

Импедансная спектроскопия высокомолекулярного полиэтилена с углеродными нанотрубками

© Н.А. Дрокин, А.В. Федотова, Г.А. Глущенко, Г.Н. Чурилов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: drokin@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2009 г.)

Исследованы импедансные спектры композитных материалов на основе модифицированного углеродными нанотрубками высокомолекулярного полиэтилена. Предложен численный метод, позволяющий восстанавливать функции распределения времен релаксации (ФРВР) активных R и реактивных C элементов образца непосредственно из экспериментально полученной частотной зависимости действительной и мнимой компонент импеданса. Показано, что с ростом концентрации углеродных нанотрубок наблюдается увеличение электропроводности исследуемых образцов и их импедансные характеристики описываются немонотонной ФРВР.

Работа поддержана проектом № 27.1 Президиума РАН, интеграционным проектом № 5 СО РАН, грантом № 3818.2008.3 Президента РФ.

1. Введение

Композитные материалы на основе полиэтилена, модифицированного углеродными наполнителями (сажа, фуллерены, углеродные нанотрубки), являются предметом многочисленных исследований в связи с использованием этих материалов в электротехнике и электронике [1–3]. Особый интерес представляет наполнитель из углеродных нанотрубок, поскольку механически прочные волокна трубок увеличивают износостойкость материала в целом, а образующаяся в матрице полиэтилена пространственная сетка электропроводящих цепочек приводит к высокой проводимости композита при относительно малом объемном содержании наполнителя. Исследование электрофизических свойств таких проводящих полимерных композитов удобно проводить методом измерения полного комплексного сопротивления $Z^* = Z' - iZ''$ (импеданса) измерительной ячейки с образцом. Здесь Z' и Z'' — активная (действительная) и реактивная (мнимая) составляющие вектора импеданса, которые позволяют определять и анализировать как диэлектрические, так и электропроводящие характеристики материалов [4]. Однако определение этих характеристик представляет собой трудную задачу, которая заключается в необходимости установления взаимосвязи между током проводимости и током смещения с физическими свойствами исследуемых материалов. Основным методом таких исследований служит построение модели электрической цепи, активные и реактивные элементы которой по своему смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам, происходящим при протекании переменного электрического тока в образце. Выбор той или иной электрической схемы определяется индивидуально в соответствии с характером поведения $|Z|$, угла сдвига фазы φ между током и напряжением, а также годографом импеданса, построенным в координатах Z' , Z'' (диаграмма Найквиста) [5].

Поскольку отклик исследуемой системы на переменное электрическое поле обусловлен совокупностью многих факторов, например гетерогенностью среды, объемной или приэлектродной поляризацией, все модели в определенной степени ограничены. В настоящей работе проводятся исследования импеданса образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с углеродными нанотрубками (УНТ) и рассматриваются некоторые методологические вопросы анализа полученных данных.

2. Образцы и методика измерений

Порошок СВМПЭ с молекулярной массой $M \geq 10^6$ g/mol перемешивался с частично очищенной от нанодисперсных частиц смесью с содержанием углерода (81 vol.% УНТ и 19 vol.% нанодисперсного углерода). Количество порошка СВМПЭ и указанной смеси рассчитывалось так, что максимальное объемное содержание нанотрубок с образцах СВМПЭ не превышало 8%. Смесью СВМПЭ + УНТ нагревалась до температуры размягчения полиэтилена $t \sim 130\text{--}140^\circ\text{C}$ непосредственно в пресс-форме при давлении 80 bar. Изготавливались диски диаметром 14 mm и толщиной 0.5 mm. Образцы для стабилизации их свойств выдерживались при $t = 100^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов.

В настоящей работе в качестве сосредоточенной измерительной ячейки использовалась обычная электрическая емкость, образованная двумя круглыми металлическими электродами диаметром 14 mm, между которыми зажимался исследуемый образец. Торцевая поверхность образцов покрывалась слоем графита с целью уменьшения приэлектродного сопротивления. Ячейка в специальном держателе помещалась в термостат с регулируемой температурой от 20 до 150°C и соединялась линиями передач с измерителями импедан-

са WK 4270 и VM 538 T, работающими в диапазонах частот $f = 0.0001-1$ и $1-100$ MHz соответственно. Дополнительная емкость подводящих линий передач компенсировалась путем автоматической калибровки измерителей импеданса с отключенной измерительной ячейкой.

3. Результаты и их обсуждение

В эксперименте измерялся модуль импеданса $|Z|$ и угол сдвига фаз между током и напряжением φ . Затем вычислялись действительная ($Z' = |Z| \cos \varphi$) и мнимая ($Z'' = |Z| \sin \varphi$) компоненты импеданса. Для построения эквивалентной схемы и расчета резистивно-емкостных свойств исследуемых композитов необходимо учесть, что используемые в работе вещества следует рассматривать как сильно неоднородные среды, в которых волокна нанотрубок образуют сложные лабиринтные структуры. Замкнутые друг с другом волокна по толщине образца можно рассматривать как активное сопротивление, включенное между электродами (сопротивление утечки). Поскольку нанотрубки обладают высокой проводимостью, можно считать, что основной вклад в сопротивление вносит контакт между нанотрубками. Участки образца, содержащие изолированные скопления нанотрубок, образуют проводящие включения, хаотически распределенные в матрице полиэтилена. На границах таких включений в переменном электрическом поле должно происходить накопление и перераспределение зарядов, которые искажают исходное внутреннее электрическое поле. Подобный процесс называют межповерхностной или объемной поляризацией Максвелла–Вагнера [5]. На низких частотах поверхностный заряд успевает следовать за полем, и диэлектрические потери оказываются малы. В области высоких частот диэлектрические потери также малы, так как поляризация не успевает устанавливаться за полупериод поля. В области промежуточных частот проявляется дисперсия диэлектрической проницаемости и импеданса, характеризуемая временем

релаксации $\langle \tau \rangle = RC$. Здесь R и C — средние значения сопротивления и емкости кластеров, которые в начальном приближении могут моделироваться обычной параллельной RC -цепью. Однако многочисленные исследования гетерогенных сред показывают, что высокопроводящие участки образца образуют статистически неоднородные области с различным набором времен релаксаций. В некоторых случаях аппроксимировать экспериментальные значения $Z(\omega)$ удастся с использованием эквивалентной схемы, содержащей многозвенные параллельные $R_k C_k$ -цепи, импеданс которых может быть записан в виде

$$Z(\omega) = \sum_{k=1}^m (R_k^{-1} + j\omega C_k)^{-1}, \quad (1)$$

где m — число звеньев, j — мнимое число. Однако более продуктивным подходом к аппроксимации экспериментальных спектров импеданса является использование универсальных частотно-зависимых элементов, моделирующих обширный класс электротехнических материалов и электрохимических систем. Одним из таких элементов является, например, элемент постоянной фазы (CPE), импеданс которого соответствует следующему выражению [6]:

$$Z_{\text{CPE}} = 1/[Y_0(j\omega)^n], \quad (2)$$

где Y_0 — частотно-зависимый множитель, n — показатель степени, определяющий характер частотной зависимости импеданса. Для целых значений $n = 1, 0, -1$ элемент CPE вырождается до обычных элементов с сосредоточенными RCL -параметрами. Для $n < 1$ CPE описывает сосредоточенный частотно-зависимый элемент $C(\omega)$.

При анализе некоторых объектов уравнение (2) может быть модифицировано к более сложному виду, например к элементу CPE с заданной проводимостью при $\omega \rightarrow 0$ (элемент Варбурга W_s) [7]. Типичные эквивалентные схемы, использующие эти элементы для аппроксимации экспериментальных спектров импеданса $Z(\omega)$, приведены на рис. 1. Определение численных значений активных и реактивных параметров этих схем проводилось с помощью специализированной программы EIS — Spectrum Analyzer. Своеобразной оценкой качества аппроксимации экспериментально полученных величин $Z' = |Z| \cos \varphi$ и $Z'' = |Z| \sin \varphi$ и расчета служит сопоставление соответствующих годографов. В качестве примера на рис. 2, *a, b* показаны годографы для образцов СВМПЭ, содержащих 4 и 6 vol.% УНТ соответственно. При этом для образца с 4 vol.% УНТ использовалась эквивалентная схема, приведенная на рис. 1, *a*, для образца с 6 vol.% УНТ — на рис. 1, *b*. Отметим, что при $\omega \rightarrow 0$ значение величины Z совпадает со статическим сопротивлением, которое для этих двух образцов составляет величину $R = 49\,700$ и $4\,700 \Omega$ соответственно. С ростом частоты электрического поля до 100 MHz импеданс обоих образцов

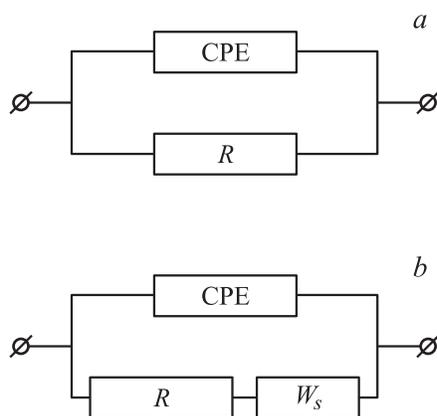


Рис. 1. Эквивалентные схемы.

уменьшается до значений $\sim 50\text{--}80\ \Omega$ и практически соответствует реактивному сопротивлению. Из рис. 2 видно, что полученные из эксперимента и построенные с использованием эквивалентных схем годографы для обоих образцов совпадают и имеют вид искажений дуги окружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс. При этом для образца с 4 vol.% УНТ в соответствии с рис. 2, *a* были определены следующие значения элементов схемы: $R = 49\,700\ \Omega$, $Z_{\text{СРЕ}} = 2 \cdot 10^{-9}$ и $n = 0.895$. Здесь коэффициент n определяет сдвиг центра полуокружности относительно оси абсцисс. Для второго образца с 6 vol.% УНТ, обладающего более низким сопротивлением, наблюдается асимметрия годографа, учитываемая введением в эквивалентную схему элемента Вартбурга W_s . Определены следующие значения элементов схемы: $R = 4900\ \Omega$, $Z_{\text{СРЕ}} = 2 \cdot 10^{-9}$ и $n = 0.895$, а активные и реактивные компоненты Вартбурга $W_{sr} = 150\,000$ и $W_{sc} = 0.006$.

Как видно, расчетные годографы хорошо аппроксимируют экспериментальные спектры импеданса, что свидетельствует о наличии в образцах статистически различающихся по электросопротивлению и взаимной емкости кластеров. При этом важно знать интервал, в котором распределены времена релаксации. В общем случае характер распределения времен релаксации должен описываться путем введения в дисперсионное уравнение для импеданса аналитически заданной функции распределения времен релаксации (ФРВР) $g(\tau)$, [8,9]

$$Z^* = R_\infty + \Delta \int_0^\infty \frac{g(\ln \tau)}{1 + i\omega\tau} d(\ln \tau). \quad (3)$$

Здесь $\Delta R = R_c - R_\infty$, где R_c — сопротивление образца на постоянном токе и R_∞ — сопротивление на предельно высоких частотах. Условие нормировки записывается в виде

$$\int_0^\infty g(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1. \quad (4)$$

Необходимо отметить, что построить микроскопическую модель сложных процессов поляризации и проводимости в сильно неоднородных гетерогенных средах и задать аналитически подходящую ФРВР для аппроксимации импедансных спектров можно лишь в исключительных случаях. Поэтому в мировой практике особую актуальность приобретают численные методы получения ФРВР непосредственно из экспериментально измеренных спектров диэлектрической проницаемости или составляющих импеданса [10–12]. В работе [13] для анализа дисперсии действительной компоненты диэлектрической проницаемости жидких кристаллов был разработан специализированный алгоритм, использующий регуляризационную процедуру для поиска ФРВР. В настоящей работе этот алгоритм был модифицирован для нахождения ФРВР по данным дисперсии действительной и мнимой

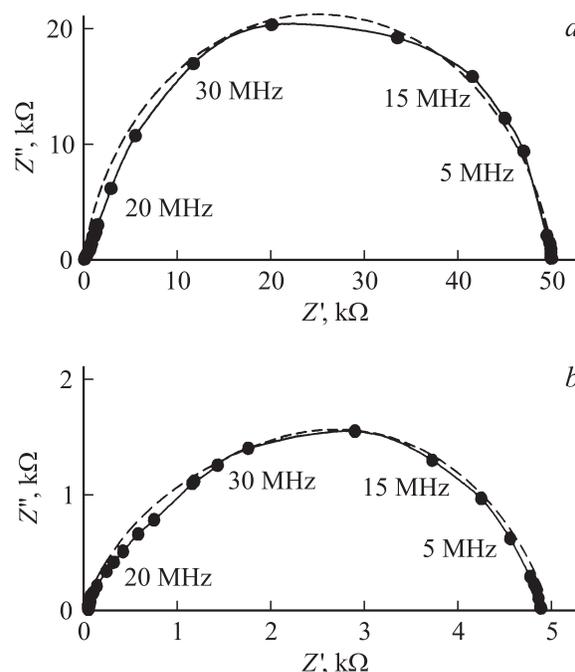


Рис. 2. Годограф импеданса для образцов СВМПЭ + 4 vol.% УНТ (*a*) и СВМПЭ + 6 vol.% УНТ (*b*). Точки и сплошная линия соответствуют эксперименту. Штриховая линия — расчет.

компонент импеданса. В этом методе импедансные спектры представляются в виде гистограмм, построенных разбиением частотного диапазона спектра $Z'(\omega)$ и $Z''(\omega)$ на заданное количество N одинаковых интервалов. При этом каждому прямоугольнику в гистограмме сопоставляются средняя частота ω_i и соответствующее ей время релаксации τ_i . Искомая функция распределения восстанавливается с помощью минимизации следующего функционала:

$$\chi(g) = \sum_{i=1}^N \{ [Z'(\omega_i) \pm \Delta Z'(\omega_i)] - Z'_{\text{calc}}(\omega_i) \}^2, \quad (5)$$

где $Z'(\omega)$ — сглаженный с помощью подходящей аппроксимации экспериментальный спектр, $Z'_{\text{calc}}(\omega)$ — вычисленный с помощью (3) импеданс, где интеграл заменен соответствующей суммой. В качестве начальной ФРВР использованы значения $Z''(\omega)$. В уравнении (5) $\Delta Z'(\omega)$ — регуляризационный параметр, который и обеспечивает устойчивость алгоритма. Этот параметр моделирует искусственную ошибку измерений путем генерации малых случайных чисел $\pm \sigma_i \approx 0.05\text{--}0.15$, добавляемых к сглаженному спектру $Z'(\omega)$. Полученные ФРВР для обоих образцов приведены на рис. 3. Как видно, для образца СВМПЭ с 4 vol.% УНТ (рис. 3, *a*) ФРВР имеет вид почти симметричной лоренцевой кривой с затянутыми „крыльями“ в область малых и больших времен релаксации. Максимум этой кривой соответствует време-

ни релаксации $\tau \approx 6.2 \cdot 10^{-6}$ s, что близко к значению $\tau = 5.86 \cdot 10^{-6}$ s, которое соответствует частоте, на которой наблюдается максимум полуокружности годографа (рис. 3, *a*). Уширение ФРВР связано с существованием набора дополнительных времен релаксации в диапазоне $3 \cdot 10^{-5} \leq \tau \leq 1 \cdot 10^{-6}$ s.

Для исследованного в работе образца СВМПЭ с 6 vol.% УНТ вид ФРВР (рис. 3, *b*) имеет два явно выраженных максимума, которые соответствуют временам $\tau_1 = 9 \cdot 10^{-7}$ и $\tau_2 = 1.4 \cdot 10^{-7}$ s. Такое видоизменение ФРВР было характерно для всех контрольных образцов с высокой сквозной проводимостью.

Представляет интерес исследование образца СВМПЭ с 8 vol.% углеродного конденсата, содержащего лишь 40 vol.% УНТ, в зависимости от температуры. Результаты измерений приведены на рис. 4. Как видно, при комнатной температуре наблюдается только один максимум ФРВР ($\tau = 8 \cdot 10^{-5}$ s). При этом сопротивление этого образца на постоянном токе $Z(0) = 27\,000 \Omega$. С повышением температуры до 100°C времена релаксации уменьшаются до значения $\tau = 1 \cdot 10^{-5}$ s. При $t = 120^\circ\text{C}$ ФРВР имеет уже два максимума с временами релаксации $\tau_1 = 8 \cdot 10^{-6}$ s и $\tau_2 = 1.2 \cdot 10^{-6}$ s. Сопротивление образца при этой температуре уменьшается до величины $Z(0) = 2200 \Omega$. Эти измерения показывают, что немонотонный вид ФРВР и дополнительное время

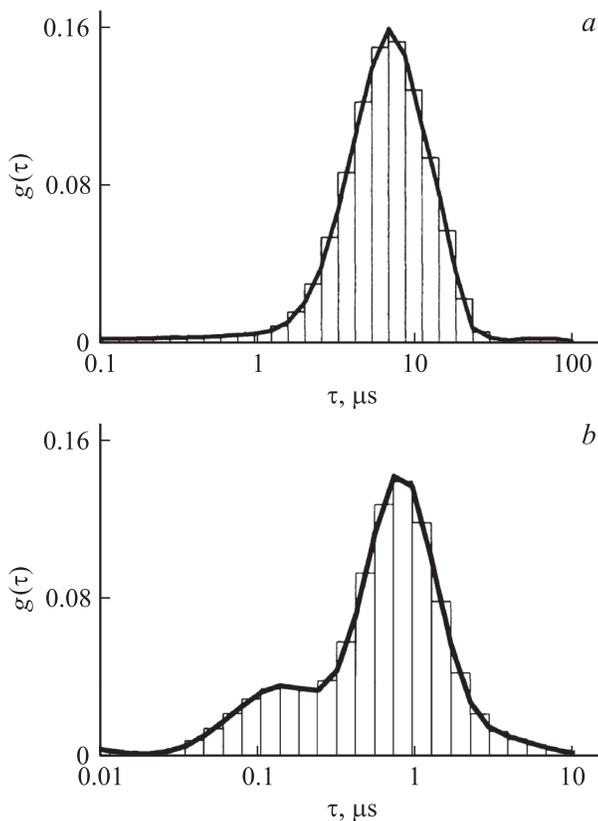


Рис. 3. ФРВР для образцов СВМПЭ с 4 vol.% УНТ (*a*) и СВМПЭ + 6 vol.% УНТ (*b*).

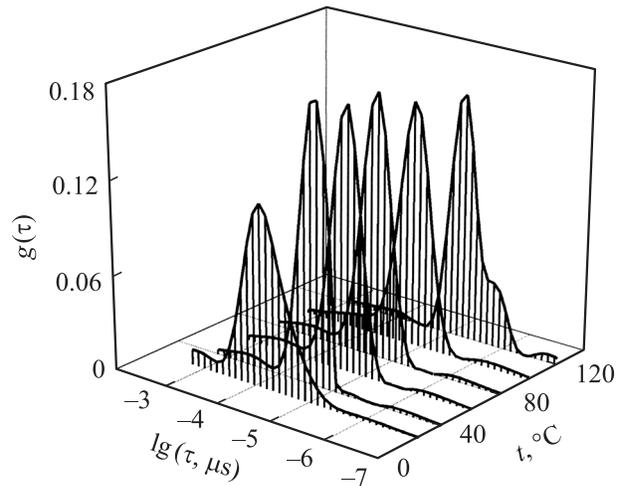


Рис. 4. Температурная зависимость ФРВР.

релаксации в области более высоких частот могут возникать не только при увеличении концентрации примеси, но и при повышении температуры.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложен метод, позволяющий определять характерные времена релаксации активных и реактивных элементов исследуемых материалов с помощью процедуры восстановления ФРВР непосредственно из экспериментально измеренных частотных зависимостей импеданса. Это позволяет обойти сложный и трудоемкий процесс поиска подходящей эквивалентной схемы, которая моделирует диэлектрические и проводящие свойства материала. Отчетливо выраженный максимум ФРВР для образцов с ограниченной проводимостью ($R \geq 48\,000 \Omega$), по-видимому, соответствует усредненному времени релаксации статистически распределенных по объему образца токопроводящих включений типа УНТ–СВМПЭ–УНТ. Появление второго времени релаксации с увеличением концентрации наполнителя или с повышением температуры может быть связано с существованием более сложных включений, содержащих, например, частицы углерода. Другой причиной появления этого максимума может служить особый переходный слой на границе между матрицей и наполнителем [14]. Этот вопрос требует дополнительных исследований как электрических, так и диэлектрических свойств подобного типа композитов.

Список литературы

- [1] В.Е. Крикоров, Л.А. Колманова. Электропроводящие полимерные материалы. Энергоатомиздат, М. (1984). 37 с.
- [2] В.Р. Сичкарь, Б.А. Брискман, И.Г. Буканов. Высокомолекуляр. соединения. Сер. А 39, 1054 (1997).
- [3] M. Velikova. Eur. Polym. J. 37, 1255 (2001).

- [4] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. Wiley, N.Y. (2005), 595 p.
- [5] А.К. Иванов-Щиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во СПбГУ, СПб. (2000). Т. 1. 616 с.
- [6] З.Б. Стройнов, Б.М. Графов, Б. Саввова-Стройнова, В.В. Елкин. Электрохимический импеданс. Наука, М. (1991). 336 с.
- [7] Б.М. Графов, Е.А. Укше. Электрохимические цепи переменного тока. Наука, М. (1973). 128 с.
- [8] J.R. Macdonald. J. Non-Cryst. Solids **197**, 83 (1996).
- [9] Г. Фрелих. Теория диэлектриков. ИЛ, М. (1960). 251 с.
- [10] F. Alvarez, A. Alegria, J. Colmenero. J. Chem. Phys. **103**, 798 (1995).
- [11] J.R. Macdonald. J. Chem. Phys. **102**, 6241 (1995).
- [12] H. Schafer, E. Sternin, R. Stannarius, M. Arndt, F. Kremer. Phys. Rev. Lett. **76**, 2177 (1996).
- [13] Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов. ФТТ **48**, 724 (2006).
- [14] А.П. Болтаев, Ф.А. Пудонин. ЖЭТФ **134**, 587 (2008).