

УДК 621.315.61; 537.226

ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПАКТИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ ПРОТОНИРОВАННОГО ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ

Орозалиев Э.Э., Гороховский А.В., Гоффман В.Г., Ковнев А.В.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, e-mail: orozaliev.ee@mail.ru

Исследовано влияние добавок поливинилбутирала (ПВБ) на электрофизические свойства компактированных нанопорошков протонированного полититаната калия (ПТКП) при комнатной температуре в частотном диапазоне 1 Гц – 2 МГц. Показано, что в области частот выше 10 Гц введение даже малых добавок ПВБ на порядок снижает модуль проводимости и диэлектрическую проницаемость компактированных нанопорошков ПТКП. Наблюдаемый эффект объясняется возникновением интенсивных диэлектрических потерь, связанных с блокировкой транспортных каналов перемещения зарядов в частицах ПТКП и смещением максимума диэлектрических потерь в область более низких частот. При этом добавки ПВБ существенно влияют на диэлектрическую проницаемость и проводимость компактов в области низких частот. Показано, что изменение проводимости композита хорошо описывается теорией перколяции: резкое увеличение проводимости полимера при добавлении ПТКП указывает на образование проводящей зоны в структуре матрицы; значение порога проводимости для композита ПТКП-ПВБ находится в диапазоне $10^{-9} - 10^{-6}$ См/м.

Ключевые слова: нанопорошки, компакты, проводимость, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери

INFLUENCE OF POLYVINYL BUTIRAL ADDITIVES ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE PROTONATED POTASSIUM POLYTITANATE COMPACTED NANOPOWDERS

Orozaliev E.E., Gorokhovskiy A.V., Goffman V.G., Kovnev A.V.

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, e-mail: orozaliev.ee@mail.ru

An influence of the polyvinylbutiral additives (PVB) on electrical properties of the compacts based on protonated potassium polytitanate nanopowders (PPPT) at the room temperature in the range of 1 Hz – 2 MHz were investigated. It was shown that at the frequencies higher of 10 Hz even small PVB additives reduced modulus of conductivity in 10 times and significantly decreased permittivity of the compacted PPPT nanopowders. The obtained effects were described by intensive dielectric losses appeared as a result of blocking of the electrical charge transporting channels in the PPPT particles as well as by shift of the dielectric losses maximum in the range of lower frequencies. At the same time, the PVB additives promoted significant influence of permittivity and electrical conductivity of the compacts in the range of low frequencies. It is shown that the change in conductivity of the composite is well described by percolation theory; sharp increase in the conductivity of the polymer by adding PPPT indicates the formation of the conduction band in the matrix structure; conduction threshold for PPPT-PVB composite is in the range of $10^{-9} - 10^{-6}$ Cm / m.

Keywords: nanopowders, compacts, electrical conductivity, permittivity, dielectric losses

Важным фактором, определяющим совокупность эксплуатационных характеристик композиционных материалов (КМ), в том числе и высокую чувствительность электропроводности к внешним воздействиям, является их структура. При этом электропроводность КМ зависит как от атомно-кристаллической (молекулярной) структуры фаз, составляющих систему [1], так и от пространственной структуры, определяющей распределение дисперсной фазы в дисперсионной среде [3]. Вследствие сложного химического состава и микроструктуры функциональных материалов проблема оптимизации их параметров для прикладных целей также связана с определением механизмов переноса носителей заряда. Имплантационная спектроскопия является одним из эффективных методов определения структуры и электрофизических характеристик как собственно композитов, так и

фаз, входящих в состав композиционных материалов [6, 7].

В настоящее время широко распространена практика применения полимерных соединений при создании материалов с регулируемыми свойствами. Поливинилбутираль является весьма многообещающим объектом для исследований вследствие обладания им хорошими оптическими свойствами, высокой адгезией к металлам, стеклу, дереву, бумаге, тканям и пластмассам. Также он атмосферостоек, устойчив к действию O_2 и O_3 . Известно применение пленок ПВБ для создания автомобильных стекол «Триплекс». Однако имея высокое значение диэлектрической проницаемости, ПВБ также может быть использован в качестве компонента при создании высокочастотных и в то же время малоразмерных конденсаторов [9].

Целью данного исследования является изучение влияния добавок поливинил-

бутирала (ПВБ) в качестве связующего и активного компонента для получения композитного материала с регулируемыми электрофизическими свойствами. В качестве основного компонента использовался протонированный полтитанат калия, являющийся интереснейшим материалом для создания низко- и среднетемпературных электролитов.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовали протонированный полтитанат калия (ПТКП), синтезированный на основе базового полтитаната калия (ПТК). Исходные порошки (ПТК) были синтезированы по методике [10] в расплаве солей при обработке порошка оксида титана (анатаз 99%, средний размер частиц 7 мкм) в солевом расплаве. Реакционную смесь, содержащую TiO_2 (15 масс. %) и расплав, состоящий из KOH по ГОСТ 24363-80 (15 масс.%) и KNO_3 по ГОСТ 4217-77 (70 масс. %), выдерживали в тигле в муфельной печи при температуре 500 °С в течение 2 ч. Полученный продукт 4 раза промывали дистиллированной водой и отфильтровывали с помощью бумажного фильтра Whatman № 40. Полученный титанат калия представлял собой аморфное вещество, имеющее мольное отношение компонентов $TiO_2:K_2O = 3.93$.

Для получения протонированного полтитаната калия порошок ПТК обрабатывали путем поэтапного добавления порций 30% водного раствора серной кислоты к 5% водной дисперсии порошка ПТК ($pH = 10.8$) до достижения стабильного значения водородного показателя дисперсии ($pH = 5.4$), не изменяющегося в течение 48 часов. Полученный порошок фильтровали, промывали водой и высушивали при 40 °С.

Далее порошок ПТКП использовали для компактирования или обрабатывали спиртовыми растворами поливинилбутирала. В качестве растворителя использовали бутиловый спирт. Готовили 2 суспензии с соотношением ПВБ:ПТКП 1:10 и 1:100. К 100 мл бутилового спирта добавляли навеску ПВБ и перемешивали до полного растворения полимера. После того как полимер полностью растворялся, в раствор вводили навеску ПТКП и продолжали перемешивание в течение 2 часов. Затем полученную суспензию ставили в сушильный шкаф при $T = 120$ °С и выдерживали в нем до полного удаления растворителя. Далее полученный порошок прессовали методом аксиального прессования в таблетки диаметром 8 мм и толщиной 3.2 ± 0.2 мм. с помощью гидравлического пресса ПРГ. Для последующего изучения электрофизических свойств полученных компактов их просушивали при 80 °С в течение 4 ч, наносили на основания таблеток электропроводящую пасту Контактол – К13 и приклеивали с ее помощью токоподводы. Полученные изделия просушивали при 120 °С в течение 2 ч, изолировали торцевые поверхности с помощью клея Пентэллст 1143 – А. После полного высыхания компактированные образцы исследовали с помощью импедансметра Z – 350t в диапазоне частот 1 Гц – 2 МГц с амплитудой измерительного сигнала 20 мВ, измеряя реальную (Z') и мнимую (Z'') составляющие импеданса Z^* . Усреднение на каждой фиксированной частоте производили по 10 измерениям.

Химический и фазовый состав образцов, а также морфологию частиц ПТКП исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips

XL30ESEM, оснащенного устройством для локального рентгеновского микроанализа EDAX Pegasus, а также рентгеновского дифрактометра Дрон – 4 (трубка с медным анодом).

Результаты исследования и их обсуждение

Нами были получены образцы ПТКП в смеси с ПВБ в соотношении 1:1, 10:1 и 100:1 и исследованы их электрофизические свойства. На рис. 1 представлена графическая зависимость проводимости от частоты тока. Как можно заметить, проводимость порошков, приготовленных с использованием ПВБ ниже, чем у чистого ПТКП в области частот $10^1 - 2 \cdot 10^6$ Гц, при этом снижение проводимости практически одинаково для компактов с различным содержанием полимера. При частотах ниже 10 Гц наблюдается увеличение проводимости полимерсодержащих композитов; в то же время проводимость компакта с соотношением компонентов 10:1 имеет несколько большее значение. Аналогичный ход кривых для проводимости пленки ПВБ без добавок и композита с отношением компонентов 1:1 позволяет сказать, что происходит прекращение падения проводимости, а не увеличение.

Это вполне может быть связано с тем, что полимерные цепочки, даже при их массовом содержании по отношению к основному компоненту 1:100, образуют упорядоченную структуру, повторяющую структуру чистого полимера. Изменение проводимости композита хорошо описывается теорией перколяции: резкое увеличение проводимости полимера при добавлении ПТКП указывает на образование проводящей зоны в структуре матрицы; значение порога проводимости для композита ПТКП-ПВБ находится в диапазоне $10^{-9} - 10^{-6}$ См/м.

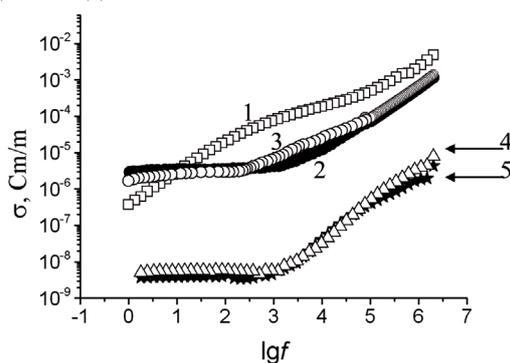


Рис. 1. Частотная зависимость модуля проводимости таблеток, полученных на основе ПТКП (1), пленки ПВБ без добавок (5) и их смесей в соотношении 10:1 (2), 100:1 (3), 1:1 (4)

График зависимости диэлектрической проницаемости порошков смеси ПТКП с

ПВБ имеет характер, аналогичный проводимости (рис. 2). Использование полимера заметно снижает диэлектрические показатели компакта в области выше 10 Гц. Как и в случае с проводимостью, ниже частоты 10 Гц диэлектрическая проницаемость имеет большие значения, компакт с соотношением компонентов 10:1 в точке с частотой тока 1 Гц имеет значение, на порядок превышающее диэлектрическую проницаемость индивидуального ПТКП.

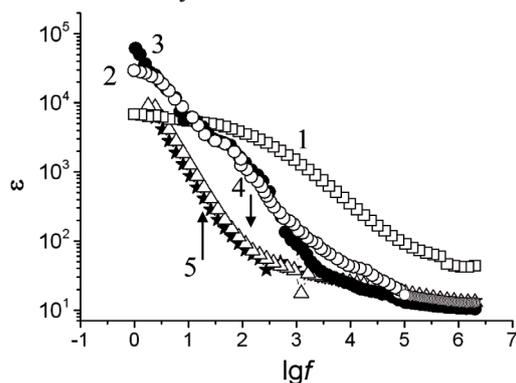


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости таблеток (ϵ), полученных на основе ПТКП (1), ПВБ без добавок (5) и их смесей в соотношении 10:1 (2), 100:1 (3), 1:1 (4)

При отсутствии добавок ПВБ, на кривых частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь компактированного порошка ПТКП присутствует только один максимум (рис. 4), что свидетельствует о наличии только одного типа релаксационных процессов [2], характеризуемого, однако, присутствием набора времен релаксаций, лежащих близко друг от друга, что и определяет размытый характер максимума в частотном ходе $\text{tg}\delta$. Согласно современным представлениям [5, 8, 11], повышение содержания полимерного связующего уменьшает размеры кластеров агломерированных частиц ПТКП, приводя к изолированию агломератов и образованию чередующихся слоев диэлектрик-полупроводник. Это в свою очередь смещает диэлектрические потери в область низких частот [4].

Наблюдающееся разделение пика на низких частотах обусловлено (рис. 4), по-видимому, двумя релаксационными процессами, имеющими различную природу [2] (дипольно-релаксационная и ионная поляризация). Первый пик, возникающий на высокой частоте, связан с релаксационными процессами свободных носителей заряда, в данном случае молекул воды и протонов, входящими в состав ПТКП. Пик, находящийся в низкочастотной области, обусловлен однообразно ориентированными

носителями заряда, которые связаны более прочно и покрывают поверхность цепочек полимера.

Резкое увеличение значения тангенса диэлектрических потерь пленки ПВБ (рис. 3) и композита с отношением компонентов 1:1 связано с образованием двойного электрического слоя на границе электрод-полимер.

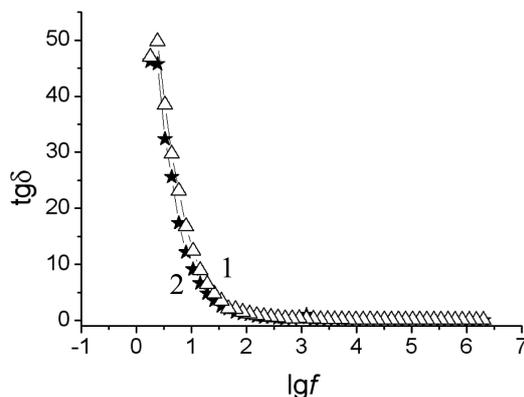


Рис. 3. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленки ПВБ без добавок (2) и композита, полученного на основе ПТКП и ПВБ в соотношении 1:1 (1)

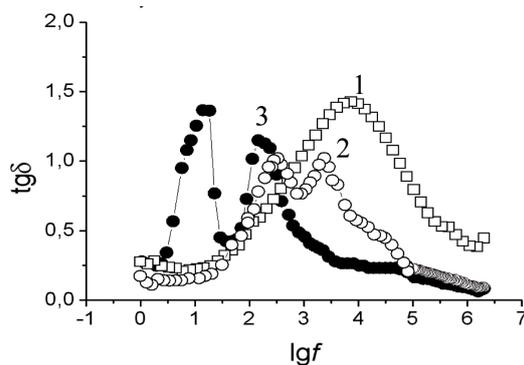


Рис. 4. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь таблеток, полученных на основе ПТКП (1), и смесей с ПВБ в соотношении 10:1 (3) и 100:1 (2)

Таким образом, проведенные исследования показывают, что добавки поливинилбутирала существенно влияют на электрофизические свойства компактированного порошка ПТКП, увеличивая ионную проводимость и диэлектрическую проницаемость системы на частотах ниже 10 Гц.

Заключение

1) Исследовано влияние добавок поливинилбутирала (ПВБ) на электрофизические свойства компактированных порошков протонированного полититаната калия (ПТКП) методом электрохимической импеданс-спектроскопии.

2) Показано, что полученные материалы с добавками 1–10% ПВБ могут быть использованы для улучшения диэлектрических свойств компактированных материалов в низкочастотной области (до 10 Гц).

3) Изменение электрофизических свойств композита при переходе от чистых веществ к их смеси можно описать в рамках эффекта перколяции. Перколяционный порог проводимости для композита ПТКП – ПВБ находится в области 10^{-9} – 10^{-6} См/м.

Список литературы

1. Астафьев М.Г. Анализ информационных возможностей метода электрохимического импеданса: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Москва, 2000. – 25 с.
2. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Санкт-Петербург: Изд-во С.Пб.ГУ, 2000. – 616 с.
3. Трахтенберг Л.И. Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73, № 2. – С. 264–276.
4. Хмелев В. Н., Обложкина А. Д. Материаловедение и технология конструкционных материалов: Курс лекций. Бийск: АлтГТУ, 2001. – 224 с.
5. Ambrozic M., Dakskobler A. Some aspects of numerical analysis of conductivity percolation threshold / M. Ambrozic, A. Dakskobler // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – V.27, no 2–3. – P. 541–544.
6. Bunde A. Fractals and disordered systems / A. Bunde, S. Havin. Berlin: Springer-Verlag, 1996. – 408 p.
7. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems / ed. J. R. Macdonald. New York: Wiley, 1987. – 346 p.
8. Leuenberger H. The application of percolation theory in powder technology / H. Leuenberger // Adv. Powder Technol. – 1999. – V. 10, No 4. – P. 323–352.
9. El-Sherbiny M.A., El-Rehim N. Saieh A. Spectroscopic and dielectric behavior of pure and nickeldoped polyvinyl butyral films / M.A. El-Sherbiny, N. Saieh A. El-Rehim // Polymer Testing. – 2001. – Vol. 20. – P. 371–378.
10. Sanchez-Monjaras T. et al. Molten Salt Synthesis and Characterization of Potassium Polytitanate Ceramic Precursors with Varied TiO₂/K₂O Molar Ratios // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 9. P. 3058–3064.
11. Xu T., Yang W., He B. Ionic conductivity threshold in sulfonated poly (phenylene oxide) matrices: a combination of three-phase model and percolation theory / T. Xu, W. Yang, B. He // Chem. Eng. Sci. – 2001. – V. 56, No 18. – P. 5343–5350.

References

1. Astafev M.G. Analiz informazionnykh vozmozhnostey metoda elektrokhimicheskogo impedansa: avtoref. dis. kand. khim. nauk. Moskva, 2000. 25 p.
2. Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. Ionika tverdogo tela. S.-Pb, iz-vo S.Pb.GU, 2000. 616 p.
3. Trakhtenberg L.I. Nanoklastery metallov i poluprovodnikov v polimernykh matritsakh: sintez, struktura i fiziko-khimicheskie svoystva. Zhur. fiz. Khim, 1999. T. 73, no. 2. pp. 264–276.
4. Khmelev V. N., Oblozhkina A. D. Materialovedenie i tekhnologiya konstruksionnykh materialov: kurs lektsiy. Biysk, iz-vo AltGTU, 2001. 224 p.
5. Ambrozic M., Dakskobler A. Some aspects of numerical analysis of conductivity percolation threshold / M. Ambrozic, A. Dakskobler // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – V.27, no. 2-3. P. 541–544.
6. Bunde A. Fractals and disordered systems / A. Bunde, S. Havin. Berlin: Springer-Verlag, 1996. 408 p.
7. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems / ed. J. R. Macdonald. New York: Wiley, 1987. 346 p.
8. Leuenberger H. The application of percolation theory in powder technology / H. Leuenberger // Adv. Powder Technol. 1999. V. 10, no. 4. pp. 323–352.
9. El-Sherbiny M.A., El-Rehim N. Saieh A. Spectroscopic and dielectric behavior of pure and nickeldoped polyvinyl butyral films / M.A. El-Sherbiny, N. Saieh A. El-Rehim // Polymer Testing. 2001. Vol. 20. P. 371–378.
10. Sanchez-Monjaras T. et al. Molten Salt Synthesis and Characterization of Potassium Polytitanate Ceramic Precursors with Varied TiO₂/K₂O Molar Ratios // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. no. 9. pp. 3058–3064.
11. Xu T., Yang W., He B. Ionic conductivity threshold in sulfonated poly (phenylene oxide) matrices: a combination of three-phase model and percolation theory / T. Xu, W. Yang, B. He // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56, no. 18. pp. 5343_5350.

Рецензенты:

Решетов В.А., д.т.н., профессор кафедры «Физическая химия» ФГБОУ ВПО НИУ «СГУ им. Н.Г. Чернышевского», г. Саратов;
Устинова Т.П., д.т.н., профессор, заведующая кафедрой «Химическая технология» Энгельсского технологического института (филиал) ФГБОУ ВПО «СГТУ им. Гагарина Ю.А.», г. Энгельс.

Работа поступила в редакцию 08.08.2014.