

05;12

## Электрические свойства композитов на основе полистирола и гибридных наноразмерных частиц диоксида кремния

© О.А. Серенко,<sup>1</sup> Г.А. Луццейкин,<sup>2</sup> Е.В. Гетманова,<sup>1</sup> О.Т. Гриценко,<sup>1</sup> А.М. Музафаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393 Москва, Россия  
e-mail: oserenko@yandex.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет приборостроения и информатики, 107996 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 11 января 2011 г.)

Исследованы композиты на основе полистирола и гибридных наноразмерных частиц типа „ядро-оболочка“: ядро — неорганический диоксид кремния, к поверхности которого привиты этилфенильные группы (органическая оболочка). Показано, что диэлектрическая проницаемость, удельное объемное сопротивление, виды спектров токов термостимулированной деполяризации, температуры стеклования этих материалов зависят от содержания наноразмерного наполнителя и, главное, от характера его распределения в объеме полимера в виде частиц или их агрегатов.

### Введение

Введение в полимеры дисперсных наполнителей является популярным способом изменения их базовых свойств. При переходе от микро- к наноразмерным частицам композиционные материалы приобретают новые характеристики, не достижимые при использовании частиц микронного размера, а именно низкую газопроницаемость, повышенную тепло- и электропроводность, магнитные, сегнетоэлектрические свойства и т.д. [1–3]. Однако положительные эффекты возможны при условии однородного распределения наночастиц в полимерной матрице и хорошей межграницной адгезии между компонентами композиции.

В силу своих размеров и высокого поверхностного натяжения наночастицы агрегируют в объеме полимера [2,4,5]. Один из вариантов решения этой проблемы — использование гибридных наночастиц типа „ядро-оболочка“. Последняя, обладая хорошим сродством к матричному полимеру, позволяет снизить межфазное поверхностное натяжение на границе полимер-частица, что препятствует агрегированию последних и способствует их равномерному распределению в объеме матрицы [6,7].

В общем случае свойства полимеров с наноразмерными включениями во многом зависят от концентрации, формы, активности поверхности нанонаполнителя, характера его распределения в полимере и взаимодействия с ним, а также от структуры поверхностного слоя наполнителя [1,2,8,9]. К наиболее зависимым характеристикам композиционного материала от перечисленных факторов можно отнести электрические, в частности, диэлектрические свойства. Последние обуславливаются молекулярной подвижностью или временами релаксации полимерной матрицы, чувствительны к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям [8–11]. Перечисленные обстоятельства свидетельствуют о том, что изучение

электрических свойств нанокompозитов, которые во многом зависят от морфологии этих систем, позволит получить информацию о распределении частиц в полимере.

Для выявления вклада наноразмерных частиц наполнителя в электрические свойства композита, а также определения законов, описывающих процессы электропроводности и диэлектрической поляризации в зависимости от содержания и размеров нановключений, удобно использовать в качестве матрицы полимеры, в которых отсутствуют релаксационные диэлектрические потери в широком интервале температур [12]. К ним можно отнести полистирол (ПС) — слабо полярный полимер, диэлектрическое поведение которого хорошо изучено [13]. Так, известно, что релаксационные диэлектрические потери в нем наблюдаются только в области перехода в высокоэластическое состояние.

Цель работы — исследование влияния гибридных наноразмерных частиц диоксида кремния на температурные зависимости электрических свойств материалов на основе ПС.

### Экспериментальная часть

В работе использовали ПС марки ПСЭ-1, молекулярная масса (ММ) которого по данным ГПХ составляла 105 000. В качестве наполнителя применяли гибридные наноразмерные частицы молекулярного силиказоля типа „ядро-оболочка“: ядро — неорганический диоксид кремния, к поверхности которого привиты этилфенильные группы (органическая оболочка); соотношение неорганической части SiO<sub>2</sub> к органической SiC<sub>n</sub>H<sub>m</sub> составляло 1 : 0.75. Методики синтеза и поверхностной модификации этих частиц описаны в работах [6,7]. Полученный наполнитель представлял собой белый блестящий порошок, растворимый в органических растворителях (толуол, ТГФ). ММ наполнителя по данным ГПХ 16 000, а размер частиц, определенный тем же методом, 5.5–15.6 nm.

При приготовлении смеси полимера с наночастицами сначала готовили толуольный раствор ПС и кремнезема. Полученный раствор переосаждали в метанол при постоянном перемешивании. Затем сливали растворитель декантацией, промывали небольшим количеством метанола и сушили на вакуумном насосе, а затем в вакуумном сушильном шкафу при 50°C до постоянного веса. Концентрация наночастиц составляла 3 и 5 wt.%.

Полученные смеси перерабатывали в лабораторном двухшнековом экструдере при температуре 180°C и скорости вращения шнеков 300 min<sup>-1</sup> в течение 5 min. Для предотвращения термоокислительной деструкции полимера при экструзии применяли антиоксидант (ирганокс) в количестве 0.5 wt.%. При сравнительном анализе свойств композиций исходным, ненаполненным образцом служил ПС, переработанный в аналогичных условиях и содержащий то же количество антиоксиданта. Далее методом горячего прессования изготавливали пленки материалов толщиной 150 μm.

Калориметрические исследования проводили на термоанализаторе „DTAS-1300“ (Россия) в диапазоне от 25 до 150°C при скорости нагрева 16 °/min. Определение диэлектрической проницаемости проводили на измерителе иммитанса Е6-14 при частоте 1 kHz и температурах 20 и 50°C [14]. Удельное объемное электросопротивление определяли с помощью вольтметра-электрометра Кейсли 610С (США) на измерительной термокриокамере ТК-400 с программатором температуры БТП-78 с использованием внешнего источника постоянного напряжения 30 V. Измерение тока термостимулированной диполяризации (ТСД) проводили на том же вольтметре-электрометре и в той же термокамере. Скорость повышения температуры около 4 °/min. Предварительную поляризацию образцов проводили с использованием внешнего источника постоянного напряжения 300 V (≈ 0.85 MV/m) при комнатной температуре (20–25°C) в течение 15 min.

## Результаты и их обсуждение

Значения диэлектрической проницаемости исследуемых материалов приведены в таблице. Диэлектрическая проницаемость исходного ПС равна 2.53. После введения гибридных наночастиц SiO<sub>2</sub> значения ε увеличиваются и при 50°C составляют 2.98 и 3.75 для систем, содержащих 3 и 5 wt.% наполнителя соответственно. Повышение диэлектрической проницаемости компози-

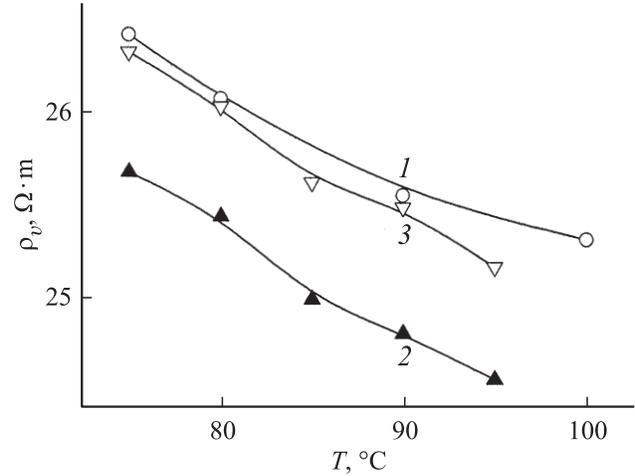


Рис. 1. Температурные зависимости удельного объемного электросопротивления  $\rho_v$  материалов, содержащих 0 (1), 3 (2) и 5 wt.% (3) наночастиц.

тов и влияние концентрации наполнителя на величину ε свидетельствуют о том, что гибридные наноразмерные частицы диоксида кремния являются полярными и вместе с поляризованным приповерхностным слоем ПС (граница полимер–наночастица) принимают участие в ориентационной поляризации композитов при воздействии внешнего электрического поля [10,11,15].

На рис. 1 приведены зависимости удельного объемного сопротивления исследованных систем  $\rho_v$  от температуры  $T$ . Значения  $\rho_v$  как в случае ПС, так и композитов на его основе монотонно снижаются с повышением температуры. Сопротивление системы ПС — 2 wt.% наночастиц меньше, чем исходного матричного полимера во всем исследованном температурном интервале. При увеличении концентрации наночастиц до 5 wt.% удельное сопротивление композита возрастает, и кривая  $\rho_v$  от  $T$  близка к соответствующей зависимости для ненаполненного ПС. Следовательно, с увеличением содержания полярного наполнителя его вклад в электропроводность системы уменьшается.

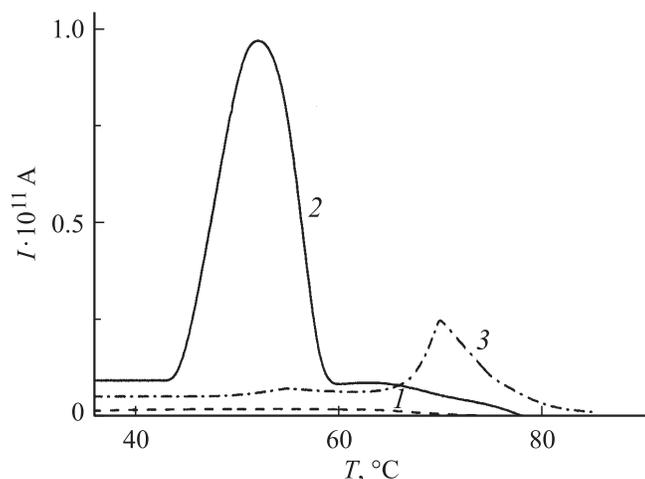
Для системы ПС-3 wt.% наполнителя скорость снижения  $\rho_v$  с ростом температуры больше, чем в случае ПС-5 wt.% SiO<sub>2</sub> и исходного ПС. Так, экспериментальные кривые  $\rho_v$  исследованных материалов от температуры хорошо описываются экспоненциальной зависимостью, характерной для высокомолекулярных диэлектриков, чья проводимость связана с подвижностью заряженных частиц — ионов проводимости [14,16]

$$\rho_v = \rho_0 \exp\left(\frac{W}{RT}\right). \quad (1)$$

Здесь  $W$  — эмпирический коэффициент, характеризующий температурную зависимость удельного объемного сопротивления в условиях эксперимента,  $R$  — газовая постоянная,  $\rho_0$  — предэкспоненциальный коэффициент. Значение  $W$  для ПС составляет 61 kJ/mol. Для системы,

Свойства композитов на основе ПС

Содержание наночастиц, wt.%	Температура стеклования $T_g$ , °C	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	
		23°C	50°C
0	94.9 ± 0.7	2.53	2.53
3	98.5 ± 0.3	2.98	2.98
5	97.6 ± 0.1	3.02	3.75



**Рис. 2.** Спектры токов термостимулированной деполяризации композитов, содержащих 0 (1), 3 (2) и 5 wt.% (3) нанонаполнителя.

содержащей 3 wt.%, „энергия активации“ подвижности ионов проводимости возрастает до 73 kJ/mol, а в случае содержания 5 wt.% наночастиц практически близка к исходному полимеру, 63 kJ/mol.

На рис. 2 приведены спектры токов ТСД исследованных композитов. Спектр ТСД для ПС не содержит явных максимумов, величины токов невелики и мало изменяются с ростом температуры. В спектре композита с 3 wt.% наночастиц наблюдается максимум при 50°C, а при концентрации 5 wt.% — слабовыраженный максимум при 55°C и явный — при 70°C. Основное различие между температурными зависимостями токов ТСД композитов заключается не столько в числе и температурном расположении пиков в спектре, сколько в интенсивности наблюдаемых максимумов. Так, для материала с 3 wt.% наночастиц величина ТСД в максимуме пика при 50°C в 4 раза больше по сравнению с интенсивностью пика при 70°C для композита с содержанием 5 wt.% наполнителя.

В таблице приведены значения температур стеклования исследованных материалов  $T_g$ . При введении 3 wt.% наночастиц значение  $T_g$  возрастает, а при большей концентрации наполнителя несколько снижается, но остается выше температуры стеклования исходного полимера. Возрастание значения  $T_g$  свидетельствует о взаимодействии полимера с поверхностью наночастиц и, в частности, о снижении сегментальной подвижности макромолекулярных цепей полимера.

Анализируя изложенные выше экспериментальные результаты, можно отметить одну общую для всех закономерность: свойства системы ПС-5 wt.% наночастиц „ближе“ к исходному матричному полимеру, чем к менее наполненной композиции. Это можно объяснить, если предположить, что с ростом концентрации наночастиц структура композита становится неустойчивой, и наночастицы образуют агрегаты, общая поверхность которых

меньше, чем суммарная поверхность составляющих их частиц. Не исключается и вариант увеличения размеров агрегатов при повышении концентрации наполнителя в полимере. При переходе от структуры материала с „индивидуальными“ частицами к структуре с агрегированными частицами уменьшается доля полимера, входящего в поверхностный граничный слой ПС — частица. Как следствие, уменьшается влияние нанонаполнителя на сегментальную подвижность макромолекулярных цепей матричного полимера, и температура стеклования системы несколько понижается. При образовании агрегатов увеличивается толщина полимерной прослойки между ними, что приводит к росту удельного сопротивления материала [16]. Ожидаемые перечисленные эффекты наблюдаются экспериментально.

Как правило, появление пиков на температурных зависимостях токов ТСД связывают с высвобождением зарядов из ловушек и с дипольной релаксацией матричного полимера [15]. ПС является слабо полярным полимером, находящимся при  $T < T_g$  в стеклообразном состоянии. При температурах  $0 < T < T_g$  он не проявляет релаксационные диэлектрические потери [13], о чем свидетельствует и отсутствие максимума в спектре ТСД (рис. 2, кривая 1). Следовательно, наблюдаемые изменения в этих спектрах композитов можно связать с числом ловушек и разной их энергией.

Ловушками для инжектируемых при поляризации электронов может являться граница между наноразмерным включением и матричным полимером. При нагревании осуществляется выход электронов из этих ловушек. Наблюдаемые различия между спектрами ТСД наполненных систем позволяют предположить об уменьшении числа ловушек (интенсивность пиков тока ТСД) и увеличении их энергии (температура пиков тока ТСД) при переходе от концентрации 3 к 5 wt.% силиказоля. В первом случае меньшее количество ловушек можно связать с уменьшением площади поверхности между наполнителем и матричным полимером вследствие агрегирования наночастиц в объеме ПС, а во втором — образование ловушек электронов внутри ассоциатов частиц. Так, уменьшение диэлектрической прослойки между полярными частицами приводит к росту электрической емкости и увеличению энергии ловушки [15].

## Заключение

Электрические свойства стеклообразного полимера, содержащего полярные гибридные наночастицы, определяются содержанием наноразмерного наполнителя и, главное, характером его распределения в объеме полимерной матрицы. Исследования электрических свойств композитов на основе слабо полярного, диэлектрически прозрачного полимера являются своеобразным инструментом к решению обратной задачи — косвенной оценке характера распределения полярных наноразмерных частиц в полимерной среде.

## Список литературы

- [1] Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 327 с.
- [2] *Yan R.A., Maguire J.F.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 2736–2751.
- [3] *Njiguna J., Pielichowski K., Desai S.* // Polym. Adv. Technol. 2008. V. 19. P. 947–959.
- [4] Романовский Б.В., Макина Е.В. // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. № 2. С. 50–55.
- [5] Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 300–305.
- [6] Быстрова А.В., Воронина Н.В., Гаевой Н.В., Гетманова Е.В., Мешков И.Б., Горбачевич О.Б., Музафаров А.М., Озерин А.Н., Егорова Е.В., Татарина Е.А. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 42–46.
- [7] Воронина Н.В., Мешков И.Б., Мякушев В.Д., Демченко Н.В., Лапитинская Т.В., Музафаров А.М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 77–85.
- [8] Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Кокиаров Ю.А., Колесов В.В., Губин С.П. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 8. С. 936–947.
- [9] Гладченко С.В., Полоцкая Г.А., Грибанов А.В., Знонник В.Н. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 1, С. 105–109.
- [10] *Gangoradhuay R., De A.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. N 3. P. 608–622.
- [11] Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю., Гособудский И.Д. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 10. С. 80–86.
- [12] Али-заде Р.А. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1722–1727.
- [13] Сажин Б.Н., Орлова Т.П., Лобанов Л.Н. // Высокомолек. соед. 1968. Т. А10. № 8. С. 1921–1929.
- [14] Луццейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 160 с.
- [15] Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 376 с. *Blythe T., Bloor D.* Electrical properties of polymer. Cambridge university press, 2005.
- [16] Сажин Б.И. и др. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1970. 376 с.