФТТ, Т.53, с. 1146 -1149, 2011.
3. *Rysiakiewicz-Pasek E., Poprawski R., Polanska J., Sieradzki, A. Radojewska E.B.* Ferroelectric phase transition in triglycine sulphate embedded into porous glasses. // Journal of Non-Crystalline Solids V. 351, pp. 2703 – 2709, 2005.
4. *Хайруллин А.Р., Северин А.В., Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., Паутов В.Д.* Композиты на основе бактериальной целлюлозы *Glucanacetobater xylinus* и фосфатов кальция и их диэлектрические свойства. // Ж. прикл. химии Т.86, № 8, с. 1324 - 1330, 2013.
5. *Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., Баклагина Ю.Г., Боровикова Л.Н., Нилова В.К., Смыслов Р.Ю., Клечковская В.В., Матвеева Н.А., Волков А.Я., Лаврентьев В.К., Вылегжанина М.Э., Суханова Т.Е., Копейкин В.В.* Формирование композита на основе наночастиц Se^0 , стабилизированных поливинилпирролидоном, и гель-пленок целлюлозы. // Ж. прикл. химии Т.80, с. 1516 -1524, 2007.
6. *Milovidova S.D., Rogazinskaya O.V., Sidorkin A.S., Nguyen Hoai Thuong, Grohotova E.V., Popravko N.G.* Dielectric properties of the composite based on nanocrystalline cellulose and triglycine sulfate. // The International Workshop on Relaxor Ferroelectrics. - St.- Peterburg, 2013.
7. *Клечковская В.В., Баклагина Ю.Г., Степина Н.Д., Хрипунов А.К., Буффа Ф., Суворова Е.И.* К структуре целлюлозы *Acetobacter Xylinum*. // Кристаллография, Т.48, №5, с.825-852, 2003.
8. *Борисов В.С., Аграфонов Ю.В., Щербаченко Л.А., Ежова Я.В., Барышников С.С., Рубцова О.Б.* Особенности диэлектрического отклика гетерогенных систем с полярной матрицей, содержащей электрически активные включения. // ФТТ, т. 53, вып.1 с. 52 – 57, 2011.
9. *Маркин Г.В., Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е., Григорьев Т.Е.* Взаимодействие полимерной матрицы и связанной воды на примере пленок поли (N-винилкапролактама). // Вестник МГУ, Сер. 3. Физика. Астрономия, №6, с. 42-46, 2008.