

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА, НАПОЛНЕННОГО ГОЛЛАНДИТОПОДОБНЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛОМ $K_{1.5}Co_{0.75}Ti_{7.25}O_{16}$

© 2023 г. М. А. Викулова¹, А. Р. Цыганов¹, Д. И. Артюхов¹, А. В. Гороховский^{1, *}, Н. В. Горшков¹

¹Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

*E-mail: algo54@mail.ru

Поступила в редакцию 05.02.2023;
после доработки 10.04.2023;
принята в печать 20.04.2023

В качестве перспективных материалов для компонентов электронных устройств в работе получены и исследованы полимер-матричные композиты на основе этиленвинилацетата и твердого раствора состава $K_xCo_yTi_{8-y}O_{16}$ с голландитоподобной структурой ($KCoTO(H)$). Синтез наполнителя осуществлен путем модифицирования рентгеноаморфного соединения полититаната калия $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n = 4.3$) в растворе $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в щелочных условиях с последующей температурной обработкой при 900 °С. Структура синтезированного материала и морфология частиц исследованы методами рентгеновского фазового анализа и сканирующей электронной микроскопии соответственно. Введение $KCoTO(H)$ в полимерную матрицу этиленвинилацетата проведено посредством смешения предварительно приготовленного раствора полимера и дисперсии порошка-наполнителя в соответствующем растворителе в количествах 10, 20, 30, 40 и 50 об.%. Методом импедансной спектроскопии исследовано частотное поведение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и проводимости полученных композитов. Установлено, что увеличение содержания $KCoTO(H)$ в составе композита способствует росту исследованных диэлектрических характеристик относительно чистой полимерной матрицы этиленвинилацетата во всем частотном диапазоне 0.1 кГц–1 МГц.

Ключевые слова: полимерные композиты, голландитоподобная структура, титанат калия, допирование кобальтом, диэлектрические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X23110092, **EDN:** PZVQJA

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимерные композиционные материалы, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью и небольшими диэлектрическими потерями, очень перспективны для широкого применения в качестве материалов различных компонентов электронных устройств, таких как датчики и преобразователи, элементы накопления энергии, имплантируемые устройства и др. [1–4]. Полимерные композиты, как правило, представляют собой полимерную матрицу, в объеме которой равномерно диспергированы частицы наполнителя. Преимуществами использования полимерных материалов при производстве компонентов электронных устройств являются, прежде всего, высокая гибкость, химическая стабильность и возможность их легкого формования в детали различной формы и объема. Однако диэлектрическая проницаемость поли-

меров имеет очень низкие значения, что значительно сокращает область их применения [5–7]. В связи с этим для увеличения диэлектрической проницаемости полимерных матриц используют различные электропроводящие и/или керамические наполнители [8–15]. Такой подход позволяет добиться улучшения диэлектрических свойств композитов при одновременном сохранении желаемых механических свойств.

В качестве керамических наполнителей для различных полимерных матриц традиционно используются материалы, имеющие высокие значения диэлектрической проницаемости, такие как $BaTiO_3$, $CaCu_3Ti_4O_{12}$ и др. [16–20]. В полимеры обычно вводят несколько десятков объемных процентов неорганических наполнителей, что часто вызывает увеличение величин относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь композита. Это связано

с тем, что керамические наполнители по своей природе имеют более высокую диэлектрическую проницаемость по сравнению с полимерными матрицами и способствуют возникновению межфазной поляризации Максвелла–Вагнера. Помимо широко изученных, перспективными керамическими наполнителями с высокой диэлектрической проницаемостью могут выступать твердые растворы состава $K_xMe_yTi_{8-y}O_{16}$ с голландитоподобной структурой [21–23]. Как показано в наших предыдущих работах, данный тип наполнителей составов $K_{1.53}(Cu_{0.76}Ti_{7.24})O_{16}$, $K_{1.6}(Fe_{1.6}Ti_{6.4})O_{16}$, $K_{1.6}(Ni_{0.8}Ti_{7.2})O_{16}$ может обеспечивать эффективное увеличение диэлектрической проницаемости композитов на основе полимерных матриц, таких как ПММА, ПВДФ, ПТФЭ, эпоксидная смола [24–26]. Следует отметить, что керамика с голландитоподобной структурой имеет хорошую совместимость с различными полимерными матрицами, что позволяет получать композиты с их участием без химического модифицирования поверхности наполнителя.

Этиленвинилацетат (ЭВА) представляет собой сополимер мономеров этилена и винилацетата. В зависимости от содержания винилацетата кристалличность и, следовательно, свойства ЭВА могут значительно меняться. Этиленвинилацетат находит широкое применение в современной промышленности благодаря своим отличным механическим и физическим свойствам. Помимо этого, широкий набор функциональных свойств и возможность их регулирования путем введения наполнителей делает ЭВА перспективным для применения в производстве компонентов электронных устройств [27–29].

Цель данного исследования – синтез монофазного твердого раствора состава $K_xCo_yTi_{8-y}O_{16}$ с голландитоподобной структурой, а также получение композитов на основе этиленвинилацетата с различным содержанием керамического наполнителя и исследование их диэлектрических свойств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $KCoTO(H)$

В качестве исходных материалов, используемых для синтеза голландитоподобного твердого раствора системы K_2O-TiO_2-CoO , брали аморфный полтитанат калия (ПТК), полученный по методике, изложенной в работе [26], $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (ГОСТ 4462-78) и КОН (ГОСТ 24363-80). Голландитоподобный титанат калия, допированный ионами Co^{2+} , получали путем модифицирования порошка ПТК в растворе $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ с последующей термической обработкой. Для этого к водной

дисперсии ПТК с концентрацией, равной 1%, находящейся при постоянном перемешивании, добавляли 0.006 моль $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0.5н раствор КОН до pH 11. После перемешивания полученной смеси в течение 2 ч осадок промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 100°C. Далее полученный порошок модифицированного ПТК подвергали высокотемпературной обработке в муфельной печи при температуре 900°C в течение 2 ч при скорости нагрева 20°C/мин.

Методика получения композитов

Для получения полимер-матричных композитов предварительно готовили раствор сополимера ЭВА в толуоле. Соответствующее количество наполнителя $KCoTO(H)$ диспергировали в толуоле и обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч. Затем смешивали полимерные растворы и дисперсии $KCoTO(H)$. Полученные смеси перемешивали в течение 2 ч для равномерного диспергирования наполнителя и разливали на фторопластовую подложку. Растворители удаляли путем высушивания в вакуумном шкафу при температуре 60°C до прекращения потери массы. Высушенные пленки формовали в диски диаметром 12 мм и толщиной 0.5 мм методом горячего прессования при давлении 5 МПа и температуре 160°C в течение 30 мин. Таким образом получали образцы композитов $KCoTO(H)/ЭВА$ с объемным содержанием наполнителя в диапазоне 10–50 об.%. Количество наполнителя рассчитывали с учетом того, что теоретические плотности $KCoTO(H)$ и ЭВА равны 3.826 и 0.931 г/см³ соответственно. Для проведения импедансных измерений обе стороны дисков изготовленных композитов покрывали серебряносодержащим клеем и высушивали при 100°C.

Методы исследования

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) синтезированного $KCoTO(H)$ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием CuK_{α} -излучения, $\lambda = 1.5412 \text{ \AA}$ в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ-70^\circ$, скорость сканирования – 2 град/мин. Исследование морфологии частиц $KCoTO(H)$ осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Explorer (ASPEX, США). Исследование диэлектрических свойств полимер-матричных композитов проводили с помощью импедансметра Alpha-A (Novocontrol Technologies, Германия) в диапазоне частот от 0.1 кГц до 1 МГц при комнатной температуре.

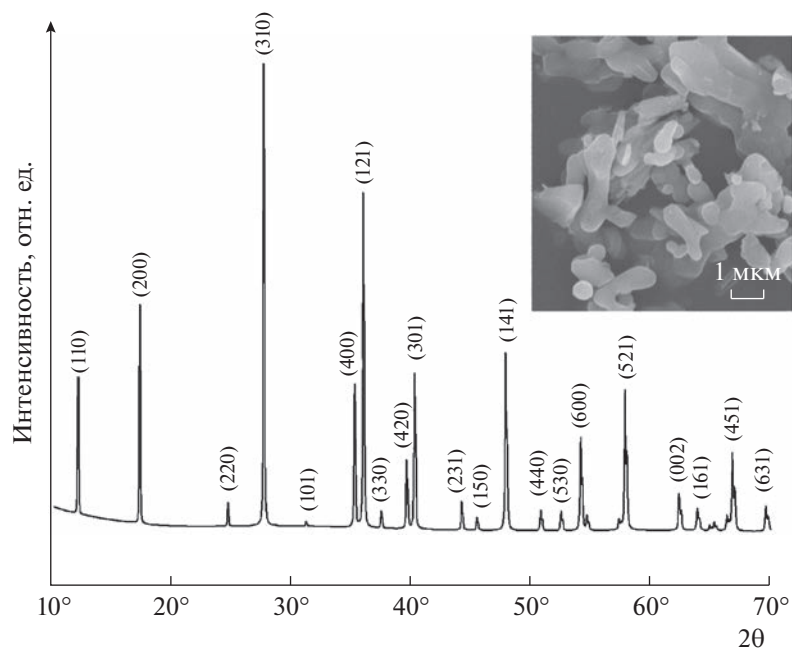


Рис. 1. Дифрактограмма и электронная микрофотография образца порошка KCoTO(H).

Морфология и структура KCoTO(H)

Состав и структура синтезированного керамического наполнителя подтверждены методом РФА. На рентгеновской дифрактограмме образца KCoTO(H) (рис. 1) наблюдаются узкие дифракционные рефлексы высокой интенсивности, относящиеся к кристаллической фазе титаната калия со структурой голландита $K_2Ti_8O_{16}$. Таким образом, обработка аморфного ПТК в растворе сульфата кобальта(II) и последующая температурная обработка обеспечивают получение монофазного порошка титаната калия, допированного кобальтом, состава $K_xCo_yTi_{8-y}O_{16}$ (KCoTO(H)) с голландитоподобной структурой. Структурные уточнения, выполненные методом Ритвельда с использованием программного обеспечения General structure analysis system (пространственная группа $I4/m$, ICDD 77-0990), позволяют с высокой точностью рассчитать параметры кристаллической решетки в тетрагональной системе, которые составляют $a = 10.1429 \text{ \AA}$ и $c = 2.9734 \text{ \AA}$.

Частицы KCoTO(H) характеризуются неопределенной морфологией, близкой к стержневидной. Средний размер частиц, оцененный по электронной микрофотографии, составляет $\sim 3 \text{ мкм}$ в длину и $< 1 \text{ мкм}$ в толщину. На изображении поверхности образца видно, что частицы склонны к агломерации (рис. 1).

Диэлектрические свойства полимер-матричных композитов

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости композитов состава KCoTO(H)/ЭВА с различным содержанием керамического наполнителя KCoTO(H) представлены на рис. 2. Чистая матрица ЭВА имеет диэлектрическую проницаемость $\epsilon' \approx 4.5$ на частоте 1 кГц, которая незначительно снижается при увеличении частоты внешнего электрического поля. Относительно высокая диэлектрическая проницаемость ЭВА и ее частотная зависимость главным образом связаны с тем, что ЭВА является полярным полимером, в котором ориентационная поляризация вносит основной вклад в общую поляризацию [30]. Такая особенность исследуемого полимера обусловлена присутствием диполей (ацетата), соединенных с полимерными цепями, которые являются химическим компонентом полимера. Добавление в состав полимерной матрицы керамического наполнителя приводит к увеличению диэлектрической проницаемости. Кроме того, при увеличении объемной доли KCoTO(H) частотная зависимость диэлектрической проницаемости становится более выраженной. Величина ϵ увеличивается с концентрацией наполнителя из-за высокой диэлектрической проницаемости голландитоподобной керамики. Так, при увеличении содержания наполнителя от 10 до 50 об.% значение диэлектрической проницаемости возрастает от 7.6 до 132 ед. на частоте 1 кГц, в то же

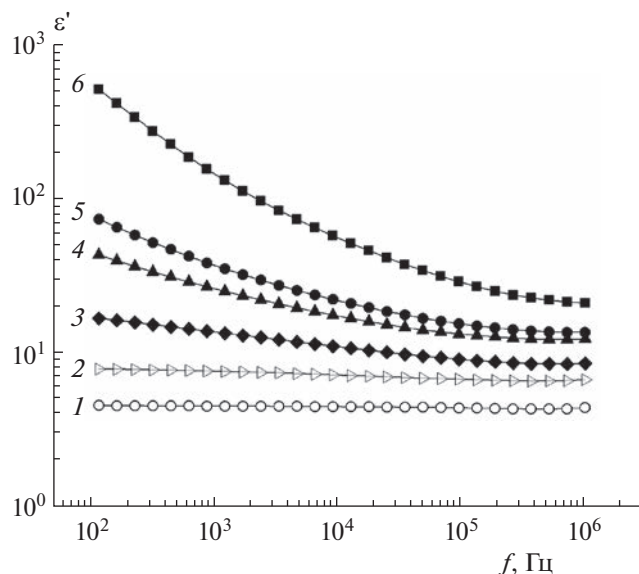


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости композитов КСсОТО(Н)/ЭВА с различным объемным содержанием наполнителя, об. %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50.

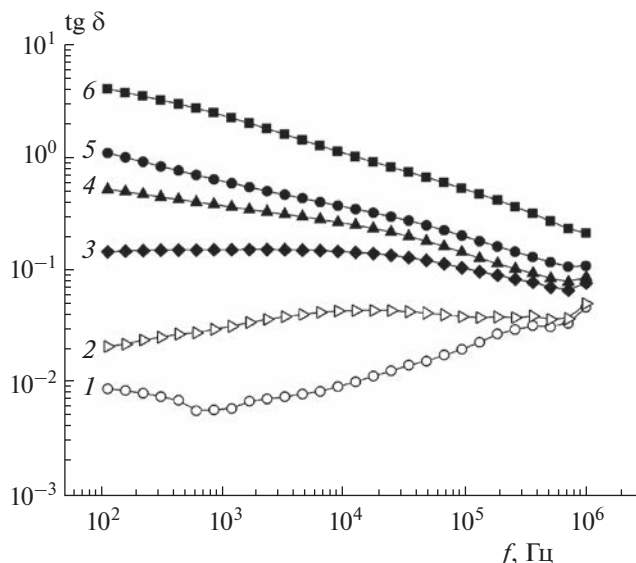


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь композитов КСсОТО(Н)/ЭВА с различным объемным содержанием наполнителя, об. %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50.

время на частоте 1 МГц эта величина возрастает от 6.8 до 21, соответственно. Сильная частотная зависимость ϵ полученных композитов при увеличении доли наполнителя обусловлена сильной поляризацией КСсОТО(Н) на низких частотах и межфазной поляризацией между частицами КСсОТО(Н) и полимерной матрицей ЭВА. Межфазная поляризация обычно усиливается при уменьшении частоты внешнего поля, а увеличение содержания наполнителя КСсОТО(Н) способствует росту площади поверхности раздела и еще больше усиливает межфазную поляризацию, что приводит к высокой диэлектрической проницаемости композитных пленок на низких частотах. Помимо увеличения диэлектрической проницаемости, межфазная поляризация на низких частотах приводит к более высоким диэлектрическим потерям.

Из рис. 3 видно, что с повышением концентрации наполнителя более 20 об. % наблюдается снижение диэлектрических потерь образцов композитов при увеличении частоты. При увеличении содержания наполнителя диэлектрические потери полимер-матричных композитов на основе ЭВА возрастают. На частоте 1 кГц диэлектрические потери чистой матрицы ЭВА равны 0.006 и увеличиваются до значения 2.453 при добавлении 50 об. % КСсОТО(Н). На частоте 1 МГц диэлектрические потери значительно ниже и равны 0.005 и 0.210 для исходной матрицы ЭВА и композита с 50 об. % КСсОТО(Н) соответственно. Такое поведение зависимости тангенса диэлектрических по-

терь может быть объяснено влиянием нескольких факторов, таких как эффект поляризации Максвелла–Вагнера–Силларса и проводимостью для постоянного тока [31, 32]. Другим словами, низкочастотные явления представляют собой комбинацию медленной диэлектрической дисперсии с релаксацией проводимости, которая в основном определяется движением некомпенсированных зарядов, расположенных на границах раздела фаз. Межфазными структурами в данных композитах могут выступать границы раздела фаз полимер/наполнитель; границы, разделяющие аморфную и кристаллическую фазы матрицы ЭВА и границы раздела полимер/воздух, являющиеся следствием возникновения пористости. Таким образом, в низкочастотной области на диэлектрические свойства оказывают влияние природа, состав и качество распределения наполнителя.

Значения проводимости композитов увеличиваются примерно на один порядок как в высокочастотной, так и в низкочастотной областях по сравнению с чистой матрицей ЭВА, и снижаются при уменьшении частоты внешнего электрического поля (рис. 4). Исключением является композит с максимальной долей наполнителя 50 об. %, для которого наблюдаются стабильные значения проводимости $\sigma_{dc} = 1.35 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ на частотах $< 1 \text{ кГц}$. Из-за релаксации проводимости данный композит также демонстрирует самые высокие низкочастотные диэлектрические потери. На частотах $> 1 \text{ кГц}$ зависимость электропроводности переменного тока от частоты одинакова для

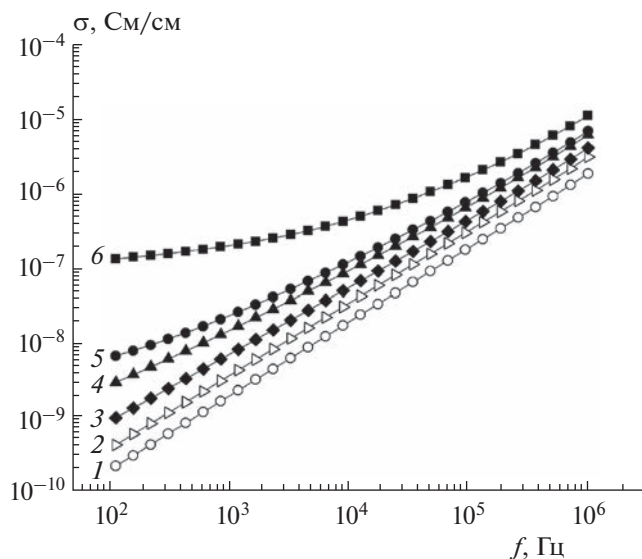


Рис. 4. Частотные зависимости проводимости композитов КСоТО(Н)/ЭВА с различным объемным содержанием наполнителя, об. %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50.

всех композитов. Кроме того, для всех композитов на частотах >1 кГц проводимость резко возрастает с увеличением частоты в соответствии с законом Джоншера [33, 34].

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимер-матричные композиты на основе полимерной матрицы ЭВА с 10, 20, 30, 40 и 50 об. % добавки титаната калия, допированного кобальтом, с голландитоподобной структурой изготовлены путем смешения полимерного раствора и дисперсии наполнителя в толуоле, вакуумного высушивания и горячего прессования. Керамический наполнитель синтезирован по уникальной растворной технологии, основанной на использовании в качестве прекурсоров рентгеноаморфного полититаната калия $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n = 4.3$) и водного раствора $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Структура кобальтсодержащего голландита, подтвержденная методом рентгеновского фазового анализа, сформировалась в результате температурной обработки при $900^\circ C$ модифицированного полититаната калия. Стержневидная морфология и размер частиц наполнителя (не более 3 мкм в длину и 1 мкм в толщину) оценены по сканирующей электронной микрофотографии с целью прогнозирования эффективности его распределения в полимерной матрице. Показано влияние двух факторов на изменение диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и проводимости) полимер-матричных ком-

позитов, а именно – концентрации КСоТО(Н) и частоты. Увеличение объемной доли наполнителя до 50 об. % в составе композитов на основе ЭВА приводит к росту ϵ до 132, $\tan \delta$ до 2.21, σ до $1.35 \cdot 10^{-7}$ См $\cdot$ см $^{-1}$ на $f = 1$ кГц и ϵ до 21, $\tan \delta$ до 0.21, σ до $1.15 \cdot 10^{-5}$ См $\cdot$ см $^{-1}$ на $f = 1$ МГц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским научным фондом, грант № 19-73-10133, <https://rscf.ru/en/project/19-73-10133/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu H., Zhuo F., Qiao H. et al. // Energy Environ. Mater. 2022. V. 5. № 2. P. 486.
2. Esmaili P., Azdast T., Doniavi A. // J. Polym. Res. 2022. V. 29. № 11. Article 465.
3. Fan B., Zhou M., Zhang C. et al. // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 97. P. 101143.
4. Прусаков В.Е., Максимов Ю.В., Нищев К.Н. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 83.
5. Shanmugasundram H.P.P.V., Jayamani E., Soon K.H. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2022. V. 157. Issue C.
6. Мясоедова В.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 83.
7. Залепугин Д.Ю., Тилкунова Н.А., Чернышова И.В. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 11.
8. Raja J.G., Ahamed M.B., Hussain C.M. et al. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2022. V. 33. № 29. P. 22883.
9. Tan W.K., Matsubara Y., Yokoi A. et al. // Adv. Powder Technol. 2022. V. 33. № 4. P. 103528.
10. Kim G.H., Moon Y.I., Jung J.K. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 1. P. 155.
11. Hu C., Zhang H., Neate N. et al. // Ibid. № 18. P. 2583.
12. Liu Y., Li L., Shi J. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 373. P. 642.
13. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 60.
14. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В., Буракова Е.А., Юрков Г.Ю. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 64.
15. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18.
16. Ou J., Chen Y., Zhao J. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 20. P. 4328.
17. Deng Q., Huang Y., Chen B. et al. // Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 632. P. 127763.
18. Bu Q., Hu J., Xiang B. et al. // Mater. Res. Bull. 2022. V. 147. P. 111632.
19. Zhou Y., Liu Q., Chen F. et al. // Ceram. Intern. 2021. V. 47. № 4. P. 5112.
20. Laarsi H.A., Fasquelle D., Tachafine A. // J. Electron. Mater. 2021. V. 50. № 3. P. 1132.
21. Besprozannykh N.V., Sinel'shchikova O.Y., Morozov N.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 8. P. 1132.
22. Morozov N.A., Sinel'shchikova O.Y., Besprozannykh N.V. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 642.

23. *Morozov N.A., Sinelshchikova O.Y., Besprozannykh N.V. et al. // Ibid № 5. P. 481.*
24. *Tsyganov A., Vikulova M., Artyukhov D. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 19. P. 4010.*
25. *Vikulova M., Nikityuk T., Artyukhov D. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 3. P. 448.*
26. *Vikulova M., Tsyganov A., Bainyashev A. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 40. P. 51168.*
27. *Zhang R., Li L., Long S. et al. // Ceram. Intern. 2021. V. 47. № 15. P. 22155.*
28. *Jena D.P., Mohanty B., Parida R.K. et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 243. P. 122527.*
29. *Jena D.P., Anwar S., Parida R.K. et al. // J. Mater. Sci. — Mater. Electron. 2021. V. 32. № 6. P. 8081.*
30. *Mujal-Rosas R., Marin-Genesca M., Ballart-Prunell J. // Sci. Eng. Compos. Mater. 2015. V. 22. № 3. P. 231.*
31. *Das S., Achary P.G.R., Nayak N.C. et al. // Polym. Compos. 2016. V. 37. № 12. P. 3398.*
32. *Anithakumari P., Mandal B.P., Abdelhamid E. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 19. P. 16073.*
33. *Jin Y., Xia N., Gerhardt R.A. // Nano Energy. 2016. V. 30. P. 407.*
34. *Ou R., Gupta S., Parker C.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 45. P. 22365.*