

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО ДИСПЕРСНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК

Н.А. Эюбова, М.М. Кулиев, Р.С. Исмаилова, А.П. Абдуллаев

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, г. Баку, Az-1143, Республика Азербайджан, musafir_g@rambler.ru*

Введение. Современное бурное развитие электронной техники, прежде всего твердотельной, требует повышения плотности интеграции электронных устройств, которые нуждаются в непрерывном расширении функциональных возможностей создаваемых новых типов элементов, приборов и систем, включая и системы обработки сверхбольших потоков информации в реальном масштабе времени. Прогресс в этой области во все возрастающей степени определяется особыми свойствами используемых материалов, в том числе диэлектрических. В этом аспекте проводимые работы направлены на повышение полужункциональности электронных устройств и поиск новых научно-технических решений в области информационной и преобразовательной техники, в частности с использованием устройств на активных диэлектрических композитах (АДК). Создание АДК осуществляется путем введения в полимерную матрицу дисперсных наполнителей сегнетоактивных твердых растворов (САТР) семейства цирконата-титаната-свинца [1–3], полупроводника [4, 5] и т.д.

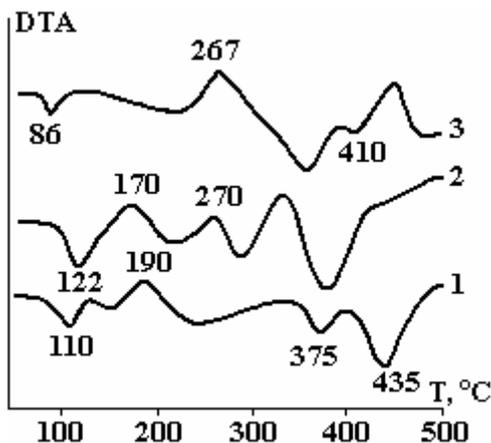
В связи с этим считаем, что для разработки новых типов АДК представляет интерес исследование сегнетоэлектрического полупроводника $TlInS_2$ [6]. Поскольку $TlInS_2$ представляет собой гетерогенную систему, АДК на его основе могут быть хорошей моделью для исследования особенностей электрических свойств композитов с неомогенным наполнителем.

Настоящая работа посвящена дериватографическому анализу особенностей изменения теплофизических свойств полиэтилена высокой плотности при его модификации частицами полупроводника–сегнетоэлектрика различной степени дисперсности.

Экспериментальная часть. В качестве полимерной матрицы использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 20806-024, средняя молекулярная масса которого равнялась 95000, температура плавления – 130°C , плотность – 958 кг/м^3 , степень кристалличности – 52%, а активным наполнителем служил монокристалл сегнетоэлектрического полупроводника $TlInS_2$. Частицы измельченного $TlInS_2$ охватывали широкий интервал по размеру и доходили до 50 мкм. Объемное содержание $TlInS_2$ в композитах Φ варьировалось от 0 до 10% об. Композиты были получены из гомогенной смеси порошка ПЭВП и наполнителя с помощью ручного обогреваемого пресса при температуре 160°C и давлении 15 МПа. Режим кристаллизации – закалка–охлаждение образца в смеси вода-лед. Полученные таким образом образцы представляли собой пленки толщиной около 200 мкм. Образцы подвергались дифференциально-термогравиметрическому анализу (ДТА) на дериватографе Q-1000 системы Paulik-Paulik-Erdey фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$, нагревали их в платиновом тигле со скоростью 5 град/мин. Чувствительность по каналу ДТА–1/5, навеска – 100 мг, в качестве инертного вещества использовали Al_2O_3 , прокаленный при 1000°C , среда – воздух. Степень кристалличности K и теплоту плавления ΔH определяли по площади эндотермического эффекта плавления на кривой ДТА, для чего дериватограф был предварительно прокалиброван на бензойной кислоте ($\Delta H = 141,9 \text{ кДж/кг}$). Теплоту плавления определяли не только по площади плавления первоначальной кристаллической фазы неполярного ПЭВП, но и по всей ее новообразующейся композитной фазе в целом. Степень кристалличности K вычисляли делением теплоты плавления исследованных композитов на теплоту плавления идеального кристаллического ПЭВП, предполагая, что последняя равна теплоте плавления дотриаконтана ($\Delta H = 270,5 \text{ кДж/кг}$).

Результаты и их обсуждение. На рисунке представлены кривые ДТА чистого ПЭВП (кривая 1) и его композитов (кривые 2 и 3) с объемными содержаниями $TlInS_2$ 5 и 10% об. соответственно (кривые ДТА изображены со смещением по вертикали, чтобы избежать совпадения линий). Изменения теплофизических характеристик ПЭВП после наполнения сведены в таблицу. Согласно этим данным после модификации ПЭВП введением полупроводника–сегнетоэлектрика $TlInS_2$ до 10% об. на ДТА кривых обнаруживаются следующие изменения: 1) введение до 2% об. $TlInS_2$ в

ПЭВП приводит к уменьшению как температуры плавления кристаллической фазы матрицы до 91⁰С, так и степени кристалличности до 45% и теплоты плавления до 74,5 кДж/кг (соответствующие характеристики исходного ПЭВП составляют 110⁰С, 52% и 80,0кДж/кг соответственно); 2) с увеличением концентрации TlInS₂ эти характеристики, увеличиваясь, достигают максимального значения ($T_{кр}=122^{\circ}\text{C}$, $K=62\%$ и $\Delta H = 200$ кДж/кг) при 5%об. наполнителя; 3) с дальнейшим увеличением концентрации наполнителя до 10%об. значения теплофизических характеристик композитов ($T_{кр}=86^{\circ}\text{C}$, $K=47\%$ $\Delta H = 74,0$ кДж/кг) вновь уменьшаются и становятся даже ниже соответствующих характеристик чистого ПЭВП.



Кривые ДТА пленки ПЭВП (1) и его композитов: ПЭВП+5%об. TlInS₂ (2), ПЭВП+10%об. TlInS₂ (3)

Теплофизические характеристики пленок ПЭВП и его композитов

Материал	$T_{кр},$ ⁰ С	$K, \%$	$\Delta H,$ кДж/кг	$T_{д},$ ⁰ С	$T_{р},$ ⁰ С	$T_{деп}$ ⁰ С
ПЭВП чистый	110	52	80,0	190	375	435
ПЭВП+1% TlInS ₂	97	48	78,6	–	–	–
ПЭВП+2% TlInS ₂	91	45	74,5	–	–	–
ПЭВП+3% TlInS ₂	95	47	75,5	–	–	–
ПЭВП+4% TlInS ₂	105	48	76,8	–	–	–
ПЭВП+5% TlInS ₂	122	62	200,0	170	380	–
ПЭВП+6% TlInS ₂	110	57	96,5	–	–	–
ПЭВП+7% TlInS ₂	100	55	90,0	–	–	–
ПЭВП+8% TlInS ₂	90	50	84,0	–	–	–
ПЭВП+9% TlInS ₂	86	47	74,5	–	–	–
ПЭВП+10% TlInS ₂	86	47	74,0	267	350	410

Примечания: $T_{кр}$ – температура плавления кристаллитов;

K – степень кристалличности; ΔH – теплота плавления;

$T_{д}$ – температура начала термоокислительной деструкции;

$T_{р}$ – температура разрыва связей; $T_{деп}$ – температура деполимеризации.

Как следует из приведенных данных, в этом случае происходит аморфизация кристаллической фазы матрицы, в результате чего ее температура плавления уменьшается на 24 градуса по сравнению с исходным ПЭВП. Анализ данных позволяет заключить, что изменения теплофизических характеристик композиций ПЭВП с TlInS₂ обусловлены структурными изменениями полимера на молекулярном и надмолекулярном уровнях, произошедшими под влиянием частиц добавки различной степени дисперсности в зависимости от концентрации TlInS₂. Теплофизические свойства композита ПЭВП+5%об. TlInS₂ резко отличаются от других. Увеличение кристалличности при этом свидетельствует об уменьшении среднего размера сферолитов и увеличении высоты складки кристаллитов ПЭВП, а также о химической прививке макромолекул к поверхности частиц TlInS₂. Следует отметить, что подобные изменения, обусловленные действием частиц твердой добавки в качестве искусственных зародышей структурообразования (ИЗС), имеют место и при введении в ПЭВП неорганических добавок другой природы [7, 8]. ИЗС способствуют образованию более термодинамически рав-

новесной плотно упакованной и более однородной кристаллической структуры полимера. В результате этого происходит, как правило, повышение его физико-механических свойств [9].

В работе [10] отмечается, что одной из причин положительного влияния на теплофизические свойства полимерных композитов при оптимальных концентрациях структурно-активных наполнителей является некоторое повышение концентрации карбонильных групп в полимере, связанное скорее всего с механохимическими процессами в расплаве наполненного ПЭВП при получении образцов в присутствии кислорода воздуха. С другой стороны, если предположить, что все частицы TlInS_2 активны, то есть являются дополнительными центрами кристаллизации, то можно утверждать, что они не могут входить в структуру кристаллитов, вернее, в процессе кристаллизации происходит их отбрасывание в аморфную часть матрицы.

Следовательно, большинство частиц TlInS_2 после завершения кристаллизации будут распределены в аморфной области ПЭВП. Из-за различия теплофизических свойств компонентов, а также формирования структуры наполненного полимера частицы TlInS_2 можно рассматривать в качестве микроаккумуляторов тепла. Предполагаем, что при добавке 5% об. частицы TlInS_2 более равномерно распределяются по объему расплавленного полимера, снижают градиент температуры в объеме и скорость охлаждения расплава, тем самым обеспечиваются благоприятные термодинамические условия для формирования структуры ПЭВП – повышается эффективность кристаллизации, что проявляется в повышении степени кристаллизации.

Как видно из таблицы, температура начала термоокислительной деструкции (точка пересечения касательных к соответствующим участкам кривых ДТА в данной области температур) композита ПЭВП+5% об. TlInS_2 уменьшилась на 20°C , что может быть связано с образованием электрически неравновесных фрагментов, являющихся активными центрами, на которых локализуются реакции термоокислительной деструкции макромолекул. Для композита ПЭВП+10% об. TlInS_2 температура термоокислительной деструкции составляет 267°C , то есть увеличение объемного содержания сегнетоэлектрика–полупроводника в матрице от 5 до 10% об. приводит к смещению T_d в сторону высоких температур, что, на наш взгляд, связано с образованием в материале сшитых структур.

Следует отметить, что все экзотермические эффекты в интервале $150\text{--}400^\circ\text{C}$ обусловлены термоокислительной деструкцией, эндоэффекты при 375 (кривая 1), 380 (кривая 2) и 350°C (кривая 3) – процессами разрыва слабых связей, а при 150°C (кривая 1), 220 и 290°C (кривая 2) и 220°C (кривая 3) предшествуют началу соответствующих термоокислительных процессов. Экзоэффект при 440°C (кривая 3) может быть связан с окислением деполимеризованных обрывков цепи, а эндоэффект при 435°C (кривая 1) есть результат деполимеризации.

Таким образом, дисперсные частицы неорганической добавки (в данном случае TlInS_2) сказываются на всех уровнях организации структуры ПЭВП и тем самым приводят к сложному характеру кинетики изменения теплофизических свойств наполненного материала. Наиболее существенное влияние на эти свойства оказывают частицы TlInS_2 в количестве 5% об., что, вероятнее всего, связано с благоприятными условиями кристаллизации полимера, прививкой макромолекул на частицах добавки и образованием частичной сетчатой структуры ПЭВП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев М.М. *Электретные, пьезоэлектрические и прочностные свойства полимерных композиционных диэлектриков*. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Баку, 1987.
2. Чмырева В.В. *Электрофизические свойства полимерных композиционных материалов с сегнетоэлектрическими наполнителями*. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИСПМ РАН, 2004.
3. Лучейкин Г.А. Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы. *ФТТ*. 2006, **48**(6), 963–964.
4. Shik A., Ruda H., Sargent E.H. Photoelectric phenomena in polymer-based composites. *J. Appl. Phys.* 2000, **88**(6), 3448–3452.
5. Оруджев И.Н., Кулиев М.М., Керимов М.К., Курбанов М.А., Мусаева С.И. Электроразрядовая модификация свойств фотоэлектрических композитов полимер–полупроводник. *Труды III Межд. конф. "Электрическая изоляция–2002"*. Санкт-Петербург, 2002, с.145–148.
6. Panch A.M., Sardarly R.M. *Physical properties of the low-dimensional A^3B^6 and $A^3B^3C^6$ compounds*. New York: Nova science Publishers, Inc, 2010. 287 p.
7. Соломко В.П. *Наполненные кристаллизующиеся полимеры*. Киев: Наукова думка, 1980, 264 с.
8. Гордиенко В.П.. *Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов*. Киев: Наукова думка, 1985, 176 с.

9. Гордиенко В.П., Мустьяца О.Н., Сальников В.Г. Влияние дисперсности частиц неорганической добавки на структуру и свойства линейного полиэтилена. *Пласт. массы*. 2007, (12), 11–13.
10. Гордиенко В.П., Вапиров Ю.М., Ковалева Г.Н. Действие УФ-облучения на структуру и свойства полиэтилена, содержащего неорганические добавки различной степени дисперсности. *Пласт. массы*. 2008, (4), 6–9.

Поступила 26.10.10

После доработки 13.01.11

Summary

With the aid of the method DTA the tendencies of the change of physico- chemical structure and thermophysical characteristics of high density polyethylene films and its composites with the volumetric maintenance of the ferroelectric- semiconductor of TlInS_2 up to 10% vol. were investigated. It was shown that changes in the thermo physical characteristics of the investigated composites are conditioned by structural changes in the polymer, occurred under the effect of the additive particles of different degree of dispersion, also, with 5% vol. TlInS_2 of the particle of additive act as the artificial embryos of structurization.
