

Диэлектрические свойства композитов на основе нанокристаллической целлюлозы с триглицинсульфатом

© Х.Т. Нгуен, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Исследованы диэлектрические свойства и частотная дисперсия диэлектрических характеристик композитов нанокристаллическая целлюлоза–триглицинсульфат в низко- и инфранизкочастотном диапазоне (от 10^{-3} до 10^3 Hz) в слабом электрическом поле. Показано, что фазовый переход в указанных композитах размыт и смещается в область более высоких температур по сравнению с переходом в объемном триглицинсульфате. В исследованных композитах наблюдается значительная дисперсия диэлектрической проницаемости, вызванная предположительно максвелл-вагнеровской релаксацией.

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

1. Введение

Нанокompозитные материалы с сегнетоэлектрическим компонентом вызывают значительный практический интерес благодаря возможности регулирования их свойств за счет размерных эффектов. При этом наиболее распространенными матрицами в сегнетоэлектрических композитах до сих пор являлись пористые оксид алюминия, кремний и стекло [1–3]. В последнее время в физическом материаловедении появились работы по исследованию свойств композитов с армирующей матрицей в виде нанокристаллической целлюлозы (NCC) [4,5]. Из-за большого количества параллельных друг другу наноканалов шириной 50–100 nm, с длиной, превышающей этот диаметр во много раз, а также за счет существования активных полярных гидроксильных групп (OH^-) нанокристаллическая целлюлоза обладает большой сорбционной способностью по отношению к воде, жидкостям и наночастицам [5]. В связи с этим представляет интерес использование нанокристаллической целлюлозы в качестве пористой матрицы при получении сегнетоэлектрических композитов. В настоящей работе был приготовлен композит нанокристаллическая целлюлоза–триглицинсульфат (NCC + TGS), исследованы его диэлектрические свойства и частотная дисперсия диэлектрических характеристик в низко- и инфранизкочастотном диапазоне (от 10^{-3} до 10^3 Hz).

2. Образцы и методика исследований

Для исследований были приготовлены две серии образцов нанокompозитов: первая — с перпендикулярным (NCC-1 + TGS), вторая — с параллельным (NCC-2 + TGS) направлением нановолокон относительно поверхности образцов нанокompозитов.

Образцы изготавливались из исходных гель-пленок NCC, из которых удалялась вода фильтровальной бумагой до уменьшения толщины заготовок примерно

в 2 раза. На полученные кусочки каплями в несколько этапов с двух сторон наносился насыщенный раствор триглицинсульфата, подогретый до $+50^\circ\text{C}$, каждый раз до полного впитывания. Затем образцы нагревались до $+100^\circ\text{C}$, выдерживались в течение 3 h и высушивались при комнатной температуре. Из полученных пленок композитов толщиной $\sim (0.3–0.4)$ mm вырезались образцы площадью ~ 60 mm². На подготовленные образцы с помощью проводящего клея наносились электроды из сусального серебра.

Диэлектрические измерения выполнялись 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 K.

Исследования дисперсии диэлектрической проницаемости ϵ проводились с помощью анализатора импеданса „Solartron-1260“ с диэлектрическим интерфейсом „Dielectric Interface-1296“ в слабом электрическом поле амплитудой $1 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ в низко- и инфранизкочастотном диапазоне (от 10^{-3} до 10^3 Hz) при комнатной температуре. Относительная погрешность измерений не превышала 0.1%.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ композитов нанокристаллическая целлюлоза–триглицинсульфат. Согласно полученным данным, температуры максимумов диэлектрической проницаемости для образцов композитов как первой, так и второй серии смещаются в область более высоких температур по сравнению с чистым TGS приблизительно на 9 K. Значения диэлектрической проницаемости указанных композитов оказываются малыми во всем исследуемом температурном интервале по сравнению с величиной ϵ для монокристалла TGS, а

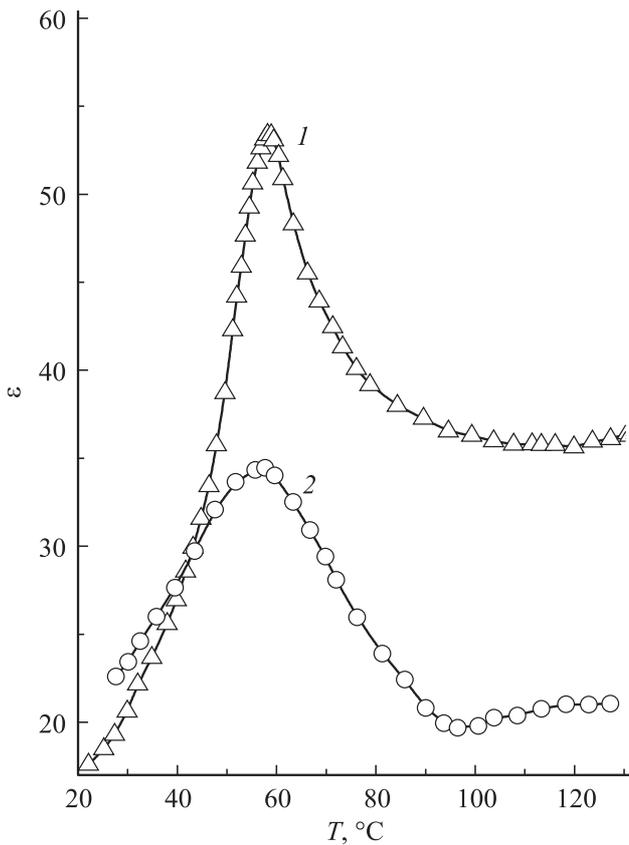


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для образцов NCC-1+TGS первой серии (1) и NCC-2+TGS второй серии (2).

фазовый переход — размытым. Диэлектрическая проницаемость в максимуме зависимости $\varepsilon(T)$ для композита NCC-1+TGS несколько больше, чем для NCC-2+TGS (кривые 1 и 2 на рис. 1).

Результаты исследований дисперсии диэлектрической проницаемости композитов NCC+TGS и их компонентов при комнатной температуре представлены на рис. 2. Как видно из данного рисунка, для чистого TGS (кривая 1 на рис. 2) в области частот $f < 10^{-2}$ Hz наблюдаются колебания диэлектрической проницаемости, которые в работе [6] связываются с эффектом Баркгаузена. Для образцов пористой матрицы NCC, в которых наноканалы и перпендикулярны, и параллельны поверхности образцов, значения диэлектрической проницаемости меньше (кривые 2 и 3 на рис. 2), чем в триглицинсульфате. Для композитов NCC+TGS наблюдается резкое увеличение диэлектрической проницаемости при уменьшении частоты (кривые 4 и 5 на рис. 2). Следует отметить, что колебания величины $\varepsilon(f)$, которые были отмечены выше для чистого TGS (кривая 1 на рис. 2), не обнаружены в композитах NCC+TGS.

На рис. 3 показаны частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ отдельно для

нанокристаллической целлюлозы (NCC-1 и NCC-2) и кристалла TGS в низко- и инфранизкочастотном диапазоне при комнатной температуре. Для образцов пористых матриц NCC-1 и NCC-2 (кривые 1 и 2 на рис. 3) обнаружены выраженные максимумы на частотах 1 и 0.26 Hz соответственно. В зависимости тангенса угла диэлектрических потерь кристалла TGS при уменьшении частоты наблюдается плавный рост $\text{tg } \delta(f)$ с небольшой аномалией при $f \sim 0.04$ Hz (кривая 3 на рис. 3).

В композитах NCC+TGS происходит смещение максимума $\text{tg } \delta(f)$ относительно наблюдаемого для исходной NCC. Для композита NCC-1+TGS максимум $\text{tg } \delta(f)$ (кривая 1 на рис. 4) смещается в область меньших

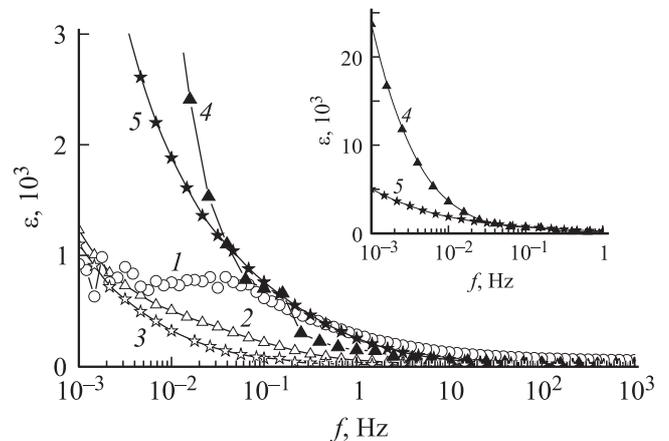


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов кристалла TGS (1), нанокристаллической целлюлозы NCC-1 (2), нанокристаллической целлюлозы NCC-2 (3), композита NCC-1+TGS (4) и композита NCC-2+TGS (5). На вставке — зависимость $\varepsilon(f)$ для композитов.

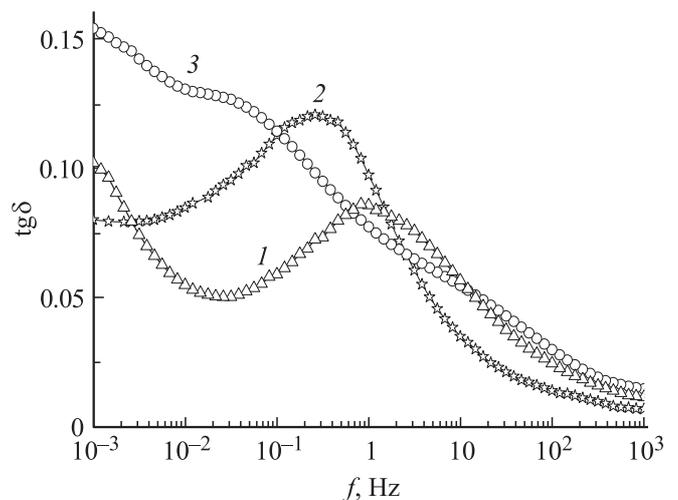


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для образцов нанокристаллической целлюлозы NCC-1 (1), нанокристаллической целлюлозы NCC-2 (2) и кристалла TGS (3).

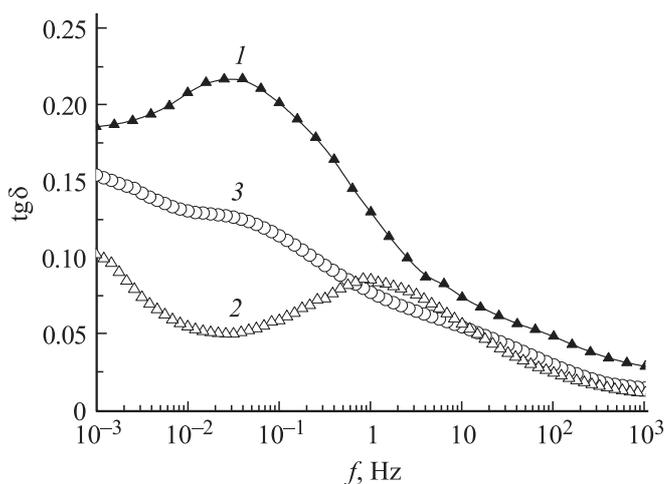


Рис. 4. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для образцов композита NCC-1 + TGS (1), нанокристаллической целлюлозы NCC-1 (2) и кристалла TGS (3).

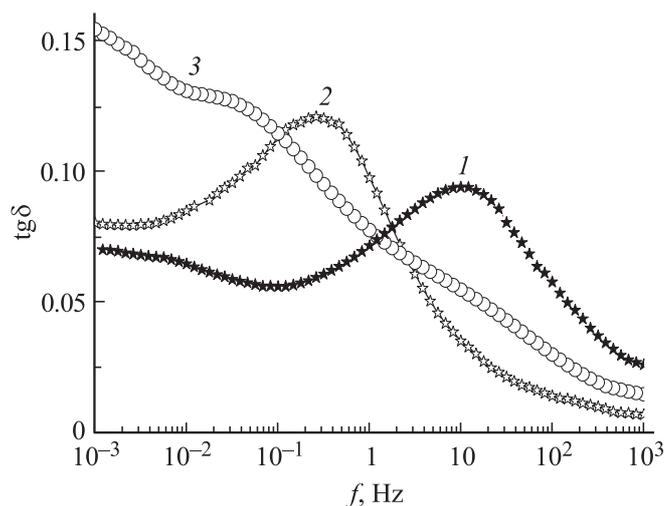


Рис. 5. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для образцов композита NCC-2 + TGS (1), нанокристаллической целлюлозы NCC-2 (2) и кристалла TGS (3).

частот ($f = 0.025$ Hz) с большей величиной максимума относительно матрицы NCC-1 (кривая 2 на рис. 4), а для композита NCC-2 + TGS (кривая 1 на рис. 5) — в область более высоких частот ($f = 12$ Hz) с меньшей величиной максимума относительно матрицы NCC-2 (кривая 2 на рис. 5).

Смещение фазового перехода в синтезированных нанокompозитах NCC + TGS в область более высоких температур может быть связано с возникновением напряженного состояния приконтактной области сегнетоэлектрическое включение—матрица, связанного с появлением здесь деформаций несоответствия вследствие неодинакового теплового расширения компонентов композита.

Размытие максимума диэлектрической проницаемости, очевидно, связано с наблюдаемым разбросом диаметров наноканалов в исходной матрице NCC и неодинаковым их заполнением нанокристаллами TGS.

Невысокие значения диэлектрической проницаемости в композитах с матрицей из NCC обусловлены, по-видимому, малой степенью ее заполнения триглицинсульфатом.

Более высокий максимум диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ для композита NCC-1 + TGS (кривая 1 на рис. 1), вероятнее всего, связан с тем, что дипольные моменты наночастиц TGS преимущественно ориентируются вдоль нановолокон.

Значительная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости $\varepsilon(f)$ в композитах NCC + TGS в низко- и инфранизкочастотном диапазоне (10^{-3} – 10^3 Hz) при комнатной температуре может быть объяснена наличием миграционной поляризации по механизму Максвелла–Вагнера. На это указывают и уменьшение действительной части диэлектрической проницаемости композита, и наблюдаемый в NCC рост проводимости с частотой на используемых в настоящей работе низких частотах [7]. Немонотонное поведение тангенса угла диэлектрических потерь в NCC без сегнетоэлектрического наполнителя свидетельствует о наличии указанного эффекта уже собственно в целлюлозе. При этом роль участвующих в миграционной поляризации заряженных носителей могут играть заряженные примеси, содержащиеся во всегда присутствующей в ней воде. Введение в целлюлозу триглицинсульфата приводит к появлению связанных зарядов на стенках составляющих ее фибрилл, поле которых меняет скорость, а значит, и время релаксации указанных зарядов, изменяя таким образом положение тангенса угла диэлектрических потерь.

4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают, что матрица NCC является эффективной природной структурой для создания сегнетоэлектрических композитов. Полученные сегнетокомпозиты нанокристаллическая целлюлоза—триглицинсульфат характеризуются размытием фазового перехода, его смещением ориентировочно на 9 K в область более высоких температур по сравнению с наблюдаемым в монокристаллическом TGS и большой дисперсией диэлектрической проницаемости в низко- и инфранизкочастотном диапазоне (от 10^{-3} до 10^3 Hz), предположительно обусловленной миграционной поляризацией по механизму Максвелла–Вагнера.

Список литературы

- [1] О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева. ФТТ **51**, 1430 (2009).

- [2] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Милинский, М.И. Самойлович, D. Michel, C. Tien. ФТТ **53**, 1146 (2011).
- [3] E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski, J. Polanska, A. Sieradzki, E.V. Radojewska. J. Non-Cryst. Solids **351**, 2703 (2005).
- [4] А.К. Хрипунов, А.А. Ткаченко, Ю.Г. Баклагина, Л.Н. Боровикова, В.К. Нилова, Р.Ю. Смыслов, В.В. Клечковская, Н.А. Матвеева, А.Я. Волков, В.К. Лаврентьев, М.Э. Вылегжанина, Т.Е. Суханова, В.В. Копейкин. ЖПХ **80**, 1516 (2007).
- [5] Ю.Г. Баклагина, А.К. Хрипунов, А.А. Ткаченко, В.В. Копейкин, Н.А. Матвеева, В.К. Лаврентьев, В.К. Нилова, Т.Е. Суханова, Р.Ю. Смыслов, И.С. Занавескина, В.В. Клечковская, Л.А. Фейгин. ЖПХ **78**, 1197 (2005).
- [6] А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия **5**, 27 (2006).
- [7] H. Sugimoto, M. Norimoto. Carbon **42**, 211 (2004).