

14,04

Диэлектрические свойства композитов на основе олигомерного диизоцианата с титанатом бария

© С.В. Мякин, Н.А. Бубис, Л.М. Кузнецов, М.В. Жуков, А.Ю. Шмыков

Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey_mjakin@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 18 февраля 2022 г.

Принята к публикации 24 февраля 2022 г.

Синтезирован ряд композитов на основе олигомерного диизоцианата с различным содержанием субмикронных частиц сегнетоэлектрического наполнителя титаната бария (BaTiO_3). Установлен экстремальный характер зависимости диэлектрических характеристик полученных композитов от содержания наполнителя с резким минимумом диэлектрической проницаемости и максимумом тангенса диэлектрических потерь при содержании BaTiO_3 30 vol.%. Исследование морфологии слоев композитов методом конфокальной микроскопии показало, что наблюдаемые зависимости их диэлектрических свойств от состава обусловлены изменениями структуры композитов с перколяцией, образованием единого бесконечного кластера и структур матрично-островного и цепочечного типа при определенных критических концентрациях.

Ключевые слова: композиты, покрытия, диизоцианат, титанат бария, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрохроматография, суперконденсаторы.

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52408.291

1. Введение

Получение композиционных материалов с заданными диэлектрическими свойствами является важной задачей во многих областях, включая получение защитных диэлектрических слоев в различных электронных устройствах, суперконденсаторах, а также функциональных слоев сорбентов, повышающих эффективность электрофоретического разделения компонентов в капиллярных колонках и микрофлюидных чипах [1–5].

Поскольку композиционный материал представляет собой систему из последовательно соединенных друг с другом компонентов с различными электрическими характеристиками, его диэлектрические свойства (емкость, диэлектрическая проницаемость) определяются соответствующими обратно пропорциональными зависимостями и зависят как от состава композита (соотношения между компонентами), так и от характера межфазных контактов и взаимодействий. В частности, рост диэлектрической проницаемости ϵ и снижение диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) композитов с сегнетоэлектрическими наполнителями наблюдаются при наиболее равномерном распределении частиц наполнителя в матрице и наличии перколяции (пространственной сетки связей) между частицами наполнителя благодаря усилению синхронизированного отклика распределенного наполнителя на воздействие электрического поля. Указанные эффекты были рассмотрены в [6–11] в отношении композитов на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта с титанатом бария BaTiO_3 (сегнетоэлектриком, обладающим одним из наиболее высоких значений ϵ)

управление диэлектрическими свойствами которых осуществлялось за счет оптимизации количества вводимого наполнителя и модифицирования его поверхности различными добавками (дисперсными оксидами [7,8], фуллереном [9], графеном [10]), обеспечивающими усиление межфазных взаимодействий за счет образования специфических функциональных групп. Было установлено, что зависимости диэлектрических свойств композитов от концентрации вводимых добавок во многих случаях носят нелинейный характер с резкими экстремумами и коррелируют с содержанием определенных центров на поверхности наполнителя и равномерностью его распределения в матрице, при этом важную роль играют фрактальные характеристики распределения частиц наполнителя в матрице [11].

В настоящей работе рассматриваемый подход был применен в отношении композитов на основе олигомерного диизоцианата, перспективного для применения в качестве сорбентов (модельных неподвижных фаз) для электрохроматографии [12,13]. Композиционные сорбенты на основе неподвижных фаз с распределенными в них частицами сегнетоэлектрического наполнителя имеют ряд преимуществ по сравнению с существующими сорбентами, включая повышенную способность к селективному разделению анализируемых компонентов и регулированию скорости электроосмотического потока, повышенную стабильность и устойчивость в широком диапазоне pH, высокоразвитую поверхность, а также удобство модифицирования, обеспечивающее возможность регулирования химического состава поверхности в широких пределах.

2. Экспериментальная часть

В качестве подложек использовали полидиметилсилоксан (ПДМС) Sylgard-184 (Dow Corning) 10×10 mm толщиной 4 mm. На их поверхность наносили слои композиционных материалов на основе олигомерного диизоцианата (Crosslinker CX-100 производства Cytec, USA с молекулярной массой $M_n \sim 1500$ и содержанием изоцианатных групп 5.6%) с предварительно диспергированными в ней субмикронными (500 ± 20 nm) частицами BaTiO_3 (US Research Nanomaterials, Inc. Houston, TX, USA) при варьировании концентрации BaTiO_3 в реакционной смеси от 5 до 50% vol. относительно объема диизоцианата в реакционной смеси. Нанесение слоев на подложки осуществляли с использованием фильеры с последующей сушкой при температуре 50°C в течение 60 min [13–15].

После просушки на полученные композитные слои толщиной $0.2\text{--}0.25 \mu\text{m}$ были нанесены верхние электроды при помощи контактола серебряного (токопроводящий клей).

Емкость (C) и тангенс диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) полученных образцов измеряли с использованием измерителя иммитанса E7-20 (МНИПИ, Минск, Беларусь) при частоте 1 kHz. Диэлектрическую проницаемость рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S},$$

где C — измеренная емкость конденсатора, d и S — соответственно толщина слоя композита и площадь поверхности электрода, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m — диэлектрическая постоянная. Погрешности определения величин ε и $\text{tg } \delta$ по усредненным данным измерений для 3–5 электродов, нанесенных на поверхность каждого из исследуемых образцов, не превышают соответственно 15 и 10%.

Морфологию поверхности полученных композитных слоев BaTiO_3 в полимерной матрице изучали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа Leica TCS SP5 (Leica Microsystems). Расчет плотности распределения BaTiO_3 методом текстурной сегментации (модель случайного поля) [16].

3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерений диэлектрических характеристик композитных слоев (рис. 1) показали, что во всем исследуемом диапазоне содержания BaTiO_3 в полимерной матрице изменение диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь полученных композитов носит противоположный по отношению друг к другу осциллирующий характер с выраженным минимумом ε и максимумом $\text{tg } \delta$ при содержании BaTiO_3 30% mass.

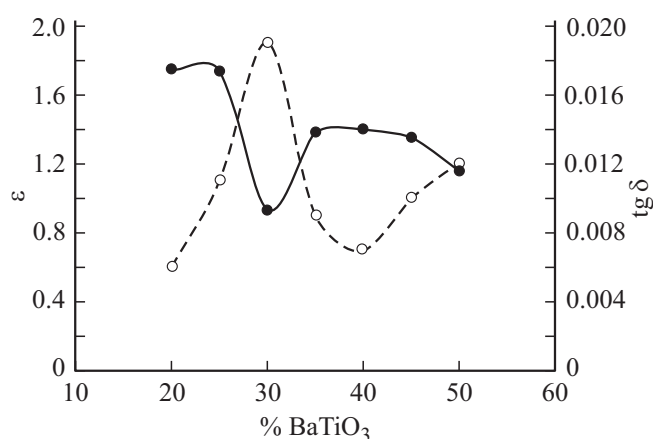


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости — сплошная и тангенса диэлектрических потерь композитов от содержания BaTiO_3 — штриховая.

Микрофотографии образцов полученных композитов, соответствующие наблюдаемым изменениям их структуры, приведены на рис. 2. Анализ полученных данных показывает, что при содержании BaTiO_3 около 15 vol.% происходит формирование упорядоченных цепочечных элементов локальной перколяции (рис. 2, a), а при концентрации наполнителя 25 vol.% — матрично-цепочечной структуры с первичными фрагментами островковой структуры (рис. 2, b). При увеличении количества вводимого BaTiO_3 до 35 vol.% (рис. 2, c) возрастает локальная плотность распределения частиц наполнителя с образованием островковых и островково-цепочечных структур, соответствующих началу перколяции. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя до 50 vol.% и выше происходит агломерация частиц наполнителя с образованием крупных ассоциатов и резким снижением однородности структуры композита.

Наблюдаемый резкий минимум диэлектрической проницаемости и максимум тангенса диэлектрических потерь при содержании титаната бария 30 vol.% может быть обусловлен рассмотренным выше разупорядочением цепочечной структуры в результате агломерации частиц наполнителя в небольшие ассоциаты с формированием островковой структуры, сопровождающимся значительным снижением степени локальной перколяции. Следует отметить, что перколяция является необходимым условием для повышения величины ε и минимизации $\text{tg } \delta$ композитов данного типа, по своей структуре представляющих собой конденсаторы с последовательным соединением слоев различных материалов, для которого общая емкость и диэлектрическая проницаемость зависят от величин исходных материалов изоцианата и BaTiO_3 по обратно пропорциональному закону. Подобные нелинейные зависимости диэлектрических характеристик от условий модифицирования титаната бария, обуславливающих возможность протекания перколяции в системе, ранее наблюдались в аналогичных композитах

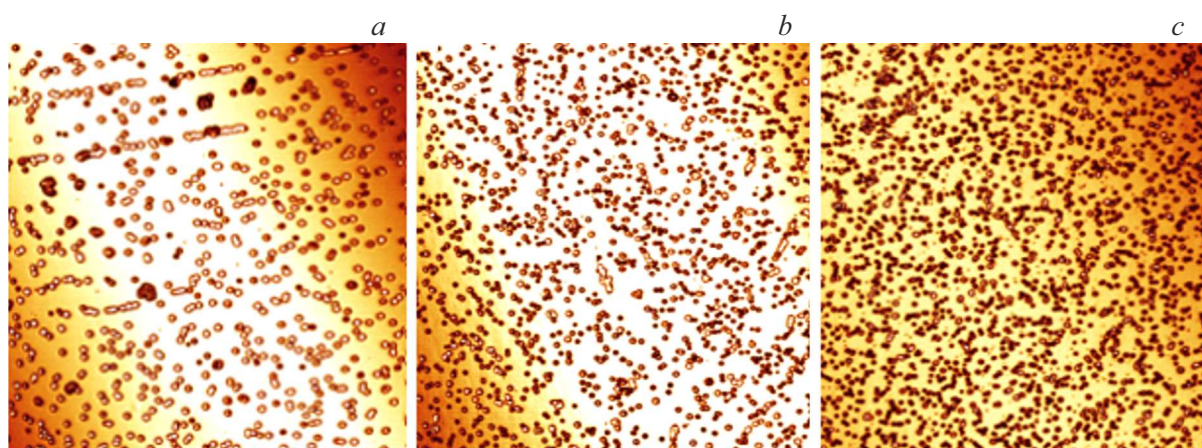


Рис. 2. Конфокальные микрофотографии поверхности ($250 \times 250 \mu\text{m}$) композитов на основе диизоцианата с содержанием BaTiO_3 15 (a), 25 (b) и 35 vol.% (c).

на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта [6–11]. Концентрация наполнителя 35 vol.% соответствует переходу к формированию матричной и цепочечной структуры в бесконечном кластере, сопровождающемуся началом общей перколяции, что соответствует наблюдаемому росту диэлектрической проницаемости. Вместе с тем при дальнейшем увеличении содержания титаната бария до 45–50 vol.% наблюдается противоположная тенденция, что обусловлено агломерацией его частиц в крупные ассоциаты.

4. Заключение

Установлен экстремальный характер зависимости диэлектрических свойств полимерно-неорганических композитов на основе олигомерного диизоцианата и титаната бария с резким минимумом диэлектрической проницаемости и максимумом тангенса диэлектрических потерь при содержании BaTiO_3 30 vol.%. Наблюдаемая нелинейная зависимость коррелирует с изменениями структуры композитов, которая с увеличением содержания наполнителя характеризуется формированием матрично-цепочечной структуры при концентрации наполнителя около 15 vol.%, переходом к островково-цепочечной структуре (25 vol.%) и началом перколяции (35 vol.%) и массовой агломерации частиц наполнителя (45–50 vol.%). Разупорядочение цепочечной структуры в результате агломерации частиц наполнителя, снижение однородности их распределения и степени перколяции при содержании наполнителя 30 vol.% соответствует минимальной диэлектрической проницаемости, а начало перколяции при концентрации BaTiO_3 около 35 vol.% — ее резкому росту.

Полученные результаты демонстрируют возможность управления диэлектрическими свойствами полимерно-неорганических композитов, в частности изменение диэлектрической проницаемости в диапазоне от 1 до 2

и снижение тангенса угла диэлектрических потерь до значений менее 0.01, что перспективно для применения получаемых материалов в качестве модельных неподвижных фаз (сорбентов), обеспечивающих повышение эффективности разделения компонентов в электрохроматографических капиллярных колонках и микрофлюидных чипах.

Финансирование работы

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания FFZM-2022-0010, регистрационный номер 1021061609894-1-3.4.1, 24 336 668.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Chandarana, A. Joshi, S. Lehene. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* **63**, 195 (2020).
- [2] J.-M. Lin, T. Nakagama, H. Okazawa, X.-Zh. Wu, T. Hobo. *Fresenius J. Anal. Chem.* **354**, 451 (1996).
- [3] S.A. Kitte, T.H. Fereja, M.I. Halawa, B. Lou, H. Li, G. Xu. *Electroph.* **40**, 2050 (2019).
- [4] A.Y. Shmykov, A.L. Bulyanitsa, A.R. Timerbaev. *J. Liquid Chromatography Rel. Technol.* **41**, 1, 43 (2018).
- [5] A.Y. Shmykov, A.L. Bulyanitsa, V.E. Kurochkin, A.R. Timerbaev. *Mend. Commun.* **29**, 595 (2019).
- [6] В.Г. Корсаков, С.А. Алексеев, М.М. Сычев, М.Н. Цветкова, Е.В. Комаров, Б. Ли, С.В. Мякин, И.В. Васильева. *ЖПХ* **80**, 1908 (2007).
- [7] M.M. Sychoy, S.V. Mjakin, A.N. Ponyaev, V.V. Belyaev. *Adv. Mater. Res.* **1117**, 147 (2015).
- [8] M. Sychoy, Y. Nakanishi, E. Vasina, A. Eruzin, S. Mjakin, T. Khamova, O. Shilova, H. Mimura. *Chem. Lett.* **44**, 197 (2015).

- [9] С.В. Мякин, В.А. Гарипова, М.М. Сычев. Изв. СПбГТИ(ТУ) **50**, 68 (2019).
- [10] С.В. Мякин, А.Г. Чекуряев, А.И. Голубева, М.М. Сычев, Т.В. Лукашова. Изв. СПбГТИ(ТУ) **49**, 66 (2019).
- [11] А.Г. Чекуряев, М.М. Сычев, С.В. Мякин. ФТТ **63**, 740 (2021).
- [12] Н.А. Бубис, А.Л. Буляница, Н.А. Есикова, А.Н. Красовский, Л.М. Кузнецов, В.Е. Курочкин, А.Ю. Шмыков. ЖПХ **89**, 12, 1564 (2016).
- [13] В.Е. Курочкин, С.В. Мякин, А.Ю. Шмыков. Научное приборостроение **22**, 4, 46 (2012).
- [14] А.Н. Красовский, А.Ю. Шмыков, Н.А. Осмоловская, С.В. Мякин, В.Е. Курочкин. Научное приборостроение **24**, 2, 5 (2014).
- [15] А.Н. Красовский, А.Ю. Шмыков, В.Н. Филиппов, И.В. Васильева, С.В. Мякин, Н.А. Осмоловская, С.В. Борисова, В.Е. Курочкин. Научное приборостроение **19**, 4, 51 (2009).
- [16] A. Bovik. Handbook of Image and Video Processing Book. Academic Press, Cambridge. (2005). Ch. 4.9. P. 455–470.

Редактор Д.В. Жуманов