

УДК 541.67

Діелектричні властивості та провідність гібридних органо-неорганічних систем на основі поліпропіленгліколю та полієдральних силсесквіоксанів

А.А. Фоменко, М.А. Гуменна, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

За допомогою методу діелектричної релаксаційної спектроскопії проведено дослідження релаксаційних процесів і провідності органо-неорганічних композитів на основі поліпропіленгліколю та полієдральних силсесквіоксанів (ПОСС). Показано, що рівні провідності систем на основі ПОСС істотно залежать від доли йоногенних груп і вмісту неорганічної фази. Виявлено, що провідність постійного струму має екстремальну залежність від складу органо-неорганічних гібридних систем на основі ПОСС.

Одним із основних напрямів отримання наноструктурованих систем на сьогодні є використання зольгель технології. Це дає змогу ввести в неорганічну сітку органічні молекули, які можуть бути об'єднані на молекулярному рівні за різних співвідношень, що дає можливість формувати гібридні органо-неорганічні наноконпозиційні матеріали різного складу [2]. Залежно від природи органічних і неорганічних компонентів гібридних систем їхні механічні властивості можуть змінюватись від крихкого до еластичного каучукоподібного типу, що у свою чергу істотно впливає на їхні функціональні властивості.

Останнім часом одним із актуальних напрямів створення функціональних органо-неорганічних матеріалів є синтез гібридних систем на основі органічних полімерів і наночасток, здатних ковалентно зв'язуватися з полімерною матрицею [3]. Як такі, великий інтерес представляють полієдральні олігомерні силсесквіоксани (ПОСС) [4, 5]. Хімічну будову ПОСС можна подати загальною формулою $(RSiO_{1.5})_n$, де: R – органічний радикал, який може бути і реакційно здатним; $n=6, 8, 10, \dots$. На сьогодні найбільша увага приділяється реакційноздатним октаєдральним ПОСС ($n=8$), на основі яких отримані наноструктуровані композити з підсиленими функціональними властивостями [5, 6]. У статті подано результати досліджень діелектричних властивостей органо-неорганічних систем на основі карбоксилвмісних олігомерних силсесквіоксанів та олігооксипропіленгліколю (ППГ), а також проаналізовано зв'язок спостерігаємих ефектів зі структурою.

Експериментальна частина

Синтез карбоксилвмісних ПОСС здійснювали за методикою, поданою в [7]. Вміст COOH-груп у синтезованих карбоксилвмісних ПОСС становив ~19 %.

Ізоціанатвмісний форполімер синтезували реакцією ППГ ($M_n=1000$ г/моль) із двократним мольним надлишком толуїлендіізоціанату. В реакціях використовували очищений диметилформамід. ПОСС-вмісні полієфірамідоуретани отримували взаємодією карбоксилвмісних ПОСС з ізоціанатвмісним форполімером за різних співвідношень мольних еквівалентів OH:NCO. У результаті було синтезовано органо-неорганічні системи з різним вмістом неорганічної фази: 1,64 % (ПОСС-1,64 80 % реакційних груп ПОСС), 2,18 % (ПОСС-2,18 50 % реакційних груп ПОСС) і 3,56 % (ПОСС-3,56 20 % реакційних груп ПОСС). Реакцію проводили за температури 80 °С у розчині ДМФА з концентрацією 10 % до зникнення ізоціанатних груп у розчині. Із отриманих розчинів формували плівки шляхом поливу на тефлонову підкладку з наступним сушінням протягом 24 год за кімнатної температури і температури 90 °С у вакуумі до сталої ваги.

Вимірювання діелектричних характеристик ПОСС-вмісних полієфірамідоуретанів (ПОСС-ПУ) проводили з використанням методу діелектричної спектроскопії, реалізованої на базі моста змінного струму P5083. Виміри проводились у температурному інтервалі -40 – +110 °С і частотному діапазоні 10^2 – 10^5 Гц. Малокутові рентгеноструктурні дослідження проводили з використанням камери типу Краткі в діапазоні кутів розсіяння від 0,02 до 4,00° у режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора. Використовували випромінювання мідного анода, відфільтроване нікелевим фільтром і монохроматором повного зовнішнього відбиття. Теплофізичні вимірювання виконували з використанням мікрокалориметра ДСМ-2М.

Результати та їх обговорення

За допомогою методу імпедансної спектроскопії

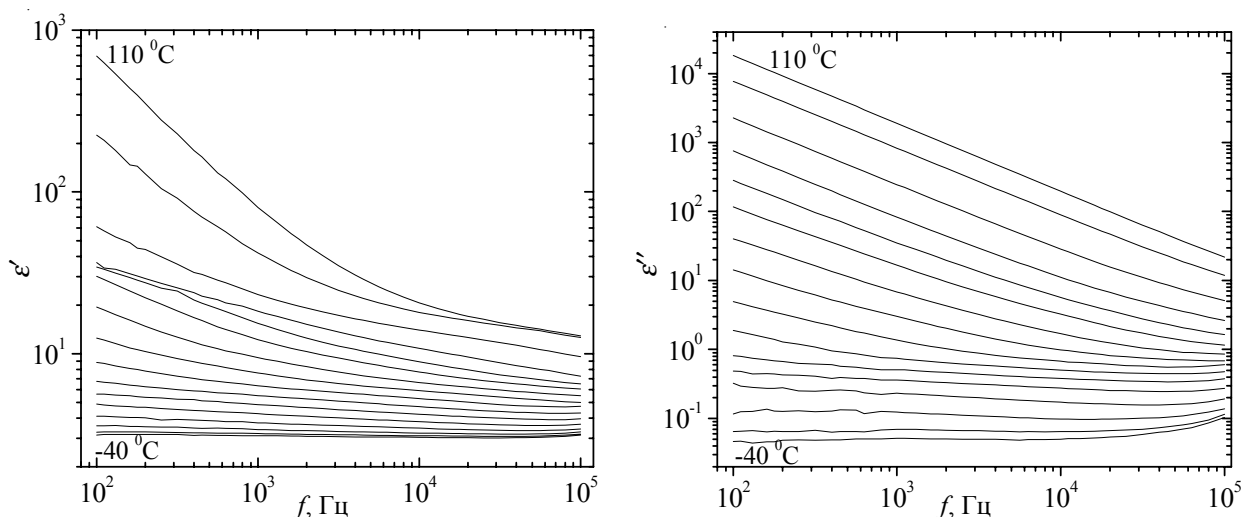


Рис. 1. Частотні залежності діелектричної проникності ϵ' та діелектричних втрат ϵ'' системи ПОСС-ПУ-3,56 для температур в інтервалі від -40 до $+110$ $^{\circ}\text{C}$ з кроком 10 $^{\circ}\text{C}$

проведено дослідження діелектричних властивостей ПОСС-вмісних поліефірамідоуретанів на основі ППП-1000 різного складу. Аналіз отриманих результатів проводили, використовуючи формалізм функції діелектричної проникності (ϵ), електричних модулів (M) та імпедансів (Z) [8]. Спочатку із експериментальних результатів розраховувались значення ϵ' та ϵ'' – дійсної та уявної частини комплексної проникності, використовуючи відповідно формули: $\epsilon' = C/C_0$ та $\epsilon'' = \epsilon' \omega RC$, де: R та C – імпеданс (опір) та ємність вимірювального конденсатора зі зразком; C_0 – ємність вільно конденсатора; ω – циклічна частота. Характерні залежності діелектричної проникності ϵ' та діелектричних втрат ϵ'' для систем, що досліджувались, подано на рис. 1.

Високі значення ϵ' та ϵ'' за частот ~ 1 кГц і високих температур, які спостерігаються на рис. 1а, б, пов'язані з ефектом блокування електродів, викликаним поляризацією просторового заряду. З підвищенням частоти цей ефект практично не проявляється через домінування процесу релаксації провідності. Разом із тим, як видно з рис. 1, для досліджуваних систем максимуми, які пов'язані з дипольною релаксацією, не спостерігаються, що можна пояснити як маскуванням релаксації провідності поверхневими ефектами, так і обмеженням частотним діапазоном, за якого проводились дослідження.

При подальшому аналізі діелектричних спектрів використовували формалізм електричних модулів, який дає змогу уникнути маскування релаксації провідності і отримати додаткову інформацію про релаксаційні процеси в досліджуваних ПОСС-ПУ. Спектри уявної частини комплексного електричного модуля для системи ПОСС-3,56 подано на рис. 2.

Як видно з рис. 2, на частотних залежностях M'' ($M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$) спостерігаються максимуми для температур в інтервалі 30 – 90 $^{\circ}\text{C}$, які пов'язані з

релаксацією провідності. Аналіз поданих на рис. 2 залежностей показує, що при зростанні температури спостерігається зсув областей релаксації у бік більших частот, що може бути пов'язано з підвищенням сегментальної рухливості в органо-неорганічних системах. Аналогічна поведінка частотних залежностей комплексного модуля спостерігалась для всіх систем незалежно від вмісту неорганічної фази.

Використовуючи вираз $\tau_{\max} = \frac{1}{2\pi f_{\max}}$, а також зна-

чення f_{\max} залежностей $M''(f)$, були розраховані спектри часів релаксації для ПОСС-ПУ з різним вмістом ПОСС. Температурні залежності часів релаксації в координатах рівняння Арреніуса подано на рис. 3.

Як видно з рис. 3, залежності $\tau_{\max}(1/T)$ прямолінійні, що дає змогу описати їх за допомогою рівняння:

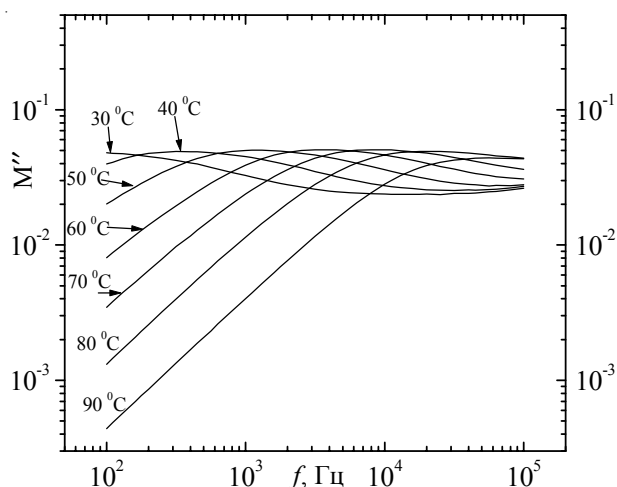


Рис. 2. Частотні залежності уявної частини електричного модуля системи ПОСС-ПУ-3,56 для температур в інтервалі від 30 до 90 $^{\circ}\text{C}$

Таблиця 1. Розрахункові параметри для залежностей $\tau_{\max}(T)$, апроксимованих рівнянням Арреніуса, де $\langle \Delta E_a \rangle$ – середні квадратичні відхилення E_a

Зразок	E_a , eВ	$\langle \Delta E_a \rangle$, eВ	τ_0 , с
ПОСС-1,65	0,9	0,12	$5,3 \cdot 10^{-19}$
ПОСС-2,18	1,1	0,09	$2,0 \cdot 10^{-17}$
ПОСС-3,56	1,0	0,15	$5,4 \cdot 10^{-20}$

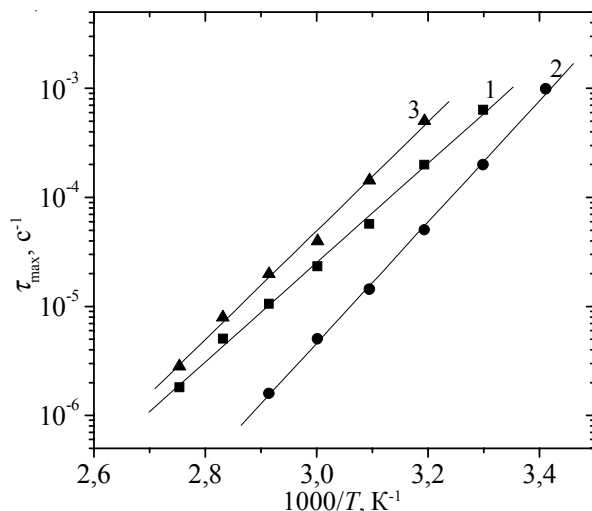


Рис. 3. Температурні залежності τ_{\max} для ПОСС-ПУ: 1 – 1,64; 2 – 2,18 і 3 – 3,56 % неорганічної фази

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

де: E_a – енергія активації; k – стала Больцмана, τ_0 – час релаксації за нескінченної температури. Результати розрахунку з експериментальних даних рівняння (1) наведено в табл. 1. Аналіз отриманих результатів показує, що енергія активації практично не залежить від складу систем, разом з тим найменші часи релаксації, а отже й найбільша молекулярна рухливість спостерігаються для зразка з середнім вмістом неорганічної фази (ПОСС-2,18).

Для визначення розподілу механізмів поляризації на поверхні та в об'ємі використовували формалізм імпедансів $Z''(Z')$ ($Z'=M'/(\omega C_0)$, $Z''=M''/(\omega C_0)$). Залежності $Z''(Z')$ для системи ПОСС-3,56 наведені на рис. 4.

Ізотерми залежностей $Z''(Z')$ у класичному варіанті являють собою півкола, що мають відхилення в низькочастотній області. Ці відхилення є наслідком поверхневих поляризаційних ефектів, які стають більш очевидними зі зростанням температури, а отже з посиленням сегментальної рухливості в полімерній системі. За частот, нижчих за частоту, що відповідає мінімуму Z'' (у випадку неявного вигляду мінімумів виконується апроксимація $Z'' \rightarrow Z^0$), поверхневі процеси домінують над об'ємними, а значення Z' цих мінімумів відповідають об'ємному опору матеріалу R_{dc} . Із залежностей комплексного електричного опору була визначена провідність за постійного струму

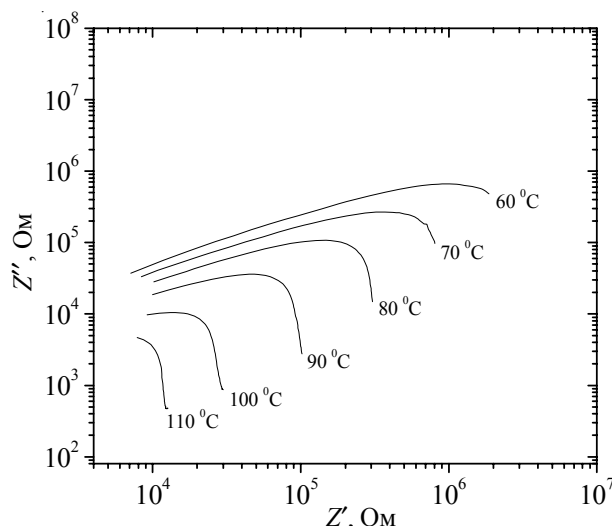


Рис. 4. Z'' - Z' залежності системи ПОСС-ПУ-3,56 для температур в інтервалі від 60 до 110 °C

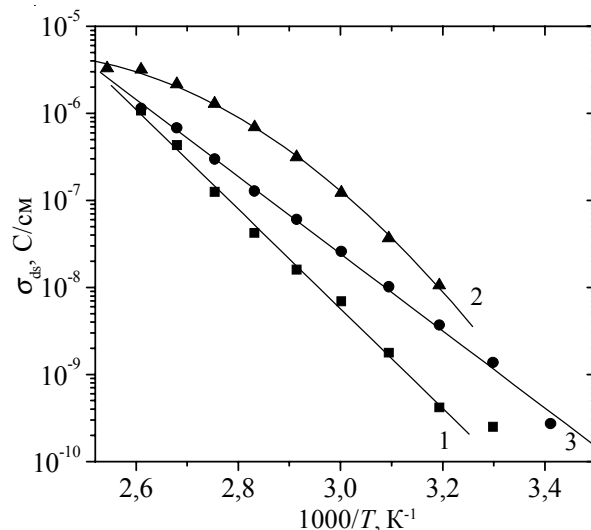


Рис. 5. Залежність провідності за постійного струму від оберненої температури для ПОСС-ПУ складу: 1 – 1,64; 2 – 2,18 і 3 – 3,56 % неорганічної фази

$\sigma_{dc} = d/SR_{dc}$, де: S – площа зразка; d – товщина зразка. Температурні залежності σ_{dc} досліджуваних ПОСС-ПУ в арреніусівських координатах наведено на рис. 5.

З рис. 5 видно, що температурна залежність σ_{dc} у залежності від складу ПОСС-ПУ змінюється від «арреніусівської» для систем ПОСС-1,64 та ПОСС-3,56 до «неарреніусівської» (ПОСС-2,18). Результати апроксимації експериментальних даних $\sigma_{dc}(T)$ рівняннями Арреніуса:

$$\sigma_{ds} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

та Вогеля – Тамана – Фальчера (ВТФ):

$$\sigma_{ds} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right), \quad (3)$$

Таблиця 2. Розрахункові параметри для залежностей $\sigma_{dc}(T)$, апроксимованих рівняннями Арреніуса та ВТФ, де $\langle \Delta E_a \rangle$ та $\langle \Delta B \rangle$ – середні квадратичні відхилення E_a та B

Зразок	E_a , eV	$\langle \Delta E_a \rangle$, eV	B , K^{-1}	$\langle \Delta B \rangle$, K^{-1}	T_0 , K	T_g , K
ПОСС-1,65	0,86	0,06	-	-	-	280
ПОСС-2,18	-	-	1115	53	227	284
ПОСС-3,56	1,06	0,19	-	-	-	283

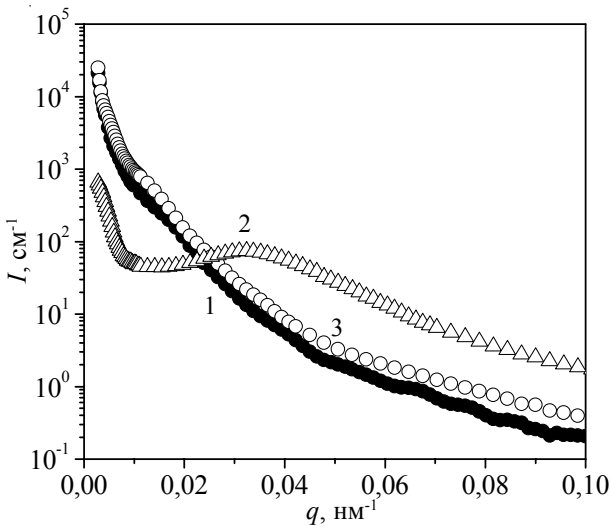


Рис. 6. Криві малокутового розсіяння рентгенівських променів подані в напівлогарифмічному масштабі для ПОСС-ПУ систем складу: 1 – 1,64; 2 – 2,18 і 3 – 3,56 % неорганічної фази

де: B – енергія псевдоактивації; T_0 – температура Вогеля; σ_0 – передекспоненційний множник, подано в табл. 2.

Для оцінки параметрів фрагільності D і вільного об'єму f_g використовували підхід, запропонований у [9]. Використовуючи вирази: $D=B/T_0$ і $f_g=(T_g-T_0)/B$ (T_g – температура склування) та значення $T_g=284$ K (температура склування практично не змінювалась при варіації вмісту ПОСС (див. табл. 2)), були розраховані параметри $D=5$ і $f_g=0,05$ для ПОСС-2,18. За

класифікацією, запропонованою Анжелом [10], цю систему можна віднести до «фрагільних», що свідчить про значний вплив вільного об'єму на процеси переносу заряду в системі.

Порівняння значень енергії активації для τ_{max} та σ_{dc} систем ПОСС-1,64 і ПОСС-3,56 (див. табл. 1, 2) показує, що ці величини близькі між собою, що підтверджує вирішальний вплив молекулярної рухливості на процеси провідності в досліджуваних ПОСС-ПУ. Екстремальна поведінка $\tau_{max}(T)$ і $\sigma_{dc}(T)$ від долі реакційних груп для ПОСС-2,18 пов'язана з впливом вільного об'єму на релаксаційні процеси та перенос заряду в системі і є наслідком структурно-морфологічних відмінностей для цього ПОСС-ПУ. Зміна структури для ПОСС-2,18 у порівнянні з іншими досліджуваними ПОСС-ПУ підтверджується результатами рентгеноструктурних досліджень, які подані на рис. 6.

Висновки

На основі діелектричних досліджень показано, що варіюванням вмісту ПОСС у полієфірамідоуретанах на основі ППГ можна істотно впливати на релаксаційні процеси і провідність органо-неорганічних систем подібного типу. Показано, що за 50 %-ого заміщення реакційних груп ПОСС на органічну матрицю, спостерігається екстремальна поведінка як процесу релаксації провідності, так і температурної залежності провідності постійного струму. Показано, що характер залежності $\sigma_{dc}(T)$ змінюється від Арреніусівського до ВТФ типу, що свідчить про вплив вільного об'єму на перенос заряду в системі.

Література

1. Sayari A., Hamoudi S. // Chem. Mater. – 1001. – **13**. – P. 3151–3168.
2. Kickelbick G. // Progr. Polym. Sci. – 2003. – **28**, № 1. – P. 83–114.
3. Phillipps S.H., Haddad T.S., Tomczak S.J. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2004 – **8**, № 1. – P. 21–29.
4. Mori H., Lanzendorfer M.G., Muller A.H.E., Klee J.E. // Macromolecules. – 2004. – **37**, № 14 – P. 5228–5238.
5. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // Полімер. журн. – 2005. – **27**, №1. – С. 3–12.
6. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В., Снегир С.В., Покровский В.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2006. – **48**, № 12. – С. 2111–2121.
7. Гуменна М.А., Шевчук А.В., Бойчук В.В., Клименко Н.С., Шевченко В.В. // Доп. НАН України. – 2007. – №10. – С. 127–133.
8. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // J. of Polymer Sci: Part B: Polymer Physics. – 1995. – **33**. – P. 1737–1750.
9. Angel C.A. // J. Non-Cryst. Solids. – 1991. – **131–132**. – P. 13–31.
10. Angell C.A., Imrie C.T., Ingram M.D. // Polymer Int. – 1998. – **47**. – P. 9–12.

Надійшла до редакції 18 липня 2008 р.

Диэлектрические свойства и проводимость гибридных органо-неорганических систем на основе полипропиленгликоля и полиэдральных силсесквиоксанов

А.А. Фоменко, М.А. Гуменная, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко, В.В. Клепко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

С помощью метода диэлектрической релаксационной спектроскопии проведено исследование релаксационных процессов и проводимости органо-неорганических композитов на основе полипропиленгликоля и полиэдральных силсесквиоксанов (ПОСС). Показано, что уровни проводимости систем на основе ПОСС существенно зависят от количества ионогенных групп и содержания неорганической фазы. Обнаружено, что проводимость постоянного тока имеет экстремальную зависимость от состава органо-неорганических гибридных систем на основе ПОСС.

Dielectric properties and conductivity of the hybrid organic-inorganic systems based on polypropylene glycol and polyhedral silsesquioxane

A.A. Fomenko, M.A. Gumenna, N.S. Klymenko, V.V. Shevchenko, V.V. Klepko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The relaxation processes and conductivity of organic-inorganic systems based on polypropylene glycol and polyhedral silsesquioxane (POSS) were studied using dielectric relaxation spectroscopy. It is shown that the levels of conductivity of the systems based on POSS substantially depend on the amount of ion groups and content of inorganic phase. It is discovered that conductivity of direct current has extreme dependence on composition of organic-inorganic hybrid systems based on POSS.