

PACS numbers: 61.10.Nz, 68.37.-d, 77.84.Bw, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 81.40.Rs, 82.35.Np

Властивості полімерних композитів на основі нанорозмірного діоксиду кремнію, модифікованого йодидом срібла

П. П. Горбик, О. В. Кондратенко, Р. В. Мазуренко, С. М. Махно,
В. М. Міщенко

*Інститут хімії поверхні НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Досліджено електрофізичні властивості нанорозмірного кремнезему, модифікованого йодидом срібла. Показано, що хімічна модифікація поверхні кремнезему AgI дозволяє розширити діапазон керованої зміни значень комплексної діелектричної проникності системи AgI–SiO₂ та оптимізувати її практичне використання з метою виготовлення полімерних композиційних матеріалів, що ефективно взаємодіють з електромагнетним випроміненням.

The electrophysical properties of nanoscale silica modified with silver iodide are studied. As shown, chemical modification of silica surface with AgI allows one to extend the range of controlled variation of complex dielectric-constant values for the AgI–SiO₂ system and optimize its practical application in fabrication of polymer composite materials, which efficiently interact with electromagnetic radiation.

Исследованы электрофизические свойства наноразмерного кремнезема, модифицированного иодидом серебра. Показано, что химическая модификация поверхности кремнезема AgI дает возможность расширить диапазон управляемых изменений значений комплексной диэлектрической проницаемости системы AgI–SiO₂ и оптимизировать её практическое использование с целью изготовления полимерных композиционных материалов, которые эффективно взаимодействуют с электромагнитным излучением.

Ключові слова: нанорозмірний діоксид кремнію, суперйонний провідник, міжфазна взаємодія.

(Отримано 26 жовтня 2006 р.; після доопрацювання — 30 січня 2007 р.)

1. ВСТУП

Розвиток науки, техніки та виробництва потребує створення нових полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з високими експлуатаційними властивостями за умов різних силових та теплових впливів. Такі матеріали, зокрема, можуть бути створені на основі композитів, що містять активні компоненти з фазовими переходами діелектрик–суперіонік, які супроводжуються різкими змінами електричних, теплофізичних та оптичних характеристик. Поставлена задача може бути вирішена шляхом створення матрично-дисперсних систем з розвиненою міжфазною поверхнею, динамічне керування параметрами фазових переходів яких здійснюється в процесі експлуатації за допомогою впливу зовнішніх фізичних полів або адсорбційних взаємодій.

В залежності від галузі застосування, до найбільш важливих властивостей ПКМ можуть бути віднесені не тільки фізико-механічні, але й інші, що пов'язані з явищами переносу — електропровідність, теплопровідність, діелектрична проникність. Разом з тим, ПКМ повинні мати високу міцність, легкість, а також розгалужену об'ємну структуру [1], що особливо важливо для матеріалів, які екранують електромагнетне випромінювання (ЕМВ).

Так, в роботах [2–6] проведено дослідження наноструктурних систем поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ)–AgI та ПХТФЕ–AgI–SiO₂ з вмістом 0–100% AgI і SiO₂ до 1% (мас.). Йодид срібла має фазовий перехід діелектрик–суперіонік за температури 420 К, що супроводжується збільшенням електропровідності на 3–5 порядки величини. Дослідження фізико-хімічної взаємодії компонентів та її впливу на параметри фазових переходів складових [2], комплекс електрофізичних [3], теплофізичних [4] та структурно-механічних [5] властивостей, процесів поглинання ЕМВ надвисокочастотного (НВЧ) діапазону [3] показали, що окрім поєднання високих показників експлуатаційних характеристик полімеру і наповнювача, ПКМ ПХТФЕ–AgI набувають нових унікальних властивостей. Зокрема, діелектричні втрати та електропровідність композитів в НВЧ-діапазоні перевищують відповідні показники складових на 30%, поглинання ультразвуку та фізико-механічні характеристики в 6 і 7 разів відповідно.

Аналіз результатів досліджень показав, що введення нанорозмірного діоксиду кремнію в систему ПХТФЕ–AgI дозволило технологічно керувати взаємодією йодиду срібла з матрицею полімера, максимально реалізувати поверхневі ефекти та сформувати нові специфічні властивості [3, 6]. Оскільки прояв вказаних ефектів пов'язаний з міжфазною взаємодією компонентів системи ПХТФЕ/AgI, то змінюючи поверхню розділу фаз складових можна регулювати параметрами експлуатаційних характеристик композитів в цілому.

Тому з наукової і практичної точок зору викликають інтерес до-

слідження впливу міжфазної взаємодії ПХТФЕ/AgI/SiO₂ на електрофізичні властивості ПКМ.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Одержання нанокompозитів на основі ПХТФЕ та кремнезему, модифікованого йодидом срібла проводили шляхом їх змішування до однорідних сумішей з наступним пресуванням в термобаричних умовах ($T_{\text{прес}} = 513 \text{ К}$, розтоп витримували 20 хв. при тиску $P = 2 \text{ МПа}$).

В роботі було проведено модифікування поверхні високодисперсного кремнезему ($S_{\text{пит.}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) йодидом срібла (концентрація до 60% (мас.)) в процесі осадження AgI з водного розчину AgNO_3 та KI в присутності SiO_2 . Крім того, для порівняння результатів були виготовлені зразки шляхом механічного змішування інгредієнтів AgI та SiO_2 у відповідних концентраціях.

Для дослідження середнього розміру кристалітів AgI, його кластерів і структури композитів використовували оптичну й електронну мікроскопію, рентгеноструктурний аналіз. Дослідження дійсної (ϵ') і уявної (ϵ'') складових комплексної діелектричної проникності зразків виконували за допомогою надвисокочастотного інтерферометра на частоті 9 ГГц [8] в інтервалі температур 298–433 К.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Рентгенограми зразків модифікованого кремнезему (МК) (рис. 1) реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 (випроміненням CuK_α -

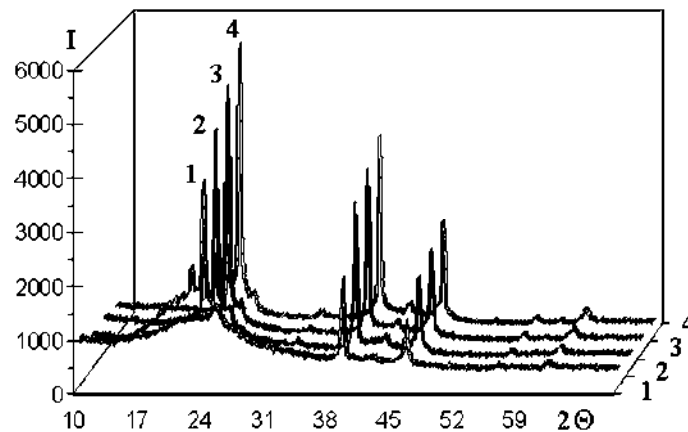


Рис. 1. Дифрактограми зразків нанорозмірного діоксиду кремнію, модифікованого йодидом срібла. Концентрація AgI (мас.%): 1 — 4,7; 2 — 16,6; 3 — 48,7; 4 — 60.

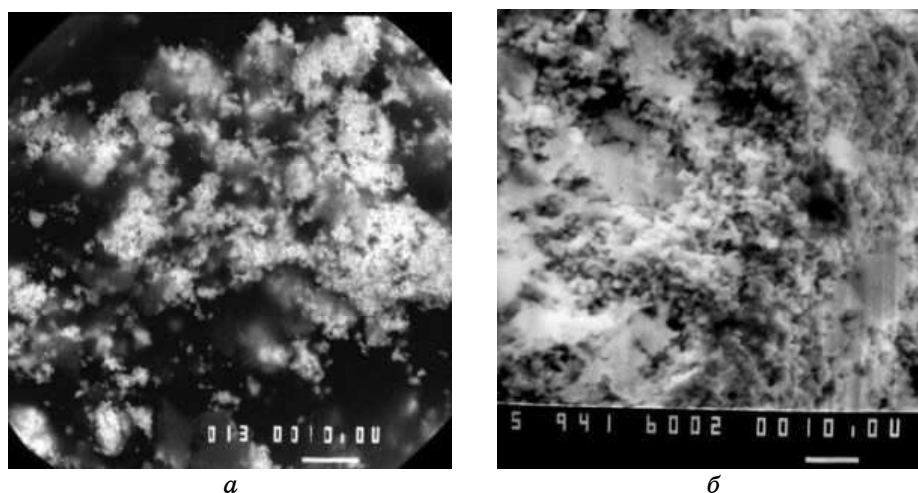


Рис. 2. Електронні фотографії кремнезему, модифікованого йодидом срібла (концентрація (мас. %)): *a* — 48,7; *б* — 60. Поділка на фотографіях відповідає 10 мкм.

лінії аноду з ніклевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Бреггом–Брентано). Ідентифікація дифракційних максимумів вказує на присутність у всіх зразках МК гексагональної модифікації йодиду срібла, а основні рефлекси зростають пропорційно вмісту AgI в зразках. Дифузне гало в області $2\Theta = 22^\circ$ відповідає діоксиду кремнію. Середній розмір кристалітів AgI визначали за шириною найбільш інтенсивної лінії AgI(002) згідно з рівнянням Шеррера $d = k\lambda/\beta\cos\Theta$ [7]. Результати розрахунків показують, що розмір кристалітів d зростає від 30 до 45 нм при збільшенні вмісту йодиду срібла в МК від 4,7 до 60%.

Аналіз результатів електронно-мікроскопічних досліджень зразків МК (рис. 2) свідчить, що поверхня SiO_2 вкрита кластерами ультрадисперсних частинок AgI. Розмір частинок йодиду срібла становить від 0,5 до 1 мкм. Кластери AgI рівномірно розміщуються по всій поверхні кремнезему, а за умови збільшення кількості модифікатора, утворюються частинки і більшого розміру (рис. 2, б).

При температурах фазового переходу йодиду срібла в суперйонний стан (420 К) на концентраційних залежностях ϵ' і ϵ'' МК, починаючи з $C \approx 20\%$ спостерігається швидке зростання значень вказаних складових (рис. 3, крива 2) по відношенню до значень одержаних для суміші AgI– SiO_2 . Слід відмітити, що при $C \approx 60\%$ значення складових комплексної діелектричної проникності наближаються до відповідних значень для дисперсного йодиду срібла. Характер змін залежностей ϵ' і ϵ'' від концентрації вказує на здійснення в зразках МК перколяційного переходу «система ізольованих класте-

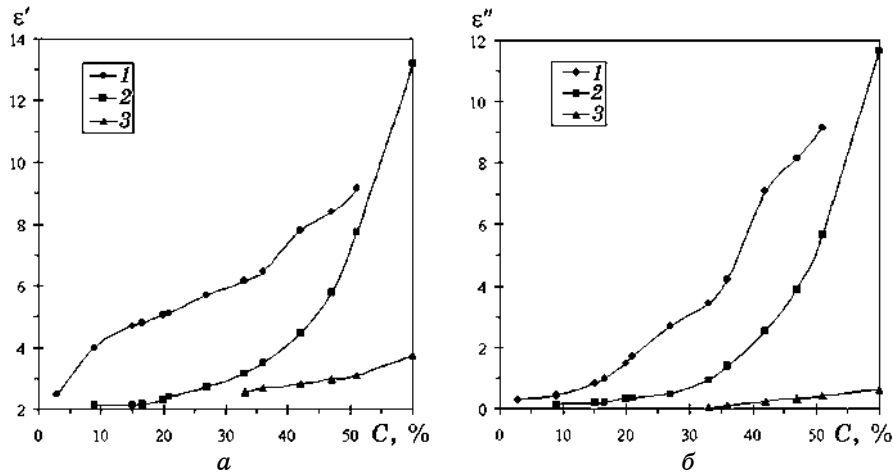


Рис. 3. Залежності ϵ' (а) та ϵ'' (б) від вмісту (С) AgI на частоті 9 ГГц ($T = 428$ К) для систем: 1 — ПХТФЕ- AgI/SiO_2 ; 2 — діоксид кремнію, модифікований йодидом срібла; 3 — суміш $\text{AgI}-\text{SiO}_2$.

рів-нескінченний кластер» між частинками AgI з порогом перколяції при наповненні 20%. В зразках, одержаних методом механічного змішування інгредієнтів, поріг перколяції спостерігається за більш високого вмісту AgI , а саме, в області $\sim 60\%$ (рис. 3, крива 3). Для композитів ПХТФЕ- AgI/SiO_2 (рис. 3, крива 1) відбувається подальше збільшення значень комплексної діелектричної проникності в області концентрацій $10\% \leq C \leq 45\%$. При $C \approx 42\%$ спостерігається максимальне зростання в 1,7 разів ϵ' та в 3 рази ϵ'' по відношенню до зразків МК, а також в 2,8 і 36 разів ϵ' та ϵ'' відповідно по відношенню до значень для зразків одержаних з суміші $\text{AgI}-\text{SiO}_2$. Такі зміни діелектричної проникності вказують на більш ефективну взаємодію електромагнетного випромінювання з компонентами дисперсно-наповненої системи ПХТФЕ- AgI/SiO_2 , внаслідок зміни міжфазної поверхні на якій відбувається взаємодія ПХТФЕ/ AgI .

4. ВИСНОВКИ

Модифікування поверхні кремнезему йодидом срібла дозволяє розв'язати питання оптимального використання срібловмісного суперіоніка з властивостями функціонального призначення та високими показниками експлуатаційних характеристик. Це пов'язано з впливом міжфазної поверхні ПХТФЕ/ AgI на основні електрофізичні властивості ПКМ.

Технологічні умови модифікації дозволяли одержувати розгалужені кластери та суцільні шари йодиду срібла на поверхні кремнезе-

му, що надає можливість розширення діапазону керованої зміни значень діелектричної проникності композитів ПХТФЕ–AgI/SiO₂.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. P. Gorbyk, V. V. Levandovs'kyi, R. V. Mazurenko, S. M. Makhno, V. M. Mishchenko, O. I. Orans'ka, O. O. Chuiko, and M. O. Rokyts'kyi, *International Conference 'Nanomaterials in Chemistry, Biology and Medicine'* (Kyiv: 2005), p. 147.
2. О. М. Гаркуша, П. П. Горбик, Р. В. Мазуренко, В. В. Левандовський, М. О. Рокицький, Л. К. Янчевський, О. О. Чуйко, *Доповіді НАН України*, № 5: 143 (2004).
3. П. П. Горбик, В. В. Левандовський, Р. В. Мазуренко, С. М. Махно, О. О. Чуйко, *Доповіді НАН України*, № 5: 133 (2005).
4. П. П. Горбик, В. В. Левандовський, Р. В. Мазуренко, С. М. Махно, М. О. Рокитцький, Л. К. Янчевський, *Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості — НАНСИС 2004 (12–14 жовтня 2004, Київ, Україна)* (Київ: Академперіодика: 2004), с. 187.
5. П. П. Горбик, Р. В. Мазуренко, Ю. О. Нікітін, О. О. Чуйко, *Фізика і хімія твердого тіла*, 6, № 3: 495 (2005).
6. П. П. Горбик, Р. В. Мазуренко, В. В. Левандовський, С. М. Махно, Л. К. Янчевський, О. О. Чуйко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 3, № 4: 1005 (2005).
7. А. Гинье, *Рентгенографія кристаллов* (Москва: Гос. Изд-во физ.-мат. лит.: 1995).
8. Л. М. Ганюк, В. Д. Ігнатков, С. М. Махно, П. М. Сорока, *Український фізичний журнал*, 40, № 6: 627 (1995).