

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 53.096 + 541.64 + 544.77 + 537.226.1

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2019 г. Г. Ф. Новиков^{a,b,*}, Е. В. Рабенюк^a, К. А. Кыдралиева^{b,c}, Г. И. Джардималиева^{a,c}

^a Российская академия наук, Институт проблем химической физики Черноголовка,
Московская область, Россия

^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

^c Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

* e-mail: gfnovikov@gmail.com

Поступила в редакцию 12.02.2019 г.

После доработки 29.04.2019 г.

Принята к публикации 15.05.2019 г.

Изучено влияние наночастиц магнетита на диэлектрические свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности в диапазоне частот 10^{-2} – 10^5 Гц. Обнаружено, что с ростом концентрации наночастиц магнетита растет амплитуда максимума мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости, и максимум смещается в сторону высоких частот. Установлено, что температурная зависимость обратного времени релаксации в области низких температур имеет вид аррениусовской (энергия активации уменьшалась с ростом концентрации наполнителя от 0.38 до 0.12 эВ), при высоких температурах наклон зависимости в аррениусовских координатах увеличивался и практически не зависел от концентрации наполнителя. При анализе данных ДСК показано, что с ростом концентрации наполнителя уменьшается степень кристалличности нанокompозитов от 43 до 34%. Предложена интерпретация результатов в предположении, что наблюдаемая температурная зависимость является комбинацией зависимостей для кристаллических и аморфных областей, при этом энергия активации в кристаллических областях больше, чем в аморфных.

Ключевые слова: линейный полиэтилен низкой плотности, наночастицы магнетита, диэлектрические свойства

DOI: 10.1134/S0044453719120227

Разработка полимерных композиционных материалов – одно из приоритетных направлений развития современных технологий и техники. Уникальное сочетание ценных свойств полимерных матриц таких как пленкообразование, механическая прочность, хемо- и коррозионная стойкость, с одной стороны, и функциональные свойства наноразмерных наполнителей, – с другой, позволяет рассматривать такие материалы в качестве перспективных для использования в авиакосмической технике, приборостроении, микроэлектронике, медицине и других высокотехнологичных областях промышленности [1].

Основной двигатель развития потребления композиционных материалов (КМ) – ресурсосбережение: снижение веса, увеличение производительности, снижение затрат. Среди композиционных материалов различного назначения особое внимание уделяется материалам на основе

полиолефинов. Они привлекают технологичностью, малой удельной массой и дешевизной. Разработка высокоэффективных термопластичных композиционных материалов, содержащих различные функциональные нанонаполнители и перерабатываемых в изделия с помощью высокопроизводительных технологий, – актуальная научно-техническая задача. Для получения металлополимерных нанокompозиционных материалов развиты различные подходы, среди которых широкое распространение получили методы диспергирования металлосодержащих наночастиц или их формирования непосредственно в полимерной матрице, а также синтез нанокompозитов, заключающийся в одновременном образовании высокодисперсной частицы и стабилизирующей полимерной матрицы.

Различные типы полиэтилена (ПЭ), например, использованы в качестве полимерной матрицы для наночастиц TiO_2 и TiO_2/Ag [1, 2], Cu [1]. Полученные гибридные материалы демонстрировали улучшение механических, термических и барьерных свойств. Модифицированные наночастицы MgO (3 мас. %) в матрице линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) оказывали существенное влияние на *dc*-проводимость полимера, снижая ее почти в 100 раз [1]. Это объяснено тем, что поверхность наночастиц может активно связывать полярные молекулы, ионы, заряды частиц, хотя, в целом, природа такого влияния остается до конца не ясной.

Цель настоящей работы – изучение влияния наночастиц магнетита на диэлектрические свойства нанокompозитов на основе ЛПЭНП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы магнетита получали реакцией совместного осаждения солей железа(II) и (III) (метод Массара) [1]. К раствору 8.9 г (0.033 моль) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2.1 г (0.0165 моль) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде при 40°C и интенсивном перемешивании добавляли концентрированный NH_4OH в течение 10–15 мин, реакцию смесь выдерживали 30 мин. Образовавшийся осадок черного цвета промывали водой до нейтральной реакции, отделяли с помощью статического магнита или центрифугированием в течение 15 мин, промывали дополнительно этиловым спиртом и хранили в сухом бензоле. Данные элементного анализа (найденно/вычислено, %): Fe 71.89/72.36, O 27.82/27.64; ИК, ν , cm^{-1} : 580, 640 (Fe–O), 1580–1481, 935–830 (ОН).

Нанокompозиты ЛПЭНП- Fe_3O_4 с содержанием наполнителя 0.5–20 мас. % получали по ранее нами описанному способу [1] смешением ЛПЭНП и наполнителя с использованием микрокомпаундера – экструдера НААКЕ Minilab типа Rheomex СТW5 с синхронным вращением двух конических шнеков в атмосфере аргона. Температура экструдирования – 150°C, скорость вращения шнеков 60 об/мин, а во время загрузки материала – 20 об/мин. Время перемешивания 20 мин. Пленочные образцы нанокompозитов получали методом горячего прессования с использованием ручного электрообогреваемого гидравлического пресса.

Структуру нанокompозитных образцов на основе термопластов исследовали с помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа “Zeiss LEOSUPRA 25” (АЦКП ИПХФ РАН). Рентгеноспектральный энергодис-

персионный анализ образцов проводили на приставке “INCA Energy” к сканирующему электронному микроскопу “Zeiss SUPRA 25” при ускоряющем напряжении 9 кВт.

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском порошковом дифрактометре “ДРОН-УМ-2” в режиме регистрации дифрактограмм на отражение, при использовании рентгеновской трубки с медным анодом БСВ-27 (напряжение $U = 30$ кВ, ток $I = 25$ мА) и хромовым анодом 1.3 БСВ-29 ($U = 35$ кВ, $I = 35$ мА), а также на рентгеновской установке “D8 Advance” (“Bruker AXS”). Регистрация проводилась на излучении ($U = 40$ кВ, $I = 40$ мА). Размер частиц рассчитывали на основе уширения линий в спектре по уравнению Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где d – средний размер доменов (кристаллитов); k – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), составляющий ~0.9; β – ширина рефлекса (на половине максимальной интенсивности); λ – длина волны рентгеновского излучения; θ – угол дифракции.

Термический анализ в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с использованием прибора METZSCHS-TA 409 PC/PG (Германия), калиброванного с индий- и цинк-стандартами. Образцы пленочных нанокompозитов сканировали в следующем режиме: нагрев в интервале температур 0–150°C, выдерживание 3 мин при 150°C, охлаждение от 150 до 0°C со скоростью 10 К/мин, повторный нагрев и охлаждение в аналогичном режиме повторяли дважды (рис. 1).

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord 75 IR в области 400–4000 cm^{-1} в таблетках с КВт.

Диэлектрические измерения проводили в диапазоне частот $f = 10^{-2}$ – 10^5 Гц и температур от 113 до 383 К на широкополосном диэлектрическом спектрометре фирмы Novocontrol. Температуру образца во время измерений контролировали с точностью 0.5 К. Измерительная ячейка состояла из двух электродов из нержавеющей стали. Диаметр электродов 20 мм. Напряжение между электродами не превышало 1 В. Для разделения вкладов сквозной проводимости и электрической дипольной релаксации использовали математический фиттинг зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ (ϵ' – действительная часть, ϵ'' – мнимая часть) от ча-

стоты электрического поля, с использованием суммы двух функций Гаврильяка–Негами (ГН) [1, 2] и члена, отвечающего за dc -проводимость σ_0 [1]:

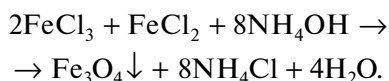
$$\epsilon^*(\omega) = e' - j\epsilon'' = \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\Delta\epsilon_i}{(1 + (j\omega\tau_i)^{\alpha_i})^{\beta_i}} + \epsilon_{\infty i} \right] - j \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega} \right)^N, \quad (1)$$

где N – фактор наклона, $\Delta\epsilon_i = \epsilon_0 - \epsilon_{\infty i}$ – разность между низкочастотным и высокочастотным пределами ϵ' , τ_i – время релаксации, α_i и β_i – параметры формы, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение, состав и микроструктура Fe_3O_4 /ЛПЭНП-нанокмполитов

Высокодисперсные наночастицы оксида железа (II, III) получены по реакции Эльмора – быстрой нейтрализацией при постоянном перемешивании хлоридных солей двух- и трехвалентного железа избытком водного раствора аммиака в интервале температур 293–303 К:



Согласно рентгенофазовому анализу, продуктом реакции химического осаждения является магнетит Fe_3O_4 . Средний размер частиц Fe_3O_4 составляет 15 нм, на основании расчета по уравнению Шеррера. По данным элементного анализа найдено, %: Fe 71.89, O 27.82 вычислено, %: Fe 72.36, O 27.64. Данные ИК-спектроскопии (ν , cm^{-1}): 580, 640 (Fe–O), 1580–1481, 935–830 (ОН).

Наночастицы наполнителя в ходе диспергирования достаточно равномерно распределяются в объеме матрицы, наблюдаются как частицы исходных размеров, так и их конгломераты. Появления иных линий не наблюдается, что свидетельствует о протекании процесса диспергирования наполнителя в полимерной матрице без фазовых превращений.

Введение наполнителей отражается в структурном состоянии нанокмполитов. Данные ДСК указывают на систематическое уменьшение энтальпии плавления ΔH при увеличении содержания наночастиц магнетита в полимерной матрице ЛПЭНП (табл. 1), аналогичный характер зависимости имеют значения степени кристалличности нанокмполитов, рассчитанные по формуле:

$$\chi, \% = (H_{об}/H_{100}) \times 100,$$

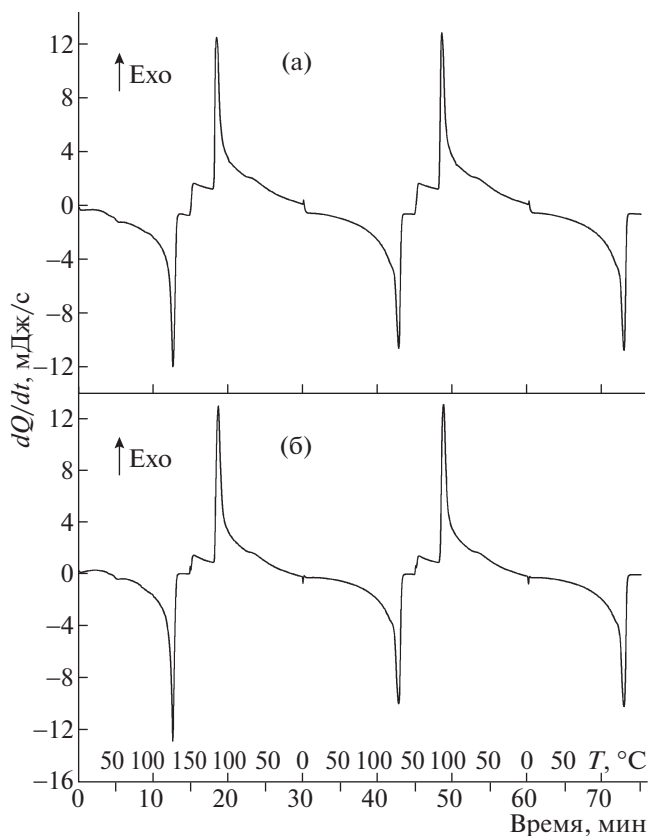


Рис. 1. ДСК-кривые ЛПЭНП (а) и нанокмполита $20Fe_3O_4$ /ЛПЭНП (б), полученные в режимах нагрев–охлаждение в интервале температур 0–150°C, 150–0°C со скоростью изменения температуры 10 К/мин.

где $H_{об}$ – теплота, поглощаемая при плавлении образца; H_{100} – теплота, поглощаемая при плавлении 100% кристаллического полимера (для ЛПЭНП $H_{100} = 285$ Дж/г [11]). Снижение степени кристалличности наполненного полиэтилена по сравнению с ЛПЭНП (табл. 1), вероятно, связано с формированием менее упорядоченной кристаллической структуры.

Таблица 1. Температура и теплота плавления, степень кристалличности нанокмполитов на основе ЛПЭНП

Образец	$t_{пл}, ^\circ C$	$\Delta H_{пл}, Дж/г$	$\chi, \%$
ЛПЭНП	126.9	120.91 ± 0.70	42.4 ± 1.3
$0.5Fe_3O_4$ ПЭ	127.2	119.64 ± 2.63	42.0 ± 1.2
$1Fe_3O_4$ ПЭ	123.6	123.06 ± 0.74	43.2 ± 1.3
$3Fe_3O_4$ ПЭ	127.3	108.43 ± 1.48	38.0 ± 1.1
$5Fe_3O_4$ ПЭ	127.1	97.41 ± 1.78	34.2 ± 1
$10Fe_3O_4$ ПЭ	127.6	104.68 ± 0.40	36.7 ± 1.1
$20Fe_3O_4$ ПЭ	127.0	96.02 ± 2.67	33.7 ± 1

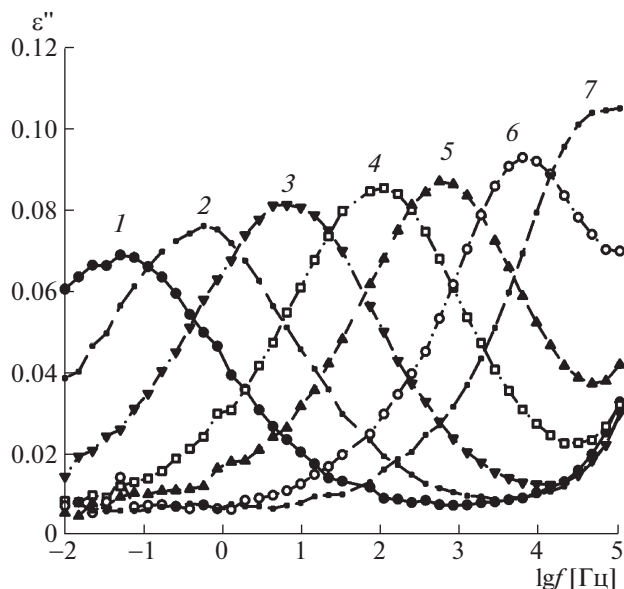


Рис. 2. Зависимости ϵ'' от частоты в композитных пленках на основе полиэтилена с содержанием 20 мас. % Fe_3O_4 при различных температурах: 1 – 123, 2 – 153, 3 – 183, 4 – 243, 5 – 283, 6 – 333, 7 – 353 К.

Диэлектрические свойства нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ЛПЭНП}$

Введение Fe_3O_4 в полиэтилен приводило к снижению действительной части комплексной электрической проводимости $\sigma^* = j\epsilon_0\omega\epsilon^* = \sigma' + j\sigma''$. В области низких частот наблюдалось плато, которое относится к транспорту свободных зарядов [12] – *dc*-проводимости. На рис. 1 представлена зависимость мнимой ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ от частоты электрического поля в композитных пленках на основе полиэтилена с содержанием 10 мас. % Fe_3O_4 для разных температур. Из рис. 2 видно, что в области частот $f_{\max} < 10^4$ Гц на зависимости $\epsilon''(f)$ наблюдается максимум Π_1 , который смещается с ростом температуры в сторону более высоких частот. В области $f_{\max} > 10^4$ Гц имеется рост ϵ'' , что соответствует максимуму Π_2 , который оказался за пределами частотного диапазона прибора.

На рис. 2 представлена зависимость значений ϵ'' от частоты в композитных пленках на основе полиэтилена с разной концентрацией Fe_3O_4 , измеренных при температуре 233 К. Видно, что с ростом концентрации вводимого Fe_3O_4 наблюдается не только увеличение амплитуды максимума Π_1 , но и смещение его в сторону более высоких частот.

На рис. 3 показана зависимость положения низкочастотного максимума Π_1 от концентрации вводимого Fe_3O_4 при температуре 213 К, на рис. 4

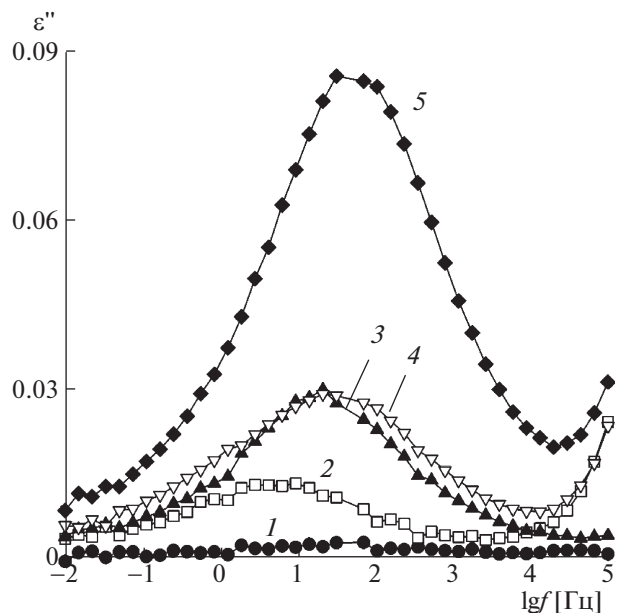


Рис. 3. Зависимости ϵ'' от частоты в композитных пленках на основе полиэтилена при различной концентрации Fe_3O_4 : 1 – 1, 2 – 3, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 20 мас. %; $T_{\text{изм}} = 233$ К. Пунктир – результаты подгонки двумя функциями ГН.

показаны зависимости положения максимума Π_1 от температуры в аррениусовых координатах в композитных пленках с разной концентрацией добавки Fe_3O_4 . Как видно из рис. 5, в области низких температур зависимости линейны, что позво-

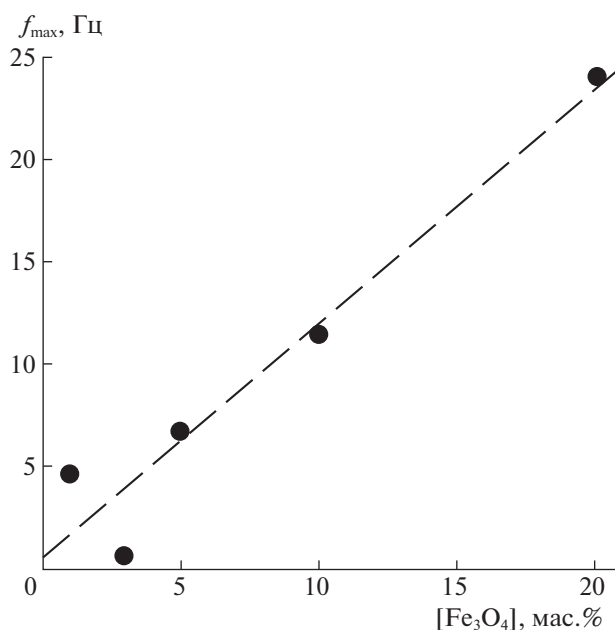


Рис. 4. Зависимость f_{\max} низкочастотного пика Π_1 от концентрации вводимого Fe_3O_4 , $T_{\text{изм}} = 213$ К.

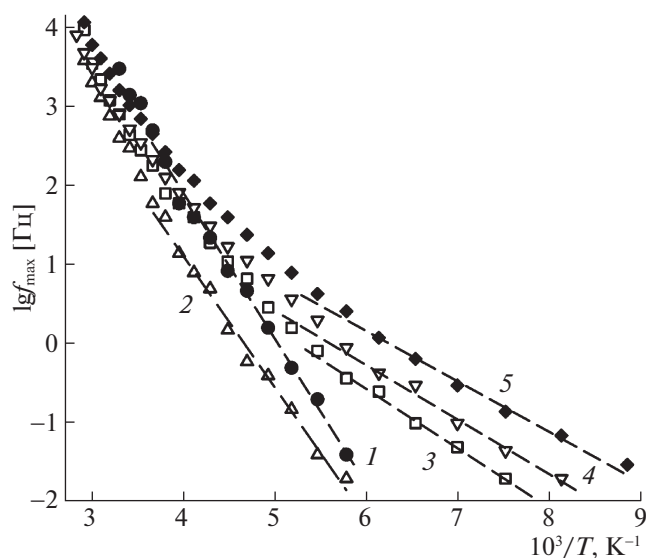


Рис. 5. Зависимости положения максимума Π_1 (f_{\max}) от температуры в аррениусовых координатах в композитных пленках на основе полиэтилена с различной концентрацией добавки Fe_3O_4 ; 1 – 5 см. рис. 3.

ляет формально получить оценку энергии активации. Оказалось, что определяемая таким образом величина зависит от концентрации наполнителя, т.е. от степени кристалличности нанокompозитов (рис. 5). В области высоких температур (см. рис. 4) наклон зависимости $f_{\max}(1/T)$ и соответственно кажущееся значение энергии активации существенно больше, и их возможные зависимости от концентрации наполнителя практически не проявляются.

На рис. 6 показана зависимость f_{\max} от степени кристалличности χ для двух температур в композитных пленках. Видно, что с увеличением кристалличности значение f_{\max} уменьшается.

Трудно представить себе модель релаксации в нанокompозите, в которой энергия активации релаксационного процесса плавно менялась бы при изменении кристалличности. Более вероятно, с нашей точки зрения, что релаксационные процессы в кристаллических и аморфных областях имеют разные энергии активации ($E_1 = 0.12$ эВ и $E_2 = 0.38$ эВ), но при регистрации из-за вклада в проводимость и потери энергии процессов в кристаллических и аморфных областях возникает кажущаяся энергия активации, зависящая от степени кристалличности. На рис. 7 это проявляется в виде формально вычисленной зависимости энергии активации от степени кристалличности. Пунктирная кривая на рисунке – условная. Она соответствует переходу от E_1 к E_2 при степени кристалличности $\chi = 36$ –38%. Теоретическая модель будет рассмотрена в дальнейших публикациях.

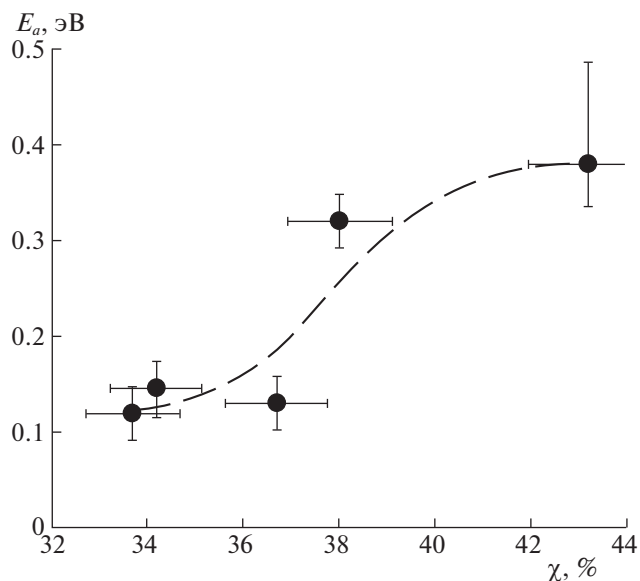


Рис. 6. Энергии активации (E_a) от степени кристалличности (χ) в композитных пленках. Горизонтальными линиями на рисунке отложена погрешность определения χ , вертикальными – погрешность определения E_a .

Таким образом, в исследованных нанокompозитах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ЛПЭНП}$ вводимые частицы наполнителя преимущественно локализируются в аморфных областях. Вследствие сравнительно низкой степени кристалличности исходного ЛПЭНП, а также стерических и кинетических затруднений макромолекулярной подвижности, введение наполнителей в расплав полимера приводит к снижению кристалличности, что согласуется с данными [1] и полученными результатами по влиянию концентрации наполнителя на проводимость и диэлектрические свойства нанокompозита.

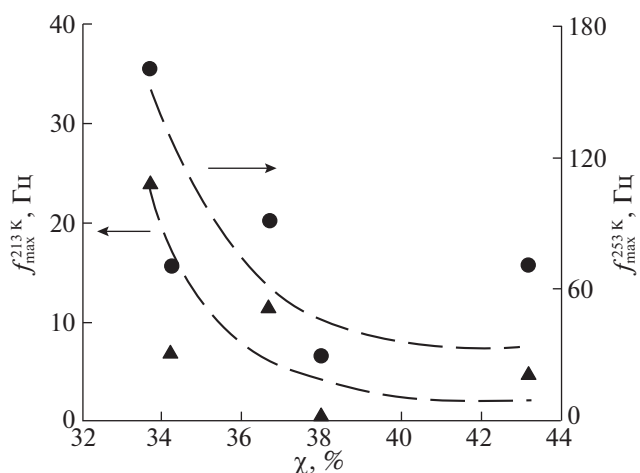


Рис. 7. Зависимость f_{\max} от степени кристалличности (χ) для двух температур в композитных пленках.

Работа выполнена в рамках государственных заданий № 0089-2019-0010 и № 0089-2019-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. *Wang Z., Wang X., Zhang Z.* // J. Dispersion Science and Technology. 2009 V. 30. P. 1231.
3. *Polat S., Fenercioglu H., Cüçlü M.* // J. Food Engineering. 2018. V. 229. P. 32.
4. *Помогайло Д.А., Фетисов Г.П., Кокшаров С.А. и др.* // Технология металлов. 2015. № 9. С. 36.
5. *Nilsson F., Karlsson M., Pallon L. et al.* // Composites Science and Technology. 2017. V. 152. P. 11.
6. *Massart R.* // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 17. P. 1247.
7. *Rabenok E.V., Vyckov A.H., Kydraliev K. et al.* // Academic Journal of Polymer Science. 2018. V. 1. № 1. P. 1.
8. *Havriliak S., Negami S.* // Polymer. 1967. V. 8. № 4. P. 161.
9. *Гаврильяк С., Нугами С.* Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Р. Бойера. М.: Мир, 1968. С. 118–137.
10. Novocontrol GmbH, WinFit 2.9, Owner's Manual. Germany, № 12. 2000. P. 137.
11. *Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т.* Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань, 2002. 604 с.
12. *Новиков Г.Ф., Рабенок Е.В., Эстрин Я.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1605.
13. *Xiu X., Cai S., Xie C.* // Materials Chemistry and Physics. 2006. V. 95. P. 122.