

УДК 542.86:537.8.029

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2025 г. Г. В. Симбирцева^{1*}, С. Д. Бабенко¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: sgvural@mail.ru

Поступила в редакцию 14.03.2024

После доработки 08.04.2024

Принята в печать 22.04.2024

Исследованы диэлектрические характеристики пленок поливинилового спирта, полученных из водных растворов полимера. Приведены результаты низкочастотных (25 Гц–1 МГц) и высокочастотных (9.8 ГГц) измерений. Обнаружено влияние фильтрации водного раствора поливинилового спирта на диэлектрические параметры исследованных образцов. Инфракрасные спектры обоих типов пленок идентичны и соответствуют литературным данным.

Ключевые слова: комплексная диэлектрическая проницаемость, электропроводность, ИК-спектроскопия, поливиниловый спирт.

DOI: 10.31857/S0207401X25010092

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений поиска новых функциональных материалов с различными свойствами является получение композиционных материалов на основе полимерной матрицы. Выбор поливинилового спирта (ПВС) в качестве основного полимера для различных видов наноразмерных наполнителей продиктован его биосовместимостью, нетоксичностью, биоразлагаемостью, пленкообразующей способностью, гидрофильностью, растворимостью в воде, химической стойкостью, доступностью и легкостью в переработке [1, 2]. Большое количество гидроксильных групп в ПВС препятствует агломерации с наноразмерными наполнителями и способствует их равномерному диспергированию в его матрице, а следовательно, и улучшению свойств композитов [2]. Благодаря таким свойствам ПВС выбирается в качестве базовой матрицы для наполнителей в различных приложениях [1, 3–6].

Уменьшение и устранение загрязнения окружающей среды с использованием электромагнитного излучения (ЭМИ) и новые стандарты беспроводной электросвязи требуют создания разнообразных доступных облегченных, экранирующих ЭМИ и радиопоглощающих композиционных материалов. Углеродные наноразмерные

структуры, используемые в качестве наполнителей в полимерных композиционных материалах, позволяют развивать новые подходы к созданию новых материалов с различными свойствами, а следовательно, и различными практическими приложениями при одновременном снижении количества наполнителей и уменьшении веса композиционных материалов. Сочетание вышеуказанных свойств поливинилового спирта и углеродных наноразмерных структур позволяет рассматривать композиты на их основе как перспективные материалы, поглощающие ЭМИ.

Настоящая работа посвящена исследованию электрофизических свойств полимерных пленок ПВС и возможного использования последних в качестве основы для композиционных материалов, содержащих углеродные наноразмерные структуры.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерного материала для получения пленок использовался коммерческий поливиниловый спирт марки 098-15(G) производства компании Sinoprec (China) с массовой долей основного вещества $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$ не менее 95.3%, плотностью 1.19–1.31 г/см³, температурой плавления 220–230 °С, степенью гидролиза 98.6%,

температурой разложения 160–200 °С без предварительной очистки. Для получения нефiltroванного пленочного образца (**1-nF**) 6 г ПВС растворяли в 95 мл воды при температуре 80–93 °С в течение нескольких дней. Затем 6 г раствора помещали в тефлоновую емкость размером 2.4·7.1 см² и сушили 1 день при давлении $(2\div3) \cdot 10^{-2}$ Торр. и комнатной температуре. Затем нерастворимую часть водного раствора ПВС отфильтровывали фильтровальной бумагой №2. Фильтрованный пленочный образец (**2-F**) был изготовлен аналогично из 10 мл полученного фильтрованного раствора. В экспериментальных измерениях использовались свежеприготовленные пленки. Толщина пленок составляла 0.025 (**1-nF**) и 0.013 см (**2-F**) с плотностью соответственно 0.95 и 0.55 г/см³.

Инфракрасные спектры пленок ПВС регистрировались на ИК-фурье-спектрометре ФТ-02 (Люмекс, Россия) в области волновых чисел 450–3500 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. В низкочастотных измерениях определялись емкость C и сопротивление R пленок ПВС в двухэлектродной системе с диаметром латунных электродов 5 мм при давлении 2 МПа в диапазоне частот 25 Гц – 1 МГц с помощью измерителя иммитанса Е7-20 (Россия). Для корректности определения величин диэлектрической проницаемости и низкочастотной проводимости ($\sigma_{\text{нч}}$), зависящих от неоднородности образца, указанные измерения были проведены в различных участках образца, и полученные значения усреднялись. Комплексную диэлектрическую проницаемость (КДП) образцов на высоких частотах (9.8 ГГц) измеряли резонаторным методом, для этого образцы помещали в стеклянные ампулы с внутренним диаметром 2–2.5 мм. Полученные значения диэлектрической проницаемости (ϵ'), диэлектрических потерь (ϵ'') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) усреднялись по нескольким измерениям. Все измерения проводили при комнатной температуре, а их точность составляла 10 и 20% для ϵ' и ϵ'' соответственно. Указанные методики изложены в работах [7–10].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Частотная зависимость диэлектрических характеристик материалов описывается комплексной диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$, где $\omega = 2\pi f$, f – частота при-

ложенного электромагнитного поля, $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ – действительная и мнимая части КДП, характеризующие диэлектрические поляризацию и потери в диэлектрике, с тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$. Для расчета низкочастотных диэлектрических параметров использовались измеренные значения емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Величины ϵ' определялись как $\epsilon' = Cd/S\epsilon_0$, где d – толщина образца, м; S – площадь электрода, м²; $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость свободного пространства. Величины ϵ'' рассчитывались по соотношению $\epsilon'' = \epsilon' \text{tg}\delta$. В случае высокочастотных измерений $\text{tg}\delta$ определялся из измеренных значений ϵ' и ϵ'' . Низкочастотная и высокочастотная проводимости ($\sigma_{\text{нч}}$ и $\sigma_{\text{свч}}$) вычислялись по соотношению $\sigma = \epsilon_0 \omega \epsilon''$.

Учитывая технологический процесс получения ПВС, в котором основным материалом служит поливинилацетат (ПВА), можно проанализировать экспериментальные результаты, рассматривая изготовленные пленки ПВС как систему ПВС + ПВА + вода, каждый компонент которой может давать вклад в их диэлектрические характеристики. Поскольку поливиниловый спирт – гигроскопичный полимер с ОН-группой, на его свойства могут влиять такие факторы, как метод его получения, молекулярно-массовое распределение, разветвленность, степень гидролиза, наличие остаточных ацетатных групп, воды [11–16]. Отмеченные факторы могут приводить к структурным неоднородностям пленок.

Измеренные ИК-спектры пленок ПВС (рис. 1) содержат характеристические полосы поглощения, которые относят к валентным колебаниям связей С–О при 1050–1140 см⁻¹ [17], С–Н/СН₂ при 2880–2960 см⁻¹ [1, 4, 17–19], О–Н при 3100–3500 см⁻¹ [1, 4, 17–20] и к деформационным колебаниям связей О–Н при 510–740 см⁻¹ [18] и СН₂ при 1320–1470 см⁻¹ [19]. Поглощения при 850 и 918 см⁻¹ приписываются колебаниям углеродного каркаса ПВС [4, 17]. При 1235 см⁻¹ наблюдается слабое поглощение, соответствующее колебаниям С–Н-связей [4, 17], а поглощение при 1660 см⁻¹ относится к валентным С=О-колебаниям карбонильной группы ПВС [4].

Измеренные низкочастотные зависимости параметров пленок ПВС представлены на рис. 2. Для конкретности в табл. 1 приведены эти значения для обеих пленок на частотах 60 Гц, 10 кГц и

Таблица 1. Низкочастотные электрофизические характеристики пленок поливинилового спирта

Образец	f , Гц	ε'	ε''	$\operatorname{tg}\delta$	$\sigma_{\text{нч}}$, См/м
1-nF	60	4.99	0.35	0.07	$1.33 \cdot 10^{-9}$
	10^4	4.15	0.22	0.05	$1.16 \cdot 10^{-7}$
	10^6	3.40	0.28	0.08	$1.50 \cdot 10^{-5}$
2-F	60	3.09	0.17	0.06	$7.11 \cdot 10^{-10}$
	10^4	2.67	0.12	0.05	$6.67 \cdot 10^{-8}$
	10^6	2.57	0.20	0.08	$1.08 \cdot 10^{-5}$

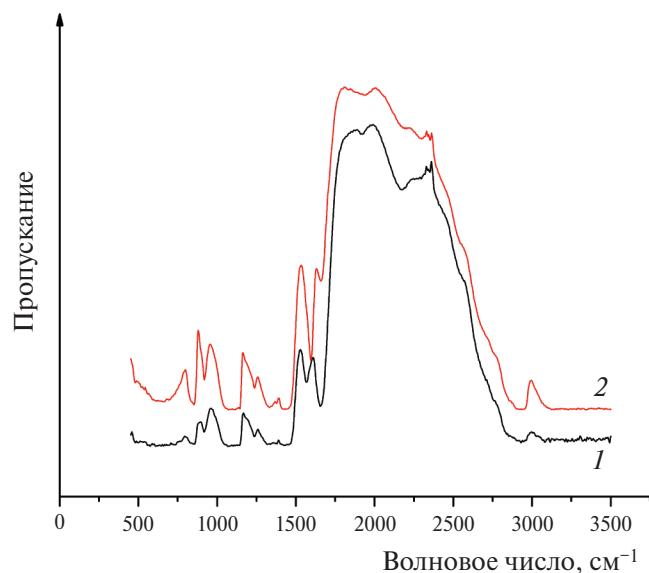


Рис. 1. ИК-спектры пленок, изготовленных из нефильтрованного (1) и фильтрованного (2) водных растворов поливинилового спирта: 1 – пленка 1-nF, 2 – пленка 2-F.

1 МГц. Уменьшение низкочастотных значений действительной части диэлектрической проницаемости ε' (рис. 2a) и рост значений $\sigma_{\text{нч}}$ (рис. 2г) с увеличением частоты типично для многих полимеров, и в литературе это связывается в основном с дипольной поляризацией [1, 21]. Поведение ε'' , по-видимому, отображает структурную неоднородность исследуемых полимерных пленок ПВС и неконтролируемое содержание воды.

Фильтрация водного раствора поливинилового спирта привела к изменению низкочастотных и высокочастотных значений КДП пленок ПВС. Низкочастотные значения ε' , ε'' , $\operatorname{tg}\delta$ и $\sigma_{\text{нч}}$ уменьшились при сохранении тенденции их частотной зависимости (рис. 2, табл. 1). Можно предположить, что образец 2-F, полученный из фильтрованного раствора ПВС, более однородный по составу, чем образец 1-nF, полученный из исходного раствора; в нем может быть меньше неконт-

Таблица 2. Высокочастотные электрофизические характеристики пленок поливинилового спирта при $f = 9.8$ ГГц

Образец	ε'	ε''	$\operatorname{tg}\delta$	$\sigma_{\text{свч}}$, См/м
1-nF	2.97	1.62	0.52	0.89
2-F	2.97	2.09	0.75	1.16

ролируемых примесей, что отражается на низкочастотных характеристиках. В табл. 2 приведены высокочастотные диэлектрические характеристики. Увеличение высокочастотных значений диэлектрических потерь пленки ПВС, приготовленной из отфильтрованного водного раствора ПВС, можно связать с более пористой структурой пленки 2-F, на что указывает ее меньшая плотность. Уменьшение плотности, по-видимому, связано с увеличением свободного объема [16], при изменении соотношения воздух – связанная вода.

Представленные в настоящей работе низкочастотные и высокочастотные значения ε' и ε'' , превышающие аналогичные значения для порошка ПВС [14], свидетельствуют о роли воды, содержащейся в исследованных пленках ПВС. Адсорбированная вода влияет на диэлектрические и физико-механические свойства полимерных композиционных материалов [13, 15, 16, 21–23]. Низкотемпературный режим получения исследованных пленок ПВС (< 100 °C) способствует удержанию воды за счет ее взаимодействия с молекулами полимера. Испарение свободной воды происходит при температурах до 200 °C, а удаление химически связанной воды происходит в интервале 230–400 °C [19]. В исследованных пленках значения ε' (рис. 2a) гораздо меньше аналогичных для свободной воды [24], и это может быть обусловлено влиянием адсорбированной воды. Связывание молекул воды и ПВС в водном растворе, последующее присоединение молекул воды к группам полимерной молекулы ПВС могут ограничивать

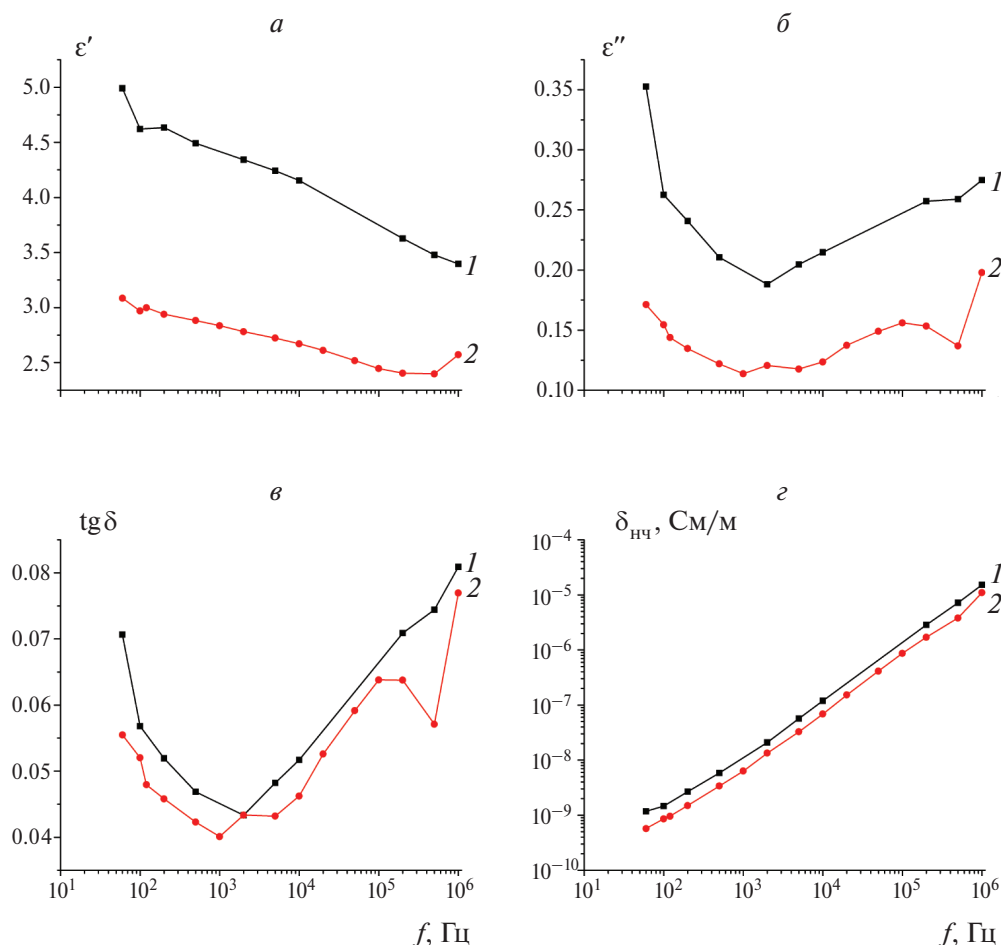


Рис. 2. Влияние фильтрации водного раствора поливинилового спирта на низкочастотные комплексные диэлектрические проницаемости и проводимости (ϵ' (а), ϵ'' (б), $\text{tg}\delta$ (в), $\sigma_{\text{нч}}$ (г)) пленок ПВС 1-нF (1) и 2-F (2).

их движение и увеличивать время релаксации по сравнению с молекулами свободной воды [14]. Сравнение частотных характеристик диэлектрической проницаемости воды в различных состояниях (твердом, адсорбированном, жидком) выявило сдвиг частотной дисперсии диэлектрической проницаемости в область более низких частот и существенное увеличение времени диэлектрической релаксации адсорбированной воды по сравнению с водой в жидкой фазе [24].

Диэлектрические характеристики пленок ПВС позволяют рассматривать возможность их использования в качестве основы полимерных композиционных материалов с углеродными наноразмерными наполнителями, поглощающих электромагнитное излучение [8, 10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены низкочастотные (25 Гц – 1 МГц) и высокочастотные (9.8 ГГц) измерения ком-

плексных диэлектрических проницаемостей и электропроводности полимерных пленок поливинилового спирта, полученных из водных растворов полимера. Продемонстрировано влияние фильтрации водного раствора поливинилового спирта на электрофизические параметры полученных из него пленок. При этом влияния фильтрации на ИК-спектры пленок не обнаружено и они (спектры) соответствуют приведенным в литературе. Поливиниловый спирт может рассматриваться как основа полимерных композиционных материалов с углеродными наноразмерными наполнителями, поглощающих электромагнитное излучение.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Тихомирову и А.М. Маркину за предоставление и измерение ИК-спектров пленок поливинилового спирта.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 122040500074-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy P.L., Deshmukh K., Chidambaram K. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 4676.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-00761-y>
2. Sahu G., Das M., Yadav M. et al. // Polymers. 2020. V. 12. 374.
<https://doi.org/10.3390/polym12020374>
3. Asriani A., Santoso I. // J. Phys. Sci. Eng. 2021. V. 6. P. 10.
<https://doi.org/10.17977/um024v6i12021p010>
4. Rani P., Ahamed M.B., Deshmukh K. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. 064008.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9853>
5. Rapisarda M., Malfense Fierro G.-P., Meo M. // Sci. Rep. 2021. V. 11. 10572.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-90101-0>
6. Kim M.P., Um D.-S., Shin Y.-E. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2021. V. 16. 35.
<https://doi.org/10.1186/s11671-021-03492-4>
7. Викулова М.А., Цыганов А.Р., Артюхов Д.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23110092>
8. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 32.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040094>
9. Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д., Перепелицина Е.О. и др. // Журнал физ. химии. 2023. Т. 97. № 1. С. 175.
<https://doi.org/10.31857/S0044453723010302>
10. Симбирцева Г.В., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 64.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23120117>
11. Kharazmi A., Faraji N., Hussin R. M. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 529.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.6.55>
12. Deshmukh K., Basheer Ahamed M., Deshmukh R.R. et al. // Eur. Polym. J. 2016. V. 76. P. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.022>
13. El-Bashir S.M., Alwadai N.M., AlZayed N. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1154. P. 239.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.043>
14. Yeow Y.K., Abbas Z., Khalid K. et al. // Amer. J. Appl. Sci. 2010. V. 7. P. 270.
15. Amin E.M., Karmakar N., Winther-Jensen B. // Progr. Electromag. Res. B. 2013. V. 54. P. 149.
16. Cobos M., Fernández M. J., Fernández D. // Nano-materials. 2018. V. 8. 1013.
<https://doi.org/10.3390/nano8121013>
17. Reddy P. L., Deshmukh K., Kovářík T. et al. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. 064007.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab955f>
18. Аллаяров С.Р., Корчагин Д.В., Аллаярова У.Ю. и др. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 1. С. 42.
<https://doi.org/10.31857/S0023119321010022>
19. Gil-Castell O., Cerveró R., Teruel-Juanes R. et al. // J Renew. Mater. 2019. V. 7. № 7. P. 655.
<https://doi.org/10.32604/jrm.2019.04401>
20. Pan X., Debije M.G., Schenning A.P.H.J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 28864.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c06415>
21. Kandhol G., Wadhwa H., Chand S. et al. // Vacuum. 2019. V. 160. P. 384.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.051>
22. Морозов Е.В., Ильичев А.В., Бузник В.М. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 54.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23110067>
23. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Храмова А.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 35.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23010090>
24. Simakov I. G., Gulgenov Ch. Zh., Bazarova S. B. // IOP Conf. Series: J. Phys. 2019. V. 1281. 012073.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012073>

DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF POLYVINYL ALCOHOL FILMS

G. V. Simbirtseva^{1*}, S. D. Babenko¹¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia***E-mail: sgvural@mail.ru*

Dielectric characteristics of polyvinyl alcohol films obtained from aqueous solutions of the polymer have been investigated. The results of low-frequency (25 Hz – 1 MHz) and high-frequency (9.8 GHz) measurements are presented. The influence of filtration of aqueous solution of polyvinyl alcohol on dielectric parameters of the studied samples was found. The IR spectra of both types of films are identical and correspond to the literature data.

Keywords: complex dielectric permittivity, electrical conductivity, IR spectroscopy, polyvinyl alcohol

REFERENCES

1. P.L. Reddy, K. Deshmukh, K. Chidambaram et al. J. Mater. Sci. Mater. Electron. **30**, 4676 (2019).
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-00761-y>
2. G. Sahu, M. Das, M. Yadav et al. Polymers **12**, 374 (2020).
<https://doi.org/10.3390/polym12020374>
3. A. Asriani, I. Santoso. JPSE (Journal of physical science and engineering) **6**, 10 (2021).
<https://doi.org/10.17977/um024v6i12021p010>
4. P. Rani, M.B. Ahamed, K. Deshmukh. Mater. Res. Express **7**, 064008 (2020).
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9853>
5. M. Rapisarda, G.-P. Malfense Fierro, M. Meo. Sci. Rep. **11**, 10572 (2021).
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-90101-0>
6. M.P. Kim, D.-S. Um, Y.-E. Shin et al. Nanoscale Res. Lett. **16**, 35 (2021).
<https://doi.org/10.1186/s11671-021-03492-4>
7. M.A. Vikulova, A.R. Tsyganov, D.I. Artyukhov et al. Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 1311 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312306009X>
8. G.V. Simbirtseva, N.P. Piven, S.D. Babenko. Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 323 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020233>
9. G.V. Simbirtseva, S.D. Babenko, E.O. Perepelitsina et al. Russ. J. Phys. Chem. A **97**, 243 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S0036024423010296>
10. G.V. Simbirtseva, S.D. Babenko. Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 1309 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060022>
11. A. Kharazmi, N. Faraji, R. M. Hussin et al. Beilstein J. Nanotechnol. **6**, 529 (2015).
<https://doi.org/10.3762/bjnano.6.55>
12. K. Deshmukh, M. Basheer Ahamed, R.R. Deshmukh et al. Eur. Polym. J. **76**, 14 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.022>
13. S.M. El-Bashir, N.M. Alwadai, N. AlZayed. J. Mol. Struct. **1154**, 239 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.043>
14. Y.K. Yeow, Z. Abbas, K. Khalid et al. Am. J. Appl. Sci. **7**, 270 (2010).
15. E.M. Amin, N. Karmakar, B. Winther-Jensen. Progr. Electromag. Res. B **54**, 149 (2013).
16. M. Cobos, M. Jesús Fernández, D. Fernández. Nanomaterials **8**, 1013 (2018).
<https://doi.org/10.3390/nano8121013>
17. P.L. Reddy, K. Deshmukh, T. Kovářik et al. Mater. Res. Express **7**, 064007 (2020).
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab955f>
18. S.R. Allayarov, D.V. Korchagin, U.Yu. Allayarova et al. High Energy Chemistry **55**, 40 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S0018143921010021>
19. O. Gil-Castell, R. Cerveró, R. Teruel-Juanes et al. J. Renew. Mater. **7**, 655 (2019).
<https://doi.org/10.32604/jrm.2019.04401>
20. X. Pan, M. G. Debije, A. P. H. J. Schenning et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, **13**, 28864 (2021).
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c06415>
21. G. Kandhol, H. Wadhwa, S. Chand et al. Vacuum **160**, 384 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.051>
22. E.V. Morozov, A.V. Il'ichev, V.M. Bouznik. Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 1361 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060064>
23. M. V. Podzorova, Yu. V. Tertyshnaya, A. V. Khramkova. Russ. J. Phys. Chem. B. **17**, 163 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010098>
24. I.G. Simakov, Ch.Zh. Gulgenov, S.B. Bazarova. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **1281**, 012073 (2019).
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012073>