

Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 4

УДК 621.319.2:66.095.262.21:54-386

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$

© М. И. Титов¹, А. А. Буш^{1,*}, Т. А. Агеева², М. Н. Давыдова³,
А. И. Койфман², В. В. Фомичев³

¹ МИРЭА — Российский технологический университет (РТУ МИРЭА),
119454, г. Москва, пр. Вернадского, д. 78

² Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7

³ Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА,
119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86

* E-mail: aabush@yandex.ru

Поступила в Редакцию 20 июля 2023 г.

После доработки 30 октября 2023 г.

Принята к публикации 13 ноября 2023 г.

Работа посвящена получению и исследованию электретного материала на основе диацетатцеллюлозной полимерной пленки с интеркалированным активным компонентом — полярными макромолекулами $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$. Внедрение макромолекул в пленку осуществлялось в процессе ее формирования из растворов различных концентраций диацетата целлюлозы и $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ в тетрагидрофуране с этиловым спиртом при действии постоянного электрического поля напряженностью 2–4 кВ·см⁻¹. Определены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, а также токов термостимулированной деполяризации j полученных пленок. Установлено, что модифицирование приводит к появлению на зависимостях $\epsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ и $j(T)$ дополнительных максимумов, вызванных внедренным в пленку активным компонентом. Модифицирование пленки диацетата целлюлозы вызывает возрастание величины j и определенной по зависимости $j(T)$ плотности поверхностных зарядов более чем на два порядка. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения рассматриваемого метода для получения электретных пленок.

Ключевые слова: электретный материал; диацетат целлюлозы; полярные макромолекулы; термогравиметрический анализ; диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044461823040060; EDN: OFOZJG

Полимерные электреты находят широкое применение в (микро)электронике, электроакустике, электротехнике, биологии, медицине и многих других областях науки и техники (см., например, [1, 2]). К достоинствам полимерных электретных материалов относятся: высокая квазипьезоэлектрическая чувствительность; большое время жизни; экономичность изготовления; низкая плотность (малый вес); высокая гибкость; возможность изготовления преобразователей любой формы и большой площади; низкая проводимость; влагостойкость; механическая прочность и ударостойкость; легкость механической обработки; низкий акустический импеданс, который

по значению близок к импедансу воды, человеческих тканей и других органических материалов, что позволяет эффективно передавать в них акустические сигналы.

Разнообразие областей применения таких материалов и условий эксплуатации ставит задачу целенаправленного поиска новых полимерных электретных материалов с улучшенными характеристиками: временной и термической стабильностью формируемого электретного состояния, высокой плотностью заряда, механической и химической устойчивостью и др. В свете сказанного задача стабилизации электретного заряда и повышения его плотности является акту-

альной для физикохимии и материаловедения как с научной, так и прикладной точки зрения.

Традиционная технология полимерных электретов заключается в поляризации материала путем помещения пластин или пленок термопластов в размягченном состоянии в статическое электрическое поле или путем их обработки коронным разрядом с последующим охлаждением изделий. В [3] предложен подход к получению электретных полимерных пленок, основанный на интеркаляции металлоорганических макромолекул, обладающих большим дипольным моментом, в полимерную матрицу в процессе ее формирования с приложением постоянного электрического поля. Предполагается, что большой размер макромолекулы обеспечит постоянство ориентации диполя и устойчивое существование электретного эффекта вплоть до температур деградации полимерной матрицы. Высокая плотность поверхностного заряда создается упорядочением ориентации диполей макромолекул прикладываемым при формировании пленки постоянным электрическим полем.

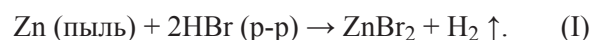
Используемый в этой работе дизайн электретных материалов был предложен авторами и успешно реализован в системе порфириновые комплексы BiI_3 –поливинилацетат [3]. Однако вследствие распада порфиринового комплекса BiI_3 при относительно невысоких температурах [4] практическое использование такого материала не рассматривается. Представляет интерес оценка возможности применения этого метода для создания долгоживущих электретных полимерных пленок с использованием различных полимерных матриц и полярных макромолекул в качестве источников электрических диполей.

Цель работы — получение электретных полимерных пленок с высокими эффективной поверхностной плотностью зарядов и временем жизни электретного состояния путем интеркаляции полярных макромолекул комплекса бромиды цинка с мочевиной $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ в полимерную матрицу на основе диацетата целлюлозы (при действии постоянного внешнего электрического поля). Достаточно большой размер молекул такого соединения должен препятствовать изменению их ориентации в полимерной пленке. В то же время низкая симметрия комплекса обуславливает его большой дипольный момент ($\sim 10 \text{ D}$) [5]. Эти два фактора должны обеспечивать наличие электретного состояния с временем жизни, сопоставимым с временем деградации полимера.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов для синтезов были использованы следующие вещества: мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (ос.ч., ОАО «Новомосковская акционерная компания «Азот»); диметилформамид (ос.ч., ООО «Вымпел»); Zn (for synthesis, Merck KGaA); HBr (ч.д.а., АО «Линде газ рус»), диацетат целлюлозы (Rhône-poulenc Inc; ацетильное число — 54.08%, молекулярная масса — 25 500), тетрагидрофуран (х.ч., Shandong Near Chemical Co., Ltd.), этиловый спирт (99.9%, ООО «Зернопродукт»).

Кристаллы ZnBr_2 получены путем растворения цинка в HBr с последующей кристаллизацией по реакции (I). Для получения комплексного соединения бромиды цинка с мочевиной смешивали 5 г ZnBr_2 и 2.64 г мочевины в молярном соотношении 1:2 с добавлением к ним 3 мл дистиллированной воды, полученной с использованием дисциллятора ДЭ-25-СПб (ООО «Завод электромедеоборудование»). Реакционную смесь выдерживали в стакане при комнатной температуре ($296 \pm 5 \text{ K}$) в течение 7 сут. За это время, согласно реакции (II), происходило выделение комплекса $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ в виде кристаллов. Анализ, выполненный на элементном анализаторе модели EA-1112 модификации CHNS (Thermo Finnigan Italia S.p.A.), подтверждает состав $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ полученных кристаллов комплексного соединения.



Формирование полимерных пленок с интеркалированными в них $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ осуществляли следующим образом. В раствор диацетата целлюлозы (0.2546 г в одном случае и 0.2468 г — в другом) в тетрагидрофуране (3 мл) при перемешивании добавляли $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ (0.00275 г в одном случае и 0.0223 г — в другом) в этиловом спирте (0.5 мл). Растворы полимера с комплексом доводили до гомогенного состояния при комнатной температуре в течение 36 ч в отсутствие света. Из образовавшихся растворов на стеклянной поверхности чашки Петри методом сухого формования получали пленки на установке, представленной на рис. 1. При этом растворитель выпаривали при комнатной температуре ($296 \pm 5 \text{ K}$) в постоянном электрическом поле (напряженностью 2–4 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) в течение 36 ч. Образовавшиеся пленки отделяли от стеклянной поверхности и сушили до постоянной массы при 40°C для удаления из матрицы диацетата целлюлозы

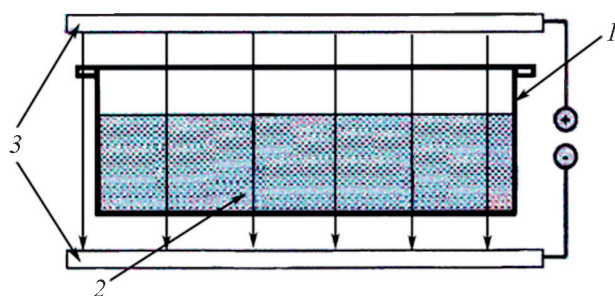


Рис. 1. Схематическое изображение установки сухого формирования полимерных пленок.

1 — кювета, 2 — раствор, 3 — электроды для создания постоянного электрического поля.

остатков растворителя. Полученные пленки имели толщину 0.1 мм и площадь $\sim 38 \text{ см}^2$.

Учитывая то, что внедрение в полимер молекул $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ происходило из истинного раствора, в котором перемешивание компонентов происходит на атомно-молекулярном уровне, а также их относительно низкую концентрацию в растворе, можно заключить, что полученные образцы представляют собой полимерную матрицу диацетата целлюлозы с внедренными в нее отдельными молекулами $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$.

В ходе формирования пленки стабильность комплекса цинка контролировали по электронным спектрам поглощения, которые фиксировали спектрофотометром Helios Alpha Local Control System (Termo Spectronic). Электронные спектры поглощения готовых пленок представляли собой суперпозицию спектров полимерной матрицы и спектров внедренных в нее молекул, при этом последние не имели никаких отличий от спектров исходных комплексов. Результаты анализа электронных спектров поглощения в разных точках поверхности пленки свидетельствуют о равномерности распределения молекул по площади синтезируемой пленки.

Немодифицированная полимерная пленка из диацетата целлюлозы (пленка без внедренных в нее молекул) была сформирована аналогичным образом из раствора, не содержащего молекулы $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$.

На базисные плоскости полученных полимерных пленок магнетронным распылением на плазмохимической установке МИР-2 (НПО «НИИ технологии машиностроения») был нанесен медный слой толщиной 0.1 мм (медь, марка М1, 99.96%, АО «Среднеуральский медеплавильный завод»). Камеру с образцом вакуумировали до давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., после чего наполняли плазмообра-

зующим газом (аргон, марка 6.0, ООО «Криогаз») до давления $1.6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и производили распыление медного катода-мишени при постоянном токе разряда 2.5 А в течение 1.5 мин. Образец пленки находился на вращающемся столике на расстоянии 200 мм от мишени.

Для определения температурной области устойчивости используемого полимера диацетата целлюлозы на дериватографе Q 1500 D системы Паулик–Эрдеи (Magyar Optikai Művek) был выполнен его термогравиметрический анализ. Из полученной дериватограммы (рис. 2) можно заключить, что деструкция полимера начинается при 250°C (523 К), при 430°C (703 К) она практически завершается. Отсутствие заметных потерь массы при $T < 250^\circ\text{C}$ свидетельствует о том, что полученные пленки не содержат достаточного количества абсорбированной воды, которая могла бы существенно изменять их диэлектрические свойства [6].

Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ полученных полимерных пленок проведены в области температур

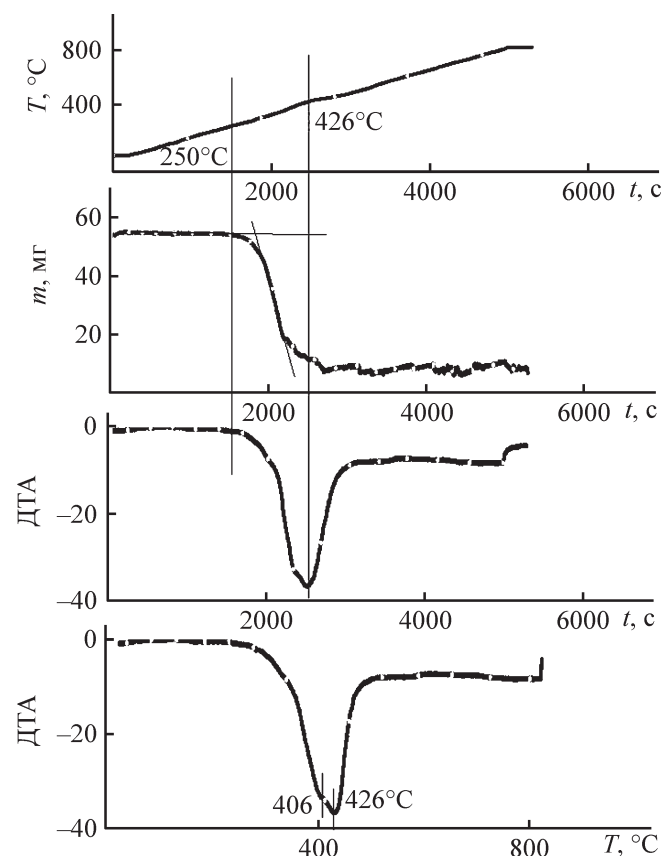


Рис. 2. Дериватограмма измельченной полимерной пленки диацетата целлюлозы.

$T = 100\text{--}510\text{ К}$ с помощью управляемого компьютером измерителя иммитанса Е7-30 (ОАО «МНИПИ») на частотах $25\text{--}10^6\text{ Гц}$ при амплитуде измерительного напряжения 1 В . Использовали вакуумированную измерительную ячейку, в которой осуществляли нагрев или охлаждение образцов со скоростью $0.10\text{--}0.25\text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$.

Термостимулированную деполяризацию полученных полимерных пленок проводили путем непрерывного повышения их температуры в диапазоне $100\text{--}410\text{ К}$ со скоростью $dT/dt \approx 0.2\text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$ с использованием специальной вакуумированной ячейки. В процессе нагрева пленок были осуществлены измерения токов термостимулированной деполяризации (j) в режиме короткого замыкания электрометром В7-30 (Минское производственное объединение им. В. И. Ленина, СССР).

Обсуждение результатов

Смещение с ростом частоты измерительного поля положения максимумов, наблюдаемых на зависимостях $\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ в областях $180\text{--}240$, $250\text{--}340\text{ К}$ немодифицированной пленки диацетата целлюлозы (рис. 3), в сторону высоких температур свидетельствует об их релаксационном характере. Температурные зависимости времени релаксации для этих релаксационных процессов, определенных из справедливого при $T = T_m$ в рамках дебаевской модели релаксации соотношения $2\pi f\tau = 1$, хорошо аппроксимируются уравнением Аррениуса* (1). Найденные при аппроксимации значения энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя τ_0 для рассматриваемых двух релаксационных процессов оказались равными $0.30(2)\text{ эВ}$, $0.34(2)\text{ эВ}$ и $7.1(1)\cdot 10^{-13}\text{ с}$, $1.5\cdot 10^{-11}\text{ с}$ соответственно (k_B — постоянная Больцмана). С учетом литературных данных [7, 8] можно предположить, что рассмотренные релаксационные процессы отвечают соответственно γ - и β -релаксационным процессам, протекающим в полимерной пленке диацетата целлюлозы при ее нагревании.

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T). \quad (1)$$

Положение наблюдаемого на зависимости $\varepsilon(T)$ третьего высокотемпературного максимума (при 460 К) не зависит от частоты измерительного напряжения. Поэтому можно предположить, что его

возникновение вызвано процессом стеклования полимера (α -процессом).

Появление на зависимостях $\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ пленки с внедренными макромолекулами комплекса $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ (рис. 4, а, б) дополнительного максимума (в области 390 К) вызвано, по всей видимости, внедренными в пленку дипольными молекулами металлокомплекса. Положение максимума практически не зависит от частоты измерительного напряжения (рис. 4), следовательно, его возникновение не связано с релаксационным процессом, а имеет отношение к некоторому фазовому превращению. Можно предположить, что при температуре этого максимума (390 К) происходит или необратимое химическое превращение комплексной молекулы, или перегруппировка молекулярных агрегатов в полимерной матрице, что представляется менее вероятным.

На зависимости $j(T)$ немодифицированной пленки диацетата целлюлозы наблюдается выраженный пик при 131 К , на высокотемпературном склоне которого просматривается также второй пик при 170 К (рис. 5, а). На зависимости $j(T)$ модифицированных пленок диацетата целлюлозы наблюдаются выраженные пики вблизи температур 380 и 400 К (рис. 5, б). Причиной появления дополнительных пиков при 380 и 400 К на зависимости $j(T)$ модифицированных полимерных пленок является, очевидно, деполяризация образцов, полярное состояние которых возникло при их формировании в условиях воздействия постоянного электрического поля. Важно отметить, что увеличение содержания полярных молекул $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ приводит к существенному росту величины плотности тока термостимулированной деполяризации, при этом плотность тока пленки с более высоким содержанием активных молекул более чем на два порядка превышает величину тока немодифицированной пленки (величина плотности тока в пиках для модифицированной пленки, полученной из раствора с $m[\text{ZnBr}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2]/m(\text{диацетат целлюлозы}) = 0.0223/0.2468$, равна $1.6\text{ нА}\cdot\text{см}^{-2}$ для пика при 380 К и $0.7\text{ нА}\cdot\text{см}^{-2}$ для пика при 400 К , величина плотности тока в основном пике немодифицированной пленки равна $7.6\cdot 10^{-3}\text{ нА}\cdot\text{см}^{-2}$). Отметим, что на зависимостях $j(T)$ пленки с меньшей концентрацией активных макромолекул пики сохраняются (рис. 5, б, кривая 3), при этом величина, соответствующая максимальным значениям (пикам), значительно меньше, чем в случае пленок с более высокой концентрацией молекул $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$. Такая корреляция является подтверждением влияния интеркаляции макромолекул в структуру полимерной пленки на величину тока.

* Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. С. 231–266.

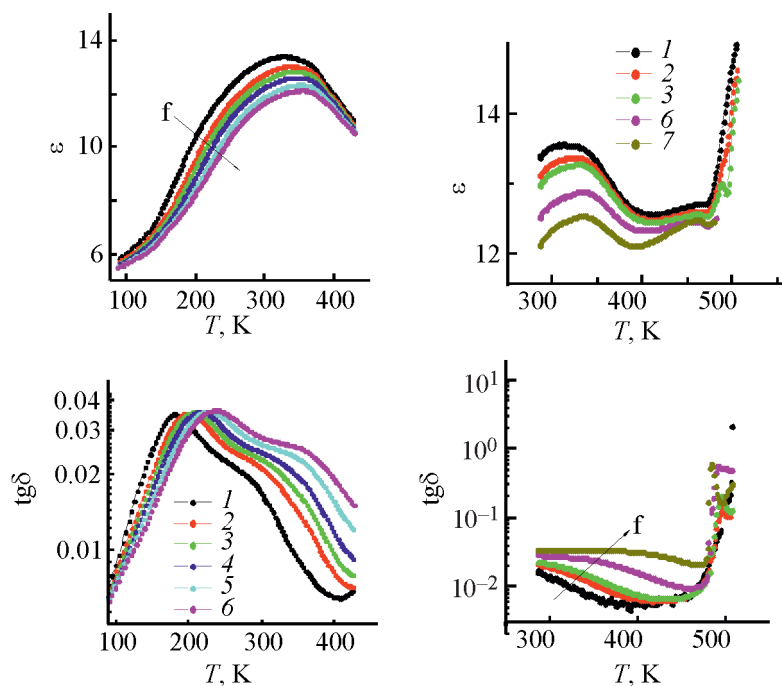


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ полимерной пленки диацетата целлюлозы без модифицирования.

Измерения выполнены при частотах измерительного напряжения (кГц): 1 — 1, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 50, 6 — 100, 7 — 1000.

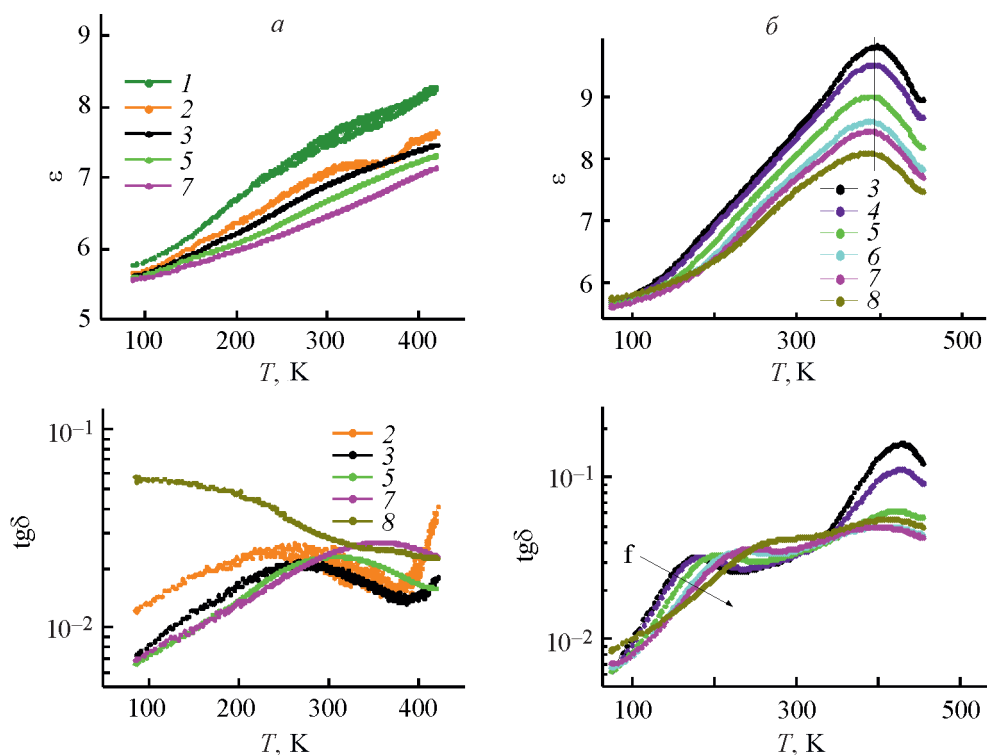


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (б) полимерных пленок диацетата целлюлозы, модифицированных $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ с $m[\text{ZnBr}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2]/m(\text{диацетат целлюлозы}) = 0.00275/0.2546$ (а) и $0.0223/0.2468$ (б).

Измерения выполнены при частотах измерительного напряжения (кГц): 1 — 0.025, 2 — 0.120, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 10, 6 — 50, 7 — 100, 8 — 1000.

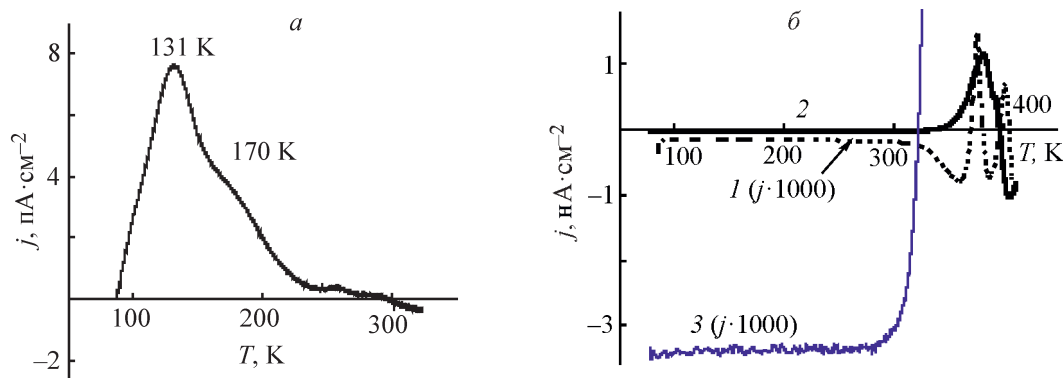


Рис. 5. Температурные зависимости плотности тока термостимулированной деполяризации j пленок диацетата целлюлозы в отсутствие модификации (а), модифицированных $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ с соотношением масс $m[\text{ZnBr}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2]/m(\text{диацетат целлюлозы})$, равным 0.00275/0.2546 (1) и 0.0223/0.2468 (2, 3).

Величины плотности поверхностных зарядов на немодифицированной и модифицированной макромолекулами комплекса $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ пленках диацетата целлюлозы, определенные интегрированием по времени зависимостей $j(t)$, равны $2.9 \cdot 10^{-9}$ и $4.3 \cdot 10^{-7}$ Кл·см $^{-2}$ соответственно. Таким образом, модифицирование существенно повышает плотность поверхностных зарядов (более чем на два порядка).

Выводы

Результаты проведенных исследований показывают, что сухое формирование полимерной диацетат-целлюлозной пленки из раствора в тетрагидрофуране с этиловым спиртом, содержащим полярные макромолекулы комплекса $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$, в условиях приложенного к раствору постоянного электрического напряжения 2–4 кВ·см $^{-1}$ позволяет получать электретные полимерные материалы.

Внедренные в полимерную пленку дипольные молекулы металлокомплекса вызывают появление на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, а также токов термостимулированной деполяризации модифицированных пленок дополнительных максимумов, величина которых существенно увеличивается с ростом концентрации молекул. Причиной возникновения поляризованного состояния модифицированных пленок является упорядочение ориентаций диполей внедряемых молекул в полимерной пленке в результате действия на них постоянного электрического поля в процессе формирования пленок.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения метода интеркалирования полярных макромолекул в полимерную матрицу в

процессе ее формирования в условиях приложенного постоянного электрического поля для получения новых электретных материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект FSFZ-2023-0005; использовалось оборудование Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА, получившего поддержку Минобрнауки РФ в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Т. А. Агеева, М. Н. Давыдова и А. И. Койфман синтезировали полимерные пленки; А. И. Койфман разработал способ формирования интеркалированных пленочных материалов; В. В. Фомичев разработал дизайн пленочного электретного материала; М. Н. Давыдова осуществила синтез и характеризацию металлоорганических комплексов; Т. А. Агеева сформировала металлические электроды на пленках; М. И. Титов и А. А. Буш провели электрофизические исследования полученных пленок.

Информация об авторах

Титов Михаил Игоревич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-1862-8927>

Буш Александр Андреевич, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3990-9847>

Агеева Татьяна Арсеньевна, к.х.н.

ORCID: доцент, <https://orcid.org/0000-0001-9445-4262>

Давыдова Маргарита Николаевна, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-4345-0107>

Койфман Аскар Иосифович, академик РАН, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1764-0819>

Фомичев Валерий Вячеславович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4840-0655>

Список литературы

- [1] Li X., Wang Y., Xu M., Shi Y., Wang H., Yang X., Ying H., Zhang Q. Polymer electrets and their applications // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. N 19. ID 50406. <https://doi.org/10.1002/app.50406>
- [2] Guo Z., Patil Y., Shinohara A., Nagura K., Yoshida M., Nakanishi T. Organic molecular and polymeric electrets toward soft electronics // Molecular Systems Design and Engineering. 2022. V. 7. N 6. P. 537–552. <https://doi.org/10.1039/d1me00180a>
- [3] Ageeva T., Bush A., Golubev D., Gorshkova A., Kamentsev K., Koifman O., Rumyantseva V., Sigov A., Fomichev V. Porphyrin metal complexes with a large dipole moment // J. Organomet. Chem. 2020. V. 922. ID 121355. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121355>
- [4] Голубев Д. В., Румянцева В. Д., Фомичев В. В. О термической устойчивости комплекса висмута(III) иод этиопорфирин II // Тонкие хим. технологии. 2017. Т. 12. № 1. С. 26–30. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-2-26-30>
- [5] Savinkina E. V., Efimova N. A., Grigoriev M. S., Davydova M. N., Fomichev V. V., Ageeva T. A. Complexes of zinc halides with amide ligands having a high dipole moment // J. Coord. Chem. 2022. V. 75. N 3–4. P. 362–371. <https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2054704>
- [6] Sousa M., Bras A. R., Veiga H. I. M., Ferreira F. C. Dynamical characterization of a cellulose acetate polysaccharide // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 10939–10953. <https://doi.org/10.1021/jp101665h>
- [7] Einfeldt J., Meibner D., Kwasniewski A. Polymer dynamics of cellulose and other polysaccharides in solid state-secondary dielectric relaxation processes // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1419–1472. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00020-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00020-X)
- [8] Bao C. Y., Long D. R., Vergelati C. Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizer systems // Carbohydrate Polym. 2015. V. 116. P. 95–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.078>