

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.2

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ ПОЛІМЕР – ІОННИЙ ПРОВІДНИК В НАДВИСОКОЧАСТОТНОМУ ДІАПАЗОНІ

С.М. Махно

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ, e-mail: Stmax@ukr.net*

Проведено порівняльний аналіз електрофізичних властивостей полімерних композиційних матеріалів, що містять іонопровідні наповнювачі AgI, CuI в поліхлортрифторетилени та модифіковані йодидом срібла SiO₂ і пентапласт в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні та на низьких частотах.

Показано, що зменшення розмірів частинок (агрегатів) іонного провідника дозволяє значно підвищити поглинання електромагнітної енергії в НВЧ діапазоні за рахунок збільшення поверхні розділу фаз та релаксаційних процесів у полімерах.

Вступ

На сьогодні полімерні композиційні матеріали (ПКМ) є предметом інтенсивних досліджень у зв'язку перспективами їх практичного використання. Особлива увага приділяється нанокompозитам, характеристики яких залежать від хімічної природи, вмісту та дисперсності компонентів, завдяки чому виникають нові властивості, нехарактерні окремим складовим.

Матеріали на основі іонних провідників отримали широке застосування в різних галузях науки і техніки при розробці різноманітних пристроїв твердофазної електроніки, зокрема іоністори, інтегратори дискретної дії, елементи пам'яті та ін. В зв'язку з цим постає питання покращення фізичних властивостей таких матеріалів з метою розширення сфери їх застосування та діапазону експлуатації. Розв'язання поставленої задачі може бути здійснено шляхом створення ПКМ, у тому числі систем типу полімер – іонний провідник. Введення наповнювача до полімеру дозволяє усунути ряд недоліків, властивих іонним провідникам, що обмежують їх практичне застосування, а саме: схильність до деградаційних процесів, низькі показники фізико-механічних характеристик та ін. ПКМ можуть поєднувати переваги наповнювача (залежність електрофізичних параметрів від зовнішніх впливів, високі значення провідності тощо) і полімеру (хімічну стійкість, механічну міцність, технологічність). Внаслідок ефективної міжфазної взаємодії в таких системах можуть виникати нові, унікальні властивості, які вносять суттєвий вклад у властивості композитів в цілому [1, 2]. Відомо, що фізико-хімічна взаємодія на межі розділу компонентів є одним з визначальних факторів при формуванні структури і властивостей наноструктурних ПКМ.

Метою роботи було встановлення закономірностей впливу міжфазної взаємодії полімерних систем на електрофізичні властивості в НВЧ-діапазоні.

Об'єкти і методи дослідження

В роботі досліджено ПКМ таких систем: поліхлортрифторетилени (ПХТФЕ) – AgI–SiO₂, ПХТФЕ–SiO₂/AgI (містить кремнезем, модифікований йодидом срібла), ПХТФЕ–CuI–SiO₂, пентапласт–AgI та пентапласт/AgI (пентапласт, модифікований йодидом срібла).

Використано поліхлортрифторетилен марки П ГОСТ 13744-87 з розміром частинок ~ 200 нм, що мали форму, близьку до сферичної, високодисперсний кремнезем (SiO_2) марки А-300 ГОСТ 14922-77. Пентапласт (3,3-біс(хлорметил)оксаоксациклобутан) з розміром частинок 40 мкм форми, близької до кубічної. Йодид срібла одержували шляхом осадження з розчину в результаті хімічної реакції обміну нітрату срібла та йодиду калію. Гідрофілізація поверхні пентапласту здійснювалась почерговою обробкою циклогексаном та диметилхлорсиланом. Фазовий склад одержаного йодиду срібла контролювали за допомогою методу рентгенофазного аналізу на дифрактометрі ДРОН-4-07 з геометрією зйомки по Бреггу-Бретано. Для контролю структури та розмірів частинок використано електронний мікроскоп JSM-35.

Перед формуванням зразків інгредієнти ретельно перетирались в агатовій ступці, послідовно додаючи до іонного провідника SiO_2 (якщо потрібно) та полімер Зразки ПКМ одержували методом пресування механічної суміші за температур плавлення полімерів та тиску 2 МПа.

Комплексну діелектричну проникність в залежності від температури вимірювали за допомогою НВЧ-інтерферометра [3], електропровідність на низьких частотах – вимірювача іммітансу Е7-14 .

Пористість зразків визначали методом гідростатичного зважування. Для полімерних систем пористість зразків не перевищувала 2 %.

Результати та їх обговорення

В роботі досліджено взаємовплив складових ПКМ та встановлено загальні закономірності фізичних процесів в залежності від температури та вмісту компонентів.

В [4 – 6] досліджено залежності електропровідності полімерних композитів від концентрації наповнювача на постійному струмі та в НВЧ діапазоні. Авторами встановлено, що електропровідність композитів залежить тільки від концентрації наповнювача, а не від його структури. У випадку відсутності міжфазної взаємодії після порогу перколяції концентраційна залежність електропровідності від вмісту електропровідного наповнювача має лінійний характер на НВЧ.

В [7] показано, що на НВЧ у системі ПХТФЕ–AgI на концентраційній залежності ϵ' та ϵ'' спостерігається максимум, обумовлений наявністю міжфазної взаємодії. Максимум спостерігається при вмісті йодиду срібла 75 % мас., що відповідає 50 % об'ємної долі наповнювача. За таких умов в системі утворюється найбільша міжфазна поверхня, що сприяє максимальному прояву поверхневих явищ.

Одним із методів збільшення міжфазної поверхні двокомпонентних систем є зменшення розмірів частинок (агрегатів) наповнювача. Подрібнення частинок речовини без стабілізації розмірів призводить до їх злипання та утворення агрегатів. Для запобігання цьому можна ввести в систему дисперсну речовину з високими значеннями питомої поверхні та питомого опору, наприклад високодисперсний кремнезем (SiO_2).

Дійсно, система ПХТФЕ–AgI–(0,5 %) SiO_2 має дещо нижчі (на 5 – 10 %) значення порогу перколяції на низьких частотах, та концентрації різкого підйому ϵ' та σ в НВЧ-діапазоні. Рис. 1, а, б відображає зміни ϵ' та σ , що відбуваються в системі при наявності третьої компоненти. Електропровідність на НВЧ визначали з рівняння $\sigma = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''$, де ω – циклічна частота електромагнітного випромінювання, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – абсолютна діелектрична проникність вакууму.

Спостерігається зростання діелектричних характеристик до масового вмісту йодиду срібла 70 %. В околі максимуму ϵ' та σ значення менше для трикомпонентної системи, оскільки збільшується вміст SiO_2 по відношенню до полімеру. Це пов'язано з тим, що густина кристалічного йодиду срібла у 2,5 рази більша ніж у ПХТФЕ. Збільшен-

ня вмісту SiO_2 сприяє зростанню поверхні взаємодії $\text{SiO}_2 - \text{AgI}$ [8], що блокує взаємодію полімеру з суперіонним провідником і перешкоджає значним змінам електропровідності системи.

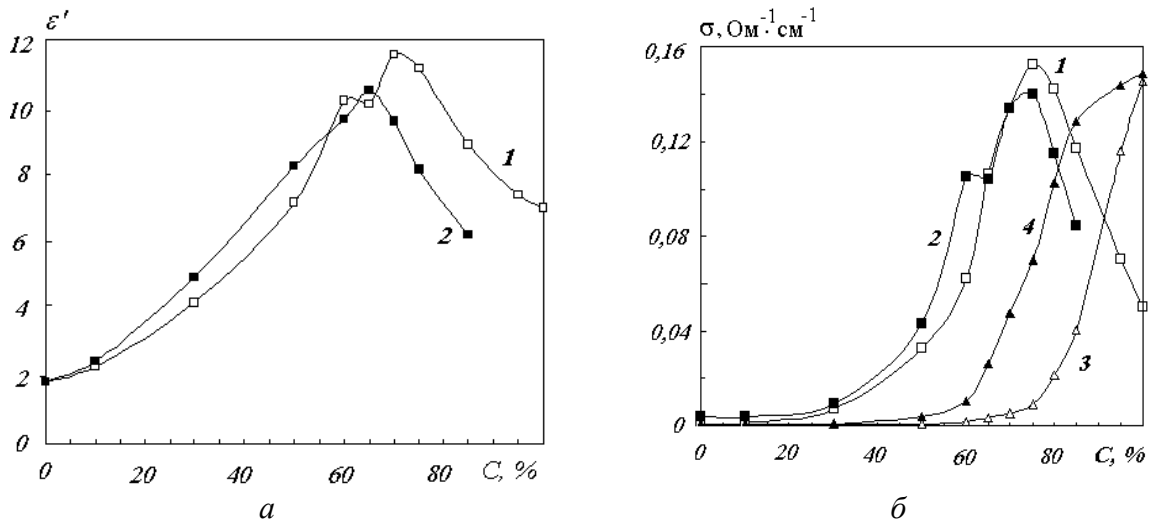


Рис. 1. Залежність діелектричної проникності (а) та електропровідності (б) від вмісту йодиду срібла для систем ПХТФЕ–AgI (криві 1, 3) і ПХТФЕ–AgI–SiO₂ (криві 2, 4) на частотах: 9 ГГц (криві 1, 2) і 1 кГц (криві 3, 4).

Технологічні умови хімічного модифікування поверхні SiO_2 йодидом срібла істотно впливають на розмір частинок AgI, завдяки чому досягається значне їх зменшення. Для низьких концентрацій наповнювача можна одержати на поверхні SiO_2 наночастинки іонного провідника [9]. Для високих концентрацій AgI, як показали електронно-мікроскопічні дослідження, розмір частинок AgI на поверхні кремнезему становить 0,5 – 1 мкм, що утворюють розгалужені кластерні структури. При концентрації 60 % частинки SiO_2 повністю вкриті йодидом срібла. Рентгеноструктурний аналіз показав відсутність побічних речовин в системі SiO_2/AgI після її синтезу. Розмір кристалітів одержаного йодиду срібла змінювався від 25 до 35 нм при зміні його концентрації від 5 до 60 %. Результати експериментальних досліджень ϵ' та σ від концентрації AgI систем $\text{SiO}_2\text{-AgI}$ (суміш) та SiO_2/AgI (діоксид кремнію, модифікований йодидом срібла), ПХТФЕ–AgI, ПХТФЕ– SiO_2/AgI зображені на рис. 2.

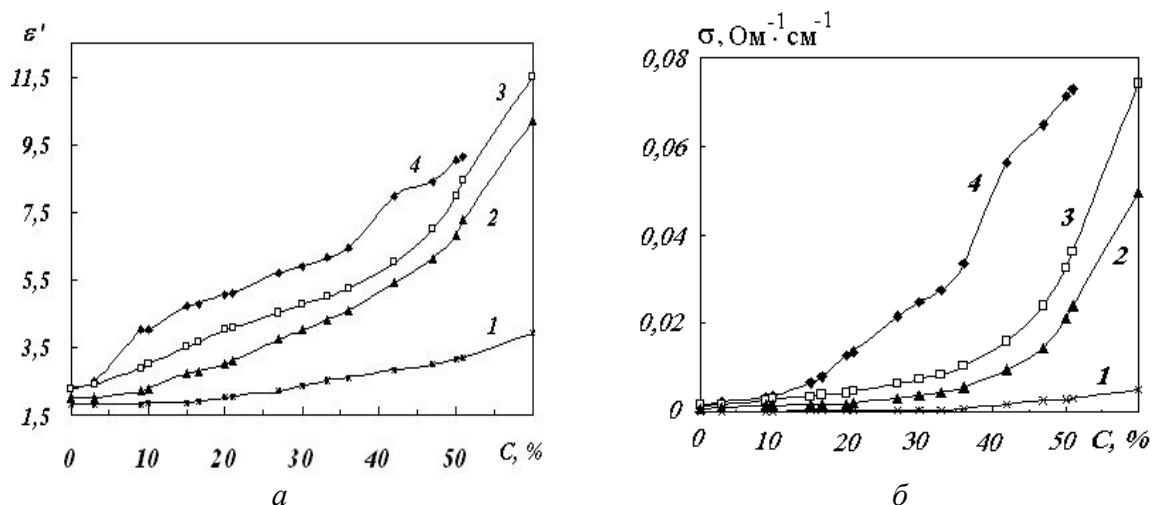


Рис. 2. Залежність діелектричної проникності (а) та електропровідності (б) від вмісту йодиду срібла на частоті 9 ГГц при температурі 433 К для систем: 1 – $\text{SiO}_2\text{-AgI}$, 2 – ПХТФЕ–AgI, 3 – SiO_2/AgI , 4 – ПХТФЕ– SiO_2/AgI .

В системі, отриманій шляхом хімічного модифікування поверхні SiO_2 , значно знижується концентрація різкого підйому ϵ' та σ в порівнянні з механічною сумішшю і становить близько 40 %. Однак суттєвого впливу на електрофізичні властивості за рахунок міжфазної взаємодії між SiO_2 та AgI не спостерігається. Цей вплив помітний, коли система SiO_2/AgI вводиться в полімерну матрицю ПХТФЕ. Концентрація різкого підйому значень ϵ' та σ зміщується на 10 % у порівнянні з системою SiO_2/AgI (рис. 2, крива 3), а значення ϵ' та σ зростають в кілька разів (рис. 2, крива 4), що вказує на особливу роль поверхневої взаємодії між AgI та полімером.

Ця гіпотеза підтверджується результатами електрофізичних досліджень системи ПХТФЕ– CuI (рис. 3). Йодид міді за кімнатних температур має високу електропровідність, одного порядку з AgI в суперіонному стані. З рис. 3 видно, що існують максимуми на залежностях ϵ' та σ від вмісту йодиду міді, які спостерігаються при нижчих концентраціях CuI в системі ПХТФЕ – CuI , ніж в системі ПХТФЕ – AgI . Введення в систему SiO_2 (1 %) значно підвищує значення ϵ' та σ на НВЧ. Порівнюючи результати досліджень систем ПХТФЕ– AgI та ПХТФЕ– CuI можна зробити висновок, що зміщення порогу перколяції на низьких частотах та концентрація різких підйомів значень ϵ' та σ на НВЧ можливо обумовлено тим, що частинки (агрегати) – CuI в полімері мають менший розмір ніж AgI .

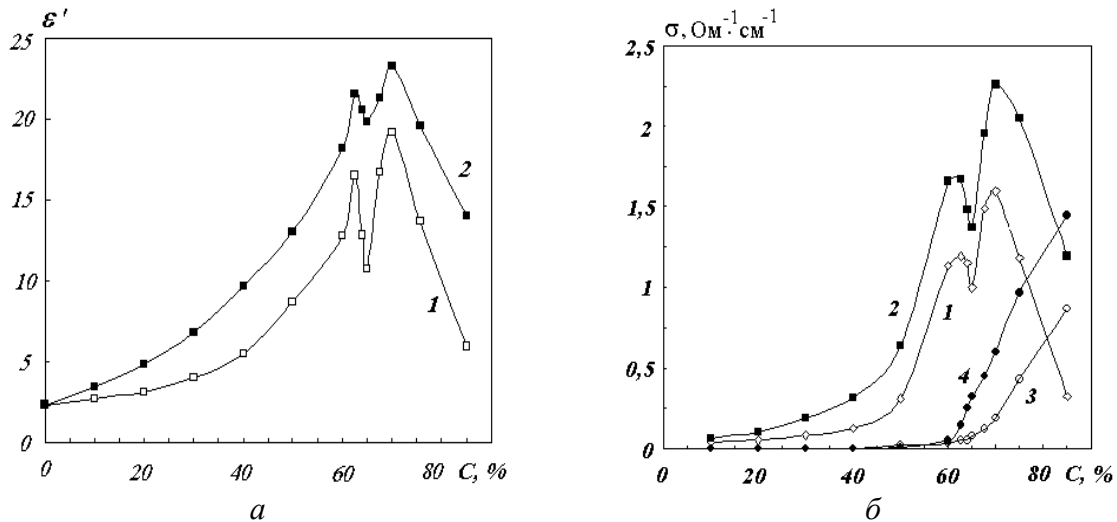


Рис. 3. Залежність діелектричної проникності (а) та електропровідності (б) від вмісту йодиду міді систем ПХТФЕ– CuI (криві 1, 3) і ПХТФЕ– CuI – SiO_2 (криві 2, 4) на частотах: 9 ГГц (криві 1, 2); 1 кГц (криві 3, 4).

Важливим результатом, на нашу думку, є наявність мінімуму в околі 65 % на концентраційних залежностях (рис. 1 та рис. 3), що пов'язано зі зміною розмірів частинок іонного провідника. Тобто, в процесі збільшення концентрації наповнювача до деякого значення існує певний розподіл частинок наповнювача в об'ємі полімеру. Подальше зростання концентрації призводить до утворення агрегатів із частинок іонного провідника, що зменшує питому поверхню на 15 – 20 % в залежності від форми частинок наповнювача. Отже, зменшення значень комплексної діелектричної проникності в околі 65 % (рис. 3) відбувається за рахунок зменшення питомої міжфазної поверхні взаємодії компонентів системи полімер – наповнювач. Вказаний мінімум на НВЧ спостерігається при значеннях концентрацій, що відповідають утворенню неперервних кластерів іонопровідних наповнювачів у вказаних системах. Неперервні перколяційні кластери утворюються після концентрації 75 % AgI (рис. 1, б, крива 3) та 65 % CuI (рис. 3, б, крива 3). Оскільки CuI за кімнатних температур є напівпровідником з дірковою провідністю, зростання значень ϵ' та σ на НВЧ в усьому дослідженому інтервалі концентрацій CuI

(рис. 3) можна пояснити, використовуючи модель просторового заряду та в рамках описаної моделі „провідник – поверхневий провідник – ізолятор” [10] Тобто, зниження електропровідності, що спостерігається для системи ПХТФЕ–AgI–SiO₂ в області високих концентрацій йодиду срібла (рис. 1, б), для аналогічної системи з йодидом міді не відбувається (рис. 3б) і може бути пов’язане з різним співвідношенням електронної та іонної складових провідності у наповнювачах.

Необхідно зазначити, що електропровідність в змінних полях σ є сумою двох складових – наскрізної провідності σ_d (яка співпадає з електропровідністю на постійному струмі) і релаксаційної складової (σ_r):

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_r.$$

Релаксаційна складова електропровідності [11] визначається сукупністю релаксаційних процесів у полімері, наповнювачі та на міжфазній границі. Як правило, домінуючим процесом, який визначає σ композитів з електропровідним наповнювачем в НВЧ діапазоні, є процеси міжфазної поляризації, які проявляються при високих значеннях питомої міжфазної поверхні.

Найбільше ці ефекти проявляються в системі полімер/іонний провідник, де полімер модифікований йодидом срібла. Для проведення відповідних досліджень було використано пентапласт, поверхню частинок якого було гідрофілізовано. Розмір частинок за такої методики повинен змінюватись в залежності від концентрації компонентів нелінійно, оскільки при зростанні концентрації йодиду срібла зменшується концентрація частинок полімеру, а отже кількість гідрофільних зв’язків.

На рис. 4 зображені залежності ϵ' та σ від концентрації для систем: пентапласт–AgI (одержана шляхом механічного змішування компонентів), пентапласт/AgI (одержана шляхом хімічного модифікування поверхні пентапласту йодидом срібла). З рис. 4 видно, що в процесі хімічного модифікування до концентрації AgI 60 % частинки мають значно менший розмір у порівнянні з системою пентапласт–AgI. Поріг перколяції на низьких частотах понижується на 10 %, а на НВЧ концентрація різкого підвищення зміщується в область низьких концентрацій на 30 %. Значення ϵ' та ϵ'' для системи пентапласт/AgI дещо вищі, ніж для системи пентапласт–AgI. Більш явно спостерігається мінімум на концентраційній залежності, який теж зміщується на 10 % у порівнянні з механічною сумішшю.

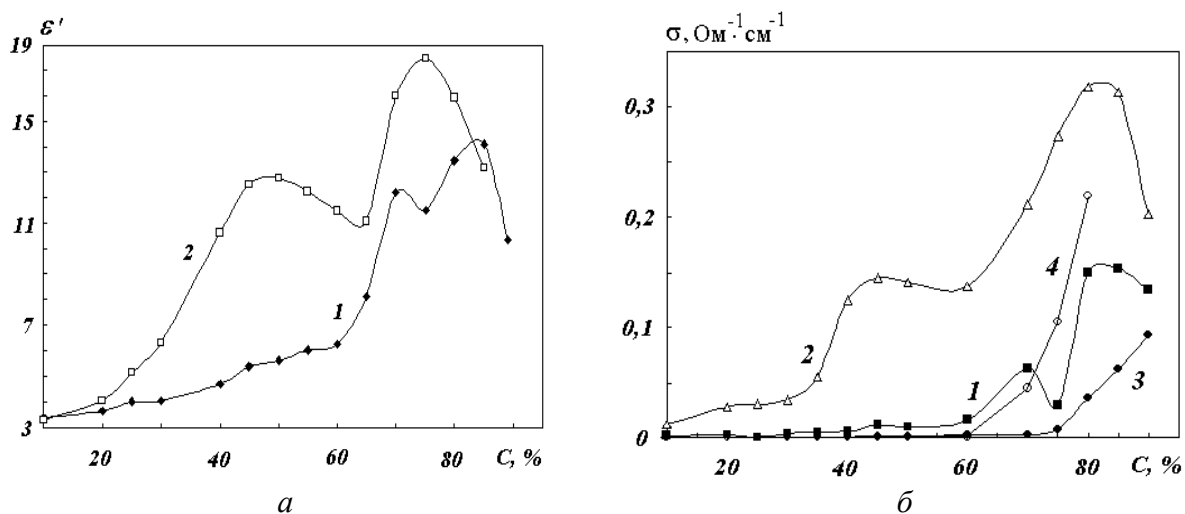


Рис. 4. Залежність діелектричної проникності (а) та електропровідності (б) від вмісту йодиду срібла систем пентапласт–AgI (криві 1, 3) і пентапласт/AgI (криві 2, 4) на частотах: 9 ГГц (криві 1, 2); 1 кГц (криві 3, 4).

Розглянуті системи проілюстровані рис. 1, б, 3, б та 4, б, на яких наведені дані електропровідності на НВЧ та низьких частотах. Електропровідність на НВЧ характеризує поглинання електромагнітного випромінювання в матеріалі, а на низьких частотах в основному свідчить про утворення повздовжніх електропровідних ланцюгів у зразку між електродами.

Аналіз цих залежностей показує, що поріг перколяції (протікання) на НВЧ повинен мати місце околі концентрацій, для яких він спостерігається на низьких частотах. Різке зростання значень провідності, що спостерігається для нижчих концентрацій на НВЧ (рис. 4, б, крива 2 – 25 %) у порівнянні з низькими частотами (рис. 4, б, крива 4 – 65 %) супроводжується збільшенням релаксаційної складової провідності σ_r . Це пов'язано з утворенням на поверхні полімеру поляризованих ділянок, які створюються поверхневими зарядами частинок іонного провідника. Кількість зарядів пропорційна кількості частинок, а отже величині міжфазної поверхні.

Така поведінка може бути наслідком існування менших частинок AgI в системі пентапласт/AgI у порівнянні з системою пентапласт–AgI. Наприклад, можуть проявлятися явища, подібні до описаних в [12], а саме наявність в наночастинках вторинного електронного та геометричного ефектів. Вторинний електронний ефект обумовлений тим, що в нанорозмірних частинках значна кількість атомів знаходиться на поверхні та має іншу електронну конфігурацію ніж атоми, розташовані всередині частинки, і призводить до зміни каталітичних властивостей. Геометричний ефект пов'язаний зі співвідношенням кількості атомів, що розташовані на поверхні (гранях, ребрах та вершинах) частинок, які мають різну кристалографічну координацію. Широко використовується в останні роки фотокаталіз з застосуванням напівпровідникових наночастинок і наноструктурних напівпровідникових плівок. Описані ефекти [12] можуть бути причиною поляризації полімеру на границі розділу фаз, а також зміни надмолекулярної структури полімеру та його часткової деструкції [7].

Зміна розміру частинок наповнювача впливає на кількість неоднорідностей на міжфазній поверхні. В однакових технологічних умовах не завжди вдається контролювати розмір частинок при зростанні кількості наповнювача в полімері.

Значення ϵ' та σ можуть зростати зі збільшенням концентрації іонного наповнювача, доки частинки однакові за розміром. При збільшенні концентрації наповнювача в системі пентапласт/AgI кількість частинок полімеру зменшується, а розмір частинок AgI зростає до утворення кластерних структур на поверхні частинок полімеру; утворюється система, подібна до пентапласт–AgI. Це призводить до зменшення питомої міжфазної поверхні, внаслідок чого концентрація заряджених диполів в системі і значення комплексної діелектричної проникності знижуються (діапазон концентрацій AgI 45 – 60 % рис. 4, крива 2).

Наявність на концентраційних залежностях двох максимумів і мінімуму між ними є характерною ознакою для досліджених систем. Особливістю таких систем є те, що об'ємна провідність σ_d наповнювача та поверхнева релаксаційна σ_r полімеру мають значення одного порядку величини на НВЧ.

Висновки

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновки, що додатковий внесок в дисипацію електромагнітної енергії в НВЧ діапазоні в композитах типу полімер–іонний провідник можливий за рахунок релаксаційної складової електропровідності, яка виникає за рахунок процесів міжфазної поляризації.

Збільшення значень комплексної діелектричної проникності а також розширення діапазону їх керованої зміни, для систем полімер–іонний провідник можна досягти

шляхом хімічного модифікування поверхні полімеру речовинами з іонною провідністю, що показано на прикладі системи пентапласт/AgI.

Виявлені концентрації іонопровідних наповнювачів в ПКМ, при яких відбувається зменшення комплексної діелектричної проникності при збільшенні вмісту наповнювача, що пов'язано з особливостями розподілу частинок наповнювача в об'ємі полімеру. Одержання ПКМ в таких діапазонах концентрацій є неефективним для практичного використання.

Література

1. Kartuzhanski A.L., Novikov B.V., Reznikov V.A. Fast ionic conduction aspect silver halide sensitivity centers // *J. Inf. Rec. Mater.* – 1990. – V. 18, № 6. – P. 409 – 416.
2. Наноматериалы и нанотехнологии / Ж.И. Алферов, А.Л. Асеев, С.В. Гапонов, П.С. Копьев, Э.А. Полторацкий, Н.Н. Сибельдин, Р.А. Сурис // *Микросистемная техника.* – 2003. – № 8. – С. 3 – 13.
3. Исследование диэлектрических свойств волокнистого материала / Л.Н. Ганюк, В.Д. Игнатков, С.Н. Махно, П.Н. Сорока. // *Укр. физ. журн.* – 1995. – Т. 40, № 6. – С. 627 – 629.
4. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия / И.А. Чмутин, С.В. Летягин, В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко // *Высокомолекуляр. соед.* – 1994. – Т. 36, № 4. – С. 699 – 713.
5. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот / И.А. Чмутин, Н.Г. Рывкина, А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко // *Высокомолекуляр. соед.* – 1996. – Т. 38, № 2. – С. 291 – 296.
6. Особенности электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем / И.А. Чмутин, Н.Г. Рывкина, А.Б. Соловьева, Н.Ф. Кедрина и др. // *Высокомолекуляр. соед.* – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1061 – 1070.
7. Электрофизические свойства системы полихлортрифторэтилен–дисперсный иодид серебра в сверхвысокочастотном диапазоне / О.М. Гаркуша, П.П. Горбик, Л.С. Дзюбенко, В.В. Левандовский, С.Н. Махно, М.В. Банкуцева // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2000. – Т. 22, № 8. – С. 12 – 18.
8. Вплив діоксиду кремнію на електрофізичні властивості системи поліхлортрифторетилен – йодид срібла / П.П. Горбик, В.В. Левандовський, Р.В. Мазуренко, С.М. Махно, О.О. Чуйко // *Доп. НАН України.* – 2005. – № 5. – С. 133 – 137.
9. Properties of nanodimensional silicon dioxide modified with silver iodide / P. Gorbik, V. Levandovs'kyi, R. Mazurenko, S. Makhno, V. Mishchenko, O. Orans'ka, E. Kondratenko, O. Chuiko // *Phys. and Chem. Solid State.* – 2006. – V. 7, № 4. – P. 713 – 716.
10. Уваров Н.Ф., Хайретдинов Э.Ф., Братель Н.Б. Композиционные твердые электролиты в системе AgI–Al₂O₃ // *Электрохимия.* – 1993. – Т. 29, № 11. – С. 1406 – 1410.
11. Влияние шунгитового наполнителя на структуру и свойства полипропилена / В.А. Тимофеева, А.Б. Соловьева, Н.А. Ерина, С.С. Рожков, Н.Ф. Кедрина, Т.С. Зархина, Л.В. Нецадина, Н.Н. Рожкова // *Высокомолекуляр. соед.* – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 145 – 154.
12. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматгиз, 2005. – 416 с.

THE ELECTRO PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER – IONIC CONDUCTOR SYSTEMS IN SUPER-HIGH FREQUENCY BAND

S.M. Makhno

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine General
Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

Electro physical properties of the polymer systems – ionic conductor the comparative analyses of the polymer composition materials is done containing ion-conducting fillers AgI, CuI in polychlorotrifluoroethylene, as well as modified by silver iodide SiO₂ and pentone in super high-frequency (SHF) range and at low frequencies.

It is shown that reducing the size of particles (aggregates) of the ionic conductors allows incredibly increase absorption of the electromagnetic waves of SHF range by increasing surface of the partition phase and relaxation processes in polymers.