

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ $TlInSe_2$

*Азербайджанский технический университет,
пр. Г.Джавида, 25, AZ-1000, г. Баку, Республика Азербайджан*

**Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, musa_nuriev@mail.ru
ул.Ф.Агаева,9, AZ -1143,г. Баку, Республика Азербайджан*

Введение в кристаллизующиеся полиолефины различных дисперсных наполнителей в определенных количествах может привести к изменению надмолекулярной структуры (НМС), кристалличности (К), степени ориентации макромолекул, дефектности структуры полимера. В результате их электроактивные (электретные, пьезоэлектрические, антистатические), диэлектрические и электрофизические, сенсорные и другие свойства претерпевают существенные изменения [1–4]. При этом следует ожидать для полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) уменьшения размеров сферолитов, изменения кристалличности и размера кристаллитов, образования различных функциональных групп и надмолекулярных организаций. Введение в полиолефины дисперсных наполнителей – аэросила (SiO_2), диоксид титана (TiO_2), стекловолокна, азинового красителя (типа финазин ФК-2) и ряда других (до 10 об.%) приводит к изменению их эксплуатационных свойств.

Улучшение электроактивных свойств ПЭ низкой и высокой плотности (ПЭНП и ПЭВП), а также ПП при введении наполнителей в основном связано с двумя обстоятельствами: частицы наполнителя играют роль центра структурообразования, и приграничный слой полимера с наполнителем имеет особую структуру насыщения центрами захвата с различными значениями энергии активации, в которых стабилизируются электроны [5–7]. Следует отметить, что в зависимости от природы, размера, формы, характера распределения наполнителя получаемая полимерная композиция может быть электропроводящей, антистатической или же диэлектрической. По этим причинам выводы различных авторов отличаются относительно природы проявления тех или иных электроактивных свойств композитов при наполнении полиолефинов разными пьезонаполнителями [1–11].

Известно, что тройное полупроводниковое соединение $TlInSe_2$ обладает высокими коэффициентами фото- и тензочувствительности и переключающими свойствами с памятью [10, 12, 13]. Композиты на его основе обладают также хорошими электретными свойствами [7].

Однако малоизученными остаются их диэлектрические, электрофизические, физико-механические и особенности межфазных явлений в системе полимер-полупроводник. Изучение этих вопросов послужило бы созданию новых электроактивных композитных материалов с управляемыми свойствами.

Цель данной работы – изучение диэлектрических свойств композиций на основе ПЭВП и изотактического ПП с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$ ($\Delta E = 1,2\text{эВ}$). Соединение $TlInSe_2$ обладает значительной гибкостью, прочностью на разрыв и высокой тензочувствительностью. Удельное электрическое сопротивление $TlInSe_2$ составляет 10^9 – 10^{11} Ом·м [7].

Экспериментальная часть

Образцы получены горячим прессованием из смеси порошков и наполнителя $TlInSe_2$ с дисперсностью до 50 мкм. Порошки полимера и наполнителя смешивались на лабораторной мельнице при комнатной температуре, а затем горячим прессованием (при 10^7 Па, температуре 443 и 473К с последующей закалкой при 273 К) из смеси получали образцы толщиной 150–200 мкм между двумя Al фольгами. Расчет значений диэлектрической проницаемости ϵ осуществляли по формуле из [13] как статистическая смесь:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\nu}{\frac{(1-\nu)}{3} + \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}} \right], \quad (1)$$

где ε_1 и ε_2 – значения диэлектрической проницаемости компонентов полимера и наполнителя, ν – доля наполнителя в смеси. При расчетах значений ε для наполнителя брали равным 14,1 [7, 12], а ε_2 для ПЭ и ПП – 2,3 и 2,2 соответственно [2]. Погрешность измерения ε и $\text{tg}\delta$ составляла 5 и 12% соответственно. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и проницаемость ε измеряли мостом Е7-8 при скорости нагрева $\beta \sim 2,5\text{K/мин}$.

Электретно-термический анализ произведен стандартным способом [8], где композиты помещаются между двумя закороченными через электрометрический вольтметр В7-42 электродами в обогреваемую измерительную ячейку [7]. Запись спектров тока ТСД в диапазоне 293–523 К проводили при линейном росте температуры образца со скоростью $\beta \sim 5\text{K/мин}$.

Результаты и их обсуждение

Влияние содержания наполнителя на температурную зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ композитов ПЭ/ TlInSe_2 и ПП/ TlInSe_2 показано на рис.1.

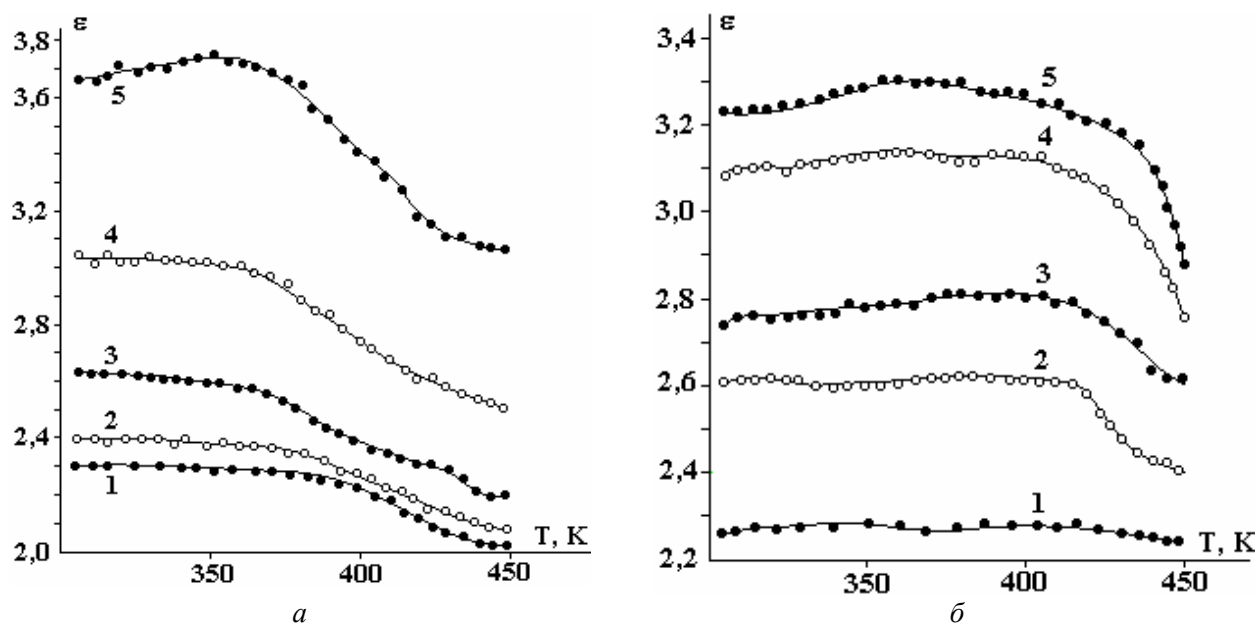


Рис.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ композиций ПЭ/ TlInSe_2 (а) и ПП/ TlInSe_2 (б) при содержании наполнителя, %: 1–0; 2–1; 3–3; 4–5; 5–10

Видно, что с увеличением содержания TlInSe_2 в композиции на основе ПЭ возрастает значение ε и на зависимости $\varepsilon(T)$ (рис. 1,а) при температурах размягчения полимера наблюдается некоторый дополнительный рост ее значений. Аналогичные результаты получены и для композиции ПП/ TlInSe_2 (рис. 1,б), с той лишь разницей, что максимальные значения ε для композиций на основе ПП несколько меньше по сравнению с образцами на основе ПЭ. Кроме того, из рис. 1,б видно, что для композиций на основе ПП температура, при которой начинается снижение ε , смещается на $\sim 20\text{K}$ в сторону более высоких температур по сравнению с образцами из ПЭ.

Расчеты по формуле (1) значений ε представлены в таблице.

Из таблицы видно, что удовлетворительно согласующиеся с экспериментом (рис. 1,а и 1,б) результаты получаются при низких значениях степени наполнения. При относительно высоких значениях степени наполнения в расчетных и экспериментальных данных диэлектрической проницаемости ε наблюдается некоторое расхождение. Такое расхождение расчетных и экспериментальных зна-

чений ϵ композиций может быть связано как с дисперсностью наполнителя, так и с возможностью межслоевой поляризации в гетерогенных композитных системах.

TlInSe_2	0%	1%	3%	5%	10%
$\epsilon_{\text{ПЭ}}^{\text{теор}}$	2,2	2,2	2,33	2,42	2,65
$\epsilon_{\text{ПП}}^{\text{теор}}$	2,3	2,35	2,44	2,52	2,76
$\epsilon_{\text{ПЭ}}^{\text{экс}}$	2,1	2,3	2,6	2,85	3,6
$\epsilon_{\text{ПП}}^{\text{экс}}$	2,2	2,6	2,8	3	3,2

На рис. 2 приведены температурные зависимости $\text{tg}\delta(T)$ композиций на основе ПЭ и ПП при различном содержании наполнителя TlInSe_2 . Из этих данных видно, что с увеличением содержания TlInSe_2 в композициях до 10% об. в области температур 350–420 К наблюдаются максимумы диэлектрических потерь, которые могут быть связаны с предплавлением полимерной матрицы в композите. Кроме того, диэлектрические потери имеют два максимума: первый находится в области температур 320–345 К и второй – при 350–380К для композиций на основе ПЭ (рис. 2,а), а для композиций на основе ПП первый при 350–370 К и второй 370–420 К (рис. 2,б). Причем для композиций на основе ПЭ второй максимум диэлектрических потерь проявляется менее, а для композиций на основе ПП, наоборот, второй пик более выражен. Рост интенсивности второго пика на зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ показывает, что диэлектрические потери при высоких температурах обусловлены преимущественно перемещением зарядов в наполнителе, а также накоплением в межфазной границе, и после истощения зарядов наблюдается спад в значениях $\text{tg}\delta$.

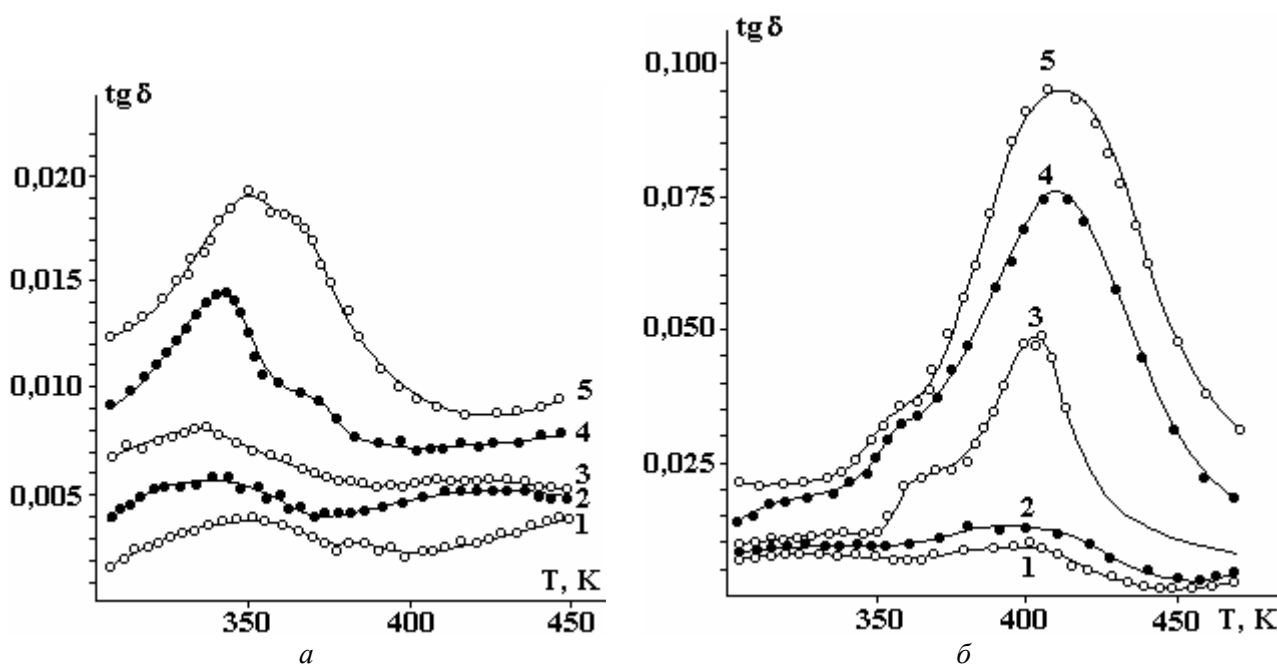


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ композиций ПЭ/ TlInSe_2 (а) и ПП/ TlInSe_2 (б) при содержании наполнителя, %: 1–0, 2–1, 3–3, 4–5, 5–10

Дальнейший незначительный рост $\text{tg}\delta$ при высоких температурах является результатом повышения проводимости общей системы после плавления полимерной матрицы. Высказанное мнение находит свое подтверждение при исследовании зарядного состояния представленных композитов методом электретно-термического анализа.

На рис. 3 представлены спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) композитов ПЭ/5% TlInSe_2 и ПП/5% TlInSe_2 .

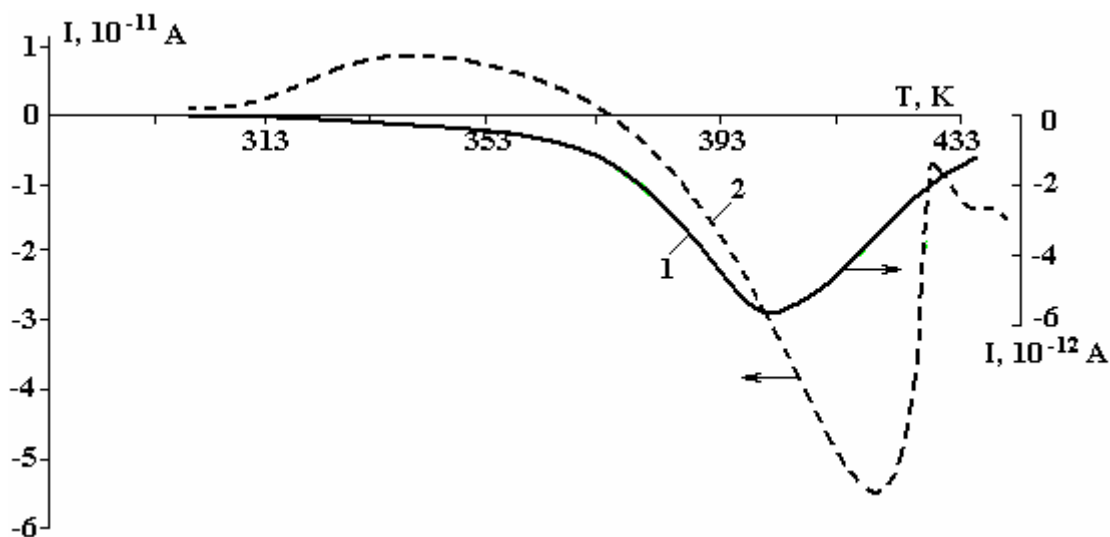


Рис. 3. Спектры токов термостимулированной деполяризации композитов ПЭ/5% $TlInSe_2$ (1) и ПП/5% $TlInSe_2$ (2)

Из рисунка видно, что спектры ТСД для обоих композитов содержат один ярко выраженный максимум при температуре 403К для ПЭ/5% $TlInSe_2$ и 428 К для ПП/5% $TlInSe_2$. Видимо, механизмы возникновения высокотемпературного максимума в зависимости $tg\delta(T)$ и пика в спектре ТСД имеют одну и ту же природу, то есть оба – перемещения объемных зарядов в наполнителе и их результат накопления на межфазной границе композита. Различия в расположениях максимума в зависимости $tg\delta(T)$ и ТСД являются результатом разности в скоростях нагрева этих экспериментов.

Сравнивая полученные экспериментальные и расчетные данные диэлектрических свойств полимерных композитов на основе полиолефинов и анализируя их спектры ТСД, можно сказать, что изменение этих свойств – результат поляризационных процессов, происходящих на межфазной границе полимера с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б. и др. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена // Высокомолек.соед., сер.А.2003. Т. 45. № 3. С. 468–473.
2. Грахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. и др. Нанокмпозиционные металлополимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства // Вестник Московского университета, сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.
3. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наук. думка, 1986. С.176.
4. Петихов В.Ю., Ибрагимова М.И., Хабибуллина Н.Р. и др. Влияние структуры полимерной матрицы на ионно-лучевой синтез тонких металлополимерных пленок // Высокомолек.соед.,сер.А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1973–1983.
5. Садовничий Д.Н., Тютнев А.П., Милехин Ю.М., Хатинов С.А. Радиационная электропроводность полимерных композиций, наполненных дисперсными оксидами // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 6. С. 436–441.
6. Магеррамов А.М. Структурное, электро- и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Автореф. докторск.дисс... Баку, ИРП НАНА, 2003. с.50.
7. Османова С.С. Электронные и тепловые свойства кристаллов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ и полимерных композитов с участием соединения $TlInSe_2$. Автореф.канд.дисс... Баку, Институт физики НАНА, 2007. С.23.

8. *Алексеев И.В.* Исследование монокристаллов TlInSe_2 с целью разработки на их основе детекторов излучения. Автореф.канд.дисс... Баку, 1974. С. 21.
9. *Годжаев Э.М., Рагимов Р.С., Рустамов В.Д.* Оптические переключатели на основе монокристаллов TlInSe_2 // Материалы XVIII Межд.научно-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 25–28 мая 2004. С. 110–111.
10. *Шахтактинский М.Г., Петров В.М., Гусейнов Б.А.и др.* Пироэлектрические и пьезоэлектрические свойства полимерных композиций // Высокомогл. соедин. 1987. Т. 29А. № 2. С. 241–244.
11. *Orudzlev G., Mamedov N., Uchiki H. et al.* Band Structure and Optical Functions of Ternary Chain TlInSe_2 // J. Phys. Chem. of Solids. 2003. В 64. P.1703–1706.
12. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1986. С.123.
13. *Магеррамов А.М., Даидамиров М.К.* О структурных аспектах радиационного модифицирования диэлектрических свойств полиолефинов // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 3. С. 176–182.

Поступила 06.03.08

Summary

It is investigated dielectric properties of polymeric composites on the basis of polyethylene and polypropylene with semiconductor extender TlInSe_2 . It is shown that, observable change of these properties are caused by polarizing processes occurring on the interphase border of polymer with extender.
