

## КОМПОЗИТЫ ЦИАНЭТИЛОВОГО ЭФИРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С $\text{BaTiO}_3$ , МОДИФИЦИРОВАННЫМ ШУНГИТОВЫМ УГЛЕРОДОМ

© 2014 М. М. Сычев<sup>1</sup>, Е. С. Васина<sup>1</sup>, С. В. Мякин<sup>1</sup>, Н. Н. Рожкова<sup>2</sup>, Н. Т. Сударь<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр., 26, 190013 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии, Карельский научный центр РАН, ул. Пушкинская, д. 11, 185910 Петрозаводск, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Политехническая, 29,  
195251 Санкт-Петербург, Россия e-mail: msychoy@yahoo.com

Поступила в редакцию 30.04.2014 г.

**Аннотация.** Изучено влияние химического модифицирования субмикронного титаната бария декорированием наночастицами шунгитового углерода на диэлектрические свойства композитов, получаемых путем введения модифицированного титаната бария в состав цианэтилового эфира поливинилового спирта. Установлено, что модифицирование наполнителя позволяет варьировать диэлектрическую проницаемость в широких пределах посредством регулирования межфазных взаимодействий в системе за счет изменения содержания активных центров на поверхности титана бария, соответствующих основным гидроксильным группам (бренстедовским центрам), способным к взаимодействию со слабокислыми гидроксильными группами в составе ЦЭПС. Показано, что полученные результаты хорошо аппроксимируются модифицированным уравнением Лихтенеккера, учитывающим межфазные взаимодействия в композитах. Установлено также, что тангенс угла диэлектрических потерь исследуемых композитов коррелирует с содержанием поверхностных центров с  $pK_a$  2,5, по которым протекает адсорбция воды, определяющая рост величины  $tg \delta$ .

**Ключевые слова:** диэлектрические полимерно-неорганические композиты, титанат бария, модифицирование, центры адсорбции на поверхности, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимерно-неорганические композиционные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ) необходимы для создания защитных диэлектрических слоев в составе конденсаторов, дисплеев, электролюминесцентных источников света и других электронных устройств, благодаря сочетанию механических свойств полимера с функциональными свойствами наполнителя [1—2]. В настоящее время в качестве таких материалов применяют композиты на основе сегнетоэлектрического наполнителя титаната бария, обладающего одним из наивысших значений  $\epsilon$  среди неорганических материалов ( $\sim 4400$ ) и цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦЭПС) в качестве полимерной матрицы с одним из наиболее высоких значений диэлектрической проницаемости среди полимерных материалов (до 35).

Для создания полимерного композита с улучшенными свойствами важным моментом является улучшение взаимодействия в системе матрица-наполнитель [3]. В связи с этим эффективным подходом к улучшению диэлектрических характеристик композиционных материалов является управление функциональным составом поверхности дисперсного наполнителя для обеспечения лучшей совместимости компонентов. В последнее время особое внимание уделяется кислотно-основным взаимодействиям и их роли в межфазных процессах, поскольку диэлектрические свойства композита определяются не только диэлектрическими свойствами его компонентов, но и их совместностью, т. е. способностью, в том числе и к кислотно-основному взаимодействию друг с другом.

В ранее выполненных нами исследованиях [1—3] было показано, что управление кислотно-

основными свойствами поверхности частиц  $\text{BaTiO}_3$  различными методами (химическое модифицирование, воздействие температуры и ионизирующего излучения) позволяет увеличить количество брэнстедовских основных центров, ответственных за взаимодействие между наполнителем и полимером ЦЭПС и за счет этого существенно повысить диэлектрическую проницаемость композитов. В данной статье поверхность титаната бария модифицировали структурирующей добавкой — наночастицами шунгитового углерода. Углеродные наночастицы (сажа, фуллерены) вызывают повышенное внимание в связи с перспективами их применения в различных областях науки и техники [4—5]. В частности, известно, что ведение в полимерный композит сажи приводит к росту диэлектрической постоянной материала при концентрациях модифицирующего агента в интервале 6—18 мас. %. При концентрациях ниже 5 мас. % значительного изменения диэлектрической проницаемости материала не происходит [5].

Целью данной работы было создание нанокompозита с высокой диэлектрической проницаемостью для технологии печатной электроники.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанат бария марки НРВТ-1В производства *Fuji Titanium* (Япония) с размером частиц 300—400 нм и диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon \approx 4400$  модифицировали осаждением на его поверхности наночастиц шунгитового углерода с концентрацией от 0.2 до 2.5 мг/г. Доля шунгитового углерода на поверхности  $\text{BaTiO}_3$  составила порядка 7%.

Осаждение осуществляли из устойчивой водной дисперсии наночастиц шунгитового углерода (ШУ) согласно методике, подробно рассмотренной в [6]. Для осаждения использовали дисперсии с концентрацией ШУ от 0.012 до 0.144 мг/л в количестве 50 мл, которыми обрабатывали титанат бария. Порошок  $\text{BaTiO}_3$  заливали дисперсией, вы-

держивали в течение суток при периодическом перемешивании, после чего выдерживали на воздухе до полного испарения воды.

Функциональный состав поверхности образцов модифицированного  $\text{BaTiO}_3$  исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями рКа в интервале от –4.4 до 14.2, которые селективно сорбируются на поверхностных активных центрах с соответствующими значениями рКа. Содержание центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов с использованием спектрофотометра СФ-46.

В соответствии с оптимизированной по данным ранее проведенных исследований [7] методикой полученные наполнители диспергировали в 5 мл 30 мас. %-ного раствора ЦЭПС 34 (производства ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург,  $\varepsilon \approx 19$ ) в диметилформамиде в расчетном количестве, соответствующем концентрации наполнителя 40 об. % в сухом композите. Затем полученные образцы перемешивали в закрытых стеклянных емкостях на вращающихся валах в течение 2 часов, после чего полученные композиты наносили на алюминиевые подложки.

Толщина слоев композитов после высушивания в вакууме составила около 100 мкм. Затем на поверхность исследуемых слоев были нанесены контакты из галлий-индиевой эвтектики и измерены значения электропроводности, тангенса угла диэлектрических потерь и емкости с применением измерителя иммитанса Е7—20 при температуре  $T=291$  К, на основании которых рассчитаны значения диэлектрической проницаемости.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что введение углеродных наночастиц оказывает значительное влияние на диэлектрические свойства исследуемых композитов.

Таблица 1. Диэлектрические свойства при частоте 1 кГц

| Содержание ШУ (мг/г) | Удельная проводимость (См/м) | Диэлектрические характеристики |              |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------|
|                      |                              | $\varepsilon$                  | $\lg \delta$ |
| 1                    | 2                            | 3                              | 4            |
| 0.207                | $5.7 \cdot 10^{-9}$          | 150                            | 0.084        |
| 0.414                | $46.6 \cdot 10^{-9}$         | 248                            | 0.091        |
| 0.621                | $5.76 \cdot 10^{-9}$         | 103                            | 0.084        |

Окончание табл. 1

| 1     | 2                    | 3   | 4     |
|-------|----------------------|-----|-------|
| 0.828 | $6.07 \cdot 10^{-9}$ | 107 | 0.099 |
| 1.242 | $4.24 \cdot 10^{-9}$ | 114 | 0.083 |
| 2.48  | $19.2 \cdot 10^{-9}$ | 68  | 0.073 |

Диэлектрическая проницаемость исследуемых композитов, измеренная в интервале частот от 25 Гц до 1 МГц, представлена на рис. 1. С увеличением частоты электрического поля диэлектрическая проницаемость закономерно снижается.

С ростом частоты значение  $tg\delta$  для образцов уменьшается, достигая минимума на частоте 10 кГц. При дальнейшем росте частоты поля происходит увеличение значений тангенса угла диэлектрических потерь. На частоте 50 Гц для всех

исследуемых образцов наблюдается провал, связанный с наложением на сигнал частоты питающей сети (рис. 2). Наличие возрастающей ветви на зависимости  $tg\delta(f)$  позволяет сделать вывод о том, что наряду с потерями на электропроводность вносят свой вклад и процессы релаксационной поляризации. Общее сопротивление материала снижается по мере увеличения частоты поля (рис. 3), так как сопротивление конденсатора снижается по мере увеличения частоты.

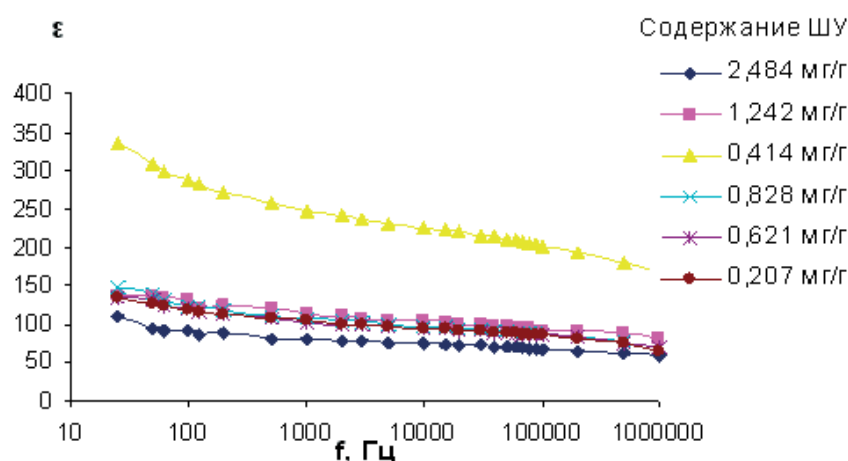


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости композитов с наполнителем  $BaTiO_3$ , модифицированным введением углеродных наночастиц

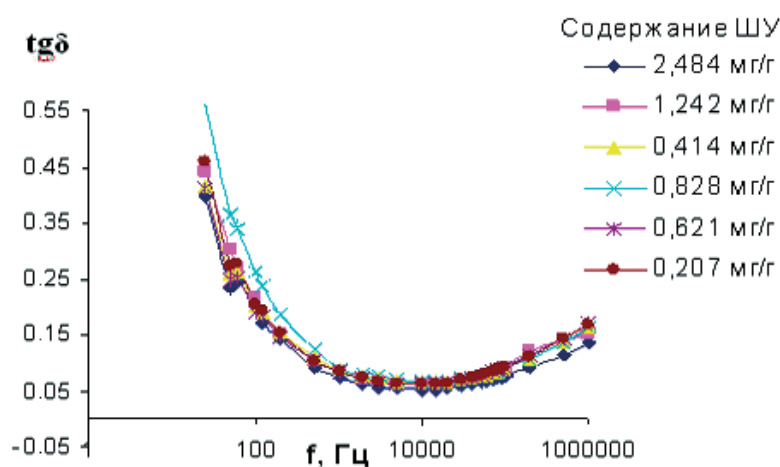
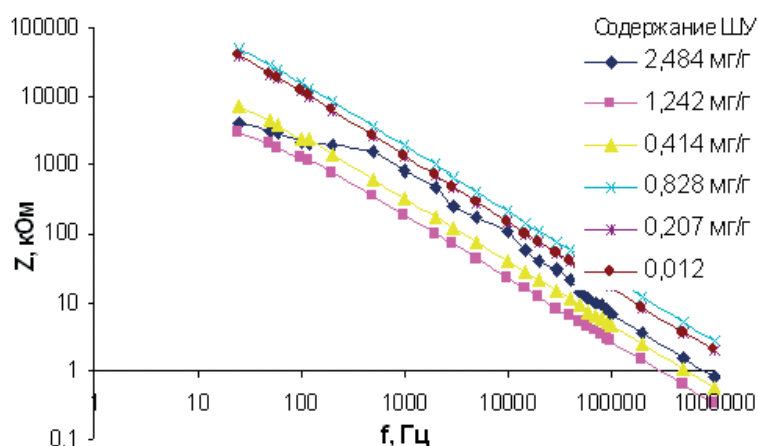
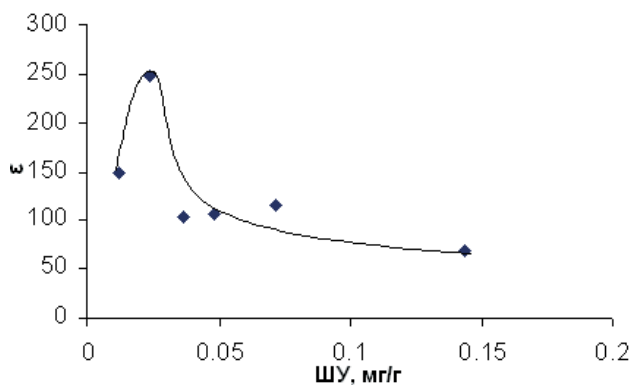


Рис. 2. Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь композитов с наполнителем  $BaTiO_3$ , модифицированным введением углеродных наночастиц



**Рис. 3.** Частотная зависимость общего сопротивления композитов с наполнителем  $\text{BaTiO}_3$ , модифицированным введением углеродных наночастиц

Зависимость диэлектрической проницаемости от содержания ШУ имеет нелинейный характер, проходя через максимум при содержании ШУ 0.4 мг/г ( $\epsilon \sim 250$ ) и снижаясь при дальнейшем увеличении количества вводимого ШУ (рис. 4). При этом удельная проводимость образцов не возрастет, а тангенс диэлектрических потерь даже несколько снижается, табл. 1. Таким образом, рост диэлектрической проницаемости связан не с электрическим влиянием вводимого ШУ, тем более учитывая его ничтожное количество, менее 0.25%. Известно, что при таких малых концентрациях [5] углеродные наполнители не оказывают существенного влияния на электрические свойства композитов, тогда как в данном случае диэлектрическая проницаемость варьируется от 68 до 250, т. е. почти в 4 раза. Соответственно, можно полагать, что на электрические свойства в данном случае в основном влияет изменение свойств поверхности модифицированных образцов.

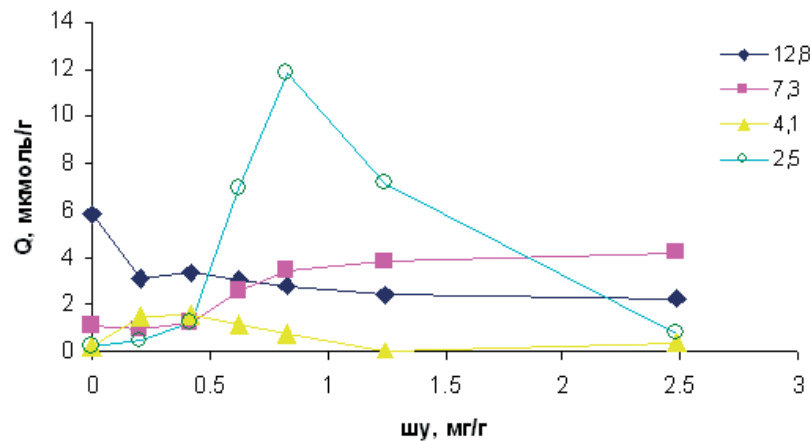


**Рис. 4.** Зависимость диэлектрической проницаемости композитов от содержания ШУ на поверхности  $\text{BaTiO}_3$

Введение нанок углерода приводит к изменению кислотно-основных свойств поверхности: увеличению содержания нейтральных гидроксильных групп с рКа 7.3, снижению содержания основных гидроксильных групп с рКа 12.8 и кислых гидроксильных групп с рКа 4.1 (рис. 5). Вероятно, наночастицы углерода адсорбируются на поверхности  $\text{BaTiO}_3$ , в том числе за счет кислотных центров с рКа 4.1 и основных центров с рКа 12.8, в результате чего их количество в целом падает при введении ШУ и соответственно падает диэлектрическая проницаемость композитов. При этом центры с рКа 12.8 и 4.1 находятся в прямой корреляции друг с другом и обратной с содержанием центров с рКа 7.3, очевидно, что данные центры принадлежат шунгитовому углероду.

Как говорилось выше, наличие бренстедовских основных центров, в частности с рКа 12.8, необходимо для интенсификации кислотно-основного взаимодействия с полимерной матрицей и повышения диэлектрической проницаемости композитов. Вследствие экранирования этих центров при адсорбции ШУ на поверхности титаната бария диэлектрическая проницаемость его композитов снижается для всех образцов кроме образца с содержанием ШУ в количестве 0.4 мг/г.

В целом, вся совокупность данных дает высокую положительную корреляцию значений диэлектрической проницаемости композитов с содержанием бренстедовских основных (рКа 12.8) центров на поверхности наполнителя с  $R=0.7$ . Это согласуется с ранее полученными результатами, согласно которым именно центры данного типа отвечают за взаимодействие титаната бария с кислотными гидроксильными группами ЦЭПС в составе анало-



**Рис. 5.** Распределение центров адсорбции с рКа 12,8, 7,3, 4,1 и 2,5 на поверхности модифицированных и исходного образцов BaTiO<sub>3</sub>

гичных композитов и способствуют росту их диэлектрической проницаемости [1, 2].

В соответствии с предложенным в [1, 8] подходом, влияние свойств поверхности наполнителя на диэлектрическую проницаемость композитов можно осуществить с использованием уравнения Лихтенеккера [9]:

$$\varepsilon^k = \phi_1 \varepsilon_1^k + \phi_2 \varepsilon_2^k \quad (1)$$

где  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  — значения диэлектрической проницаемости титаната бария (4400) и ЦЭПС (19) соответственно;  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  — объемная доля BaTiO<sub>3</sub> (0.4) и ЦЭПС (0.6);  $k$  — константа, учитывающая структуру композита.

Поскольку структура композита определяется межфазными взаимодействиями, величина коэффициента  $k$  должна определяться их интенсивностью, которая в свою очередь коррелирует с суммарным содержанием центров с рКа 12,8, обозначенной как  $Q_{(12,8)}$ . Соответственно величина коэффициента  $k$  должна быть связана с величиной параметра  $Q_{(12,8)}$ . В первом приближении можно считать, что  $k$  линейно зависит от содержания на поверхности наполнителя активных центров, по которым идет взаимодействие:

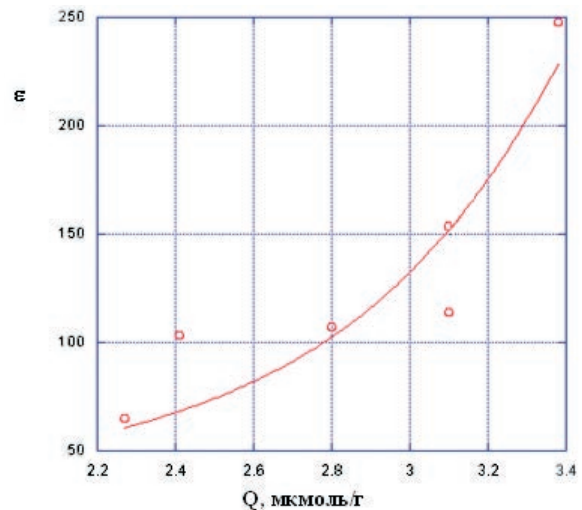
$$k = a + b \cdot Q_{(12,8)} \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  — коэффициенты. Получаем модифицированную формулу Лихтенеккера:

$$\varepsilon^{a+b \cdot Q_{(12,8)}} = \varepsilon_1 \phi_1^{a+b \cdot Q_{(12,8)}} + \varepsilon_2 \phi_2^{a+b \cdot Q_{(12,8)}} \quad (3)$$

Представленные на рис. 6 экспериментальные данные аппроксимируются модифицированной формулой Лихтенеккера с коэффициентом корреляции 0.92, что указывает на справедливость пред-

ложенного подхода к описанию изучаемой системы. Коэффициент  $b$  в данном случае принимает значение 0.4, что близко к значению 0.34, полученному в ранее проведенных аналогичных экспериментах [10] по модифицированию этого же образца BaTiO<sub>3</sub> ШУ также с высоким коэффициентом аппроксимации (0.99). Таким образом, наблюдается хорошая воспроизводимость результатов аппроксимации.



**Рис. 6.** Точки — зависимость диэлектрической проницаемости композитов от содержания центров с рКа 12,8 на поверхности модифицированного BaTiO<sub>3</sub>. Линия — аппроксимация с помощью уравнения (3)

Помимо диэлектрической проницаемости, важной характеристикой диэлектрических композиционных материалов является тангенс угла диэлектрических потерь. Предельные значения  $\tan \delta$  рассматриваемого композита, соответствующие



конденсатору с параллельным и последовательным соединением элементов, можно рассчитать по следующим формулам [11]:

$$\text{tg}\delta_{\min} = \frac{(1 - \phi_2)\text{tg}\delta_1\epsilon_1 + \phi_2\text{tg}\delta_2\epsilon_2}{(1 - \phi_2)\epsilon_1 + \phi_2\epsilon_2} \approx 0.025 \quad (4)$$

$$\text{tg}\delta_{\max} = \frac{(1 - \phi_2)\text{tg}\delta_1\epsilon_2 + \phi_2\text{tg}\delta_2\epsilon_1}{(1 - \phi_2)\epsilon_2 + \phi_2\epsilon_1} \approx 0.18 \quad (5)$$

где  $\phi_2$  — объемная доля ЦЭПС;  $\text{tg}\delta_1$ ,  $\text{tg}\delta_2$  — значения тангенса угла диэлектрических потерь титаната бария и ЦЭПС соответственно.

В отличие от диэлектрической проницаемости тангенс угла диэлектрических потерь имеет положительную корреляцию не с содержанием брэнстедовских основных, а с количеством брэнстедовских кислотных центров с рКа 2.5, что также согласуется с ранее полученными данными [1]. Такая взаимосвязь была объяснена наличием сорбированной воды.

Влагосодержание исследуемых модифицированных образцов титаната бария коррелирует с тангенсом угла диэлектрических потерь композитов и с количеством центров адсорбции с рКа 2.5 на поверхности  $\text{BaTiO}_3$  с коэффициентами корреляции 0.87 и 0.71 соответственно.

Указанное предположение полностью согласуется с литературными данными. В частности, в [12] на примере более 30 минеральных веществ, используемых в качестве наполнителей в бетонах, было установлено, что физическая сорбция воды протекает на поверхностных центрах со значениями рКа в диапазоне 0–7. В [13] было показано, что физическая сорбция воды на поверхности оксида алюминия различной модификации происходит на центрах с рКа 2.5 и 4.1.

## ВЫВОДЫ

Декорирование поверхности титаната бария наночастицами ШУ позволяет изменять диэлектрическую проницаемость композита состава ЦЭПС- $\text{BaTiO}_3$  в диапазоне 68–250 за счет управления межфазными взаимодействиями в системе посредством регулирования содержания активных центров с рКа 12.8 на поверхности титаната бария. Модифицированное уравнение Лихтенеккера адекватно

описывает экспериментальные результаты и позволяет прогнозировать свойства композитов в зависимости от кислотно-основных свойств поверхности наполнителя.

Значение тангенса угла диэлектрических потерь коррелирует с содержанием на поверхности наполнителя центров с рКа 2.5, по которым протекает адсорбция воды, определяющая рост величины  $\text{tg}\delta$ .

В целом полученные результаты перспективны для создания полимерно-неорганических композитов высокими диэлектрическими свойствами.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14–07–00277, Минобрнауки РФ (гос. контракт 14.574.21.0002) и гранта для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев М. М. Дис. ... док. тех. наук. СПб. 2013. 298 с.
2. Хамова Т.В., Коловангина Е. С., Мякин С. В. и др. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. Вып. 7. С. 1216–1218.
3. Мякин С.В., Корсаков В. Г., Панова Т. И. и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 6. С. 65–73.
4. Мурадян В.Е., Соколов Е. А., Бабенко С. Д. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 84–87.
5. Xu J., Wong C. P. // Proceedings of the 54th IEEE Electronic Components and Technology Conference. Las Vegas, 2004. S. 536–541.
6. Рожкова Н. Н. Нанополучение шунгитов. Петрозаводск, 2011. 100 с.
7. Алексеев С. А., Корсаков В. Г., Сычев М. М. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 1–4.
8. Sychoy M. // Smart nanocomposites. 2014. В печати.
9. Новые материалы / Под ред. Ю. С. Карабасова. М., 2002. 736 с.
10. Дульнев Г. Н., Волков Д. П., Добровичев М. // Инженерно-физический журнал. 1987. Т. 52. Вып. 3. С. 425.
11. Коловангина Е. С., Мякин С. В., Сычев М. М. и др. // Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки 2013». СПб., 2013. С. 31.
12. Шангина Н. Н. Дис. ... докт. тех. наук. СПб., 1998. 387 с.
13. Иконникова К. В., Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2007. 22 с.

Сычев Максим Максимович — д. т. н., доцент, зав. кафедрой теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: (812) 4949397, e-mail: msychoy@yahoo.com

Sychoy Maxim M. — Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of Theoretical Foundations of Materials Science, St-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949397, e-mail: msychoy@yahoo.com

*Васина Екатерина Сергеевна* — аспирант кафедры теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: (812) 4949397, e-mail: ledykatrin@mail.ru

*Мякин Сергей Владимирович* — к. х. н., доцент, преподаватель кафедры теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: (812) 4949397, e-mail: sergey\_mjakin@mail.ru

*Рожкова Наталья Николаевна* — к. г.-м. н., зав. лабораторией физико-химических исследований наноматериалов института геологии карельского научного центра РАН; тел.: (142) 780189, e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru

*Сударь Николай Тобисович* — д. ф.-м. н., доцент, профессор кафедры интегральной электроники, Санкт-Петербургский государственный политехнический институт; тел.: (812) 5527621, e-mail: sudar53@mail.ru

*Vasina Ekaterina S.* — post graduate student of the Department of Theoretical Foundations of Materials Science, St-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949397, e-mail: ledykatrin@mail.ru

*Mjakin Sergey V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Theoretical Foundations of Materials Science, St-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949397, e-mail: sergey\_mjakin@mail.ru

*Rozhkova Natalia N.* — Cand. Sci. (Geol.-Min.), Head of The Laboratory of Physical and Chemical Research Institute of Geology of Nanocarbon Materials, Institute of Geology, Karelian Research Centre, RAS; tel.: (142) 780189, e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru

*Sudar Nicholay T.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Integrated Electronics, St-Petersburg State Polytechnical University; tel.: (812) 5527621, e-mail: sudar53@mail.ru