

УДК 621.311.6, 66.095.26

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАНАРНИХ СТРУКТУР КВАНТОВИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОЛІМЕРНИХ НАНОШАРІВ НА ПОЛІБЕНЗИМІДАЗОЛЬНИХ ВОЛОКНИСТИХ НАНОЛИСТАХ

О. В. БАЛАБАН¹, І. І. ГРИГОРЧАК¹, А. І. КОНДИР¹, О. С. ЗАІЧЕНКО¹,
Н. Є. МІТІНА¹, В. В. ДАЦЮК², С. Є. ТРОЦЕНКО², О. С. М'ЯГКОТА¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, Institut für Experimentalphysik

Нановолоконні двовимірні мати на основі суміші полібензімідазолу з телехелатним олігопероксидом отримано методом електроспінінгу. Доведено, що реакційноздатні пероксидні групи на поверхні нановолоконних матеріалів (НВМ) можна модифікувати шляхом радикально ініційованого прищеплення полімерних ланцюгів різної природи. На основі імпедансних залежностей синтезованих НВМ показано, що для них характерне явище "від'ємної" ємності. Досліджено вплив різних полімерних наночастинок, прищеплених до поверхні НВМ, на поляризаційні характеристики наноконструкцій. Показано, що особливістю отриманих структур є поєднання у деяких з них низького (< 1) значення тангенса кута електричних втрат у надзвичайно низькій частотній області (0,001...0,1 Hz) з дуже великими значеннями діелектричної проникності ($\sim 10^6$), що може призвести до створення квантових акумуляторів.

Ключові слова: діаграма Найквіста, імпеданс, нанолісти.

Уже більш як десятиліття є підвищена увага до формування наногібридизованих неорганічно/органічних і органічно/органічних композитів для отримання структур з широким спектром нових, невідомих досі властивостей [1, 2]. Незважаючи на певний прогрес щодо розвинення технологічних підходів та розуміння хімічних процесів у них, успіхи ще не можна вважати вражаючими, оскільки накопичений лише незначний досвід [3–5]. Припускаємо, що подальшого прогресу в комплексному дослідженні таких нанорозмірних гібридних матеріалів, спрямованому на розширення сфер їх практичного використання, насамперед в електроніці і молекулярній енергетиці, можна досягнути застосуванням олігомерних і супрамолекулярних об'єктів, з якими пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, які часто є парадоксальними [6, 7].

Останнім часом все інтенсивніше розвиваються нанотехнології, причому не лише в плані синтезу та досліджень нових наноматеріалів, а й можливості практичного їх застосування [8]. Нановолоконні матеріали (НВМ) є об'єктами таких досліджень, оскільки через малі діаметри волокон та високої пористості мембран, характеризуються великою питомою поверхнею [9]. Метод електроспінінгу широко використовують для отримання неперервних надтонких полімерних нанолістів з діаметром від десятків до сотень нанометрів. Такі нанолісти є цікавими як з наукової, так і з індустріальної точки зору, а саме, як матеріали для виготовлення фільтрів, тканинної інженерії, захисного одягу, електроніки, каталізу, керамічних волокон, систем доставки лікарських препаратів тощо [10]. Нижче використовували НВМ, які містять у своїй структурі реакційно здатні пероксидні фрагменти, що можуть ініціювати радикальну полімеризацію з поверхні, яка за-

безпечує прищеплення полімерних щіток до поверхні волокон. Такий підхід є новим та дає змогу модифікувати поверхню, забезпечуючи бажані фізико-механічні властивості, необхідні для створення матеріалів з неординарними електричними характеристиками. Тому мета роботи – синтезувати органічні волокнисті нанолісти і дослідити їх імпедансні залежності.

Матеріали і методика експериментів. Полібензимидазол (ПБІ) (Angene Chemical, Гонконг); мономери – N-вінілпіролідон (NBП) (Acros) та диметиламіноетилметакрилат (ДМАЕМ) (Aldrich) очищали вакуумною перегонкою; розчинники – диметилацетамід (Aldrich), н-пропіловий спирт (Merck) та ацетон (СфераСім, Україна) кваліфікації х.ч. використовували без додаткового очищення.

Полівінілацетат з кінцевою пероксидною групою (ПВА–МП) отримували за методикою [11]. В реактор додавали розчин динітрил азобісізомаляної кислоти (ДАК) (0,05 mol/l) та суміш вінілацетату (ВА) (4 mol/l) з телогеном 1-ізопропіл-3(4)-[1-(трет-бутил перокси)-1-метилетил] бензином (монопероксином, МП) (0,4 mol/l). Полімеризували упродовж 6 h за температури 343 К. Синтезували кополімер з бічною пероксидною групою (полі(ВА–ВЕП–МА)), а саме, кополімер ВА, пероксидвмісного мономеру 5-трет-бутилгідропероксид-5-метил-1-гексен-3-ін (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МА), згідно з методикою [12]. У реактор з мішалкою додавали суміш ВА (3,3 mol/l), ВЕП (3,3 mol/l) та МА (3,3 mol/l) з розчином ДАК (0,05 mol/l) в етилацетаті. Полімеризували за температури 343 К упродовж 8 h.

Формування волокнистих нанолістів методом електроспінінгу. Полівінілацетат з кінцевою пероксидною групою розчиняли в диметилацетаміді. Розчин ПВА–МП змішували з 25% розчином ПБІ в диметилацетаміді за співвідношення ПБІ:ПВА–МП – 0,65:0,35 mass%. Аналогічно готували суміш полімерів ПБІ та полі(ВА–ВЕП–МА) у співвідношенні 0,85:0,15 mass%. Для досягнення рівноваги в розчинах їх витримували за перемішування 12 h. Нанолісти отримували з використанням технології електроспінінгу за допомогою Industrial EHD Device (Yflow Sistemas y Desarrollos SL, Іспанія). Електроспінені нановолокна зібрали на сульфованому папері і формували матеріал товщиною ~ 250 μm.

Склад досліджених зразків

№ зразка	Склад нановолокна				
	ПБІ, %	ПВА–МП, %	ВА–ВЕП–МА, %	Прищеплена полімерна оболонка, %	
				поліNBП	поліДМАЕМ
1	100	–	–	–	–
2	65	35	–	–	–
3	85	–	15	–	–
4	60	32	–	8	–
5	60	32	–	–	8
6	81	–	14	–	5

Прищеплена полімеризація функціональних мономерів, ініційована з поверхні нановолокон. Прищеплену полімеризацію з поверхні ПБІ–(ПВА–МП) волокнистих нанолістів виконували за такою методикою. У реактор об'ємом 50 ml поміщали волокнисті нанолісти (0,035 g). Реактор заповнювали аргоном, а потім заливали розчин мономерів (45 ml) у пропанолі (6,7 ml мономерної суміші). Полімеризували без перемішування при 358 К упродовж 6 h у атмосфері аргону. Піс-

ля цього модифіковані волокнисті нанолісти п'ять разів промивали пропанолом і двічі ацетоном, а потім сушили.

Синтезовані тришарові нанолісти (див. таблицю) слід розглядати як органічну симетричну гетероструктуру, сформовану відповідними квантовими наночастинами (рис. 1а). Для досліджень з кожного синтезованого матеріалу вирізали прямокутну плівку площею 0,66 см². Імпедансні виміри виконували в діапазоні частот 10⁻³...10⁶ Hz за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерною програмою FRA-2.

Результати та їх обговорення. На рис. 1b наведені низькочастотні залежності реальної складової питомого комплексного імпедансу ($\text{Re } Z(f)$) для різного складу наночастинок ПБІ. Як і очікували, ускладнення молекулярної структури призводить до деформування (немонотонностей) низькочастотної гілки $\text{Re } Z(f)$, яка для систем з делокалізованими носіями вказує на індуктивний відгук ("від'ємну" ємність). Це явище добре відоме [13, 14], хоч його механізм остаточно не з'ясований і, мабуть, він не має єдиної природи [15, 16]. За загальним механізмом індуктивна поведінка виникає навіть тоді, коли заряд вводиться в шари малих або надмалих розмірів, тобто діапазону декількох нанометрів. З рис. 1 видно, що тільки зразки № 1 і 3 мають делокалізовані носії (спостерігаємо найнижкочастотнішу квазінезалежність $\text{Re } Z(f)$), тому саме в них можна очікувати зазначеного явища. Як слідує з діаграм Найквіста (відображення повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної і уявної частин) для цих зразків низькочастотні ділянки годографів імпедансу переходять в IV індуктивний квадрант (вставка до рис. 1b). Оскільки суть цього індуктивного відгуку полягає в захопленні делокалізованих носіїв пастковими центрами і утримуванні їх упродовж часу, співмірного з періодом вимірювального сигналу, то появляється можливість застосування в наноелектроніці таких гетероструктур, як активні елементи безгіраторних ліній затримки.

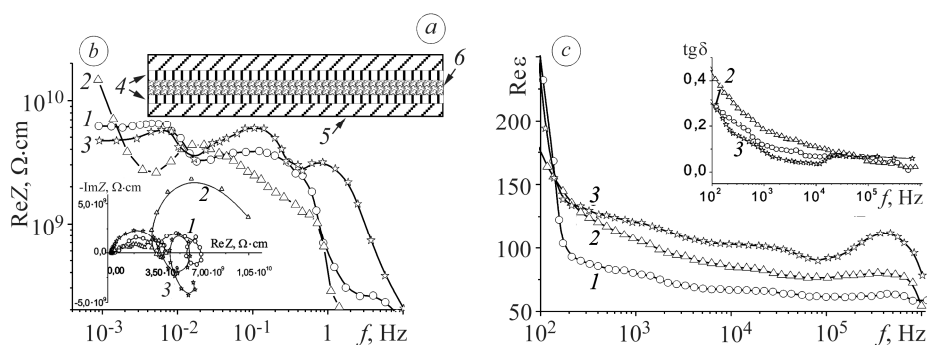


Рис. 1. Схематична структура НВМ (а: 4 – ПВА–МП (або полі(ВА–ВЕР–МА)); 5 – прищеплена функціональна полімерна оболонка; 6 – ПБІ) та низькочастотні залежності реальної складової питомого комплексного імпедансу (b) та діелектричної проникності (c) для різного складу наночастинок ПБІ структур № 1–3. На вставці (b) – відповідні діаграми Найквіста; (c) – залежності тангенса кута електричних втрат.

Fig. 1. Scheme of nanofiber structure (а: 4 – polyvinylacetate–monoperoxyne (or poly(vinylacetate–VEP–maleic anhydride)); 5 – grafting functional polymeric shell; 6 – polybenzimidazole (PBI) and low-frequency dependences of the real part of the specific complex impedance (b) and dielectric permittivity (c) for different composition of PBI nanolayer of structures № 1–3. Insertions are (b) – the relevant Nyquist diagrams; (c) – dependences of electrical loss tangent.

Нанолісти ПБІ завдяки їхній поведінці у височастотній області ($10^2 \dots 10^6$ Hz) можна застосовувати як активні матеріали конденсаторів радіочастотного діапазону. І дійсно, за тангенсів кутів електричних втрат суттєво менших від одиниці ($\text{tg}\delta < 1$), вони володіють достатньо високим значенням діелектричної проникності ϵ (рис. 1с). При цьому для зразків № 1 і 2 маємо класичний (спадний) характер частотної дисперсії. Натомість для зразка № 3 – аномальну поведінку ϵ (її ріст з підвищенням частоти) в частотному інтервалі $10^5 \dots 10^6$ Hz. Вона пов'язана з появою додаткової поляризації при перескоках носіїв по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Це, своєю чергою, добре корелює як з частотними залежностями $\text{tg}\delta(f)$, так і низькочастотними – $\text{Re } Z(f)$.

Суттєве зростання наведених практичних можливостей досліджуваного волокнистого наноліста ПБІ досягається через формування на його поверхнях наночарів ПВА–МП (див. рис. 1б). Як видно з рис. 2а, тільки структура № 6 зберігає характер частотної дисперсії $\text{Re } Z(f)$, властивий зразкам № 1–3. Більше того, її немонотонність, спряжена з делокалізованими носіями, забезпечує суттєвіший індуктивний відгук (рис. 2б), ніж у наночарі № 3, на якому вона сформована.

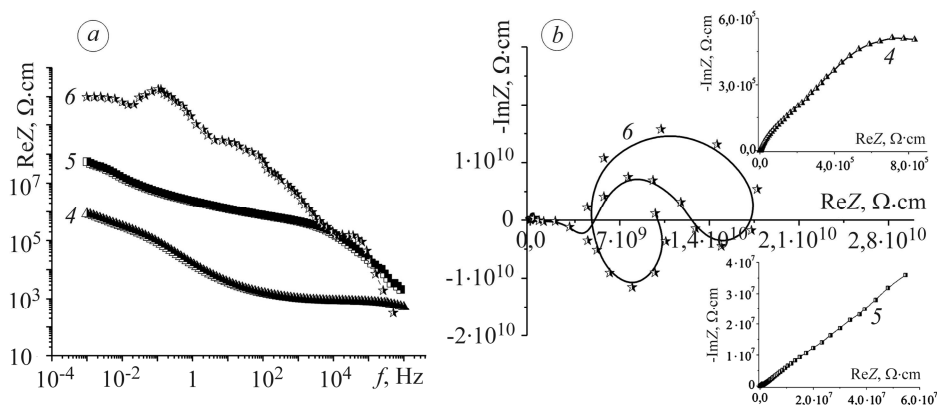


Рис. 2. Частотні залежності реальної складової питомого комплексного імпедансу (а) та діаграми Найквіста (б) структур № 4–6.

Fig. 2. Frequency dependences of the real part of complex impedance (a) and Nyquist diagrams (b) of structures № 4–6.

Водночас неординарною виявилася поведінка $\text{Re } Z(f)$ для структур № 4 і 5, які сформовані на однаковій підкладці – нанолісті № 2. Вона полягає в тому, що, незважаючи на суттєве (100–10000 разів) зменшення питомого значення $\text{Re } Z(f)$, відсутні ділянки частотної незалежності. Можна припустити, що тут лімітувальний внесок у струмопроходження роблять дифузійні процеси. Підтверджує це вигляд відповідних діаграм Найквіста (вставки до рис. 2б). Дійсно, годограф імпедансу структури № 4 чітко відповідає імпедансній діаграмі неоднорідної дифузії NUD [17], яка моделює лінійний дифузійний процес у неоднорідному шарі зі скінченною товщиною. Для годографа імпедансу структури № 5 еквівалентна електрична схема відповідає неоднорідному фазовому елементу NUP [18], модель якого апроксимує імпеданс неоднорідного шару скінченної товщини елементарного об'єму з комплексною провідністю, що характеризується сталою фазою.

Порівнюючи отримані результати, можна зробити висновок, що для зразка № 3 молекулярні структури не локалізуються в його порах, а прищеплюються тільки до тильних поверхонь волокон. Натомість досліджувані молекулярні ПВА–МП через пори “пронизують” наночар ПБІ.

Наведені (рис. 3а) частотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат зразків № 4 і 6 в частотному діапазоні $10^2 \dots 10^6$ Hz. Видно, що структура № 4, незважаючи на великий ріст діелектричної проникності, не забезпечує умов $\text{tg}\delta < 1$ в досліджуваному радіочастотному діапазоні, а тому для високочастотних каскадів електронних схем її перспективність під сумнівом. Натомість структура № 5 в частотному інтервалі 10 kHz...1 MHz, маючи суттєво вище значення діелектричної проникності, ніж зразок № 2, представляє практичний інтерес для конденсаторів змінного струму. Зразок № 6 не змінює своїх поляризаційних параметрів в означеному частотному діапазоні, що підтверджує зроблений висновок про локалізацію прищеплених молекулярних комплексів, оскільки тоді маємо послідовне з'єднання трьох наношарів, ємність яких увімкнена послідовно.

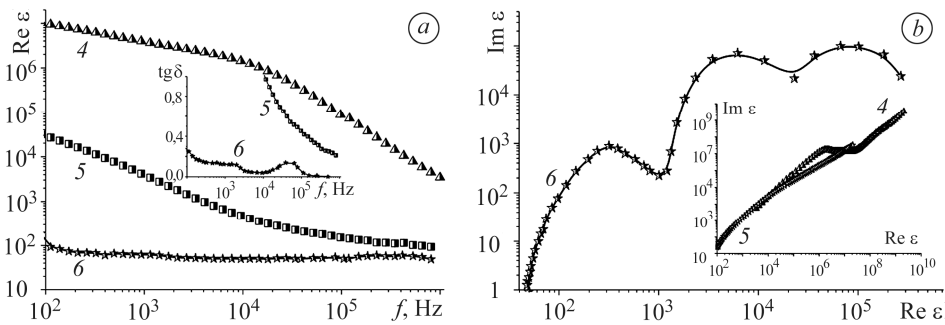


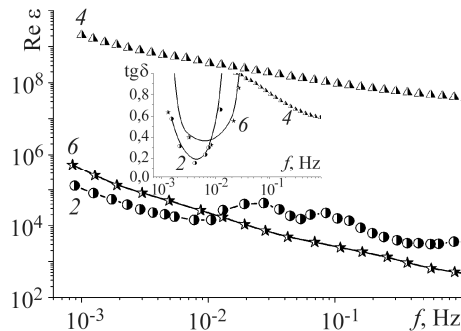
Рис. 3. Частотні залежності діелектричної проникності (а) та діаграми Коул–Коула (b) для структур № 4–6. На вставці (а) – відповідні залежності тангенса кута електричних втрат.

Fig. 3. Frequency dependences of dielectric permittivity (a) and Cole–Cole diagrams (b) of structures № 4–6. Relevant dependences of electrical loss tangent are placed in the insert (a).

Діаграми Коул–Коула (рис. 3b) свідчать про те, що механізм релаксації в структурі № 6 можна віднести до дебаєвського типу (як в зразках № 1–3) з трьома групами часів релаксації, а в структурах № 4 і 5 – до дженшерівського (кооперативного). Проте найнесподіванишим виявився результат аналізу поляризаційних процесів у інфранизкочастотній області (рис. 4), практичну цінність якого важко досягнути. Бачимо поєднання надвисоких значень діелектричної проникності з тангенсом кута втрат < 1 . Це означає, що зразок № 4 можна застосовувати як надвисокоемний конденсатор для потужних генераторів інфразвукових електромагнетних хвиль, а наноліст № 2 і структуру № 6, як активні елементи квантових акумуляторів – новітньої альтернативи усім видам електрохімічних акумуляторів.

Рис. 4. Інфранизкочастотні залежності діелектричної проникності для структур № 2, 4, 6. На вставці – відповідні залежності тангенса кута електричних втрат.

Fig. 4. Infralowfrequency dependences of dielectric permittivity of structures № 2, 4, 6. Relevant dependences of electrical loss tangent are placed in the insert.



ВИСНОВКИ

Отримані методом електроспінінгу волокнисті нанолісти з іммобілізованими на поверхні пероксидними групами використовують для контрольованої радикальної полімеризації з поверхні. В результаті синтезовані нові наноструктурні матеріали з прищепленими до поверхні функціональними полімерними щітками. Залежно від природи таких щіток, а також від складу вихідних волоконних матеріалів, наночастиці володіють новими неочікуваними властивостями і їх можна використовувати у квантових акумуляторах. Таким структурам з органічних квантових наночастиць притаманне явище “від’ємної” ємності. У високочастотній області ($10^2 \dots 10^6$ Hz) ці структури можна застосовувати як вискоелективні конденсатори радіочастотного діапазону. У інфранизькочастотній області їм властиве поєднання надвисоких значень діелектричної проникності з тангенсом кута втрат, меншим від одиниці. Тобто вони перспективні і як надвискоелективні конденсатори для потужних генераторів інфразвукових електромагнетних хвиль, і як активні елементи квантового акумулятора – новітньої альтернативи усім видам електрохімічних акумуляторів.

РЕЗЮМЕ. Нановолоконные двумерные маты на основе смеси полибензимидазола с телехелатным олигопероксидом были получены методом электроспиннинга. Доказано, что реакционноспособные пероксидные группы на поверхности нановолоконных материалов (НВМ) можно модифицировать путем радикально иницированной прививки полимерных цепей различной природы. На основе импедансных зависимостей синтезированных НВМ показано, что для них характерно явление “отрицательной” емкости. Исследовано влияние различных полимерных нанослоев, привитых к поверхности НВМ, на поляризационные характеристики нанокомпозитов. Показано, что особенностью полученных структур является сочетание в некоторых из них низкого (< 1) значение тангенса угла электрических потерь в чрезвычайно низкой частотной области (0,001...0,1 Hz) с очень большими значениями диэлектрической проницаемости ($\sim 10^6$), что может привести к созданию квантовых аккумуляторов.

SUMMARY. Two-dimensional nanofiber layers based on a mixture of polybenzimidazole and telechelic oligoperoxide were obtained by an electrospinning method. Reactive peroxide groups on the nanofibers surface were used for modification of fibers via initiation of radical polymerization and grafting of different polymer chains. The phenomenon of “negative” capacity was observed for the impedance dependences of synthesized nanofibers. The effects of grafting to the nanofiber surface of different polymer chains on polarization properties of nanocomposite materials were investigated. It was shown that, combinations of low (< 1) dielectric loss tangent values in extremely low-frequency region (0.001...0.1 Hz) and huge dielectric permittivity values ($\sim 10^6$) were peculiarity of the obtained structures. The possibilities of such materials performance for quantum batteries production were investigated.

1. Choy J. H., Kwon S. J., and Park G. S. Intercalative route to heterostructured nanohybrids // *Science*. – 1998. – **280**. – P. 1589–1592.
2. Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide / J. H. Choy, S. Y. Kwak, J. S. Park, Y. J. Jeong, and J. Portier // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – **121**. – P. 1399–1400.
3. High frequency capacitor nanostructure formation by intercalation / I. I. Grygorchak, B. O. Sedyuk, K. D. Tovstyuk, and B. P. Bakhmatyuk // *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage*. – Paris: Kluwer acad. publ., 2002. – P. 543–545.
4. Voitovych S. A., Grygorchak I. I., and Aksimentyeva O. I. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: preparation, properties and application // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – **497**. – P. 55–64.
5. Intercalative route to heterostructured nanohybrids / Choy Jin-Ho, Peak Seung-Min, Oh Jae-Min, and Jang Eue-Soon // *Current Applied Physics*. – 2002. – **2**. – P. 489–495.
6. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / Пер. з англ. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. – С. 334.

7. *Стюд Дж. В., Этвуд Дж. Л.* Супрамолекулярная химия / Пер. с англ. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. – С. 896.
8. *Martin C. R.* Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach // *Science*. – 1994. – **266**. – P. 1961–1966.
9. *Dzenis Y.* Material science. Spinning continuous fibers for nanotechnology // *Science*. – 2004. – **304**, № 5679. – P. 1917–1919.
10. *Greiner A. and Wendorff J. H.* Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – **46**. – P. 5670–5703.
11. *Development of novel linear, block and branched oligoelectrolytes and functionally targeting nanoparticles / A. Zaichenko, N. Mitina, O. Shevchuk, K. Rayevska, V. Lobaz, T. Skorokhoda, and R. Stoika // Pure Appl. Chem.* – 2008. – **80**, № 11. – P. 2309–2326.
12. *Kinetic features and molecular weight characteristics of terpolymerization products of the systems based on vinyl acetate and 5-tert-butyl-peroxy-5-methyl-1-hexene-3-yne / A. S. Zaichenko, S. A. Voronov, O. M. Shevchuk, V. P. Vasilyev, and A. I. Kuzayev // J. Appl. Polymer Sci.* – 1997. – **67**. – P. 1061–1066.
13. *Bisquert J., Randriamahazaka H., and Garcia-Belmonte G.* Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry // *Electrochimica Acta*. – 2005. – **51**. – P. 627–640.
14. *Отрицательная емкость (импеданс индуктивного типа) кремниевых p⁺-n⁻ переходов, облученных быстрыми электронами / Н. А. Поклонский, С. В. Шпаковский, Н. И. Горбачу, С. Б. Ластовский // Физика и техника полупроводников.* – 2006. – **40**, № 7. – С. 824–828.
15. *Dielectric Properties of Mesoporous Sieves Filled with NaNO₂ / S. V. Baryshnikov, C. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, D. Michel, and W. Bohlmann // Ferroelectrics.* – 2008. – **363**, № 1. – P. 177–186.
16. *Mora-Sero I. and Bisquert J.* Implications of the negative capacitance observed at forward bias in nanocomposite and polycrystalline solar cells // *Nano Letters*. – 2006. – **6**, № 4. – P. 640–650.
17. *Stoynov Z.* Impedance modelling and data processing: structural and parametrical estimation // *Electrochimica Acta*. – 1990. – **35**, № 10. – P. 1493–1499.
18. *Hyper capacity of MCM-41 supramolecular structure in the radio-frequency range / I. I. Grygorchak, S. A. Vojtovych, Z. A. Stotsko, B. A. Seredyuk, and N. K. Tovstyuk // J. of Achievements in Mater. and Manufacturing Engng.* – 2011. – **49**, № 2. – P. 200–203.

Одержано 19.05.2016