

## Низкочастотные диэлектрические свойства и проводимость системы поливинилкапролактама–вода

Н. Д. Гаврилова, И. А. Малышкина<sup>а</sup>, Е. Е. Махаева

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.  
E-mail: <sup>а</sup>malysh@polly.phys.msu.ru*

Статья поступила 21.06.2010, подписана в печать 20.10.2010

Методом диэлектрической спектроскопии ( $10^{-1}$ – $10^7$  Гц) при  $-100$ – $50^\circ\text{C}$  изучена диэлектрическая релаксация и проводимость системы поливинилкапролактама (ПВКЛ) – вода различного состава (содержание воды  $\sim 1$ , 5 и 24 вес.%). Установлено, что при охлаждении проводимость образцов с низким содержанием воды носит активационный характер, в то время как для системы ПВКЛ–вода с 24 вес.% имеет место коллективный механизм проводимости, который переходит в активационный при изменении характера взаимодействий воды с полимером в процессе стеклования.

*Ключевые слова:* диэлектрическая спектроскопия, проводимость, вода, молекулярная подвижность.

УДК: 537.226. PACS: 77.22.Gm, 72.80.Le, 82.35.Lr.

### Введение

Вода играет определяющую роль во многих химических и биологических процессах. Это послужило мотивацией для множества исследований пространственной организации и свойств объемной воды. В последние годы получен ряд интересных данных при помощи методов синхротронного резонанса и субмиллиметровой спектроскопии [1]. В современном представлении вода является динамической системой, содержащей мигающие льдоподобные кластеры из тетраэдров ОН...О, связанных водородными связями в группы по 20–40 единиц, и «пароподобное» пространство из молекул, не участвующих в таких связях. Последние исследования показали, что такая структура присутствует при всех температурах, изменяется только процентное соотношение компонентов [2].

Другая картина наблюдается при адсорбции малого количества воды полимерами с гидрофильными группами. Вода в таких объектах обладает свойствами, существенно отличающимися от обычной воды, т.е. относится к структурированной или пограничной, имеющей структуру, заданную свойствами матрицы [3]. Так, вода на поверхности белков формирует молекулярный слой, называемый «биологической водой», который обладает уникальными характеристиками. Второй слой гидратации сформирован слабосвязанными молекулами воды. Стабильность, структура и биологическое функционирование белков при этом в большой степени обеспечивается именно этими первыми слоями молекул воды [4]. Изучение гидратированных биоматериалов представляет собой сложную задачу, поскольку подвижность биоматрицы подавляет и может влиять на динамику воды. Синтетические полимеры дают возможность изучать динамику воды в заданном молекулярном окружении, так как полимерные цепи часто находятся в замороженном состоянии в том температурном диапазоне, где динамика воды проявляется в полной мере.

Настоящая работа посвящена изучению поливинилкапролактама (ПВКЛ) — полимера группы карбоцепных полимеров, имеющего поли-N-виниламидное строение, растворимого в воде в широком интервале кон-

центраций. Высокая комплексообразующая способность макромолекул в водном растворе осуществляется благодаря наличию амидных групп в боковой цепи. Введение даже небольшого количества воды в полимер приводит к сильнейшей пластификации системы ПВКЛ–вода, что подтверждает роль воды как пластификатора [5].

В нашей предыдущей работе [6] путем исследования температурных и частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости для образцов ПВКЛ с различным содержанием воды было установлено, что в области температур  $-100 \div -55^\circ\text{C}$  наблюдаются два релаксационных процесса с аррениусовским видом зависимости времени релаксации от температуры. Кроме того, в системе ПВКЛ–вода во всех изученных образцах с содержанием воды 24 вес.% при охлаждении не наблюдается кристаллизация воды. Впервые полученные данные диэлектрических измерений также указывают на отсутствие релаксационных пиков, которые могут быть связаны с подвижностью молекул воды в кристаллической фазе.

В настоящей работе исследовалось температурное и частотное поведение проводимости  $\sigma'$  на образцах ПВКЛ с малым ( $\sim 1$  и 5 вес.%) и средним (24 вес.%) содержанием воды (образцы 1, 2 и 3 соответственно). Методика приготовления образцов подробно описана в работе [7].

### 1. Методика эксперимента

В работе использовался метод диэлектрической спектроскопии. Измерения проводились при помощи диэлектрического спектрометра Novocontrol (Соперт 40) в диапазоне частот  $f = 10^{-1} \div 10^7$  Гц и диапазоне температур  $T = -100 \div 50^\circ\text{C}$ . В результате измерений получены значения компонент комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в зависимости от частоты, а также спектры действительной  $\sigma'$  и мнимой  $\sigma''$  части комплексной проводимости.

### 2. Результаты и обсуждение

Как было упомянуто выше, в исследуемой системе в интервале температур  $-100 \div 50^\circ\text{C}$  наблюдали два

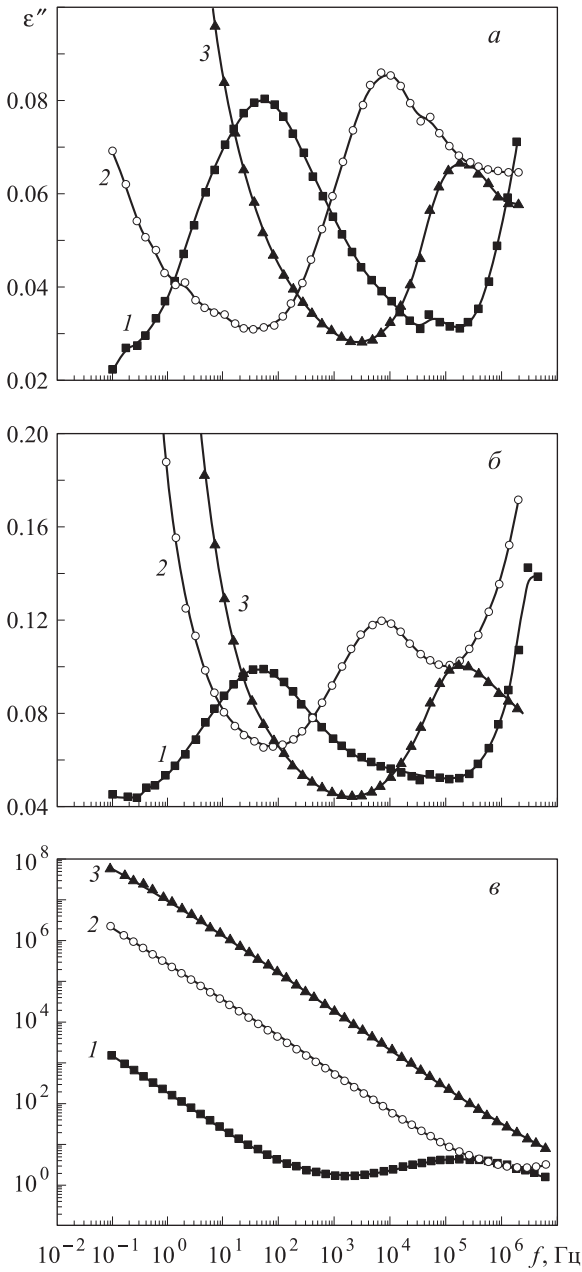


Рис. 1. Зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты  $\varepsilon''(f)$  для образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) при  $T = -50$  (1), 0 (2) и  $50^\circ\text{C}$  (3)

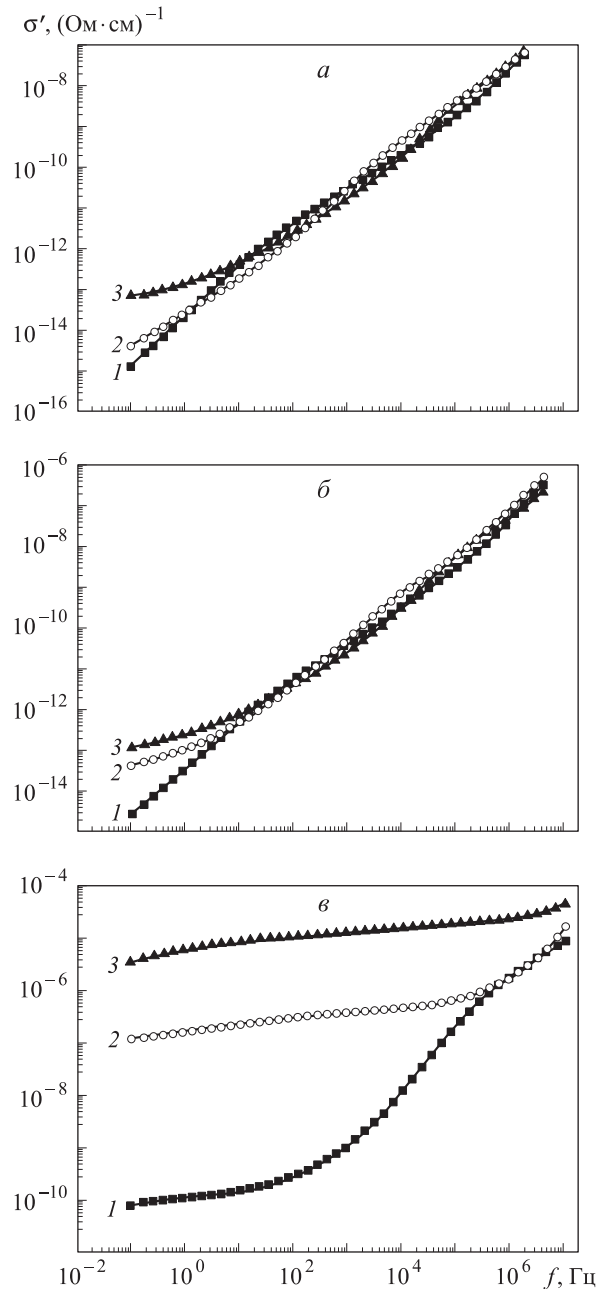


Рис. 2. Зависимости действительной части комплексной проводимости от частоты  $\sigma'(f)$  для образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) при  $T = -50$  (1), 0 (2) и  $50^\circ\text{C}$  (3)

процесса диэлектрической релаксации — в высокочастотной и низкочастотной областях. Было отмечено, что наибольшее влияние присутствие воды оказывает на низкочастотный процесс. На рис. 1 показаны зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(f)$  для всех образцов при различных температурах. Существенной разницы в спектрах для образцов 1 и 2 нет, за исключением того, что немного возросла амплитуда релаксационного пика, тогда как частота пика не изменилась. Для образца 3 вид спектра существенно изменился, что указывает на вклад процессов проводимости [7], которые привели к значительному росту  $\varepsilon''$  при уменьшении частоты. Обратившись к рис. 2 (зависимости действительной части комплексной проводимости от частоты  $\sigma'(f)$ ),

можно видеть, что, действительно, область постоянных значений  $\sigma'(f)$  (по которой определяют величину проводимости по постоянному току  $\sigma_{dc}$ ) для образца 3 значительно выражена уже при  $-50^\circ\text{C}$ , тогда как для образцов 1 и 2 даже при  $+50^\circ\text{C}$  область постоянных значений находится в более низком диапазоне частот вне частотного диапазона измерений, и величины  $\sigma_{dc}$  значительно ниже. Так, при  $50^\circ\text{C}$  для образцов 1 и 2  $\sigma_{dc} \sim 10^{-13} (\text{Om}\cdot\text{cm})^{-1}$ , а для образца 3 уже  $\sim 10^{-5} (\text{Om}\cdot\text{cm})^{-1}$ .

Изменение проводимости  $\sigma'$ , измеренной на частоте  $10^{-1}$  Гц, с температурой показано на рис. 3 в полулогарифмической шкале. Для всех образцов характерно наличие локального максимума в области низких температур, положение которого с увеличением частоты

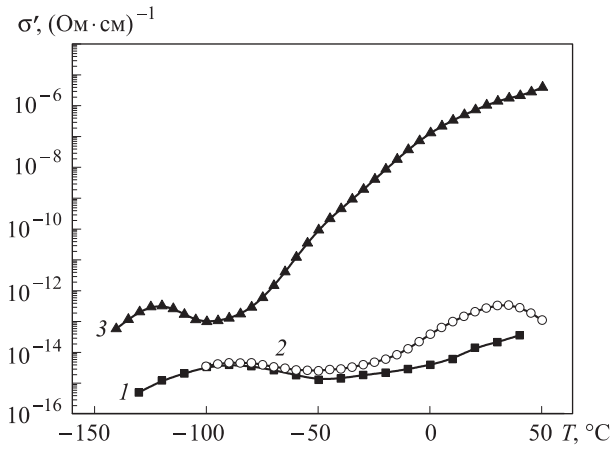


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части комплексной проводимости  $\sigma'(T)$  при  $f = 10^{-1}$  Гц для образцов 1, 2 и 3 соответственно

поля смещается в область высоких температур. При высоких температурах наблюдается рост  $\sigma'$ , а для образца 2 наблюдается также дополнительный пик. Наиболее вероятным механизмом, ответственным за этот пик, является начало процесса испарения воды из пленки при ее нагреве. Это объясняет снижение величины проводимости для образца 2. Для образца 1 количество молекул воды в полимере достаточно мало, что затрудняет их выход при нагревании, поэтому высокотемпературного максимума не наблюдается. Для образца 3, напротив, избыточное количество молекул воды приводит к более интенсивному их выходу из пленки при нагревании, что приводит к появлению приэлектродных эффектов, которые подавляют пик.

Для всех образцов были определены температуры максимума  $T_{\text{max}}$  низкотемпературного пика проводимости в зависимости от частоты поля  $f$ . Полученные диаграммы Аррениуса представлены на рис. 4. Они имеют прямолинейный характер и описываются законом Аррениуса

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $E_a$  — энергия активации,  $f_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $k$  — постоянная Больцмана.

Рассчитанные по формуле (1) значения энергии активации для образцов 1 и 2 совпали и составили 0.56 эВ. Для образца 3 наблюдалось изменение энергии активации при  $T = -70$  °C от 0.54 эВ при низких температурах до 0.7 эВ при высоких температурах. Сопоставление рис. 4 с аррениусовской диаграммой, построенной для низкочастотного процесса диэлектрической релаксации по зависимостям  $\varepsilon''(f)$  (вставка на рис. 4), выявляет полное совпадение энергий активации, что указывает на единый релаксационный механизм. Это отражает тот факт, что единый прыжковый механизм несет ответственность как за процессы переноса заряда на переменном токе, так и за релаксационные процессы поляризации.

В более ранней работе [6] было показано, что наблюдаемый процесс диэлектрической релаксации связан с подвижностью капролактанных колец в полимере. Таким образом, можно сделать вывод, что исследуемый

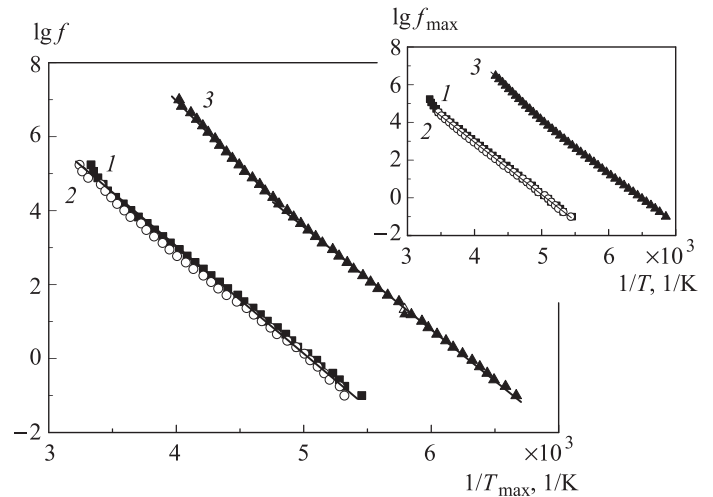


Рис. 4. Температура максимума  $\sigma'(T)$  ( $T_{\text{max}}$ ) в зависимости от частоты приложенного поля  $f$  в координатах Аррениуса. На вставке: зависимость положения низкочастотного пика  $\varepsilon''(f)$  ( $f_{\text{max}}$ ) от температуры  $T$  в координатах Аррениуса. Номера кривых соответствуют номерам образцов

полимер является матрицей для носителей заряда (возможно, протонов воды).

Как было упомянуто выше, в изученном диапазоне температур и частот режим сквозной проводимости (на которую указывает низкочастотное плато на зависимостях  $\sigma'(f)$ ) реализуется только для образца 3. Из рис. 2, в видно, что при увеличении температуры плато смещается в область высоких частот, что указывает на релаксационную природу проводимости. Подобные эффекты удобно рассматривать в формализме комплексного диэлектрического модуля  $M^* = 1/\varepsilon^*$ . Мнимая часть модуля  $M''$  имеет интересное свойство «преобразовывать» низкочастотный рост  $\varepsilon''$ , вызванный ионной проводимостью, в «пик проводимости», частота которого определяет омическую частоту релаксации, связанную с величиной проводимости на постоянном токе  $\sigma_{\text{dc}}$  соотношением Бартона–Накадзимы–Намикавы [8, 9]  $f_{\sigma} \sim \sigma_{\text{dc}}$ .

Таким образом, для образца 3 в области проявления сквозной проводимости были построены зависимости  $M''(f)$  (рис. 5) и соответствующая температурная зависимость частоты релаксации  $f_{\sigma}$  (рис. 6). На вставке к рис. 5 показаны нормированные по частоте и амплитуде пики  $M''(f)$  для трех температур и проиллюстрировано, какова форма пика по отношению к дебаевскому. Видно, что пик  $M''$  шире, чем дебаевский, но его форма от температуры не меняется, при этом низкочастотное крыло имеет наклон меньше, чем высокочастотное, т. е. пик асимметричен.

Максимум  $M''(f)$  приходится на частоты, где происходит смена режима частотно-независимой проводимости на частотно-зависимую (рис. 2, в). При каждом значении температуры слева от частоты пика расположена область, где заряды способны двигаться на дальние расстояния, тогда как область справа от частоты пика соответствует режиму, при котором носители заряда ограничены в своих потенциальных ямах. Форму пика  $M''(f)$  часто соотносят с определенными

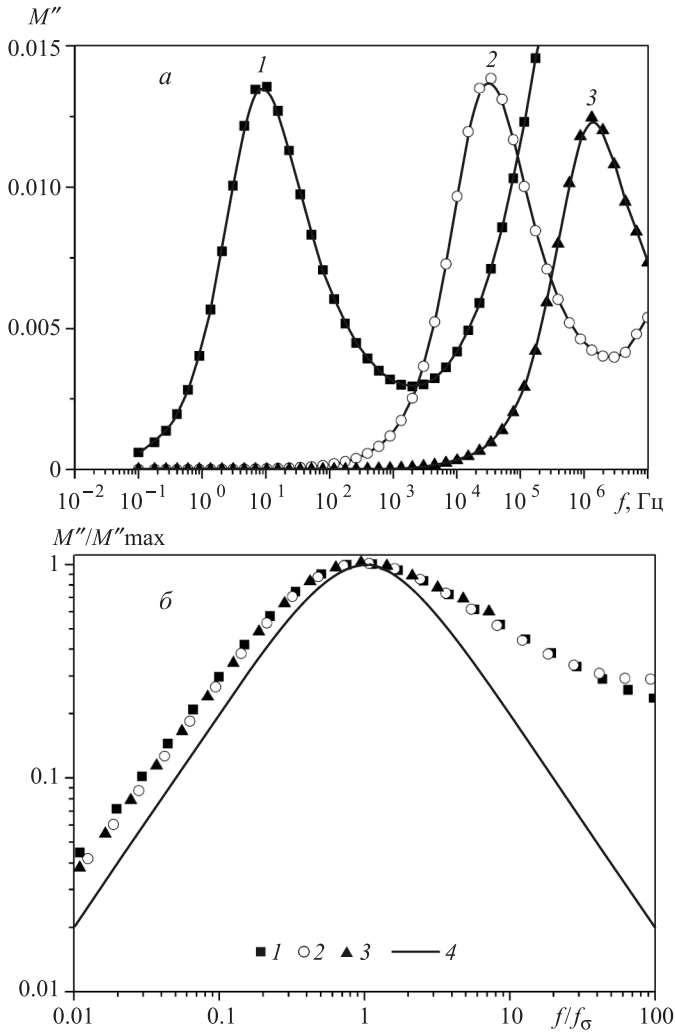


Рис. 5. а — Частотные зависимости мнимой части диэлектрического модуля  $M''(f)$  для образца 3; б — пики  $M''(f)$ , нормализованные по высоте  $M''_{max}$  и частоте  $f_{\sigma}$  пика. Кривые 1–3 соответствуют температурам  $T = -50$  (1), 0 (2) и  $50^{\circ}\text{C}$  (3), кривая 4 иллюстрирует дебаевскую зависимость

особенностями механизма ионного транспорта [10–12]. Уширение пика по отношению к дебаевскому может быть связано с неэкспоненциальным процессом или с неоднородностями либо неравномерностями структуры вещества, приводящими в свою очередь к пространственному распределению локальных проводимостей и времен релаксации [13], а также энергий потенциальных барьеров.

На рис. 6 показана температурная зависимость частоты  $f_{\sigma}$  для образца 3 в аррениусовских координатах. Обращают на себя внимание два различных типа поведения этой величины в зависимости от температуры. Ниже критической температуры (температуры «кроссовера»)  $T_{cr} = -17^{\circ}\text{C}$  процесс описывается аррениусовской зависимостью

$$f_{\sigma} = f_{0\sigma} \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $f_{0\sigma}$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_M$  — энергия активации. В результате расчетов получено, что  $f_{0\sigma} = 10^{-21} \text{ c}^{-1}$ ,  $E_M = 0.92 \text{ эВ}$ .

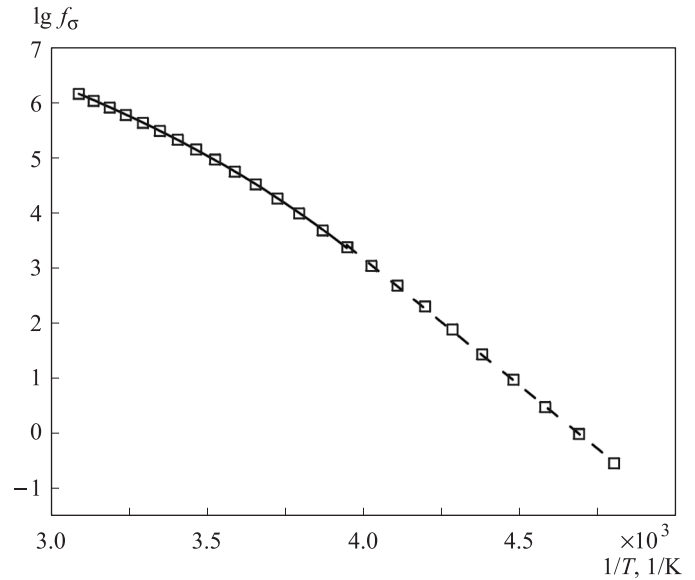


Рис. 6. Зависимость частоты пика  $M''(f)$  от температуры в координатах Аррениуса для образца 3. Сплошной линией показана аппроксимация согласно формуле (3), штриховой — формуле (2)

При температурах выше  $T_{cr}$  для описания зависимости использовали формулу Фогеля–Таммана–Фулчера (ФТФ) [14]

$$f_{\sigma} = f_{0\sigma} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (3)$$

где  $B$  — безразмерный параметр,  $T_0$  — температура Фогеля. Расчеты согласно формуле (3) дали  $f_{0\sigma} = 10^{-9} \text{ c}^{-1}$ ,  $B = 1300$ ,  $T_0 = 165 \text{ K}$ .

Подобный «кроссовер» от аррениусовской зависимости к ФТФ часто наблюдается при изучении диэлектрической релаксации в водосодержащих полимерных системах [15], а температура «кроссовера» связывается с температурой стеклования, при которой происходит изменение динамики молекул воды, находящейся в ограниченном объеме. Фаза, в которой наблюдается ионная проводимость, может быть неоднородной, так что температурное поведение отражает плавление и поток ионов между фазами наряду с собственно ионным транспортом. Таким образом, в нашем случае изменение механизма проводимости оказывается тесно связанным с изменением динамики полимерных цепей и свидетельствует о коллективности взаимодействий носителей заряда при ионном транспорте.

### Заключение

Метод диэлектрической спектроскопии в широком диапазоне частот и температур был использован для изучения релаксационных процессов и проводимости системы поливинилкапролактама (ПВКЛ) – вода разных составов. Полученные экспериментальные данные анализировали в рамках формализмов комплексной проводимости и комплексного диэлектрического модуля. Обнаружено, что величина проводимости при постоянном токе  $\sigma_{dc}$  увеличивается на несколько порядков для образца с 24 вес.% воды по сравнению с системой ПВКЛ–вода с 1 и 5 вес.% воды, при этом также

меняется характер ее температурного поведения. Для систем ПВКЛ–вода с 1 и 5 вес.% воды при охлаждении проводимость носит чисто активационный характер с энергиями активации 0.56 эВ, что свидетельствует о прыжковом механизме, не связанном с подвижностью полимерных цепей. Для системы с 24 вес.% воды проводимость оказалась тесно связанной с динамикой взаимодействий вода–полимер, о чем свидетельствует наличие «кроссовера» от зависимости типа ФТФ к аррениусовской. Сделан вывод о коллективном взаимодействии носителей заряда при ионном транспорте.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-01121-а).

### Список литературы

1. Першин С.М. // Оптика и спектроскопия. 2005. **98**, № 4. С. 594.
2. Першин С.М., Адикс Т.Г., Лукьянченко В.А. и др. // Нелинейный мир. 2009. № 2. С. 79.
3. Роулэнд С. Вода в полимерах. М., 1984.

4. Pal S.K., Peon J., Bagchi B., Zewail A.H. // J. Phys. Chem. B. 2002. **106**, N 48. P. 12376.
5. Кириш Ю.Э. Поли-N-пирролидон и другие поли-N-виниламида. М., 1998.
6. Маркин Г.В., Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 6. С. 43.
7. Jonscher A.K., Meca F., Millany H.M. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1979. **12**, N 7. P. L293.
8. Wubbenhorst M., Turnhout J. van // J. Non-Cryst. Solids. 2002. **305**, N 1. P. 40.
9. Kremer F., Schonhals A. Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin, 2003.
10. Macedo P.B., Moynihan C.T., Bose R. // Phys. Chem. Glasses. 1972. **13**, N 6. P. 171.
11. Moynihan C.T. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. **172–174**, N 2. P. 1395.
12. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1995. **33**, N 12. P. 1737.
13. Moynihan C.T. // Solid State Ionics. 1998. **105**, N 1–4. P. 175.
14. Donth E.J. The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials. Berlin, 2001.
15. Cervený S., Alegría Á., Colmenero J. // Phys. Rev. E. 2008. **77**, N 3. P. 031803.

### Low-frequency dielectric properties and conductivity in poly(vinylcaprolactam)–water system

N. D. Gavrilova, I. A. Malyshkina<sup>a</sup>, E. E. Makhaeva

Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup> malysh@polly.phys.msu.ru.

Dielectric spectroscopy method ( $10^{-1}$ – $10^7$  Hz) at  $-100$ – $50^\circ\text{C}$  has been used to study dielectric relaxation and conductivity in poly(vinylcaprolactam) (PVCL) – water systems of different composition (water content  $\sim 1$ , 5, and 24 wt.%). It has been shown that conductivity of samples with low water content has activation character, whereas for the PVCL–water system with 24 wt.% a transition has been observed from collective conductivity mechanism to activation mechanism. This transition is caused by changes in nature of water interaction with polymer at glass transition.

*Keywords:* dielectric spectroscopy, conductivity, water, molecular mobility.

PACS: 77.22.Gm, 72.80.Le, 82.35.Lr.

Received 21 June 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2011).

### Сведения об авторах

1. Гаврилова Надежда Дмитриевна — докт. физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотр.; тел. (495) 939-44-08, e-mail: novikmp@orc.ru.
2. Малышкина Инна Александровна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: malysh@polly.phys.msu.ru.
3. Махаева Елена Евгеньевна — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-29-59, e-mail: makh@polly.phys.msu.ru.