ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 166-169

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 166-169

УДК 537.31:539.2

ISSN 1729-4428

І.М. Мудрак[1], О.В. Котенок[1], М.О. Рокицький[2], В.В. Левандовський[1], В.М. Міщенко[1], С.М. Махно[1], П.П. Горбик[1]

Електрофізичні властивості системи пентапласт/йодид срібла

[1]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03680, Україна, E-mail: john.mudrak@gmail.com
[2]Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова,
вул. Пирогова, 9, Київ, 01601, Україна, E-mail: shkiper@ukr.net

Запропоновано методику виготовлення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), що ґрунтується на модифікуванні поверхні пентапласту (3,3-біс (хлорметил) оксациклобутана) дисперсним йодидом срібла.

Експериментально досліджено температурні та концентраційні залежності електрофізичних властивостей ПКМ в діапазоні концентрацій AgI 0-70% і на частотах 0,1-10 кГц та 8-12 ГГц. Результати досліджень свідчать про високу ефективність використання запропонованої технології для виготовлення ПКМ з поліпшеними експлуатаційними параметрами та розширеним діапазоном керованої зміни електрофізичних властивостей.

Ключові слова: йодид срібла, пентапласт, композиційні матеріали, діелектрична проникність.

Стаття поступила до редакції 27.01.2009; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на основі речовин із фазовими переходами мають широкі перспективи практичного використання в електроніці, НВЧ-техніці, приладобудуванні тощо [1-4]. Властивості таких систем в значній мірі визначаються хімічним складом, здатністю до структуроутворення і самоорганізації, типом та рівнем міжфазної взаємодії компонентів [3]. Вказані аспекти найбільш повно можуть бути реалізовані в системах з низькорозмірними компонентами [5-7]. Саме в таких системах спостерігається прояв нових, зокрема квантово-розмірних явищ і ефектів, що можуть стати основою для створення новітніх матеріалів і приладів.

Використання методик хімічного модифікування поверхні низькорозмірних складових композиційних систем може значно покращити вплив міжфазної взаємодії на властивості системи [3].

Метою роботи було розробка методики синтезу ПКМ шляхом модифікування поверхні пентапласту (ПТП) дисперсним йодидом срібла, дослідження температурних та концентраційних залежностей електрофізичних властивостей нової полімерної композиційної системи пентапласт/дисперсний йодид срібла, отриманої методом хімічного осадження дисперсного йодиду срібла на поверхню пентапласту.

I. Експеримент

Зразки для дослідження виготовляли за спеціально розробленою технологією хімічного модифікування пентапласту (ПТП) (ефективний розмір частинок ~ 40 мкм) йодидом срібла. Складність завдання обумовлена гідрофобністю пентапласту, що не дозволяло одержати композиційну систему без попередньої гідрофілізації поверхні полімеру. У зв'язку з цим процес модифікування здійснювали у два етапи. З метою гідрофілізації поверхні пентапласту проводили обробку полімеру органічним розчинником – розчином диметилдихлорсилану в циклогексаноні. Внаслідок обробки розчинником при поверхневі шари полімерних частинок дещо набухали. В результаті гідролізу диметидихлорсилану на поверхні ПТП формувався нанометровий шар полісилоксану, що містить гідроксильні групи. Завдяки цьому після висушування поверхня пентапласту стає гідрофільною. На другому етапі гідрофільну поверхню пентапласту модифікували йодидом срібла. Спочатку осаджували іони Ag^+ із розчину $AgNO_3$. Вони взаємодіють із OH^- групами, що знаходяться на поверхні пентапласту. Потім до одержаної системи поступово додавали розчин KI. Процедура осадження йодистого срібла на поверхню пентапласту проводилась в захищеному від видимого світла місці, за нормальних умов. Одержаний осад,

попередньо промитий в дистильованій воді, збирали на центрифузі і висушували за температури 60 °С.

Ідентифікацію фази йодиду срібла у досліджуваних зразках здійснювали використовуючи дифрактометр ДРОН-4-07 з геометрією зйомки по Бреггу-Брентано у випромінюванні Cu K_α ліній аноду з нікелевим фільтром у відбитих променях.

Для дослідження електрофізичних властивостей зразки були виготовлені методом термічного пресування (Т = 513К, р = 2МПа). Електропровідність зразків (σ) визначали на частотах 0,1; 1 та 10 кГц за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14, комплексну діелектричну проникність дійсну ε' та уявну ε'' її складові в частотному діапазоні 8-12 ГГц за допомогою НВЧ-інтерферометра [8] в інтервалі температур 293-453 К.

II. Результати і обговорення

На рис. 1 наведено рентгенограми зразків ПКМ із різним вмістом йодистого срібла. Ідентифікація

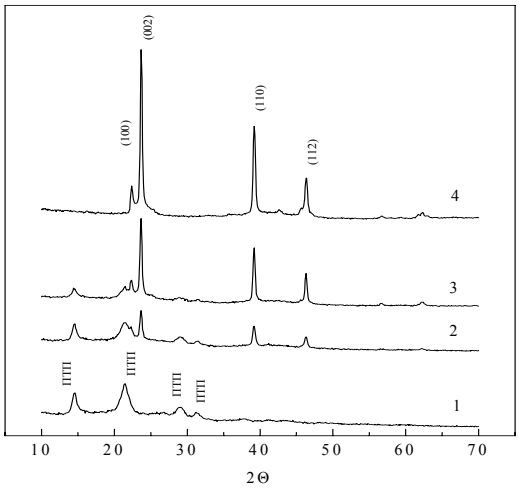

Рис. 1. Рентгенограми зразків ПКМ із різним вмістом AgI: 1 – пентапласт, 2 – ПТП – 7% AgI, 3 – ПТП – 31% AgI, 4 – AgI.

дифракційних максимумів одержаних рентгенограм вказує на присутність у зразках гексагональної модифікації йодиду срібла. Розмір кристалітів визначався з використанням формули Шерерра, за шириною напівмаксимумів дифракційних піків:

$$L=0{,}89\ \lambda/B\cos\theta,$$

де: λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; В – константа, визначена для конкретного дифракційного піку, θ – дифракційний кут. Розмір кристалітів в наповнювачі для всіх зразків, як і для чистого йодиду срібла, складав 30 нм.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень поверхні модифікованих частинок пентапласту виявили наявність на ній шару товщиною 1-2 мкм кластерів AgI.

Одержано температурні залежності електропровідності композитів σ(Т) на частоті 1 кГц

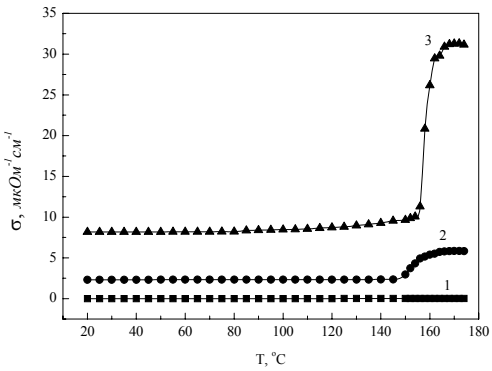

Рис. 2. Температурні залежності електропровідності (σ) пентапласту, модифікованого AgI на частоті 1 кГц: 1 – 7% AgI, 2 – 17% AgI, 3 – 31% AgI.

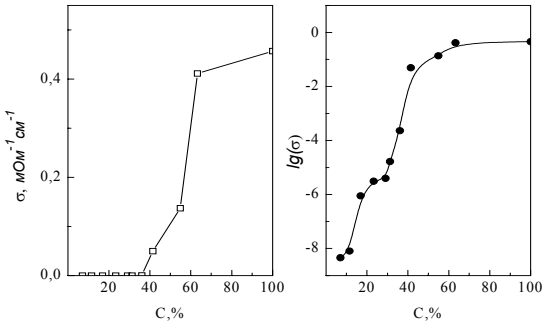

Рис. 3. Залежність електропровідності σ та логарифму електропровідності lg(σ) на частоті 1 кГц від вмісту AgI системи пентапласт, модифікований йодидом срібла.

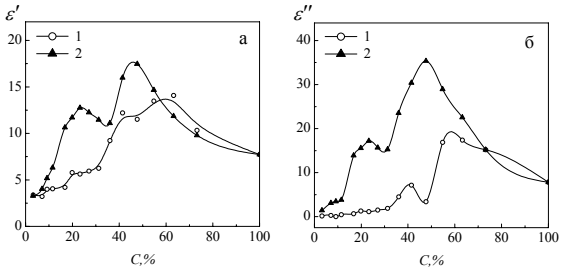

Рис. 4. Залежність дійсної ε' (а) та уявної ε'' (б) складових комплексної діелектричної проникності від вмісту AgI в систем: пентапласт-AgI (1) та пентапласт, модифікований AgI (2) на частоті 9 ГГц за температури 443 К.

з різним вмістом AgI. Як видно на рис. 2, електропровідність (σ) ПКМ системи мало змінюється при нагріванні до температури фазового переходу AgI ($T_ф$ = 420 К). Після досягнення температури $T_ф$ наповнювач стає іонним провідником [9]. На температурних залежностях вище температури фазового переходу AgI значення електропровідності стрімко зростають до деяких екстремальних значень, зокрема для зразка із вмістом AgI – 31% на 3 порядки величини. Температурна залежність σ(Т) на частотах 0,1 та 10 кГц має такий же характер.

На основі одержаних даних побудовано

концентраційні залежності електропровідності (σ) за температури вище температури фазового переходу в AgI (T = 433 K, ν = 1 кГц)) (рис. 3).

З рисунку видно, що при збільшенні вмісту йодистого срібла від 0 до 70% провідність зростає на 6 порядків величини. При цьому спостерігається два пороги перколяції - в околі концентрацій 10 та 30%. Для системи ПТП-AgI (суміш) поріг перколяції знаходиться в околі 60% [10]. Зростання провідності з вмістом наповнювача від 10 до 20% пояснюється більш рівномірним розміщенням в полімерній матриці дисперсного іон провідного наповнювача внаслідок осадження його на поверхні частинок полімеру. Незначне збільшення вмісту наповнювача призводить спочатку до підвищення провідності (на 2 порядки величини) за рахунок зменшення товщини полімерного прошарку між частинками наповнювача, і, імовірно, збільшення за рахунок цього струмів зміщення в умовах утворення структурних комплексів. Стрімке зростання провідності ПКМ з вмістом наповнювача C > 40% (рис. 3) на другому етапі пов'язане з утворенням неперервного провідного кластеру з частинок йодиду срібла.

Результати досліджень комплексної діелектричної проникності двох систем на частоті 9 ГГц (дисперсний пентапласт, модифікований AgI, і суміш пентапласт-AgI) зображено на рис. 4. З рисунку видно, що хімічне модифікування полімеру йодистим сріблом призводить до значного підвищення значень діелектричної проникності, порівняно з не модифікованою системою. Так в околі концентрацій 20% (рис. 4), значення ε' зразків модифікованої системи в 2-3 рази, а ε'' - в 13 разів перевищують відповідні значення зразків не модифікованої системи. Суттєве збільшення значень ε′ та ε" пов'язане, можливо, з поляризацією адсорбційних шарів полімеру та за рахунок зменшення розміру частинок наповнювача, що призводить до додаткової дисипації електромагнітної енергії на границі розділу фаз. На частотах 8 та 12 ГГц характер концентраційних залежностей не змінюється.

Поріг перколяції для модифікованої системи зсувається в область нижчих концентрацій наповнювача. Стрімке зростання ε' та ε'' починається за вмісту наповнювача C = 10%, і має два максимуми за C_1 = 25 та C_2 = 50% (рис. 4. крива 1(а) і 1(б)). Для системи пентапласт–AgI (механічна суміш) зміни ε' та ε'' при збільшенні вмісту наповнювача до C = 30% порівняно незначні. Їх значення стрімко зростають і досягають максимуму лише за C ≈ 60% (рис. 4. крива 2(а) і 2(б)).

Для обох систем в околі концентрацій наповнювача C ≈ 35% (пентапласт, модифікований AgI) та C ≈ 50% (суміш пентапласт-AgI) спостерігаються також локальні мінімуми значень діелектричної проникності, що може бути пов'язано з розмірними ефектами. Отже, як свідчать результати досліджень, для практичного використання більш перспективною є система ПТП, модифікований йодидом срібла, із вмістом AgI від 10 до 50%.

Таким чином, запропонована технологія хімічного модифікування поверхні пентапласту йодидом срібла, дає можливість значно підвищити електрофізичні показники та розширити діапазон керованої зміни ε' та ε'' ПКМ.

Висновки

Запропоновано методику одержання полімерних композиційних матеріалів шляхом модифікування поверхні пентапласту (3,3 – біс(хлорметил) оксациклобутан) дисперсним йодидом срібла.

Досліджено температурну (293-453 K) та концентраційну (0-70 %) залежності електропровідності (σ) на частотах 0,1-10 кГц та комплексної діелектричної проникності (ε) в надвисокочастотному діапазоні (8-12ГГц) ПКМ системи пентапласт-йодид срібла.

Використання розробленої методики дозволяє значно покращити електрофізичні властивості та розширити діапазон керованої зміни комплексної діелектричної проникності ПКМ.

Мудрак І.М. – аспірант;
Котенок О.В. – аспірант;
Рокицький М.О. – викладач кафедри загальної та прикладної фізики;
Левандовський В.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, старший науковий співробітник;
Міщенко В.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий сапівробітник;
Махно С.М. – кандидат фізико-математичних наук, завідуючий лабораторією;
Горбик П.П. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідуючий відділом.

[1] О.М. Гаркуша, П.П. Горбик, Л.С. Дзюбенко, В.В. Левандовский, С.Н. Махно, М.В. Бакунцева. Электрофизические свойства системы полихлортрифторэтилен–дисперсный иодид серебра в сверхвысокочастотном диапазоне // *Металлофизика и новейшие технологи*, **22**(8), сс. 12-18 (2000).

[2] М.В. Бакунцева, П.П. Горбик, О.В. Комащенко та ін. Дослідження електропровідності системи поліхлортрифторетилен - дисперсний йодид срібла. // *Доповіді АН України*, **12**, сс. 78-82 (1998).

[3] J. Moczo, B. Pukanszky. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14**, pp. 535-563 (2008).

[4] П.П. Горбик, Р.В. Мазуренко, Ю.О. Нікітін, О.О. Чуйко. Особливості фізико-механічних властивостей поверхні композиційних матеріалів системи поліхлортрифторетилен–йодид срібла // *Фізика і хімія поверхні*, **6**(3), сс. 495-499 (2005).
[5] M.Bhattacharya, A. K. Bhowmick. Polymer–filler interaction in nanocomposites: New interface area function to investigate swelling behavior and Young's modulus // *Polymer*, **49**, pp. 4808-4818 (2008).
[6] D.R. Paul, L.M. Robeson. Polymer nanotechnology: Nanocomposites // *Polymer*, **49**, pp. 3187-3204 (2008).
[7] Q.H. Zenga, A.B. Yua, G.Q. Lub. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites // *Prog. Polym. Sci.*, **33**, pp. 191-269 (2008).
[8] Л.Н. Ганюк, В.Д. Игнатков, С.Н. Махно, П.Н. Сорока. Исследование диэлектрических свойств волокнистого материала // *Украинский физический журнал*, **40**(6), сс. 627-629 (1995).
[9] Ю.Я. Гуревич. *Суперионные проводники*. Наука, М. 288 с. (1992).
[10] M.A. Rokits`kyi, P.P. Gorbyk, V.V. Levandovs`kyi, S.M. Makhno, O.V. Kondratenko, N.I. Shut. Electrophysical properties of polymer composites penton–silver iodide in SF–region // *Functional Materials*, **1**, pp. 1-5 (2007)

I.M. Mudrak[1], O.V. Kotenok[1], M.O. Rokytski[2], V.V. Levandovski[1], V.N. Mischenko[1], S.N. Makhno[1], P.P. Gorbik[1]

Electrophysical Properties of Penton/Silver Iodide System

[1]O.O. Chuiko Institute for Surface Chemistry of NAS Ukraine
17, General Naumova str., 03164 Kiev, Ukraine, E-mail: john.mudrak@gmail.com
[2]National Pedagogical Dragomanova University,
9, Pirogova str., 01601, Ukraine, E-mail: shkiper@ukr.net

A new technique of fabrication polymer composites materials (PCM) is proposed based on surface modification of penton (3,3-bis (chloromethyl) oxacyclobutane) by dispersed silver iodide.

The temperature and concentration dependence of electrophysical properties of penton/silver iodide system was studied by complex impedance measurements at frequency 0,1-10 kHz and 8-12 GHz. 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

Key words: silver iodide, penton, composite materials, dielectric permeability