

В.А. Луценко, С.М. Махно, П.П. Горбик

Електрофізичні властивості полімерних композитів полівініліденфторид – титанат барію

*Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуїка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ,
03164, Україна, E-mail: lutsbass@ukr.net*

Досліджено температурні та концентраційні залежності дійсної та уявної складової комплексної діелектричної проникності полімерного композиту полівініліденфторид – титанат барію з об'ємним вмістом від 0 до 70% на низьких (0,1, 1, 10 кГц) та надвисоких (9 – 11,5 ГГц) частотах. Показано, що відхилення від адитивного значення діелектричної проникності в системі полівініліденфторид – BaTiO₃ пов'язано з впливом міжфазної взаємодії компонентів. На термостабільність значень електрофізичних властивостей високонаповнених композитів впливає сорбована в порах вода.

Ключові слова: титанат барію, полімерний композит, полівініліденфторид, діелектрична проникність, електрофізичні властивості.

Стаття поступила до редакції 10.09.2010; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Матрично-дисперсні системи з розвинутою поверхнею та сильною фізико-хімічною взаємодією компонентів, зокрема типу полімер – високодисперсний наповнювач є перспективними для створення наноструктурованих композитів з технологічно та динамічно керованими електрофізичними характеристиками [1]. На їх основі можуть бути створені матеріали, середовища та покриття, що ефективно взаємодіють з електромагнітним випромінюванням в широкому діапазоні частот [2]. Як відомо [3], міжфазна взаємодія може суттєво впливати на властивості композиційних матеріалів в НВЧ діапазоні, що пов'язано з ефектами взаємного модифікування, утворенням граничних шарів з особливими властивостями, а також зміною параметрів фазових переходів в активних компонентах, надмолекулярної структури полімеру в залежності від типу, дисперсності та вмісту наповнювачів, тощо.

Кристалічний титанат барію широко використовується в електроніці, електротехніці зокрема для створення конденсаторів, завдяки високій діелектричній проникності. Його сегнетоелектричні властивості можна також використати для створення матеріалів з технологічно керованими електрофізичними характеристиками. Найбільш оптимальних параметрів можна досягти завдяки поєднанню сегнетоелектричних властивостей титанату барію та електрофізичних і механічних властивостей полімеру.

Полівініліденфторид має високі показниками діелектричної проникності, механічну міцність та термічну стійкість. В шаруватих структурах в ньому можлива реалізація п'єзоелектричного ефекту. Результати дослідження полімерних композитів, наповнених високодисперсним титанатом барію, виявили залежність його електрофізичних властивостей від багатьох факторів, зокрема розміру частинок титанату барію, їх вмісту, температури та частоти електромагнітного випромінювання [4 - 6]. Суттєвий вплив на електрофізичні властивості композиту здійснює розподіл частинок високодисперсного наповнювача у полімерній матриці та взаємодія на поверхні розділу фаз полімер-наповнювач [7].

I. Матеріали і методи

Для дослідження електрофізичних властивостей використано порошок титанату барію з максимальним розміром частинок 3 мкм, та полівініліденфторид (модифікації Ф-2 МЕ). Діелектрична проникність полівініліденфториду може змінюватись в межах від 1,5 до 10, в залежності від фази у якій він знаходиться [8].

Зразки для дослідження готували методом термічного пресування за температури 483 К та тиску 2 МПа попередньо гомогенізованих дисперсних сумішей титанату барію та полівініліденфториду.

Дослідження комплексної діелектричної проникності проведено при кімнатній температурі за

допомогою НВЧ інтерферометра на частотах від 9 до 11,5 ГГц [9]. Виміри електропровідності та діелектричної проникності на низьких частотах проводилися двоелектродним методом за допомогою вимірювача імітансу E7-14 в діапазоні температур від 293 до 433 К.

II. Результати експериментальних досліджень

Густину та пористість зразків системи полівініліденфторид – ВаТіО₃ вивчено методом гідростатичного зважування [10]. Результати досліджень зображені на рис. 1 показують, що в одержаних композитах присутні пори, кількість яких нелінійно збільшується при зростанні вмісту титанату барію і досягає значення 35 % для концентрації 60 %. Значне збільшення вмісту пор спостерігається при об'ємних концентраціях вище 50%, що є результатом погіршення пластичності композиту внаслідок збільшення долі частинок ВаТіО₃. При цьому спостерігається також значне погіршення механічних властивостей зразків.

Експериментально одержані значення комплексної діелектричної проникності композитів полівініліденфторид – ВаТіО₃ показали, що для концентрацій ВаТіО₃ від 0 до 70 % її дійсна ϵ' та уявна ϵ'' складові мало змінюється в діапазоні частот

9 – 11,5 ГГц.

На рис. 2 показано залежність дійсної (а) та уявної (б) складових комплексної діелектричної проникності від вмісту ВаТіО₃ в системі полівініліденфторид – ВаТіО₃ композиті на частоті 9 ГГц. При наповненні полімерного композиту титанатом барію від 0 до 40 % спостерігається нелінійне зростання величини ϵ' . При концентраціях ВаТіО₃ більше 50 % крива ϵ' виходить на насичення. Це пов'язано з утворенням у композиті пористої структури, що в свою чергу впливає на його електрофізичні властивості. Діелектрична проникність композитів з вмістом титанату барію менше ніж на 50% набуває значно вищих значень у порівнянні з полімерними композитами на основі титанату барію з використанням полімерів, таких як епоксидна смола, поліанілін [11, 12]. Необхідно відмітити, що на концентраційних залежностях ϵ' спостерігається два пороги перколяції в околі 20 - 30 % та 40 - 50 %, що накладає додаткові труднощі при аналізі результатів дослідження. Наявність двох порогів перколяції підтверджується залежністю електропровідності на частоті 100 Гц а також на рис 3.

На рис. 2 зображено концентраційну залежність (крива 2) системи, розраховану згідно логарифмічних законів змішування з рівняння Ліхтенекера [5]:

$$\lg \epsilon = (1 - \theta) \lg \epsilon_n + \theta \lg \epsilon_m,$$

де θ – об'ємна доля вмісту наповнювача в

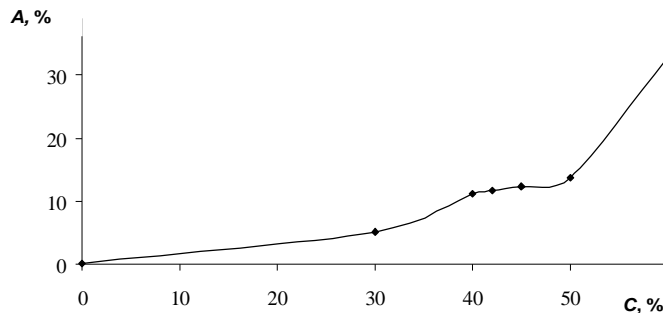


Рис. 1. Залежність пористості від об'ємного вмісту титанату барію в системі полівініліденфторид – ВаТіО₃.

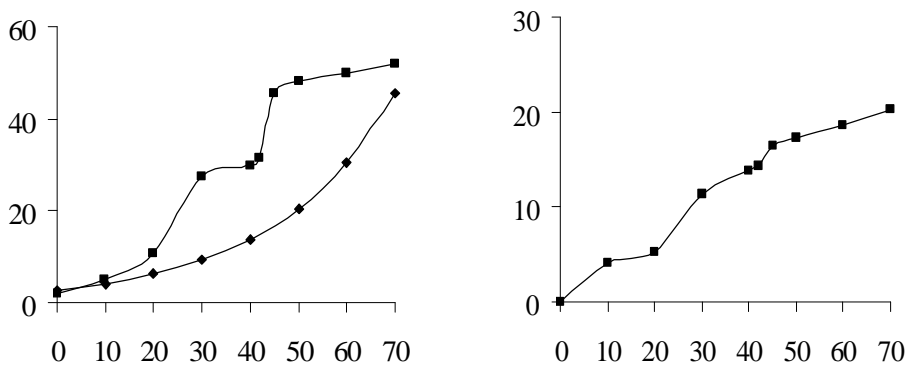


Рис. 2. Залежність дійсної (а) та уявної (б) складових комплексної діелектричної проникності від вмісту титанату барію системи полівініліденфторид – ВаТіО₃, на частоті 9 ГГц за температури 298 К: 1 – експериментальні значення, 2 – теоретичні значення, згідно з рівняння Ліхтенекера.

композитах; $s = \theta \cdot 100\%$; ϵ_n – значення діелектричної проникності полімеру; ϵ_n – значення діелектричної проникності наповнювача.

Очевидно, що взаємодія полімерної матриці з частинками титанату барію, може помітно впливати на діелектричні властивості композиту в цілому. Це пов'язано з утворенням на поверхні розділу полімер – наповнювач шару, властивості якого в свою чергу залежить від природи як наповнювача так і полімеру.

Вплив пористості на електрофізичні властивості системи також спостерігається на низьких частотах. Залежність ϵ' на низьких частотах від об'ємного вмісту BaTiO_3 зображено на рис. 3. При збільшенні вмісту титанату барію в системі полівініліденфторид – BaTiO_3 ϵ' зростає, при наповненні композиту більше ніж на 60% спостерігається уповільнення росту ϵ' . Така поведінка ходу залежності пояснюється збільшенням кількості пор у композиті [3].

Проведено дослідження температурних залежностей ϵ' , ϵ'' та $\text{tg} \delta$ в температурному діапазоні 25 – 170 °С. Зразки перед вимірюванням витримувались 2 доби при відносній вологості 80% за кімнатної температури.

Температурні залежності зміни тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg} \delta$) композитів з наповненням 40% та 70% на частоті 1 кГц зображено на рис. 4. Залежність $\text{tg} \delta$ від температури зразка наповненого

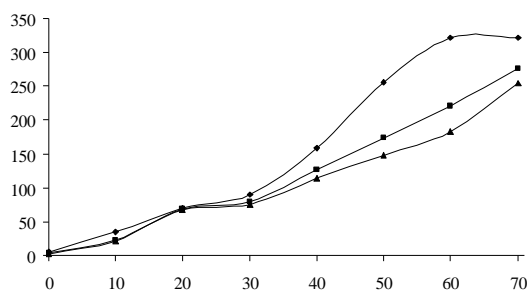


Рис. 3. Залежність дійсної складової комплексної діелектричної проникності від вмісту титанату барію системи полівініліденфторид – BaTiO_3 за температури 298 К, на частотах: 1 – 0,1 кГц; 2 – 1 кГц; 3 – 10 кГц.

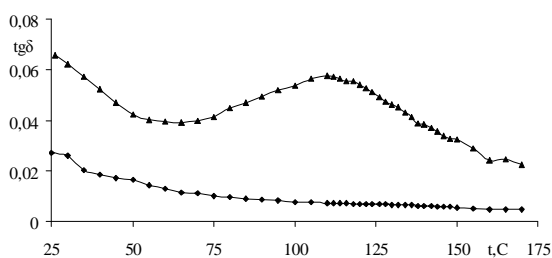


Рис. 4. Температурні залежності тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg} \delta$) системи полівініліденфторид – BaTiO_3 на частоті 1 кГц: 1- 40% BaTiO_3 ; 2- 70% BaTiO_3 .

на 40% титанатом барію має спадний характер. Подібний хід залежності спостерігається у зразку з наповненням 70% за низьких температур (до 60 °С). При подальшому зростанні температур значення $\text{tg} \delta$ зразка зростає і досягає максимуму при температурі 115 °С. Це пов'язано зі зростанням діелектричних втрат титанату барію поблизу фазового переходу за рахунок наявності води на поверхні дисперсного BaTiO_3 , та подальшого її видаленні при зростанні температури вище 100 °С. Отже, на зростання діелектричних втрат високонаповнених композитів може суттєво впливати сорбована у відкритих порах вода. Відкриті пори спостерігаються для композитів з об'ємним вмістом BaTiO_3 більшим за 60%, отже для таких композитів не відбувається повного вкриття полімером частинок наповнювача.

Необхідно звернути увагу на хід залежностей діелектричної проникності на низьких частотах та на НВЧ. Видно, що на низьких частотах ϵ' має лінійний характер до концентрації 60%, а ϵ' на НВЧ різко змінює свої значення в околі концентрацій 45 - 50%, і набуває максимальної різниці між експериментальними та теоретичними значеннями при 50% об'ємного вмісту.

А також враховуючи те, що у випадку систем, наведених у роботах [1, 4, 5, 11] в широкому інтервалі концентрацій (0 – 100%) спостерігається адитивний закон змішування для ϵ' , який не виконується в нашому випадку, а значення ϵ' перевищують відповідні адитивні в околі 50%, то можна констатувати наявність міжфазної взаємодії між полімером (полівініліденфторид) та наповнювачем (BaTiO_3). Вплив міжфазної поверхні на електрофізичні властивості композитів максимально проявляється як правило при об'ємному вмісті 50% [9], оскільки при такій концентрації і утворюється максимальна міжфазна поверхня між компонентами. Оскільки у системі епоксидна смола – BaTiO_3 [1] міжфазна взаємодія не вносить вклад у збільшення діелектричних характеристик системи, можна припустити, що відхилення від адитивної кривої ϵ' в нашому випадку пов'язано з технологією формування зразків. Для виникнення граничних шарів з особливими властивостями не достатньо адгезійних сил при низьких тисках. Необхідною умовою виникнення таких граничних шарів полімеру з особливими електрофізичними властивостями є наявність високих тисків при формуванні композитів. А оскільки граничні шари з особливими властивостями формуються із полімеру, то повинні спостерігатись релаксаційні процеси в полімері, тобто зростання уявної складової комплексної діелектричної проникності в НВЧ діапазоні. Зростання вкладу релаксаційних процесів в граничних шарах полімеру буде проявлятися при збільшенні міжфазної поверхні і досягати локального максимуму при об'ємному вмісті 50%, що і спостерігається експериментально (рис. 2).

Відповідно наведеному вище, змінювати значення комплексної діелектричної проникності в НВЧ діапазоні можна за рахунок підвищення тиску при формуванні зразків. Це в свою чергу зменшує

пористість композитів, а також збільшує міжфазну поверхню взаємодії полімер-наповнювач. З іншого боку змінюється і ступінь взаємодії між компонентами.

Виходячи з експериментальних даних, можна стверджувати, що регулювання значень ϵ' та ϵ'' , а також механічних властивостей композиційних полімерних матеріалів можна здійснювати шляхом зміни тиску та температури пресування, що підтверджується даними табл. 1.

Таблиця 1
Електрофізичні параметри композитів
полівініліденфторид – BaTiO₃

Типи зразків	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	ϵ'	ϵ''	$\text{tg}\delta$
1	2,810	27,6	11,4	0,413
2	2,718	20,9	6,5	0,311
3	2,584	16,3	4,5	0,276
4	2,130	12,6	1,6	0,127

В табл. 1 представлені значення ϵ' , ϵ'' і тангенса кута діелектричних втрат, зразків системи полівініліденфторид – BaTiO₃ з вмістом титанату барію 30 % на частоті 9 ГГц за температури 298 К. Отримані результати показали, що при зростанні густини зразків – зростає значення діелектричної проникності.

Зразки типів 1 та 2 готували методом термічного

пресування при температурі 483 К та тисках 2 та 5 МПа відповідно. Для приготування зразків типу 3 та 4 змішували розчин полівініліденфториду у диметилформаміді з порошком BaTiO₃ та 2 хв диспергували ультразвуком, після цього зразки 3 висушували при температурі 90 °С, а 4 – при кімнатній температурі.

Найвищі значення ϵ' , ϵ'' та $\text{tg}\delta$ мають зразки, виготовлені з розплаву полімеру при тиску 5 МПа.

Висновки

Вперше досліджено електрофізичні властивості системи полівініліденфторид – BaTiO₃ на надвисоких (9 – 11,5 кГц), та низьких частотах (0,1; 1, 10 кГц). Встановлено, що аномальне відхилення значень ϵ' від логарифмічного закону змішування в системі полівініліденфторид – BaTiO₃ пов'язано з проявом процесів фізико-хімічної взаємодії, зокрема поляризації компонентів на між фазній границі. Ефект відповідного збільшення значень ϵ' краще проявляється з підвищенням тиску при формуванні зразків.

Виявлено ефект нелінійної температурної залежності $\text{tg}\delta$ в температурному діапазоні 60 - 150 °С для зразків з наповненням 50 %, що пов'язано з сорбцією води в відкритих порах для високо наповнених композитів.

Луценко В.А. – аспірант відділу наноматеріалів;
Махно С.М. – к.ф.-м.н., с.н.с., зав. лаб. електрофізики
нанооб'єктів Інституту хімії поверхні НАН України;
Горбик П.П. – д.ф.-м.н., професор, зав.від. № 9 ІХП
НАН України.

- [1] Sung-Dong Cho, Joo-Yeon Lee, Jin-Gul Hyun, Kyung-Wook Paik. Study on epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate application // *J. Materials Science and Engineering B*, **110**, 233-239. (2004)
- [2] Xiaodong Chen, Guiqin Wang, Yuping Duan, Shunhua Liu. Electromagnetic characteristics of barium titanate/epoxide resin composites in X and Ku bands // *Journal of Alloys and Compounds*, **453**, pp. 433-436 (2008)
- [3] С.М. Махно. Електрофізичні властивості системи полімер – іонний провідник в надвисоко частотному діапазоні // *Фізика, хімія і технологія поверхні*, **14**, с. 115 (2008).
- [4] Zhi-Min Dang, Yan-Fei Yu, Hai-Ping Xu, Jinbo Bai. Study on microstructure and dielectric property of the BaTiO₃/epoxy resin composites // *Composites Science and Technology*, **68**, pp. 171-177 (2008).
- [5] L. Ramajo, M. Reboredo, M. Castro. Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO₃ particles // *J. Composites: Part A*, **36**, pp. 1267-1274 (2005).
- [6] Shu-Hui Xie, Bao-Ku Zhu, Xiu-Zhen Wei, Zhi-Kang Xu, You-Yi Xu. Polyimide/BaTiO₃ composites with controllable dielectric properties // *J. Composites: Part A*, **36**, pp. 1152-1157 (2005).
- [7] Fen-Chao, Guozheng Liang, Weifeng Kong, Xuan Zhang. Study of dielectric property on BaTiO₃/BADSy composite // *Materials Chemistry and Physics*, pp. 108 306-311 (2008).
- [8] Ю.А. Пашин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. *Фторопласти*. Химия, Л. сс. 117 (1978).
- [9] Л.Н. Гнатюк, В.Д. Игнатков, С.Н. Махно, П.Н. Сорока. Исследование диэлектрических свойств волокнистого материала // *Украинский физический журнал*, **40**(6), сс. 627-629 (1995).
- [10] Т.Г. Плаченков, С.Д. Колосенцев. *Порометрия*. Химия, Л. с. 176 (1988).-
- [11] H.C. Pant, M.K. Patra, Aditya Verma, S.R. Vadera, N. Kumar. Study of dielectric properties of barium titanate – polymer composites // *Acta Materialia*, **54**, pp. 3163-3169 (2006).
- [12] Kuo-Chung Cheng, Chien-Ming Lin, Sea-Fue Wang, Shun-Tian Lin, Chang-Fa Yang. Dielectric properties of epoxy resin-barium titanate composites at high frequency // *Materials Letters*, **61** p. 757-760 (2007).

V. Lutsenko, S. Makhno, P. Gorbyk

Electro-Physical Properties of Polyvinylidene Fluoride – Barium Titanate Polymer Composites

*O.O. Chuiko Institute for Surface Chemistry of NAS Ukraine
17, General Naumova str., 03164 Kiev, Ukraine. E-mail: lutsbass@ukr.net*

Temperature and concentration dependence of the complex dielectric permittivity of the polymer composite polyvinylidene fluoride – barium titanate on low (0,1, 1, 10 kGz) and ultrahigh (9 – 11,5 GGz) frequency with volume content of barium titanate from 0 to 70% were investigated. It was shown that deviation from additive value of dielectric permittivity in the polyvinylidene fluoride – barium titanate system caused by influence of interfacial interaction of the components. Thermostability of values of electrophysical properties of highly filled composites is influenced by water adsorbed in pores.

Key words: barium titanate, polymer composites, polyvinylidene fluoride, dielectric permittivity, electrophysical properties.