

14,16

Ближний порядок и фрактальная кластерная структура агрегатов микрочастиц титаната бария в композите на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта

© А.Н. Красовский¹, Д.В. Новиков², Е.С. Васина³, П.В. Матвейчикова³, М.М. Сычев³, Н.Н. Рожкова⁴

¹ Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт геологии Карельского научного центра РАН,
Петрозаводск, Россия

E-mail: alex-krasovski@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Методами сканирующей электронной микроскопии и краевых углов смачивания исследованы распределение микрочастиц титаната бария (BaTiO_3) в матрице цианэтилового эфира поливинилового спирта и изменение поверхностной энергии при введении в диэлектрический композит нанокластеров шунгитового углерода. В результате компьютерной обработки электронно-микроскопических данных показано, что при введении в композит 0.04% наночастиц шунгитового углерода снижается пространственная однородность квазирешетки и возрастает локальная плотность распределения микрочастиц BaTiO_3 и радиус корреляции, соответствующий образованию бесконечного кластера частиц BaTiO_3 . При этом наблюдается экстремальный рост поверхностной энергии и диэлектрической проницаемости композита.

Работа проводилась при поддержке грантов РФФИ (№ 15-03-04643), Минобрнауки РФ (соглашение 14.574.21.0002, уникальный идентификатор RFMEFI57414X0002) и программы ОХНМ РАН № 7.

1. Введение

Полимерно-неорганический композиционный материал на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦЭПС) и титаната бария (BaTiO_3) представляет интерес для получения диэлектрических покрытий в конструкциях конденсаторов, дисплеев, электролюминесцентных источников света и других устройств электроники [1–3].

Известно [1], что ЦЭПС имеет наивысшие среди промышленных полимеров значения диэлектрической проницаемости ϵ за счет высокого содержания полярных цианэтильных функциональных групп. Микрочастицы BaTiO_3 характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью $\epsilon \approx 1500\text{--}4500$, что позволяет создавать композиты с высокими значениями ϵ .

В работах [2–4] показано, что модифицирование поверхности частиц BaTiO_3 позволяет управлять межфазным взаимодействием полимер–наполнитель и существенно повышать диэлектрическую проницаемость композитов. В работе [4] в качестве модификатора поверхности BaTiO_3 использованы нанокластеры шунгитового углерода (ШУ), структурные элементы которого характеризуются многоуровневой организацией в области 1–100 nm [5]. Установлено, что введение определенной концентрации ШУ $c^* = 0.04\%$ приводит к экстремальному росту диэлектрической проницаемости композита, причем этот эффект не связан с изменением

электропроводности системы и, следовательно, обусловлен изменением ее структуры.

В настоящей работе изучена структура композиционного материала — полимерной матрицы ЦЭПС с распределенными в ней микрочастицами BaTiO_3 , модифицированными нанокластерами ШУ. Цель работы — исследование распределения микрочастиц BaTiO_3 и закономерностей формирования бесконечного кластера в композитных пленках на масштабах, близких по порядку величины к размеру микрочастиц BaTiO_3 . В приближении кластерной решеточной модели проведен анализ концентрационных кривых дисперсионной и полярной компонент поверхностной энергии диэлектрического композита на основе микрочастиц BaTiO_3 , модифицированных ШУ.

2. Объекты и методы исследования

Использовались образцы титаната бария („Fuji Titanium“, Япония) со средним диаметром частиц $0.58 \pm 0.18 \mu\text{m}$ и ЦЭПС со среднечисленной молекулярной массой 50 000 и степенью замещения 73% гидроксильных групп поливинилового спирта цианэтильными (ОАО „Пластполимер“, Россия). Композитные пленки ЦЭПС — BaTiO_3 (40 vol.%) толщиной $100 \mu\text{m}$ получены путем диспергирования микрочастиц BaTiO_3 , модифицированных нанокластерами ШУ, в 30% растворе

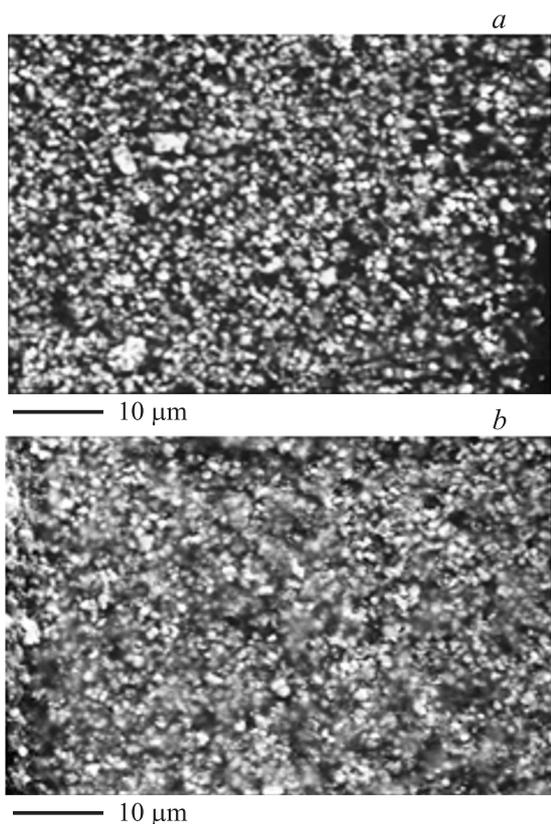


Рис. 1. Изображения поверхности образцов композитных пленок ЦЭПС–BaTiO₃ (40 vol.%) с содержанием не менее 2000 микрочастиц BaTiO₃: без ШУ (a) и при $c = 0.04\%$ ШУ в расчете на неорганическую фазу композита (b).

ЦЭПС в диметилформамиде, затем полива композиции на плоскую проводящую подложку и вакуумной сушки композитных пленок при температуре 298 К [1]. Концентрация c ШУ в смеси BaTiO₃ — ШУ составляла 0.2–2.48 mg в расчете на 1 g микрочастиц BaTiO₃, что соответствует $c = 0.02$ – 0.248 mass.% ШУ в расчете на неорганическую фазу композита.

Изображения воздушной поверхности композиционных пленок получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-35CF. С помощью компьютерной оцифровки изображений, представленных на рис. 1 и 2, получались двумерные массивы координат геометрических центров, содержащих соответственно не менее ~ 2000 (рис. 1) и ~ 250 (рис. 2) микрочастиц BaTiO₃. При этом учитывались наложение проекций и взаимопроникновение частиц вследствие их агрегации.

Ближний порядок частиц на расстояниях порядка их размера и пространственные корреляции типа „плотность–плотность“ в микрометровом диапазоне определялись с помощью радиальных функций распределения $g(R)$ отдельных частиц и кластеров фазы микрочастиц BaTiO₃ соответственно. Такие функции получались при сканировании плотности распределения частиц с шагом 0.2 и 1 μm .

По первому пику функции $g(R)$ (рис. 3) определялись параметры квазирешетки микрочастиц: наиболее вероятное расстояние r между частицами и среднее координационное число $\langle m \rangle$ (число ближайших соседей частицы в „координационной сфере“ радиусом r_s). Средняя решеточная плотность частиц отождествлялась с объемной долей кластеров фазы BaTiO₃. Для анализа локальной пространственной однородности квазирешетки использовались кривые $f(m)$ распределения микрочастиц по координационному числу (рис. 4). По функциям $g(R)$, построенным для кластеров микрочастиц BaTiO₃ (рис. 5), определялись корреляционный радиус ξ , а на основе степенной асимптотики $g(R) \sim R^{D-2}$ — фрактальная размерность D кластеров микрочастиц [6].

Контактные углы θ смачивания водой и глицерином (GI) поверхности композитных пленок, содержащих исходный BaTiO₃ и BaTiO₃, модифицированный нанокластерами ШУ, определялись методом регистрации изображения лежащей капли [7,8], реализованным с помощью лабораторной установки, аналогичной прибору DSA14 („Kruss“, Германия). Измерялись диаметр основания и высота капли для 4–6 капель жидкости на поверхности каждой композитной пленки [9]. Усредненные контактные углы θ смачивания композитных пленок жидкостями рассчитывались по способу [7] с погрешностью $\pm 1^\circ$.

Дисперсионная γ^d и полярная γ^p компоненты поверхностной энергии γ композитных пленок определялись по

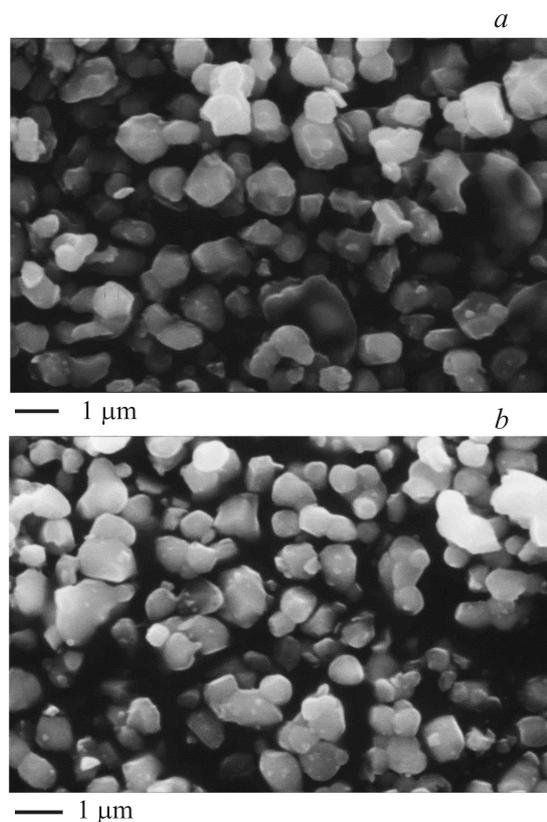


Рис. 2. Изображения участков поверхности композитных пленок ЦЭПС–BaTiO₃ с содержанием не менее 250 микрочастиц BaTiO₃: без ШУ (a) и при $c = 0.04\%$ ШУ (b).

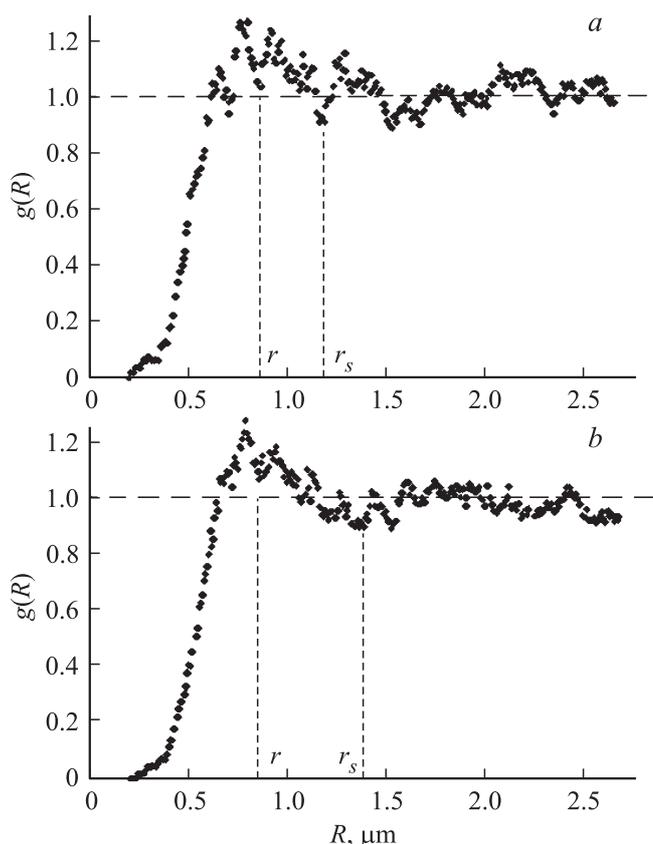


Рис. 3. Радиальные функции $g(R)$ распределения микрочастиц BaTiO_3 в образцах композитов: без ШУ (*a*) и при $c = 0.04\%$ ШУ (*b*).

контактным углам θ смачивания образцов водой и GI по методу Фоукса [7]. При этом были приняты значения дисперсионной и полярной компонент поверхностной энергии воды (γ_1^d , γ_1^p) и GI (γ_2^d , γ_2^p) на границе с воздухом, равные соответственно 22, 50.2 и 34, 25.4 мДж/м² (283 К) [9].

3. Результаты и их обсуждение

Функция $g(R)$ микрочастиц BaTiO_3 в исходном образце композитной пленки (рис. 1, *a* и 3, *a*) иллюстрирует влияние агрегации на ближний порядок распределения микрочастиц, в результате которой за счет взаимопроникновения простых частиц формируются более сложные агрегаты. Об этом свидетельствуют как значительное расщепление первого пика на две компоненты в области $R = 0.7\text{--}0.9\ \mu\text{m}$, так и следующий за первым пиком побочный максимум, положение которого ($R \approx 1.3\ \mu\text{m}$) соответствует удвоению позиции одной из компонент первого пика. Значительную роль агрегации в процессе формирования квазирешетки микрочастиц подтверждает функция $f(m)$ распределения частиц по координационному числу m (рис. 4, *a*): кривая $f(m)$ асимметрична, при этом $\langle m \rangle \approx 4$ соответствует квад-

ратной решетке. Рассчитанная для квадратной решетки и $r = 0.86\ \mu\text{m}$ средняя решеточная плотность микрочастиц равна 0.65 ± 0.02 .

В присутствии ШУ функция $g(R)$ микрочастиц BaTiO_3 трансформируется (рис. 3, *b*) и показывает уменьшение вклада агрегации в процесс формирования квазирешетки частиц. Расщепление первого пика становится менее выраженным, побочный максимум пропадает, плотность ρ_s распределения частиц увеличивается от $2.8\ \mu\text{m}^{-2}$ (для исходного образца) до $3.3\ \mu\text{m}^{-2}$ (для образца, содержащего ШУ). Кривая $f(m)$ становится более симметричной (рис. 4, *b*), а величина $\langle m \rangle \approx 6$ соответствует более плотной треугольной решетке в образце, содержащем 0.04% ШУ в расчете на неорганическую фазу. При этом средняя решеточная плотность ρ микрочастиц BaTiO_3 , рассчитанная для треугольной решетки при том же значении r , равна 0.63 ± 0.02 и, таким образом, в пределах погрешности расчета практически не изменяется по сравнению с исходным образцом.

Значение 0.65 ± 0.02 для решеточной плотности частиц находится несколько выше порога протекания при случайном (однородном) заполнении узлов треугольной и квадратной решеток [10], однако не может гарантировать протекание по узлам в неоднородной решетке.

В общем случае для обоснования перколяции микрочастиц в структурно-неоднородных системах удобно

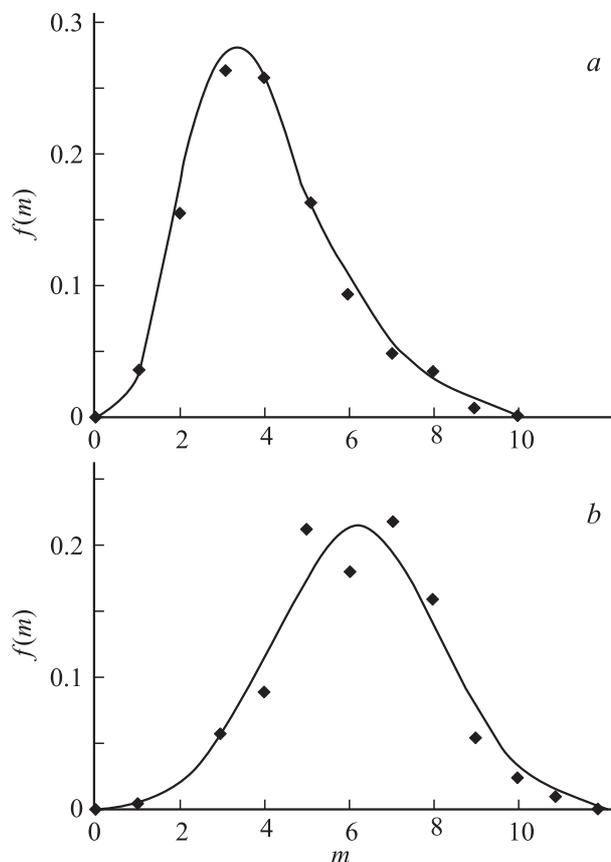


Рис. 4. Кривые $f(m)$ для микрочастиц BaTiO_3 в образцах композитов без ШУ (*a*) и при $c = 0.04\%$ ШУ (*b*).

использовать модель протекания по связанным окружностям с центрами в частицах [10]. Перколяции должна соответствовать монотонная зависимость средневзвешенного размера $\langle n^2 \rangle / \langle n \rangle$ кластеров из связанных окружностей от величины их радиуса R_c [11]. Такие зависимости для образцов композитов приведены на рис. 6. Кривые для образцов без ШУ и с содержанием ШУ 0.04%, полученные с использованием безразмерного радиуса окружностей $t = R_c \rho_s^{1/2}$, практически совпадают друг с другом и являются монотонными в области $t = 0.2-0.5$, что подтверждает существование бесконечного кластера микрочастиц ВаТiО₃ в композитных пленках. Насыщение кривых в области $t > 0.5$ связано с ограниченным размером электронно-микроскопических изображений композитных пленок.

На рис. 5 представлены функции $g(R)$ для кластеров микрочастиц ВаТiО₃ (неорганической фазы) в исходном композите и в образце, содержащем 0.04% ШУ в расчете на неорганическую фазу композита. Функции имеют аналогичный вид, характерный для структурно-неоднородных систем: положение максимума соответствует корреляционному радиусу ξ , а на масштабе $R > \xi$ функции уменьшаются по степенному закону, справедливому для фрактальных кластеров [6,12]. Подобные функции были получены ранее [6] при изучении структуры шитого эпоксиэфенольного полимера.

Полимерно-неорганический композит ЦЭПС–ВаТiО₃ можно рассматривать как фазово-разделенную систему типа полимер–сегнетоэлектрик (ВаТiО₃). В бесконечном кластере частиц неорганической фазы композита можно выделить два характерных масштаба: на масштабе $R < \xi$ кластер является однородно неупорядоченным. Напротив, на масштабе $R > \xi$ структура кластера формируется в результате периодического чередования агрегатов частиц с периодом, равным ξ . Ближний порядок узлов в таких агрегатах (решеточных кластерах) зависит от интенсивности агрегации частиц сегнетоэлектрика, проходящей под влиянием ШУ.

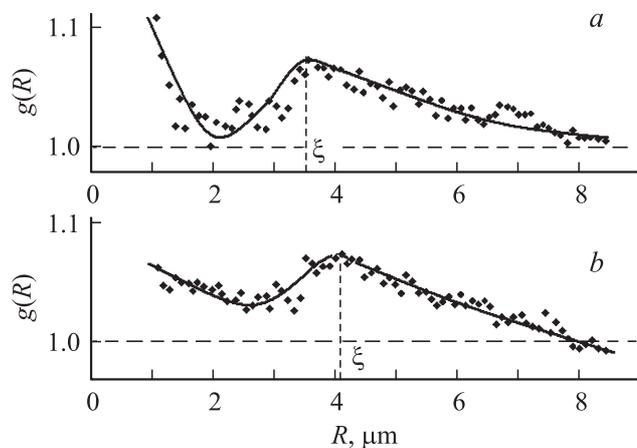


Рис. 5. Радиальные функции $g(R)$ распределения кластеров микрочастиц ВаТiО₃ в композитах без ШУ (а) и при $c = 0.04\%$ ШУ (б).

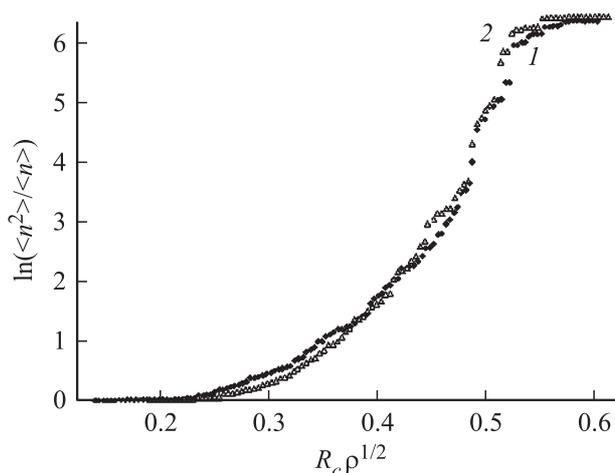


Рис. 6. Зависимости логарифма средневзвешенного размера $\langle n^2 \rangle / \langle n \rangle$ кластеров из связанных окружностей (с центрами в микрочастицах ВаТiО₃) от величины их безразмерного радиуса $R_c \rho^{1/2}$ для образцов композитов без ШУ (1) и при $c = 0.04\%$ ШУ (2).

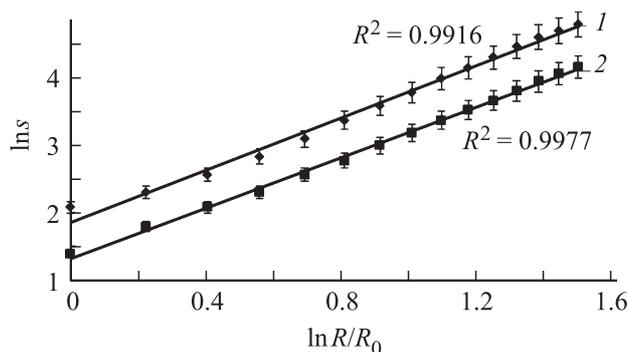


Рис. 7. Степень агрегации s микрочастиц ВаТiО₃ как функция отношения R/R_0 (R — радиус окружности, вмещающей кластер) в логарифмических координатах. Прямые удовлетворяют выражению $s \sim (R/R_0)^D$ с угловым коэффициентом $D = 1.94 \pm 0.04$ для исходного композита (1) и $D = 1.90 \pm 0.04$ для образца, содержащего 0.04% ШУ в расчете на неорганическую фазу композита (2). Погрешности соответствуют стандартному отклонению от среднего значения.

На масштабе $R > \xi$ функции $g(R)$ можно аппроксимировать степенными выражениями $g(R) \sim R^{-0.06}$ и $g(R) \sim R^{-0.1}$ для исходного образца и композита, содержащего 0.04% ШУ в расчете на неорганическую фазу, соответственно (рис. 5). Кластерам микрочастиц ВаТiО₃ можно сопоставить величины фрактальной размерности $D = 1.94 \pm 0.04$ (исходный образец) и 1.90 ± 0.04 (композит, содержащий ШУ).

Аналогичные значения фрактальной размерности D кластеров микрочастиц ВаТiО₃, соответственно равные 1.94 ± 0.04 для исходного композита без ШУ и 1.90 ± 0.04 для композита, содержащего 0.04% ШУ в расчете на неорганическую фазу, были получены из зависимостей степени агрегации s микрочастиц ВаТiО₃

Полярная γ^p и дисперсионная γ^d компоненты полной поверхностной энергии ($\gamma = \gamma^p + \gamma^d$), полярность γ^p/γ и диэлектрическая проницаемость ε композитных пленок толщиной $100 \mu\text{m}$ на основе ЦЭПС и микрочастиц титаната бария, модифицированных нанокластерами ШУ (c — концентрация ШУ)

$c, \%$	γ^p	γ^d	γ	γ^p/γ ($\pm 5\%$)	ε ($\pm 10\%$) [1]	ξ/ξ_0 ($\pm 10\%$)
	mJ/m ²					
0.00	9.4	14.8	24.2	0.39	130	1.0
0.020	13.8	22.5	36.3	0.38	150	1.15
0.041*	46.8	8.0	54.8	0.85	248	1.35
0.062	24.4	12.3	36.7	0.67	103	1.1
0.083	11.0	19.2	30.2	0.36	107	0.9
0.120	10.5	23.1	33.6	0.31	114	0.8
0.248	23.7	8.07	32.4	0.73	68	1.3

При мечание. Звездочкой отмечена пороговая концентрация ШУ в расчете на неорганическую фазу композита: $c^* = 0.041\%$; ξ/ξ_0 — отношение корреляционных радиусов для композитных пленок, содержащих ШУ и в отсутствие ШУ. Погрешность определения поверхностной энергии γ равна $\pm 5\%$.

от радиуса R окружности, вмещающей кластер микрочастиц [12] (рис. 7). В области масштаба $1 < R < 6 \mu\text{m}$ кривые $s(R/R_0)$ (R_0 — минимальный радиус окружности, равный $1 \mu\text{m}$), рассчитанные для конечных участков размером $6 \times 8 \mu\text{m}$ на поверхности композиционных пленок (рис. 2, *a, b*), удовлетворяют степенному выражению $s \sim (R/R_0)^D$ [12] и поэтому в логарифмическом масштабе прямолинейны.

Ранее в работе [13] было получено скейлинговое выражение, связывающее поверхностную энергию γ полимерных пленок со средней решеточной плотностью ρ кластеров микрочастиц,

$$\gamma = \gamma_0[\rho(\xi)/\rho_0]^\beta, \quad (1)$$

где индекс $\beta = D/(E - D)$, $E = 2$ — эвклидова мерность пространства, γ_0 и ξ_0 — полная поверхностная энергия и корреляционный радиус кластеров, соответствующие локальной плотности ρ_0 кластеров микрочастиц BaTiO_3 в исходном композите, а γ , ρ и ξ — аналогичные параметры для композитных пленок, которые содержат ШУ.

В первом приближении, учитывая выражение $\rho/\rho_0 \sim (\xi/\xi_0)^{D-E}$ [12], относительное изменение корреляционного радиуса ξ/ξ_0 фрактальных кластеров микрочастиц BaTiO_3 , вызванное введением ШУ в композитные пленки, можно определить по соотношению [13]

$$\xi/\xi_0 \sim (\gamma/\gamma_0)^{-1/D}. \quad (2)$$

Согласно выражению (2), экстремальный вид концентрационных кривых полярной γ^p и дисперсионной γ^d компонент полной поверхностной энергии γ композитных пленок обусловлен [13] экстремальным изменением корреляционного радиуса ξ бесконечного кластера частиц BaTiO_3 при введении ШУ в композит (см. таблицу).

Вблизи пороговой концентрации c^* ШУ в композите, равной 0.04% , полярная γ^p компонента полной поверх-

ностной энергии композита максимальна, а дисперсионная компонента γ^d минимальна. При этом отношение корреляционных радиусов ξ/ξ_0 увеличивается экстремально с ростом концентрации c ШУ. Причины такого разнонаправленного изменения $\gamma^p(c)$ и $\gamma^d(c)$ связаны с различными диэлектрическими свойствами компонентов композита на межфазных границах ЦЭПС– BaTiO_3 и BaTiO_3 –ШУ [14,15].

Симбатное изменение полярной компоненты γ^p поверхностной энергии и диэлектрической проницаемости ε композитных пленок указывает на перераспределение нанокластеров ШУ на границах раздела полимер– BaTiO_3 и BaTiO_3 –ШУ с ростом содержания ШУ (рис. 8, *a*). Снижение полярности γ^p/γ поверхности и диэлектрической проницаемости ε композита выше порога перколяции ШУ в области концентрации $c > c^*$, вероятно, связано с формированием микрофазы ШУ (см. таблицу).

Полярная компонента γ^p полной поверхностной энергии γ композитных пленок вблизи пороговой концен-

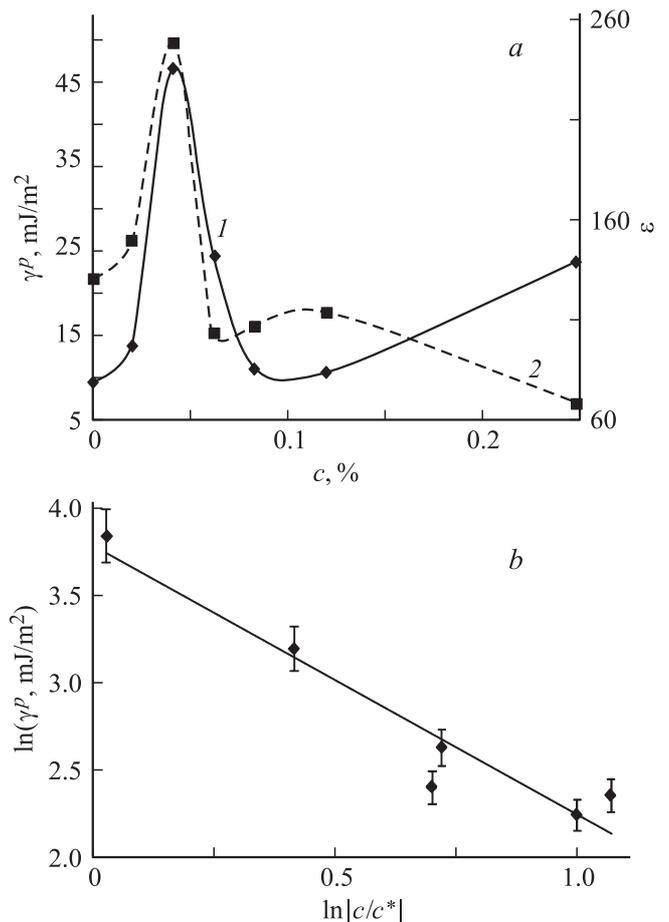


Рис. 8. *a*) Концентрационные зависимости полярной компоненты γ^p (1) полной поверхностной энергии и диэлектрической проницаемости ε (2). *b*) Полярная компонента γ^p полной поверхностной энергии композитных пленок, содержащих ШУ, как функция параметра $|c/c^*|$ в области $c = 0.02 - 0.12\%$. Угловой коэффициент наклона прямой $v = 1.7 \pm 0.1$.

трации ШУ $c^* = 0.04\%$ возрастает по скейлинговому закону: $\gamma^p \sim |c/c^* - 1|^{-v} \approx |\ln(c/c^*)|^{-v}$, где индекс v равен 1.7 ± 0.1 , что согласуется с представлениями [16] (рис. 8, b).

Отметим, что отношение корреляционных радиусов ξ/ξ_0 , рассчитанное по уравнению (2) из дисперсионной γ^d компоненты полной поверхностной энергии γ при концентрации ШУ $c^* = 0.04\%$, равно 1.35 ± 0.10 ($\xi_0 = 3.5 \pm 0.4 \mu\text{m}$), что с учетом погрешности определения γ^d практически совпадает с величиной 1.3 ± 0.1 , полученной по данным электронной микроскопии для соответствующих композитных пленок (рис. 5). При этом средняя решеточная плотность ρ микрочастиц BaTiO_3 в композите, рассчитанная по выражению (1), увеличивается на $\sim 5\%$.

4. Заключение

В бесконечном кластере частиц неорганической фазы композита ЦЭПС– BaTiO_3 –ШУ можно выделить два характерных масштаба. На масштабе меньше корреляционного радиуса ($R < \xi$) такой кластер является однородно неупорядоченным. На масштабе $R > \xi$ структура кластера формируется в результате периодического чередования агрегатов частиц с периодом, равным ξ . Ближний порядок узлов в таких агрегатах (решеточных кластерах) микрочастиц BaTiO_3 зависит от степени агрегации частиц, проходящей под влиянием ШУ.

Введение 0.04% ШУ в композит приводит к существенным структурным изменениям: увеличиваются среднее координационное число и решеточная плотность кластеров частиц, причем квазирешетка микрочастиц BaTiO_3 из квадратной превращается в треугольную.

При введении ШУ в композит происходит разнонаправленное концентрационное изменение компонент поверхностной энергии γ : рост полярной γ^p и снижение дисперсионной γ^d компоненты, что обусловлено различными диэлектрическими свойствами компонентов композита.

Вблизи пороговой концентрации ШУ ($c^* = 0.04\%$) нанокластеры ШУ, локализованные на поверхности частиц BaTiO_3 , вызывают резкий рост полярной компоненты поверхностной энергии и диэлектрической проницаемости композитных пленок по скейлинговому закону. При этом корреляционный радиус ξ композита возрастает от 3.5 до $4.2 \mu\text{m}$.

Список литературы

- [1] В.Ф. Бородзюля, С.В. Мякин, Н.Т. Сударь, Н.Б. Шейко, А.Г. Родионов, М.М. Сычев. ФТТ **55**, 1536 (2013).
- [2] С.В. Мякин, Е.С. Коловангина, М.М. Сычев, Т.В. Хамова, О.А. Шилова, А.А. Романов. ФХС **39**, 5, 840 (2013).
- [3] М.М. Сычев, Т.С. Минакова, С.В. Мякин, Е.С. Васина, К.А. Фролкина, Т.В. Хамова, О.А. Шилова. Изв. вузов. Физика **57**, 7/2, 179 (2014).

- [4] M. Sychoy, Y. Nakanishi, T. Vasina, A. Eruzin, S. Mjakin, T. Khamova, O. Shilova, H. Mimura. Chem. Lett. **44**, 2, 197 (2015).
- [5] Е.А. Голубев. ФТТ **55**, 995 (2013).
- [6] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, В.Н. Филиппов. ФТТ **56**, 2246 (2014).
- [7] П.П. Пугачевич, Э.М. Бегляров, И.А. Лавыгин. Поверхностные явления в полимерах. Химия, М. (1982). 200 с.
- [8] S. Wu. Polymer interfaces and adhesion. Marcel Dekker, N.Y. (1982). 580 p.
- [9] А.А. Рычков, Д.А. Рычков, С.А. Трифонов. Полимерные диэлектрики. Книжный дом, СПб. (2005). 156 с.
- [10] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 529 с. [J.M. Ziman. Models of disorder. Cambridge Univ. Press, London (1979). 480 p.].
- [11] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. Коллоид. журн. **65**, 1 (2003).
- [12] Е. Федер. Фракталы. Мир, М. (1991). 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y.–London (1988). 260 p.].
- [13] А.Н. Красовский, В.К. Лаврентьев, Д.В. Новиков, Н.А. Осмоловская. ФТТ **52**, 806 (2010).
- [14] Н.Н. Трофимов, М.З. Канович, Э.М. Карташов, В.И. Натрусов, А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко, В.И. Соколов, И.Д. Симонов-Емельянов. Физика композиционных материалов. Мир, М. (2005). 344 с.
- [15] I.A. Tchmutin, A.T. Ponomarenko, V.G. Shevchenko, N.G. Ryvkina, C. Klason, D. McQueen. J. Polym. Sci. Polymer Phys. **36**, 1847 (1998).
- [16] П. де Жен. Идеи скейлинга в физике полимеров. Мир, М. (1982). 368 с. [P.-G. de Gennes. Scaling concepts in polymer physics. Cornell University Press, Ithaca–London (1979). 360 p.].