

DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLY[2-KYANOETHYL(VINYL)ETHERU]

FRANCESCO PIANA a JIŘÍ PFLEGER

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského
nám. 2, 162 06 Praha 6
piana@imc.cas.cz

Došlo 15.5.18, přijato 19.6.18.

Klíčová slova: polymerní dielektrika, relaxační jevy,
organická elektronika.

Úvod

S rozvojem organické elektroniky, ve které jsou elektronické prvky spolu s celými elektronickými obvody vyráběny levnými tiskařskými technikami¹, rostou požadavky na vývoj nových stabilních a mechanicky flexibilních materiálů², které lze připravit ve formě tiskařských barev a inkoustů vhodných pro použití v různých tiskových technikách³. Kromě elektricky vodivých polymerních materiálů s vyšší elektrickou vodivostí⁴, organických polovodičů s vyšší pohyblivostí náboje⁵ či vyšší účinností fotoelektrické konverze⁶, jsou potřeba též dielektrika s vyšší hodnotou dielektrické konstanty (relativní permitivity)⁷. Řada elektronických součástek, jako např. tranzistory řízené elektrickým polem⁸ nebo elektronické paměti⁹, ve své struktuře zahrnují i kondenzátor, který musí mít dostatečnou kapacitu, aby měly tyto součástky použitelné parametry¹⁰. Dosáhnout velké elektrické kapacity kondenzátoru lze použitím velmi tenké vrstvy dielektrika, což je ale při přípravě těchto vrstev tiskem velmi problematické¹¹. Tištěné vrstvy obsahují řadu defektů a nehomogenit, což zvyšuje svodový proud a pravděpodobnost dielektrického průrazu¹². Jedinou alternativou, jak dosáhnout vysoké kapacity kondenzátoru připraveného tiskovými technikami, je použití dielektrické vrstvy s vysokou hodnotou permitivity¹³. Potřeba nových polymerních materiálů s vysokou hodnotou permitivity není nová, podobný problém byl řešen již před padesáti lety v souvislosti s miniaturizací elektronických součástek a obvodů. Jiné jsou však současné cíle tohoto vývoje: je potřeba kvalitních dielektrik s vysokou permitivitou, aby byly dielektrické vrstvy odolné proti elektrickému průrazu a nebyly tak závislé na defektech vznikajících při velkoplošném tisku. Polymerní dielektrika s velkou hodnotou permitivity často obsahují velké množství polárních skupin¹⁴. Tyto polymery jsou hygroskopické, což za normálních podmínek způsobuje zvýšení jejich iontové elektrické vodivosti¹⁵. V kondenzátorech vyrobených z těchto polymerních dielektrik dochází k disipaci energie a zvyšuje se pravděpodobnost elektrického průrazu¹⁶. Kromě toho ionty přítomné v objemu dielektrika a zejména na jeho povrchu

mohou ovlivňovat transport nosičů náboje v přilehlé vrstvě organického polovodiče a zhoršovat parametry organického tranzistoru¹⁷. Na transport náboje má negativní vliv zejména jeho záchyt na lokalizovaných energetických stavech vyskytujících se ve vrstvě organického polovodiče přilehlé dielektriku, které se vytvářejí působením elektrostatických interakcí^{18,19}.

Poly[2-kyanoethyl(vinyl)ether], CEPVA, byl poprvé popsán již v roce 1954 jako polymer s vysokou hodnotou dielektrické konstanty²⁰. Uváděné hodnoty relativní permitivity ϵ' se pohybují okolo hodnoty 15 při frekvenci 1 kHz a pokojové teplotě²¹. V porovnání s polyvinylalkoholem (PVAL, $\epsilon' = 5$) je dielektrická konstanta CEPVA podstatně vyšší, což je způsobeno orientační polarizací kyanoethyl-etherových skupin, které mají velký dipólový moment dosahující hodnot $12 \cdot 10^{30}$ C m (cit.²⁰). Proti běžným polymerním dielektrikům, jejichž relativní permitivita je v rozmezí hodnot 2 až 3, představuje tedy CEPVA velmi dobře polarizovatelné dielektrikum²².

CEPVA se běžně připravuje jednoduchým způsobem reakcí polyvinylalkoholu s akrylonitrilem. Substituce není stoprocentní, jedná se vlastně o statistický kopolymer vinylalkoholu a 2-kyanoethyl(vinyl)etheru²³. Tento polymer je dobře rozpustný v polárních rozpouštědlech, velmi dobře se rozpouští např. v dimethylformamidu (DMF), a vytváří amorfní kompaktní a flexibilní vrstvy a samonosné filmy²⁴. Substituce hydroxylových skupin PVAL kyanoethyletherovými skupinami způsobuje významné snížení teploty skelného přechodu z 60 °C u PVAL na $T_g = 19$ °C v případě polymeru CEPVA, v závislosti na stupni substituce.

Dielektrické vlastnosti CEPVA jsou ovlivněny dynamikou polymerního řetězce a bočních skupin²⁵. V závislosti na teplotě jsou pozorovány tři relaxační mechanismy, které ovlivňují dynamiku polarizace způsobené orientací permanentních dipólů kyanoethyletherových skupin v působícím elektrickém poli²⁰. Při teplotách nad skelným přechodem se projevuje α -relaxace způsobená pohybem segmentů hlavního polymerního řetězce. Při nižších teplotách je pozorována tzv. β -relaxace spojená s pohyby bočních skupin. V dielektrických frekvenčních spektrech bývá pozorována ještě třetí relaxace α_2 , projevující se při teplotách 30 až 60 °C, jejíž mechanismus nebyl dosud zcela objasněn. Kromě toho se v polymeru při teplotách nad skelným přechodem uvolňuje pohyb zachycených iontů, který je urychlován dynamikou polymerního řetězce. Tyto pohyblivé ionty zvyšují elektrickou vodivost při vyšších teplotách a způsobují, že polymer se chová jako ztrátové dielektrikum.

Tento článek je zaměřen na podrobnou analýzu relaxačního chování polymeru CEPVA a jeho střídavé elektrické vodivosti v závislosti na obsahu kyanoethyletherových skupin při teplotách v rozsahu -150 až -100 °C. Byla měřena teplotní závislost komplexní permitivity metodou širokopásmové dielektrické spektroskopie ve frekvenčním intervalu 10^{-2} – 10^5 Hz. Zvláště jsme se zaměřili na interval nízkých teplot a nízkých frekvencí, kde se střídavá elektrická vodivost blíží vodivosti stejnosměrné. Vzhle-

dem k tomu, že polymer CEPVA má dobré mechanické a dielektrické vlastnosti i při velmi nízkých teplotách, což umožňuje jeho použití v nízkoteplotních aplikacích včetně leteckého a kosmického průmyslu, je podrobná znalost mechanismu elektrické vodivosti a polarizace v nízkoteplotním režimu velmi důležitá.

Experimentální část

Použité chemikálie

Poly(vinylalkohol) (PVAL), hmotnostní průměr molární hmotnosti $M_w = 146\,000 - 186\,000 \text{ g mol}^{-1}$, čistota $> 99\%$; akrylonitril, čistota $\geq 99\%$; a hydroxid sodný byly dodány firmou Aldrich, roztok hydroxidu amonného ($\geq 25\% \text{ NH}_3$) byl od společnosti Merck. Akrylonitril obsahoval jako inhibitor 4-methoxyfenol v množství 35 až 45 ppm, který byl před použitím odstraněn destilací.

Syntéza poly[2-kyanoethyl(vinyl)etheru]

Poly[2-kyanoethyl(vinyl)ether] (CEPVA, viz obr. 1) byl syntetizován podle postupu uvedeného v literatuře²³, modifikovaného následujícím způsobem: 20 ml vodného roztoku NaOH o koncentraci 3 mg ml^{-1} bylo smícháno s 10 ml roztoku amoniaku ve vodě (25 %). Do této směsi bylo přidáno 10 g PVAL a za stálého intenzivního míchání byl po kapkách přidán akrylonitril v celkovém množství 100 ml. Vzniklá disperze byla pomalu zahřáta na teplotu zpětného toku a nechána reagovat po dobu 6 hodin. Výsledkem byl reakční produkt ve formě homogenního nažloutlého roztoku CEPVA. Pevný polymer byl získán přesrážením tak, že tento roztok byl pomalu přidán za stálého míchání do 3 l roztoku ethanolu ve vodě v objemovém poměru 1: 10. Vzniklá jemná disperze čistého polymeru byla centrifugována, sediment promyt destilovanou vodou, sušen ve vakuové sušárně při pokojové teplotě a následně sušen ve vakuu při 80°C . Stupeň substituce PVAL kyanoethylovými skupinami po reakci s akrylonitrilem byl měřen elementární analýzou ze stanoveného poměru prvků C, H a N na přístroji Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analysis (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, U.S.). Z analýzy vyplývá, že dosažený stupeň substituce byl 67 %. Molární hmotnost připraveného polymeru byla $M_w \sim 160\,000 \text{ g mol}^{-1}$. Takto připravený polymer je dále označován jako CEPVA67. Rozdíl v přípravě tohoto polymeru oproti komerčně dostupnému je v použití roztoku amoniaku ve vodě místo standardně používaného

kvarterní amonné soli, což umožňuje jednodušší následné čištění polymeru. Kromě toho zde byla pro separaci frakce PVAL s nižším stupněm substituce použita centrifugace místo filtrace.

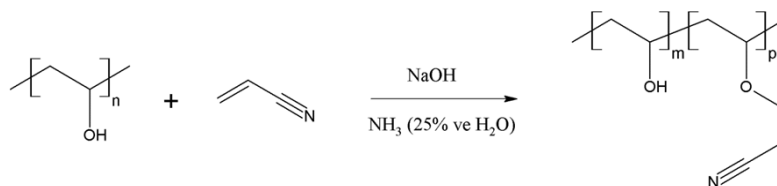
Dielektrické vlastnosti CEPVA, připraveného výše uvedeným modifikovaným způsobem, byly porovnány s vlastnostmi polymeru syntetizovaného standardním postupem v laboratořích Joint Stock Co. Plastpolymer, St. Petersburg, Rusko (polymer dále značen jako CEPVA80). Molární hmotnost tohoto polymeru byla nižší, $M_w = 132\,000 \text{ g mol}^{-1}$, a stupeň substituce byl 80 %, tedy vyšší než u polymeru připraveného výše uvedeným modifikovaným způsobem.

Příprava vzorků

Vzorky pro dielektrická měření byly připraveny nalitím roztoku polymeru v DMF. Pro tento účel byl CEPVA rozpuštěn za intenzivního míchání v DMF (koncentrace 50 mg ml^{-1}). Filmy o tloušťce asi $20 \mu\text{m}$ pro dielektrické měření byly připraveny odlitím na mosazné elektrody o průměru 20 mm, elektrolyticky pokryté vrstvou Au o tloušťce $2 \mu\text{m}$. Po nalití byly vrstvy sušeny nejprve na vzduchu po dobu 72 hodin při teplotě místnosti, potom na vzduchu po dobu 3 hodin při 80°C , 1 h při 110°C , a nakonec po dobu 3 hodin ve vakuu za tlaku 100 mbar. Tento vícestupňový pomalý proces vysychání byl zvolen proto, aby se zabránilo tvorbě bublin a nanoprasklinek v polymerním filmu, na kterých by mohlo dojít k elektrickému průrazu. Polymer vytváří průhledný film, který vykazuje integritu v celém testovaném teplotním rozsahu. Na povrch polymerního filmu byla umístěna elektrolyticky pozlacená horní mosazná elektroda o průměru 10 mm. Celoplošný elektrický kontakt byl dosažen aplikací mírného tlaku na horní elektrodu při zahřátí vzorku na 120°C po dobu 3 hodin v dusíkové atmosféře.

Dielektrická měření

Širokopásmová dielektrická spektroskopie (BDS) byla prováděna za použití analyzátoru Alpha-A (Novocontrol Technologies, Montabaur, Německo). Měření frekvenčních průběhů impedance probíhala za kvazizotermických podmínek v teplotním intervalu mezi -150 a 120°C s krokem 10°C a v rozsahu frekvencí (f) 10^{-2} až 10^5 Hz v dusíkové atmosféře s aplikovaným harmonickým střídavým napětím $V_{\text{rms}} = 1,0 \text{ V}$.

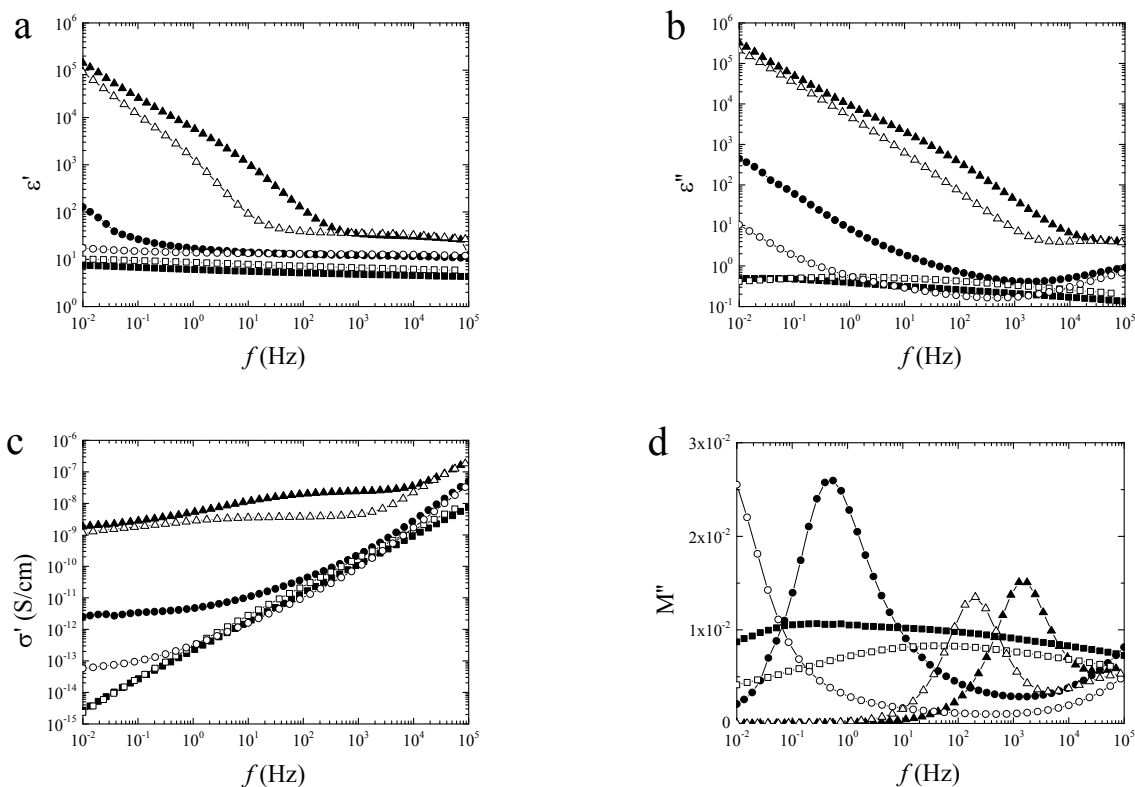


Obr. 1. Schéma syntézy a chemická struktura výsledného polymeru

Výsledky a diskuse

Dielektrické vlastnosti polymeru byly studovány v širokém rozmezí teplot -150 až $+100$ °C. Experimentální data frekvenčního průběhu reálné (ϵ') a imaginární (ϵ'') složky komplexní permitivity, reálné složky střídavé elektrické vodivosti (σ') a imaginární složky dielektrického modulu (M'') jsou vynesena na obr. 2a – d pro tři teploty charakteristické pro tepelné intervaly s výrazně odlišným chováním polymeru: $T = -100$ °C, při které je polymer výrazně pod teplotou skelného přechodu, $T = 20$ °C, tedy v okolí skelného přechodu, kdy dochází k přechodu polymeru ze skelného do kaučukovitého stavu, a při teplotě $T = 70$ °C, vysoko nad teplotou skelného přechodu, kdy jsou dielektrické vlastnosti ovlivněny dynamikou polymerních řetězců. Jsou porovnávány dielektrické vlastnosti obou šarží polymerů CEPVA67 a CEPVA80. Z grafu frekvenční závislosti reálné části komplexní permitivity je patrný nárůst hodnot s rostoucí teplotou způsobený rostoucí pohyblivostí polymerních segmentů a bočních skupin polymeru, zvláště při nízkých frekvencích. Při nízkých teplotách (viz křivky pro teplotu -100 °C) je u obou studovaných polymerů reálná část komplexní permitivity téměř frekvenčně nezávislá a v celém frekvenčním oboru je $\epsilon' > 4$,

přičemž u polymeru CEPVA80 je přibližně o 20 % vyšší, což odpovídá vyššímu obsahu kyanoethyletherových skupin v polymeru. S rostoucí teplotou dochází k nárůstu permitivity zvláště při nižších frekvencích, přičemž nabývá velmi vysokých hodnot až $\epsilon' \sim 10^5$. Takový průběh nemůže být vysvětlen orientační polarizací dipólových skupin polymeru ani při relativně velkém dipólovém momentu $d = 12 \cdot 10^{-30}$ C m, ale většinou se přisuzuje polarizačním jevům na rozhraní elektrody a polymeru. Ve frekvenčním rozsahu 1–100 Hz pak je při teplotách nad skelným přechodem patrný skokový pokles ϵ' s rostoucí frekvencí, který se s rostoucí teplotou posouvá do vysokofrekvenční oblasti. Tento pokles je přisuzován α -relaxaci polymeru způsobené pohyby objemnějších skupin s delším relaxačním časem. Zatímco α -relaxace je pozorovatelná ve frekvenčních dielektrických spektrech až při vyšších teplotách blízkých se teplotě skelného přechodu, nízkoteplotní oblast je ovlivněna procesy souvisejícími s orientační polarizací bočních skupin, označovanými jako β -relaxace. K této orientační polarizaci dochází poměrně snadno i při velmi nízkých teplotách, protože postranní skupiny, nesoucí dipólový moment, mohou volně rotovat kolem jednoduché kovalentní vazby a jsou poměrně malých rozměrů.



Obr. 2. Frekvenční závislosti reálné (a) a imaginární (b) složky komplexní permitivity, reálné části střídavé elektrické vodivosti (c) a imaginární složky modulu (d) polymeru CEPVA67 se stupněm substituce 67 % (plné symboly) a CEPVA80 se stupněm substituce 80 % (prázdné symboly) při teplotách -100 °C ($-\blacksquare$, $-\square$), 20 °C ($-\bullet$, $-\circ$) a 70 °C ($-\blacktriangle$, $-\triangle$)

Frekvenční závislost celkové komplexní permitivity polymerů se matematicky vyjadřuje Havriliakovým-Negamovým vztahem:

$$\varepsilon^* = \frac{\sigma_{\text{DC}}}{i\varepsilon_0\omega^s} + \left\{ \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i\omega\tau)^a)^b} \right\} \quad (1)$$

kde $\omega = 2\pi f$, τ je časová konstanta relaxačního procesu, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ je rozdíl limit reálné části komplexní permitivity pro nízkou a vysokou frekvenci, σ_{DC} je stejnosměrná vodivost, která je v případě polymeru se saturovaným polymerním řetězcem většinou iontového typu; a a b jsou empirické fitovací parametry relaxačního procesu vyjadřující disperzi relaxačních parametrů v amorfním či polykrystalickém prostředí polymeru, přičemž parametr a vyjadřuje nesymetrii procesu a parametr b rozptyl relaxačních parametrů. V případě, že a a b jsou rovny jedné, se Havriliakova-Negamova rovnice redukuje na klasický Debyeův proces s jedním relaxačním parametrem τ .

Časová konstanta relaxačního procesu τ se nejčastěji získává z imaginární části komplexní permitivity jako maximum f_{max} frekvenční závislosti příslušného relaxačního procesu ($\tau = 1/(2\pi f_{\text{max}})$). Jak vidno z obr. 2b, toto maximum může být z důvodu velkého rozptylu relaxačních časů velmi nevýrazné. Pro podrobnější analýzu relaxačních procesů v polymeru je výhodnější místo reálné části komplexní permitivity diskutovat frekvenční závislost ztrátového modulu M'' , který je roven imaginární části modulu $M^* = 1/\varepsilon^*$. Při frekvenci, kde M'' dosahuje maxima, dochází k maximální disipaci energie v polymeru. Dielektrická spektra této veličiny jsou vynesena na obr. 2d. Na grafu jsou pro teplotu -100°C patrná maxima při frekvencích f_{max} , pro které platí $f_{\text{max}} = \varepsilon_0 / (2\pi\varepsilon_\infty\tau)$, kde τ je charakteristický relaxační čas odpovídající procesu β -relaxace při dané teplotě. Relaxační čas příslušný β -relaxaci se s rostoucí teplotou posouvá k vyšším frekvencím (není na obrázku ukázáno). Kromě toho roste také intenzita relaxačního pásu, jelikož při vyšší teplotě se uvolňují rotační pohyby více bočních skupin. Tomu odpovídá i růst reálné části dielektrické konstanty s teplotou na obr. 2a.

Na obr. 2c je ukázána frekvenční závislost reálné části elektrické vodivosti σ' . Pro nízké teploty má tato závislost tvar mocninné funkce $\sigma' \sim f^s$ s exponentem $s \sim 0,9$. Jak velikost střídavé elektrické vodivosti, tak i exponent její teplotní závislosti se vzrůstající teplotou mírně rostou, charakter závislosti zůstává však zachován s výjimkou teplotního intervalu -90 až -70°C , kde frekvenční závislosti nelze popsat mocninnou funkcí s konstantním exponentem v celém frekvenčním rozsahu a elektrická vodivost není monotonní funkcí teploty. Na grafu na obr. 2c s logaritmickými osami je tato závislost dobře zřetelná. Velmi nevýrazná odchylka od této linearity je patrná u polymeru CEPVA80 v oblasti 10 až 100 Hz, kde frekvenční závislost modulu M'' vykazuje široký relaxační pás, a je interpretována jako příspěvek β -relaxace k reálné

části elektrické vodivosti. U polymeru CEPVA67 je tato odchylka od linearity téměř nezatelná, jelikož je pás odpovídající β -relaxaci velmi široký a posunut při stejné teplotě -100°C k nižším frekvencím.

Mocninný průběh frekvenční závislosti reálné části elektrické vodivosti pozorovaný při vyšších frekvencích ukazuje na příspěvek pohybu iontů, který se uplatňuje při vyšších frekvencích i při nízkých teplotách, jelikož při vysokých frekvencích jsou pozorovány jejich lokální pohyby.

S rostoucí teplotou dochází při teplotách kolem skelného přechodu k výraznému nárůstu elektrické vodivosti při nižších frekvencích, přičemž hodnoty se s klesající frekvencí asymptoticky blíží ke stejnosměrným hodnotám vodivosti. Tento průběh ukazuje na rostoucí příspěvek translačního pohybu iontů. Pohyb iontů se objevuje u polymerů většinou až v okolí α -relaxace, kdy nárůst volného objemu polymeru pohyb iontů umožňuje.

Elektrická vodivost je svázána se ztrátovým modulem vztahem:

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0 M'' / (M'^2 + M''^2) \quad (2)$$

kde ω je úhlová frekvence a ε_0 permitivita vakua. K rozlišení různých příspěvků k dielektrickému chování polymeru se s výhodou využívá Nyquistových diagramů, které ukazují závislosti imaginární části impedance na její reálné části pro různé frekvence. Na obr. 3 je vidět, že při teplotě -150°C a -70°C má tato závislost téměř vertikální průběh, což znamená, že se polymerní vrstva chová jako prostý kondenzátor s velmi malým příspěvkem elektrické vodivosti. Je vidět pouze nárůst imaginární složky impedance odpovídající rostoucí dielektrické konstantě ε' s klesající frekvencí, způsobený orientační polarizací bočních skupin. Při detailnějším pohledu (viz vložený obrázek) je vidět, že při vyšších frekvencích není průběh zcela lineární, závislost má konvexní průběh, což odpovídá náběhu β -relaxace při této teplotě. Při zahřátí vzorku na 10°C (obr. 3c) je vidět náběh α -relaxace, ale polymer má při této teplotě stále velmi dobré izolační vlastnosti. Oproti tomu při 90°C , tj. vysoko nad teplotou skelného přechodu polymeru, je na Nyquistově diagramu velmi dobře patrný polokruh odpovídající debyeovskému mechanismu relaxace a výrazný nárůst elektrické vodivosti (vložený obr. 3d).

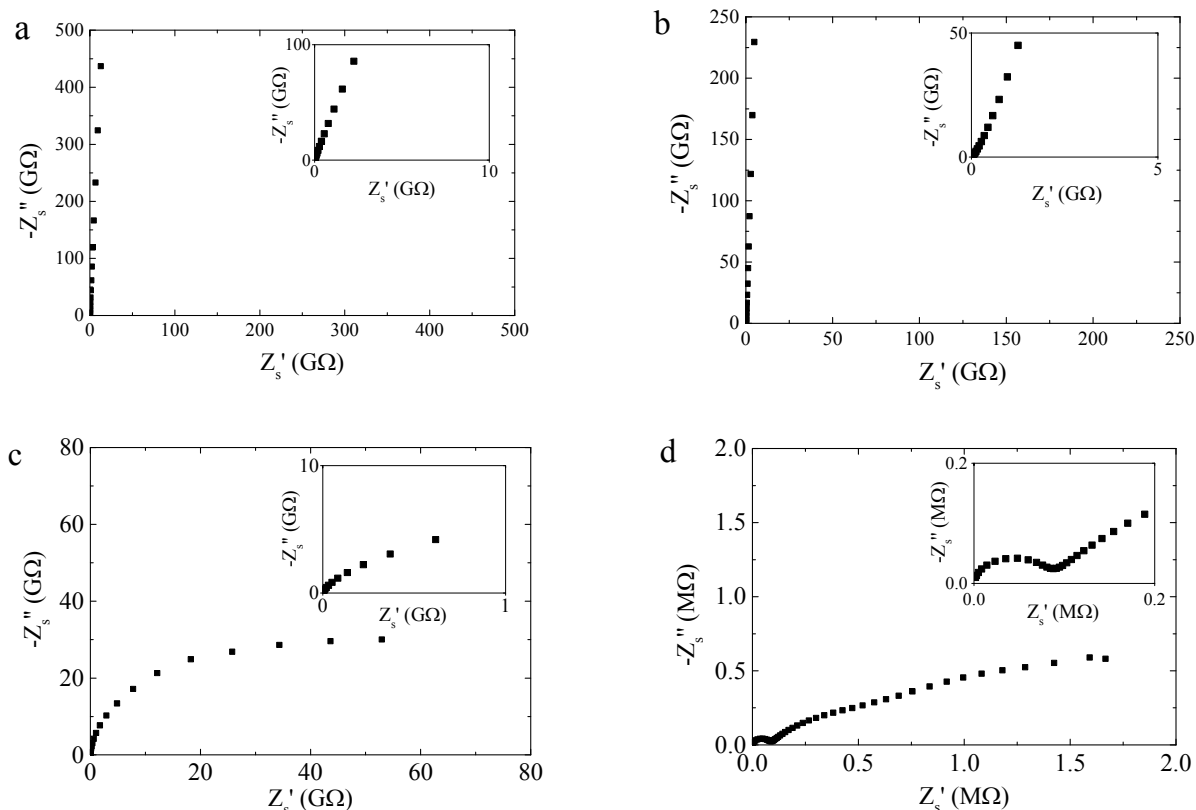
Na základě výše uvedené analýzy Nyquistových diagramů je zřejmé, že disipativní procesy v polymeru jsou při vyšší teplotě značně ovlivněny stejnosměrnou elektrickou vodivostí. Imaginární část dielektrické konstanty zahrnuje proto jak příspěvek relaxační, tak i příspěvek elektrické vodivosti $\sigma_0/\omega\varepsilon_0$. Příspěvek způsobený orientační polarizací bočních skupin však je svázán s reálnou částí dielektrické konstanty Kramersovými-Kronigovými relacemi. Toho lze s výhodou využít k oddělení příspěvku ohmické elektrické vodivosti od celkové imaginární části dielektrické konstanty. V našem případě jsme pro výpočet Kramersovy-Kronigovy transformace využili aproximace 1. řádu^{26,27}.

$$\varepsilon_{\text{KK}}'' = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'(\omega)}{\partial \log \omega} \quad (3)$$

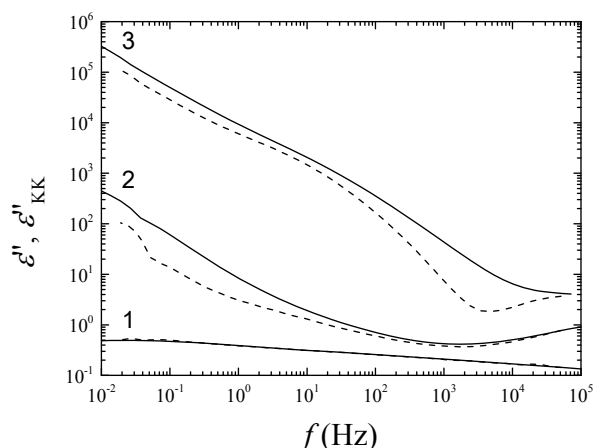
Tímto výpočtem lze získat hodnoty imaginární části komplexní permitivity bez vlivu ohmické vodivosti způsobené pohybem volných nábojů, které v našem případě mohou představovat disociované ionty zachycené polárními nitrilovými a hydroxylovými skupinami. Frekvenční průběhy imaginární části komplexní permitivity získané z měření a získané výpočtem podle vztahu (3) jsou uvedeny na obr. 4 pro tři různé teploty pro polymer CEPVA67. Při teplotě $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ jsou obě křivky téměř identické, a to i v nízkofrekvenčním oboru, což znamená, že disipativní procesy jsou způsobeny převážně relaxačními pohyby skupin na polymerním řetězci, v tomto případě β -relaxacemi způsobenými orientační polarizací kyanoethyletherových skupin. V okolí teploty skelného přechodu má křivka spočtená podle vztahu (3) při nižších frekvencích jiný průběh a nižší hodnoty v porovnání se změřeným průběhem imaginární části dielektrické konstanty. Při teplotě $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, tedy vysoko nad T_g , jsou změřené hodnoty elektrické vodivosti vyšší v celém studovaném frekvenčním rozsahu, což ukazuje na převládající vliv pohybu iontů na měřené cha-

rakteristiky. Tento nárůst elektrické vodivosti je způsoben disociací iontů při vyšší teplotě a zároveň vyšší pohyblivostí polymerních řetězců, která zvyšuje pohyblivost iontů v objemu polymeru²¹.

Z obr. 2c vyplývá, že limitní hodnoty elektrické vodivosti při nízkých frekvencích jsou pro oba polymery stejné, s výjimkou teplot v oblasti kolem $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. To ukazuje, že i přes vyšší obsah hydroxylových skupin u polymeru CEPVA67, připraveného modifikovaným způsobem, nedochází k nárůstu iontové elektrické vodivosti. Rozdíl v elektrické vodivosti při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ je způsoben tím, že polymer CEPVA67 má nižší teplotu T_g . Při teplotě $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ je proto díky větší pohyblivosti polymerních segmentů polymeru CEPVA67 kratší i relaxační čas charakteristický pro α -relaxaci polymeru. Nižší teplotu skelného přechodu polymeru CEPVA67 v porovnání s CEPVA80, ale i s homopolymerním PVAL, ze kterého byl CEPVA připraven, lze vysvětlit větším podílem hydroxylových skupin. U statistických kopolymerů podobně jako u některých polymerních směsí dochází v porovnání s příslušnými homopolymery velmi často k poklesu T_g (cit.^{28,29}). Tento jev je vysvětlován větší neuspořádaností systému polymerních řetězců statistického kopolymeru a s tím souvisejícím větším volným objemem.



Obr. 3. Nyquistův diagram impedance vrstvy CEPVA67 měřené při různých teplotách: $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b), $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d)



Obr. 4. Imaginární část komplexní permitivity polymeru CEPVA67 získaná z měřených hodnot (plná čára) a spočtená z reálné části komplexní permitivity (čárkovaná čára) pro teploty -100 °C (1), 20 °C (2) a 70 °C (3)

Závěr

Modifikací standardního postupu přípravy polymeru CEPVA byl připraven polymer s vyšším obsahem hydroxylových skupin. V porovnání se standardním postupem přípravy byl místo kvarterní amoniové soli při substituci PVAL kyanoethyletherovými skupinami použit roztok NH_3 (25 % ve vodě), což umožnilo jednodušší přípravu a lepší čištění polymeru od nežádoucích příměsí. Díky tomu nebyl zaznamenán v porovnání s polymerem připraveným standardním postupem nárůst stejnosměrné elektrické vodivosti. Polymer má vynikající filmtvorné a mechanické vlastnosti, vysoký specifický odpor a vysokou hodnotu permitivity i při nízkých teplotách. Je vhodným dielektrikem pro použití v tištěné organické elektronice i pro kryogenní aplikace.

Tento článek vznikl za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT) v rámci Národního programu udržitelnosti I (NPU I), Projekt POLYMAT, LO1507.

LITERATURA

- Yang L., Rida A., Vyas R., Tentzeris M. M.: IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 55, 2894 (2007).
- Jiang Y. Y., Guo Y. L., Liu Y. Q.: Adv. Electron. Mater. 3, 1700157 (2017).
- Minemawari H., Yamada T., Matsui H., Tsutsumi J., Haas S., Chiba R., Kumai R., Hasegawa T.: Nature 475, 364 (2011).
- Wang Y., Zhu C. X., Pfättner R., Yan H. P., Jin L. H., Chen S. C., Molina-Lopez F., Lissel F., Liu J., Rabiah N. I., Chen Z., Chung J. W., Linder C., Toney M. F., Murmann B., Bao Z.: Sci. Adv. 3, 1602076 (2017).
- Tsukamoto J., Mata J., Matsuno T.: Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 46, L396 (2007).
- Zhao M., Chang M. J., Wang Q., Zhu Z. T., Zhai X. P., Zarak M., Moshfegh A. Z., Song Y. L., Zhang H. L.: Chem. Commun. 51, 12262 (2015).
- Dang Z. M., Yuan J. K., Yao S. H., Liao R. J.: Adv. Mater. 25, 6334 (2013).
- Yan H., Chen Z. H., Zheng Y., Newman C., Quinn J. R., Dotz F., Kastler M., Facchetti A.: Nature 457, 679 (2009).
- Baeg K. J., Khim D., Kim J., Yang B. D., Kang M., Jung S. W., You I. K., Kim D. Y., Noh Y. Y.: Adv. Funct. Mater. 22, 2915 (2012).
- Naber R. C. G., Tanase C., Blom P. W. M., Gelinck G. H., Marsman A. W., Touwslager F. J., Setayesh S., De Leeuw D. M.: Nat. Mater. 4, 243 (2005).
- Huang W. G., Besar K., Zhang Y., Yang S. Y., Wiedman G., Liu Y., Guo W. M., Song J., Hemker K., Hristova K., Kymissis I. J., Katz H. E.: Adv. Funct. Mater. 25, 3745 (2015).
- Chen Q., Chu B. J., Zhou X., Zhang Q. M.: Appl. Phys. Lett. 91, 062907 (2007).
- Rahimabady M., Chen S. T., Yao K., Tay F. E. H., Lu L.: Appl. Phys. Lett. 99, 142901 (2011).
- Zhao L., Liu G. Z., Su J. C., Pan Y. F., Zhang X. B.: IEEE Trans. Plasma Sci. 39, 1613 (2011).
- Klauk H., Halik M., Zschieschang U., Schmid G., Radlik W., Weber W.: J. Appl. Phys. 92, 5259 (2002).
- Brebels J., Manca J. V., Lutsen L., Vanderzande D., Maes W.: J. Mater. Chem. A 5, 24037 (2017).
- Yoon W. J., Bhattacharyya D., Timmons R. B., Berger P. R.: Org. Electron. 11, 1767 (2010).
- Fratoddi I., Bearzotti A., Venditti I., Cametti C., Russo M. V.: Sens. Actuators, B 225, 96 (2016).
- Klein R. J., Barber P., Chance W. M., zur Loye H. C.: IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 19, 1234 (2012).
- Zhang Y., Chi Q. G., Liu L. Z., Zhang C. H., Chen C., Wang X., Lei Q. Q.: APL Mater. 5, 076109 (2017).
- Ostroverkhova O.: Chem. Rev. 116, 13279 (2016).
- Lutsyk P., Janus K., Sworakowski J., Generali G., Capelli R., Muccini M.: J. Phys. Chem. C 115, 3106 (2011).
- Toman P., Mensik M., Bartkowiak W., Pflieger J.: Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 7760 (2017).
- Vandeleur R. H. M.: Polymer 35, 2691 (1994).
- Piana F., Pflieger J., Jambor R., Ricica T., Macak J. M.: J. Appl. Polym. Sci. 134, 45236 (2017).
- Piana F., Kredatusova J., Paruzel B., Pflieger J.: Express Polym. Lett. 11, 731 (2017).
- Li X., Goh S. H., Lai Y. H., Deng S. M.: J. Appl. Polym. Sci. 73, 2771 (1999).
- Alekseev S. A., Sychev M. M., Korsakov V. G., Rodionov A. G., Ezhenkova L. L.: Polym. Sci., Ser. A 51, 1002 (2009).
- Borodzyulya V. F., Myakin S. V., Sudar N. T., Sheiko N. B., Rodionov A. G., Sychov M. M.: Phys. Solid

- State 55, 1647 (2013).
30. Steeman P. A. M., Vanturnhout J.: *Macromolecules* 27, 5421 (1994).
 31. Wubbenhorst M., van Turnhout J.: *J. Non-Cryst. Solids* 305, 40 (2002).
 32. Suzuki H., Mathot V. B. F.: *Macromolecules* 22, 1380 (1989).
 33. Kalogeras I. M.: *Thermochim. Acta* 509, 135 (2010).

F. Piana and J. Pflieger (*Institute of Macromolecular Chemistry CAS, Prague*): **Dielectric Properties of Poly[2-cyanoethyl(vinyl)ether]**

In the present work we describe the dielectric properties of the polymer dielectric poly[2-cyanoethyl(vinyl)

ether] (CEPVA) derived from polyvinylalcohol (PVAL) by functionalization with cyanoethyl groups to various degrees. Cyanoethyl groups introduce strong permanent electrical dipoles into the polymer. Because of a good mobility of the side groups and polymer segments and a large value of the side group dipole moment, the polymer is easily polarized in the applied electric field. The polymer relaxation behavior was studied on CEPVA thin layers prepared by casting from solution in dimethylformamide, using the broadband dielectric spectroscopy of in the temperature range of -150 to $+120$ °C and in a wide frequency range of 10^{-2} – 10^7 Hz. This work brings useful information for the development of polymeric dielectric materials for flexible printed electronics.

Keywords: polymer dielectrics, relaxation phenomena, organic electronics