

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ ПОЛІХЛОТРИФТОРЕТИЛЕН/ЙОДИД МІДІ

Р.В. Мазуренко, С.М. Махно, П.П. Горбик

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, dvdrusik@ukr.net*

Досліджено залежності комплексної діелектричної проникності та електропровідності композитів на основі поліхлортрифторетилену від вмісту CuI в області низьких (0,1–10 кГц) і надвисоких (8–12 ГГц) частот. Результати свідчать про високу ефективність використання запропонованої методики синтезу полімерних композиційних матеріалів, що ґрунтується на модифікуванні поверхні полімерів електропровідними компонентами для розширення діапазону керованої зміни електрофізичних властивостей.

Вступ

Розвиток науки і техніки потребує створення нових функціональних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з високими експлуатаційними параметрами, що працюють в умовах впливу різних фізичних полів. До таких матеріалів, зокрема, належать ПКМ на основі речовин з активними компонентами, що мають електронно-іонну провідність, які знаходять широке застосування в мембранній електрохімії [1, 2], паливній енергетиці [3], мікроелектроніці [4–6] тощо. Висока дисперсність наповнювача не завжди є достатньою умовою підвищення його активності при введенні в полімерну матрицю. Механізм зміни фізичних властивостей ПКМ у багатьох випадках ґрунтується на взаємодії полімерів з частинками наповнювача на межі поділу фаз полімер – наповнювач. Хоча не вдається одержувати композити з необхідними властивостями при поєднанні високодисперсних наповнювачів з полімерами, які різко відрізняються за молекулярною природою. Наповнювач, незалежно від його дисперсності, може бути активним тільки стосовно певної групи полімерів. У зв'язку з цим хімічне модифікування компонентів може бути ефективним методом їх активації, що дозволить змінити природу їх поверхні і, тим самим, поліпшити змочування частинок та їх розподіл в об'ємі полімерів. За допомогою цього методу можна регулювати активність наповнювача щодо певного полімерного середовища і досягати сумісності наповнювачів і полімерів, що може забезпечити комплекс необхідних електрофізичних, структурно-механічних, теплофізичних властивостей полімерних композиційних матеріалів.

У роботі наведені результати експериментальних досліджень електрофізичних властивостей системи ПХТФЕ/ CuI , що одержана шляхом хімічного модифікування поліхлортрифторетилену йодидом міді за різного співвідношення компонентів та порівняння властивостей з системою ПХТФЕ– CuI , яка одержана механічним змішуванням вихідних складових.

Об'єкти і методи досліджень

Зразки для дослідження виготовляли за спеціально розробленою технологією хімічного модифікування поліхлортрифторетилену (ефективний розмір частинок до 400 нм) йодидом міді. Складність завдання обумовлена гідрофобністю ПХТФЕ, що не дозволяло одержати однорідну систему без попередньої гідрофілізації поверхні полімерів. У зв'язку з цим процес модифікування здійснювали у два етапи. З метою гідрофілізації поверхні поліхлортрифторетилену проводили обробку дисперсного полімеру розчином хлорсилану в суміші активних розчинників для дифузії модифікатора в поверхневі шари частинок полімеру. В результаті гідролізу хлорсилану

на поверхні ПХТФЕ формувалася шар полісилоксану, що містить силанольні групи ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$). Завдяки цьому після висушування поверхня ПХТФЕ стає гідрофільною. На другому етапі гідрофільну поверхню полімеру модифікували йодидом міді. Спочатку здійснювали осадження іонів Cu^{++} із розчину CuSO_4 на силанольних групах $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, що знаходяться на поверхні гідрофільного ПХТФЕ. Потім до одержаної системи поступово додавали розчин KI та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Одержаний осад, попередньо промитий в дистильованій воді, а потім спирті та діетиловому ефірі, висушували в парах концентрованої сірчаної кислоти за умов пониженого тиску. Блочні та плівкові зразки для досліджень систем ПХТФЕ/ CuI і ПХТФЕ- CuI одержували методом пресування за температури 495 К та тиску 2 МПа.

Рентгенограми одержаних зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 з випромінюванням CuK_α - лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Бреггом – Brentano.

Комплексну діелектричну проникність (дійсну (ϵ') та уявну (ϵ'') складові) вимірювали на частотах 8–12 ГГц за допомогою надвисокочастотного інтерферометра [7], а електропровідність (σ) на низьких частотах досліджували двоконтактним методом за допомогою вимірника іммітансу E7-14.

Експериментальні результати та їхнє обговорення

Рентгенограми одержаних зразків (рис. 1) свідчать про існування в композитах γ - фази йодиду міді та аморфно-кристалічної фази ПХТФЕ.

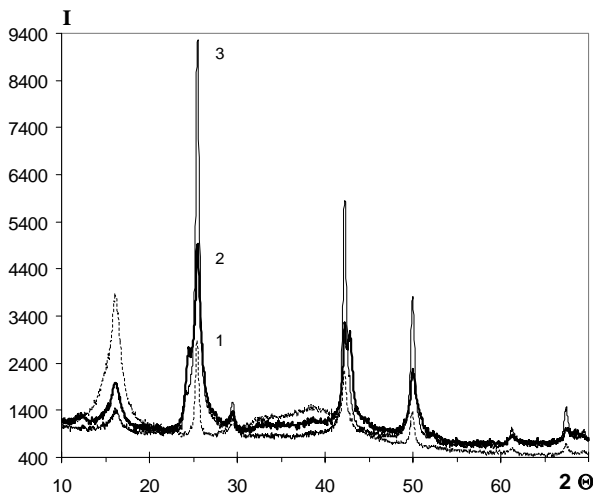


Рис. 1. Дифрактограми композитів ПХТФЕ/ CuI . Концентрація CuI : 1 – 5; 2 – 30; 3 – 55 (% мас).

Розмір кристалітів визначали згідно рівняння Шеррера, за шириною дифракційних піків: $L=0.89\lambda/V\cos\theta$, де: λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання; V – константа, визначена для конкретного дифракційного піку, θ – дифракційний кут. Розмір кристалітів йодиду міді становив 30 нм.

Залежності ϵ' та ϵ'' від концентрації CuI для систем ПХТФЕ- CuI та ПХТФЕ/ CuI досліджували на частоті 9 ГГц (рис. 2). Для системи ПХТФЕ- CuI на кривих 1 спостерігаються мінімуми в околі 65 %, пов'язані зі зміною розмірів частинок провідної фази. Тобто, при зростанні концентрації наповнювача до рівня, коли питомі поверхні компонентів системи набувають однакових значень, існує певний розподіл частинок наповнювача в об'ємі полімера. Подальше зростання концентрації призводить до утворення агрегатів із частинок провідної фази, що може зменшувати питому поверхню наповнювача до 20 % в залежності від форми частинок [8]. Отже, зменшення значень комплексної діелектричної проникності в околі 65% (рис. 2, крива 1) відбувається за рахунок зменшення питомої міжфазної поверхні взаємодії компонентів системи полімер-наповнювач. Вказаний мінімум на НВЧ спостерігається при значеннях

концентрації, які відповідають утворенню неперервних кластерів провідного компонента. Подібні ефекти спостерігали при дослідженні системи пентапласт–AgI [9].

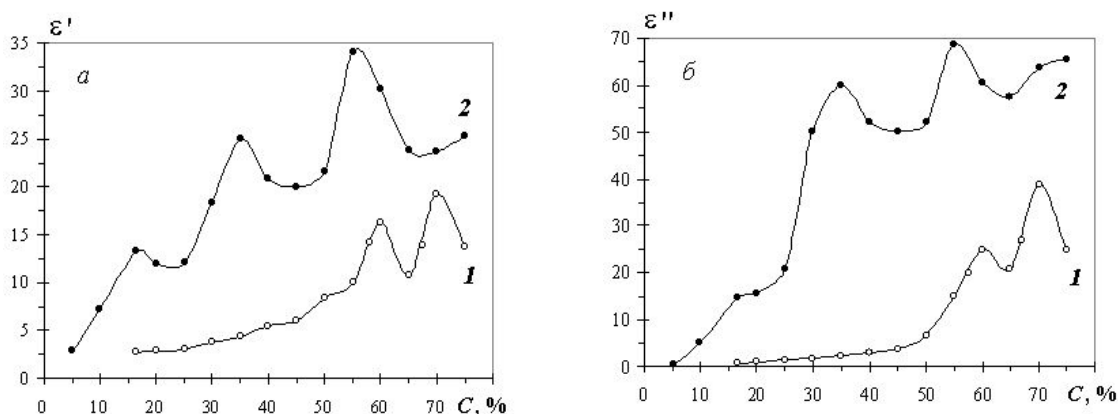


Рис. 2. Залежності ε' (а) та ε'' (б) від вмісту (С) CuI на частоті 9 ГГц ($T=295\text{K}$) для систем ПХТФЕ–CuI (1) та ПХТФЕ/CuI (2).

Для системи ПХТФЕ/CuI спостерігається кілька максимумів в концентраційному діапазоні від 10 до 75% (рис. 2, крива 2). Це свідчить про наявність кількох порогів перколяції в даній системі. Можливою причиною такого явища може бути зміна розмірів та форми частинок CuI на поверхні полімеру в процесі синтезу. Оскільки питома поверхня ПХТФЕ низька (до $5 \text{ м}^2/\text{г}$), збільшення концентрації CuI в процесі синтезу призводить до нелінійного зростання розміру цих частинок. При цьому зменшується відносний вміст полімеру, а також відносна кількість силанольних груп, які виступають центрами кристалізації CuI із розчину. Це призводить до утворення частинок більшого розміру.

Для системи ПХТФЕ/CuI зміщення порогу перколяції в область меншого вмісту наповнювача та зростання значень ε' , ε'' , в порівнянні з системою ПХТФЕ–CuI, пов'язано зі збільшенням міжфазної поверхні взаємодії полімер–наповнювач. Згідно з [10] електропровідність ПКМ у високочастотній області залежить лише від електропровідності та концентрації провідного компонента і не залежить від структури провідних шляхів. Крім того, дослідження розподілу частинок CuI на поверхні поліхлортрифторетилену за допомогою скануючого електронного мікроскопа показали (рис. 3), що при збільшенні концентрації йодиду міді на поверхні полімеру, частинки CuI збільшуються в розмірі і змінюють форму. А саме, при концентрації 10% CuI в системі утворюються частинки видовженої форми.

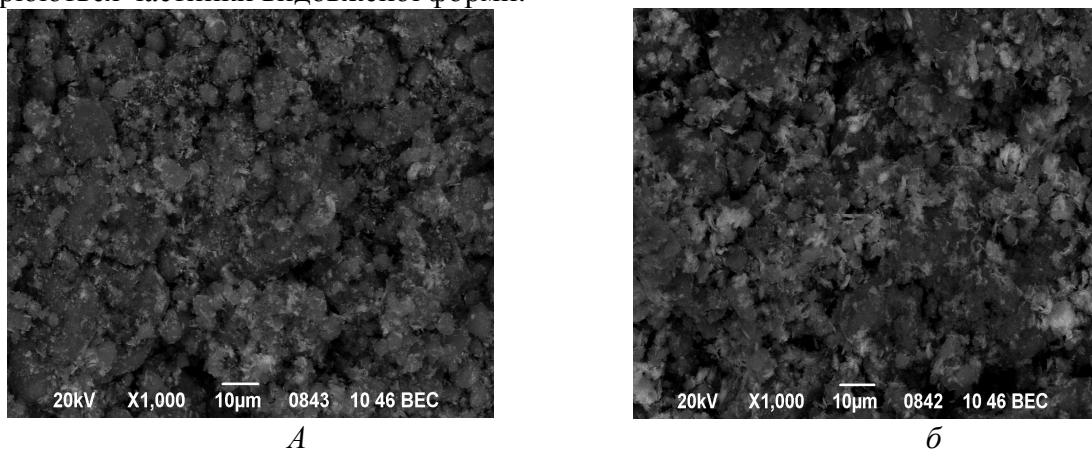


Рис. 3. Електронні фотографії композитів ПХТФЕ/CuI (концентрація CuI % (мас.)): а – 5; б – 10.

Відомо [11], що зміна значення аспектного співвідношення (відношення довжини частинки до її діаметра) призводить до зміщення порогу перколяції в полімерних

композиційних матеріалах. Зокрема, при зміні форми наноструктур в полімері від сферичної до видовженої відбувається зміщення порогу перколяції в область менших концентрацій провідного компонента.

На рис. 4 представлені результати залежності логарифма електропровідності систем ПХТФЕ–CuI (1) та ПХТФЕ/CuI (3) від вмісту йодиду міді. Поріг перколяції для системи, що одержана в процесі модифікування компонентів (крива 3) становить ~ 6% мас. В зразках, одержаних методом механічного змішування інгредієнтів (крива 1), поріг перколяції спостерігається за більш високого вмісту CuI, а саме в області ~ 22%. Зазначимо, що при збільшенні концентрації CuI до 30% в системах значення σ зростає майже на 6 порядків величини. Після порога перколяції характер кривих змінюється симбатно, але для системи ПХТФЕ/CuI значення на два порядки величини більші.

Проаналізувавши одержані дані з позиції теорії перколяції, згідно з рівнянням [10]

$$\sigma = \sigma_i (\theta - \theta_c)^t, \quad (1)$$

де σ_i – електропровідність наповнювача; θ – об’ємний вміст; θ_c – значення концентрації, що відповідає порогу перколяції; t – критичний індекс, ми визначили значення порогу перколяції та критичні індекси. Для систем ПХТФЕ–CuI та ПХТФЕ/CuI значення порогу перколяції становить $\theta_c = 0,101$ ($t = 2,78 \pm 0,1$) і $\theta_c = 0,021$ ($t = 2,74 \pm 0,1$) відповідно, що свідчить про більш розвинену структуру кластерів в системі, одержаній в процесі модифікування поверхні полімеру йодидом міді. Розглянуті експериментальні результати досліджень зазначених систем з точки зору теорії перколяції дозволяють прогнозувати їх електрофізичні властивості.

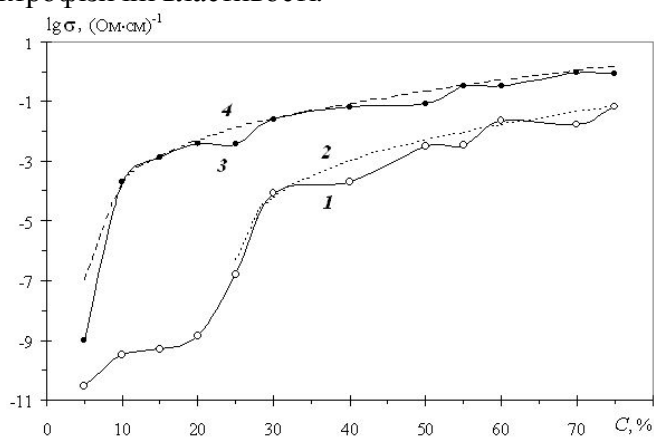


Рис. 4. Залежність логарифма електропровідності систем ПХТФЕ–CuI (1, 2) та ПХТФЕ/CuI (3, 4) від концентрації йодиду міді на частоті 100 Гц ($T = 295\text{K}$). 1, 3 – експериментальні дані, 2, 4 – розраховані згідно рівняння (1).

Висновки

Розроблена методика синтезу дозволяє розширити діапазон зміни електрофізичних властивостей системи при збереженні основних фізико-механічних властивостей полімеру, а в деякому інтервалі концентрацій спостерігається значне зростання значень ε' та ε'' на надвисоких частотах.

Автори висловлюють вдячність к.х.н. Міщенко В.М. (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйко НАН України) за цінні рекомендації з хімічного модифікування поверхні поліхлортрифторетилену йодидом міді.

Література

1. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарев А.В. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. 50, № 6. – С. 95–104.
2. Шапошник В.А. Мембранная электрохимия // Сороск. образ. журн. – 1999. – № 2. – С. 71–77.

3. Добровольский Ю.А., Писарев А.В., Леонов Л.С. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтерн. энергетика и экология. – 2004. – № 12. – С. 36–41.
4. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований // Под. ред. М.С. Роко, В.С. Уильямс, П. П.Аливисатоса. – Москва: Мир, 2002. – 292 с.
5. Алферов Ж.И., Асеев А.Л., Гапонов С.В. Наноматериалы и нанотехнологии // Микросистем. техника. – 2003. – № 8. – С. 3–13.
6. Таланчук П.М., Шматко Б.А., Заика Л.С., Цветкова О.Е. Полупроводниковые и твердоэлектrolитные сенсоры. – Київ: Техника, 1992. – 224 с.
7. Ганюк Л.М., Ігнатков В.Д., Махно С.М., Сорока П.М. Дослідження діелектричних властивостей волокнистого матеріалу // Укр. фіз. журн. – 1995. – Т. 40, № 6. – С. 627–629.
8. Махно С.М. Електрофізичні властивості систем полімер–іонний провідник в надвисокочастотному діапазоні // Хімія, фізика і технологія поверхності. – 2008. – Вып. 14. – С. 115–121.
9. Мудрак І.М., Котенок О.В., Рокицький М.О. Електрофізичні властивості системи пентапласт/йодид срібла // Фізика і хімія тверд. тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 166–169.
10. Чмутин І.А., Рывкина Н.Г., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот // Высокомолекуляр. соед. – 1996. – Т. 38, № 2. – С. 291–296.
11. Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Моравский А.П. Диэлектрические свойства композитов, модифицированных углеродными наноструктурами, в микроволновом диапазоне // Журн. техн. физики. – 2010. – Т. 80, Вып. 2. – С. 83–87.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИХЛОРТРИФТОЭТИЛЕН/ИОДИД МЕДИ

Р.В. Мазуренко, С.Н. Махно, П.П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Исследованы зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и электропроводности композитов на основе полихлортрифторэтилена от концентрации CuI в области низких (0,1–10 кГц) и сверхвысоких (8–12 ГГц) частот. Результаты свидетельствуют о высокой эффективности использования методики синтеза полимерных композиционных материалов, которая основана на модифицировании поверхности полимеров электропроводящими компонентами для расширения диапазона управляемого изменения электрофизических свойств.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYCHLORTRIFLUOROETHYLENE/COPPER IODIDE SYSTEM

R.V. Mazurenko, S.N. Makhno, P.P. Gorbyk

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

Dependences of dielectric complex permittivity and conductivity of composites based on polychlorotrifluoroethylene on content CuI in field of low (0,1–10 kHz) and ultrahigh (8–12 GHz) frequencies were investigated. A new technique of fabrication polymer composites materials (PCM) is proposed based on surface modification of polymer by dispersed conductive components. Analysis of the experimental data shows that proposed technique has a high efficiency of produce PCM with enhanced exploitation parameters and wider adjustment range of electrophysical properties.