

УДК 537.2.6

Рокицький М.О.*, Шут М.І.*, Левандовський В.В.*, Мазуренко Р.В.**

**Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова, м. Київ*

***Інститут хімії поверхні НАН України*

Електрофізичні властивості матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла

Проведено експериментальні дослідження впливу теплових полів на електрофізичні властивості полімерних композитів матрично-дисперсної системи (МДС) пентапласт – йодид срібла (AgI) з вмістом дисперсного наповнювача $0 \leq \varphi \leq 100$ % (об.) в діапазоні частот 0,1 – 10 кГц в температурному інтервалі 293 – 453 К. Отримані дані свідчать про значне зростання питомої електропровідності σ композитів пентапласт – AgI (більше трьох порядків величини) при $T > 420$ К. Результати обговорюються в рамках каркасної структурної моделі.

Незважаючи на досягнення в області синтезу полімерів із власною провідністю, проблема одержання електропровідних композиційних матеріалів не втрачає своєї актуальності, оскільки невисокі показники їх механічної міцності та хімічної стабільності обмежують можливість практичного використання.

В цьому аспекті перспективними можуть бути дисперснонаповнені композити на основі полімерів та речовин з фазовими переходами, зокрема діелектрик – суперіонік [1], в яких керування параметрами фазових переходів можливе за допомогою зовнішніх фізичних полів. Окрім того, властивості активних компонентів можуть істотно відрізнятися від аналогічних характеристик відповідних матеріалів, що може бути пов'язано, зокрема, з станом поверхні розділу фаз, проявом низькорозмірних явищ, взаємодією компонентів. Тому проведення досліджень у вказаному напрямі є актуальним, як з точки зору одержання нових фундаментальних знань, так і розробки перспективних матеріалів і технологій для потреб електроніки, надвисокочастотної техніки, приладобудування.

Метою роботи є вивчення особливостей електропровідності (σ) МДС пентапласт (3,3-біс(хлорметил)оксациклобутан) – AgI (суперіонний провідник з температурою фазового переходу 420 К) в частотному діапазоні 0,1 – 10 кГц в інтервалі температур 293 – 453 К при вмісті наповнювача (φ) від 0 до 100 %.

Електричні властивості пентапласту близькі до властивостей поліетилен-терефталату. Його електропровідність значно залежить від ступеня кристалічності. При кристалізації питомий електричний опір, розрахований за значенням залишкового струму, збільшується у 10 – 1000 разів [2]. Діелектричні

властивості пентапласту зберігаються при високих температурах і в умовах підвищеної вологості.

Для виготовлення зразків використано порошкоподібний пентапласт промислового виробництва марки БП. Після диспергування та фракціонування з використанням сит марки УКС-СЛ-200 з діаметром комірок 50 та 40 мкм одержували механічні суміші порошоків полімеру та наповнювача AgI марки "Ч". Дослідженнями методом оптичної мікроскопії показано, що дисперсний AgI переважно характеризувався розмірами частинок 2 – 8 мкм із формою, подібною до прямокутного паралелепіпеда, із співвідношенням сторін 1:1:3 та 1:1:2. Оскільки дисперсний AgI проявляв певну здатність до агрегації з утворенням близьких до сферичних об'єднань (діаметр 40 – 60 мкм), безпосередньо перед виготовленням зразків його додатково диспергували. Для видалення легких низькомолекулярних домішок порошок пентапласту перед змішуванням витримували в розрідженому повітрі протягом 24 год за температури 323 К. Зразки системи пентапласт – AgI готували в $p - T - t$ режимі (тиск – температура – час): нагрівання зі швидкістю 3.5 К/хв., витримка при $T = 483$ К протягом 15 хв за тиску 20 МПа; охолодження з розплаву зі швидкістю 0.5 К/хв, що відповідає технологічним умовам переробки композиту з урахуванням властивостей як наповнювача, так і полімерної матриці.

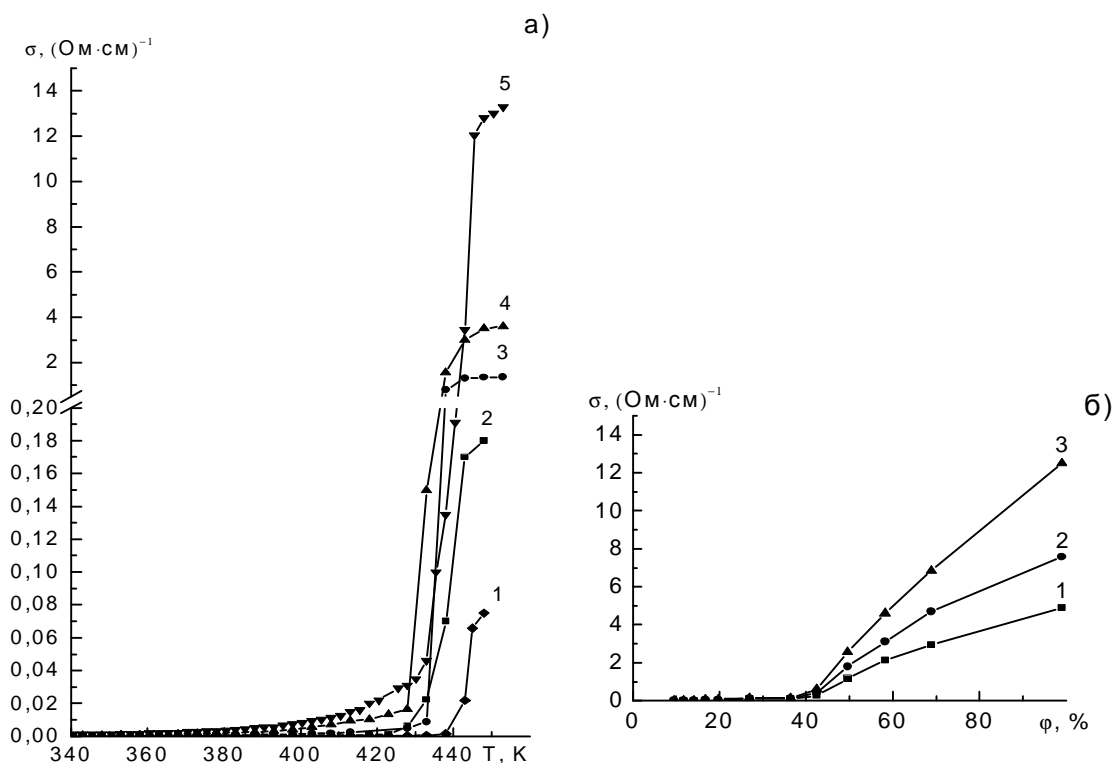


Рис.1. Температурні (а) та концентраційні (б) залежності питомої електропровідності σ композитів пентапласт – AgI.

(а) - концентрація AgI, %: 1 – 36; 2 – 42; 3 – 50; 4 – 69; 5 – 100;
 (б) Температура, К – 443; частота, кГц: 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 10.

Температурні та концентраційні залежності електропровідності представлені на рис. 1, (а, б). Результати досліджень температурної залежності питомої електропровідності композитів пентапласт – AgI на частотах 0,1, 1 та 10 кГц (рис.1, а) свідчать про різке зростання величини σ (більше трьох порядків величини) для AgI при $T > 420$ К, що пов'язано із стрибкоподібним збільшенням рухливості іонів срібла Ag^+ внаслідок фазового $\beta \rightarrow \alpha$ переходу AgI з діелектричного в суперіонний стан. На концентраційній залежності електропровідності (рис. 1, б) має місце стрімке збільшення величини σ ($T > 420$ К) для композитів, що містять $\phi > 42$ % наповнювача. Таке зростання пояснюється перколяційним переходом внаслідок утворення суцільного кластеру з частинок йодиду срібла в полімерній матриці. Про утворення такого кластеру в зазначеній області концентрацій наповнювача свідчать також результати досліджень концентраційних залежностей густини і пористості [3].

Слід відмітити, що характер концентраційних залежностей електропровідності від частоти для системи пентапласт – AgI якісно співпадає. Однак для композитів із вмістом наповнювача $\phi > 42$ % на частоті 10 кГц значення σ в 2 рази перевищують відповідні значення для частоти 0,1 кГц.

В області концентрацій AgI $0 < \phi < 42$ % при $T > 420$ К також спостерігалось явище незначного зростання електропровідності композитів пентапласт – AgI (рис. 1, (а, б)).

Явище зростання електропровідності σ композитів за вмісту наповнювача $\phi > 42$ % з підвищенням частоти пояснюється на основі модельних уявлень адсорбційної релаксації подвійного шару та RC-ланцюга [4]. Згідно з запропонованою моделлю на межі поверхні розділу діелектрик/суперіонік (пентапласт/AgI) під впливом адсорбційної взаємодії відбувається зміна структури суперіонного провідника, обумовлена додатковим розупорядкуванням жорсткої підґратки. За умов утворення неперервного перколяційного кластеру з частинок наповнювача внаслідок взаємодії з полімером виникає матриця поверхневого шару з суперіоніка, що має підвищену здатність до електропереносу, внаслідок чого зростає його внесок в утворення подвійного шару та прискорюється розряд катіонів (Ag^+) [5]. Окрім того, електропровідність у змінних полях є сумою двох складових – наскрізної σ' , (що, як правило, співпадає з електропровідністю на постійному струмі) та релаксаційної складової (σ_{rel}): $\sigma = \sigma' + \sigma_{rel}$. В свою чергу, релаксаційна складова електропровідності визначається сукупністю релаксаційних процесів у полімері, наповнювачі та на міжфазній границі [6].

Згідно з моделлю RC-ланцюга, частинки провідного наповнювача інтерпретуються як резистори, а опір контакту між двома частинками (який складається з опору міжфазної границі та опору полімерного прошарку) – як паралельно підключені ємність та резистор. Композит, таким чином, моделюється схемою, що містить велику кількість RC-ланцюгів, або один RC-ланцюг з узагальненими параметрами. З підвищенням частоти електропровідні шляхи, що являють собою нескінченний кластер, включають у себе прошарки між частинками, що призводить до їх спрямлення і зміни провідності системи [7].

Зростання електропровідності композитів в області концентрацій AgI $0 < \varphi < 42$ % при $T > 420$ К подібне до явища, виявленого в системі поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ) – AgI [8]. На нашу думку, таке зростання електропровідності композитів може пояснюватись наступними причинами:

– утворенням в матриці пентапласту випадкових “слабких” перколяційних містків із частинок AgI, які, як зазначалося вище, мають схильність до агрегації внаслідок їх фізико-хімічної взаємодії. У системах із провідними частинками дещо продовгуватої форми, якими є частинки AgI, та у системах, наповнених провідними волокноподібними матеріалами, ймовірність виникнення подібних містків значно підвищується. Слід відзначити, що при зменшенні об’ємного вмісту провідних частинок в таких композитах електричні контакти між ними можуть зберігатися навіть за малого вмісту наповнювача;

– дрейфом іонів Ag^+ в матриці пентапласту під дією електричного поля. У цьому випадку взаємодія дисперсних частинок наповнювача з полімерною матрицею створює умови для подолання рухливими іонами Ag^+ поверхневого бар’єру на межі розділу фаз AgI/пентапласт, внаслідок чого в композиті реалізується іонна провідність, як у рідині з великою в’язкістю. Враховуючи, що характерною особливістю іонів срібла в полімерних композиційних матеріалах є схильність до міграції в умовах проходження струму [8], а також те, що у системі пентапласт – AgI при $T > 420$ К полімерна матриця перебуває у високоеластичному стані (температура склування пентапласту 277 К), внаслідок чого рухливість іонів Ag^+ значна, можна зробити висновок про високу імовірність електроміграції іонів срібла в середовищі полімерної матриці під впливом зовнішнього електричного поля;

– модульованим температурно-активаційними флуктуаціями тунелюванням заряду через полімерний прошарок товщиною $\sim 10^{-9} - 10^{-8}$ м за відсутності прямих контактів між провідними частинками. Допущення базується на результатах досліджень електропровідності вуглецево- та металонаповнених ПКМ [9];

– стимульованою інжекцією іонів Ag^+ у матрицю пентапласту, внаслідок виникнення значних радіальних напруг взаємного стиснення на межі розділу полімер/суперіонік за умов значної різниці коефіцієнтів теплового розширення матриці та наповнювача з аномальною дилатометричною поведінкою [10].

Однак, поряд із цим, значення порогу перколяції для досліджуваної системи ($\varphi_c \sim 42$ %) на 11 % нижче, ніж для системи ПХТФЕ – AgI [11], для якої поріг перколяції виявляється за вмісту 53 % наповнювача, за однакового розміру частинок AgI і різного розміру – полімера: 45 та 0.2 мкм відповідно.

Цей факт може бути пояснено на основі каркасної моделі (рис. 2), в рамках якої вже було показано [12], що при збільшенні розмірів частинок полімеру (за незмінного розміру частинок наповнювача) необхідна для формування неперервного перколяційного кластеру концентрація зменшується.

Слід зазначити, що згідно з отриманими у роботі [13] температурними та концентраційними залежностями електропровідності σ композитів системи пентапласт – AgI на частоті 10 ГГц, розрахованими із співвідношення $\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''$, де f – частота, ϵ_0 – електрична стала, значення питомої електропровідності σ композитів системи пентапласт – AgI при $\varphi = 50$ % так само як і

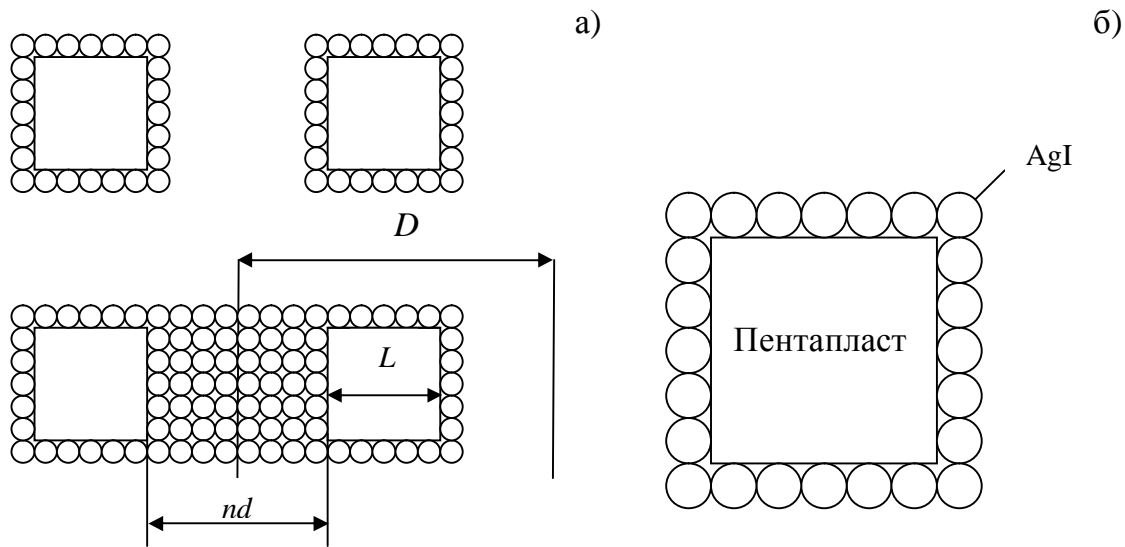


Рис.2. Каркасна модель системи пентапласт – AgI. D – період макронеоднорідності, L – лінійний розмір частинки пентапласта, nd – товщина стінки каркасу, n – кількість шарів наповнювача в стінці каркасу, d – лінійний розмір частинки AgI.

значення дійсної (ϵ') та уявної (ϵ'') складових комплексної діелектричної проникності в 2 рази перевищують відповідні показники суперіонного провідника (AgI). З концентраційної залежності питомої електропровідності σ (рис.3 (б)) видно, що із збільшенням вмісту наповнювача σ зростає. Найбільше значення σ спостерігається при φ , що становить 50 % AgI. При подальшому зростанні концентрації йодиду срібла провідність композитів зменшується. Останнє явище є нетривіальним, оскільки збільшення об'ємної доли провідного компоненту призводить до зменшення електричної провідності композиту в цілому.

Одержаний експериментально нелінійний характер залежності $s = f(j)$ можна пояснити тим, що в НВЧ діапазоні в провідності беруть участь не лише іони Ag^+ наповнювача, але й полімерний компонент [3, 10, 13, 14].

Таким чином експериментальні дослідження виявили значні зміни електрофізичних властивостей ПКМ в залежності від зміни температури, вмісту компонентів, їх структури та утворенню внаслідок активної взаємодії міжфазних шарів з особливою структурою і властивостями. Вони проявляються для полімерного компоненту:

- в утворенні навколо частинок наповнювача перехідних та пристінного шарів полімера з структурою і властивостями, що відрізняються від властивостей полімеру в об'ємі;
- в поступовій зміні НМС та властивостей при збільшенні вмісту наповнювача від три-, дво- до однокомпонентного складу з максимальною аморфізацією в околі 16 % AgI;
- в реалізації структурного перколяційного переходу “неперервні – ізольовані кластери” при зменшенні вмісту полімера.

Для дисперсного наповнювача:

- в реалізації структурного перколяційного переходу “ізолювані - неперервні кластери” при збільшенні вмісту наповнювача;
- перколяційний перехід для системи пентапласт - дисперсний йодид срібла спостерігається за вмісту 42 % AgI (з вимірювань у низькочастотному діапазоні) та 30 % AgI - (з вимірювань у НВЧ діапазоні [3, 13]). Екстремальний максимум в околі значень $\phi = 50$ % пов'язаний з максимальною поверхнею розділу між компонентами в суперіонному стані йодиду срібла.

Література:

1. Левандовський В.В., Горбик П.П., Янчевський Л.К., Комащенко О.В., Дубровін І.В., Бакунцева М.В., Шут М.І., Собецька О.М. Особливості електричної провідності системи поліхлортрифторетилен – дисперсний йодид срібла // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки Рівненського педінституту. – Рівне: РДПУ – 1997. – № 3. – С.47-49.
2. Мулин Ю.А., Ярцев І.К. Пентапласт. – Л.: Химия, 1975. – 120 с.
3. Рокицький М.О., Шут М.І., Махно С.М., Левандовський В.В., Горбик П.П. Тепло- та електропровідність композитів системи пентапласт – дисперсний суперіонний провідник (AgI) // Тезиси докладов ХХІІ научної конференції стран СНГ “Дисперсные системы”. – Одесса: Астропринт. – 2006. – С. 285-286.
4. Carbon Black – Polymer Composites: The Physics of Electrically Conducting Composites // Ed. by Sichel E.R. New York, Basel: Marcel Dekker. – 1982.
5. Букун Н.Г., Вакуленко А.М., Укше А.Е. Проводимость гетерогенных структур твёрдый электролит – полимер // Электрохимия. – 1981. – Т.19, № 6. – С.834-838.
6. Тимофеева В.А., Соловьёва А.Б., Ерина Н.А. Влияние шунгитового наполнителя на структуру и свойства полипропилена // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: КарНЦРАН. – 2006. №. 9. – С.146-154.
7. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1996. – Т.38, № 2. – С.291-296.
8. Бакунцева М.В., Горбик П.П., Комащенко О.В., Левандовський В.В., Махно С.М., Гаркуша О.М., Чуйко О.О. Дослідження електропровідності системи поліхлортрифторетилен – дисперсний йодид срібла // Доповіді НАН України. – 1998. – № 3. – С.78-81.
9. Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия (обзор) // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т.36, № 4. – С.699-713.
10. Гаркуша О.М., Горбик П.П., Левандовський В.В., Мазуренко Р.В., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Чуйко О.О. Термічно стимульовані коливання розмірів у системі поліхлортрифторетилен – дисперсний йодид срібла. // Доповіді НАН України. – 2004. – №5. – С.143-146.

11. *Мазуренко Р.В.* Властивості систем з розвиненою поверхнею на основі поліхлортрифторетилену, йодиду срібла та діоксиду кремнію: Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.18 // Інститут хімії поверхні НАН України. – К., 2005. – 18 с.
12. *Мамуня Е.П.* Структура и свойства полимерных композиций с электропроводящими наполнителями: Диссертация доктора физ.-мат. наук: 01.04.19 // Інститут хімії високомолекулярних соединений – К., 2003. – 330 с.
13. *Rokits'kyi M.A., Gorbyk P.P., Levandovs'kyi V.V., Makhno S.M., Kondratenko O.V., Shut N.I.* Electrophysical properties of polymer composites penton – silver iodide system in SF-region // *Functional Materials*. – 2007. – №1. – P.1-5.
14. *Семко Л.С., Черныш И.Г., Вовченко Л.Л., Мацуй Л.Ю.* Электрофизические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита // *Пластические массы*. – 1991. – № 8. – С.20-23.

Рокицкий М.А., Шут Н.И., Левандовский В.В., Мазуренко Р.В.

Электрофизические свойства матрично-дисперсной системы на основе пентапласта и йодистого серебра

АНОТАЦИЯ

Проведено експериментальні дослідження впливу теплових полів на електрофізичні властивості полімерних композитів матрично-дисперсної системи (МДС) пентапласт – йодид срібла (AgI) з вмістом дисперсного наповнювача $0 \leq \varphi \leq 100$ % (об.) в діапазоні частот 0.1 – 10 кГц в температурному інтервалі 293 – 453 К. Отримані дані свідчать про значне зростання питомої електропровідності σ композитів пентапласт – AgI (більше трьох порядків величини) при $T > 420$ К. Результати обговорюються в рамках каркасної структурної моделі.

Rokitskiy M.A., Shut N.I., Levandovskiy V.V., Mazurenko R.V.

Electrophysical properties of penton – silver iodide matrix-disperse system

SUMMARY

Experimental researches of heat fields influence on electrophysical properties of polymer composites of penton – silver iodide (AgI) matrix-disperse system (MDS) with volume filling φ from 0 to 100 % in 0.1 – 10 KHz frequency range from 293 to 453 K have been carried out. Received data indicates considerable increase of specific electroconductivity σ of penton – AgI composites (more than three orders of magnitude) at $T > 420$ K. Results discussed in frame structure model limits.