

УДК 541.64:532.78:546.72

## ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА В ОКРЕСТНОСТИ ТЕМПЕРАТУР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТЕКЛОВАНИЯ<sup>1</sup>

© 2006 г. А. М. Лотонов\*, Н. Д. Гаврилова\*, Е. Ю. Крамаренко\*,  
Е. И. Алексеева\*\*, П. Ю. Попов\*, Г. В. Степанов\*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

\*\*Государственный научный центр Российской Федерации “Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений”  
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 27.12.2005 г.  
Принята в печать 17.04.2006 г.

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы свойства чистого ПДМС и полимера с добавлением микрочастиц железа. Использование широкополосного диэлектрического спектрометра “Novocontrol” позволило получить частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости, проводимости, тангенса угла диэлектрических потерь. Обсуждены возможные механизмы наблюдаемых аномалий.

### ВВЕДЕНИЕ

ПДМС широко применяется в качестве материала, работоспособного в области температур  $-35\dots+200^\circ\text{C}$ .

В мировой практике ПДМС используют в частности для производства светоотражающих, буферных, фильтрующих и защитных покрытий оптических волокон. Структурные исследования ПДМС, проведенные методами рентгенографического анализа в области низких температур и ДТА в области высоких температур [1–3], показали наличие фазовых переходов аморфная – кристаллическая фаза ниже  $\sim 60^\circ\text{C}$ . Ниже области кристаллизации у ПМДС существует область стеклования. При переходе через область кристаллизации ( $-60\dots-90^\circ\text{C}$ ) отмечался гистерезис, что может быть связано с большим временем релаксации процесса кристаллизации.

Было обнаружено, что включение наночастиц и микрочастиц железа (2–10 нм) существенно влияет на упругие свойства ПДМС и приводит к

появлению гигантского магнитодеформационного эффекта во внешних магнитных полях [4, 5].

Исследуемые образцы представляли собой мягкие столбики темного цвета ПДМС с содержанием железа 10–30 мас. %. В настоящей работе исследовано влияние магнитного наполнителя на диэлектрические свойства ПДМС.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что для изучения особенностей структуры полимеров и определения закономерностей фазовых переходов в широком диапазоне температур перспективно использование релаксационных методов, в частности, метода низкочастотной диэлектрической спектроскопии (область от инфра- до радиочастот). Методы измерения диэлектрических характеристик материалов основаны на определении комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$ , где  $\epsilon'$  находят через емкость  $C = \epsilon' S / 4\pi d$  ( $S$  – площадь плоского образца,  $d$  – толщина пластины или пленки), а  $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$  – через тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ . Из  $\epsilon''$  вычисляют проводимость по формуле  $\sigma = \epsilon'' \epsilon_0 \omega$  ( $\omega$  – круговая частота,  $\epsilon_0 =$

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы НАТО “Наука для мира” (грант SfP-977998).

E-mail: lotonov@polly.phys.msu.ru (Лотонов Александр Михайлович).

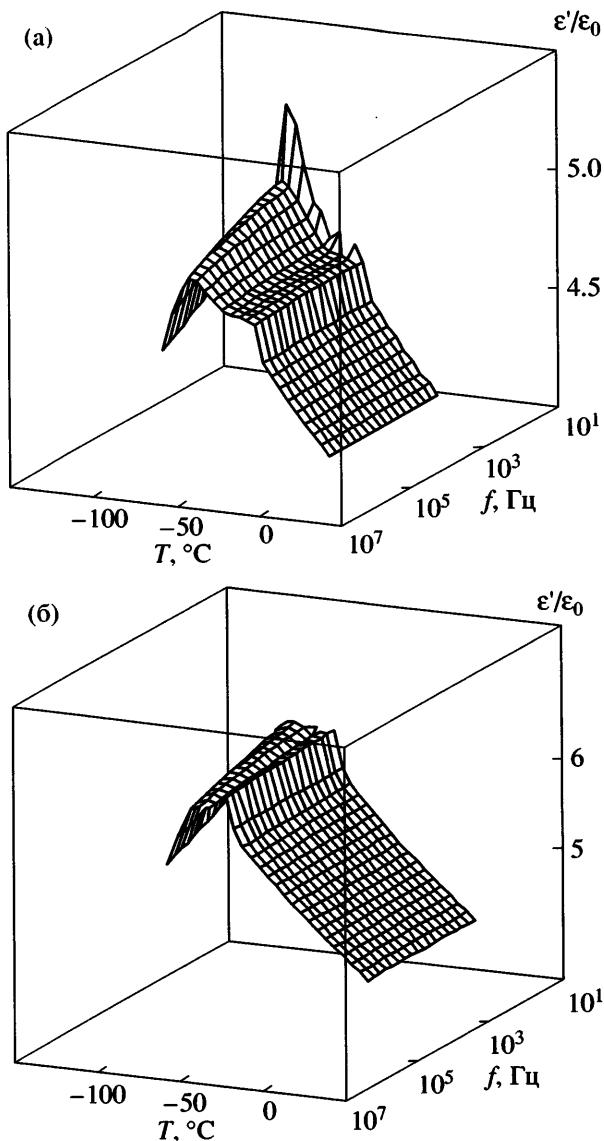


Рис. 1. Температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости чистого ПДМС (а) и полимера с 10 мас. % Fe (б). Измерения проводили в режиме охлаждения.

$= 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная). Диэлектрические характеристики измеряли на широкополосном диэлектрическом спектрометре фирмы “Novocontrol” (Германия) с системой автоматического сбора данных с последующей цифровой обработкой на ЭВМ.

В экспериментах частота подаваемого на образец электрического поля изменялась от  $10^{-1}$  до  $10^6$  Гц, а диапазон температур составлял  $-140\ldots+60^\circ\text{C}$  со стабилизацией в каждой точке не хуже, чем  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ .

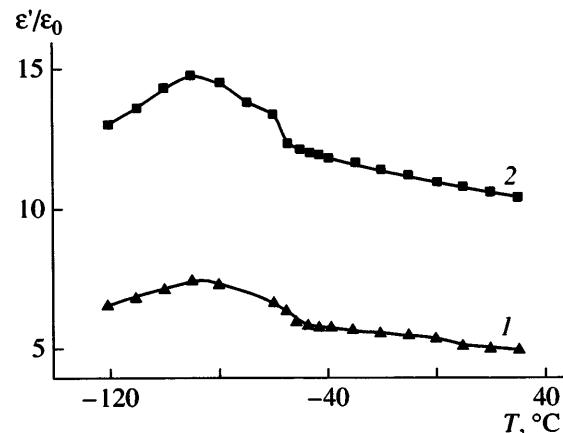


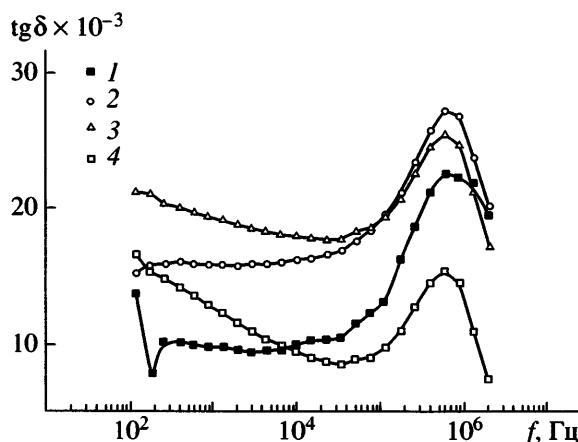
Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ПДМС на частоте 1.34 кГц с примесью 16 (1) и 30 мас. % железа (2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений диэлектрической проницаемости ПДМС с примесями и без примесей показаны в виде трехмерных графиков на рис. 1, где варьируемыми параметрами являлись температура и частота. В столь широком диапазоне частот температурные зависимости  $\epsilon'$ ,  $\operatorname{tg}\delta$  и  $\sigma$  ПДМС были получены впервые. При сравнении температурного хода  $\epsilon'$  для различных частот при проведении эксперимента на нагревание и на охлаждение обнаружен диэлектрический гистерезис с областями аномалий около  $-40^\circ\text{C}$  и  $-70\ldots-100^\circ\text{C}$ .

При содержании магнитных частиц 10% в изученных образцах во всем диапазоне частот существует единственная размытая аномалия  $\epsilon'$ , имеющая место в интервале  $-70\ldots-120^\circ\text{C}$  (рис. 1б). В этой же области наблюдался размытый максимум  $\epsilon'$  для других составов, содержащих 10–30% Fe (рис. 2). При этом по мере повышения содержания железа во всем диапазоне температур возрастало абсолютное значение  $\epsilon'$ . По сравнению с чистым ПДМС, при введении 30% Fe величина  $\epsilon'$  увеличивалась в 3–4 раза. Для образца с содержанием Fe 30% значение  $\operatorname{tg}\delta$  отличается в 20 раз при 100 Гц и в 5–6 раз при  $10^5$  Гц (рис. 3). При этом максимум  $\operatorname{tg}\delta$  не смещается по частоте для разных температур, что свидетельствует о слабо выраженной релаксации.

Сложные системы твердотельных колебательных континуумов должны иметь широкий

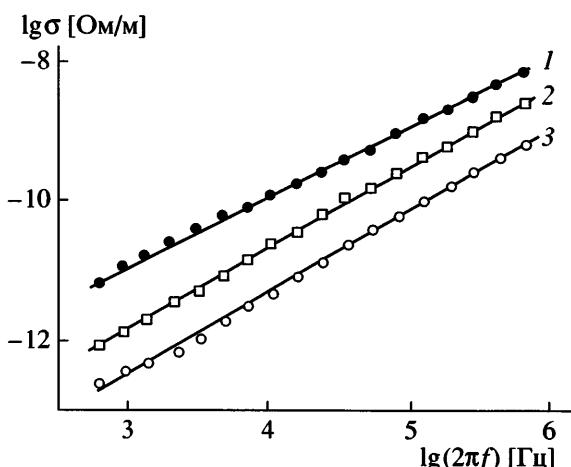


**Рис. 3.** Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для образца ПДМС с 30% примеси железа при  $-80$  (1),  $-90$  (2),  $-100$  (3),  $-120^\circ\text{C}$  (4).

спектр связанных осцилляторов, что является причиной фрактальной природы диэлектрического отклика, особенно в диапазоне инфразвуковых и звуковых частот. Применение фрактально-го подхода к изучению проводимости и зародышеобразования при фазовых переходах в кристаллах и полимерах известно по многим работам [6, 7].

Величина удельной проводимости ПДМС зависит от частоты по степенному закону. Это видно из практически линейного изменения данных величин, построенных в логарифмическом масштабе (рис. 4). На рисунке представлено семейство частотных зависимостей проводимости  $\sigma$  данного образца (30% Fe) для различной температуры. На всех зависимостях наблюдается общее свойство – возрастание проводимости с ростом частоты. Для разных частот при  $-40$  и  $-100^\circ\text{C}$  проводимость  $\sigma$  различается более, чем на порядок.

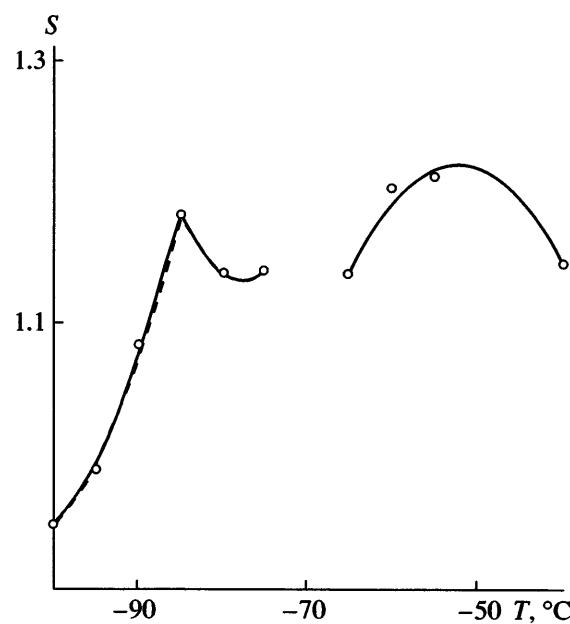
Линейность зависимости  $\lg\sigma(\lg\omega)$  отражает фрактальные соотношения в широком диапазоне частот и температур вне области кристаллизации и стеклования. Наклоны линейных зависимостей  $s$  ( $\sigma \sim \omega^s$ ) представлены на рис. 5. Видно, что параметр  $s$  испытывает аномалии вблизи  $-55^\circ\text{C}$ , а также резко падает ниже  $-85^\circ\text{C}$ . Величина  $s$  в максимуме превышает 1.2, что отражает кооперативное взаимодействие при прыжковой диффузии носителей заряда [8]. Проводимость на частотах 1–5 МГц также испытывает аномалию, связан-



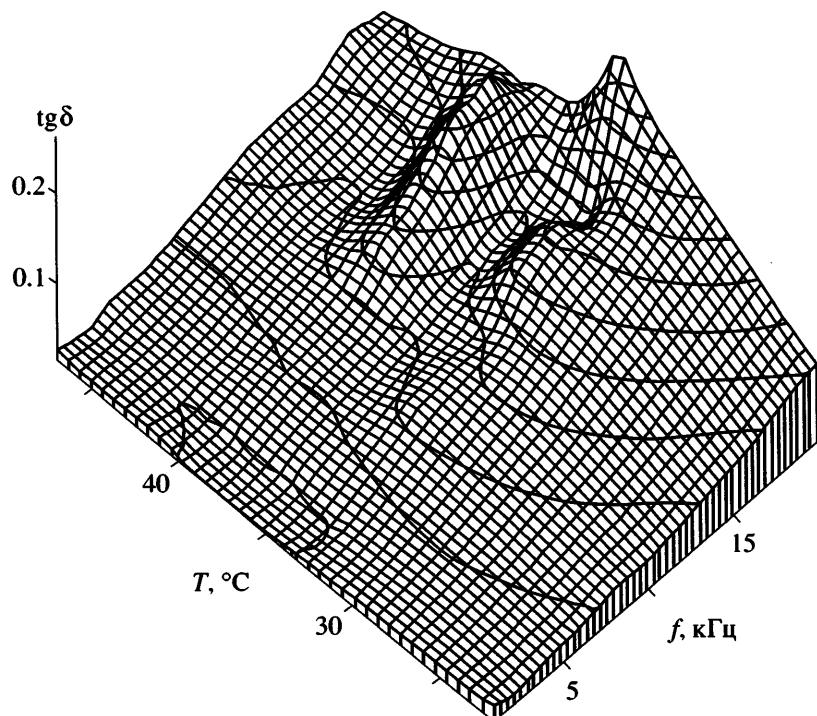
**Рис. 4.** Частотная зависимость проводимости ПДМС без примеси  $-40$  (1),  $-70$  (2),  $-100^\circ\text{C}$  (3).

ную с тем, что при самых высоких частотах из прыжкового транспорта выключаются тяжелые носители.

Из зависимостей  $\lg(\sigma T) = f(1/T)$  были рассчитаны энергии активации, которые составили 0.15–0.19 эВ, несколько уменьшаясь с возрастанием частоты от 1.14 до 100 кГц. Полученные результаты позволили выдвинуть предположение, что носителями являются протоны, так как вели-



**Рис. 5.** Температурная зависимость показателя степени фрактально-степенного закона ( $\sigma \sim \omega^s$ ). По данным рис. 4.



**Рис. 6.** Температурно-частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для образца ПДМС без примеси.

чины энергии активации сопоставимы с энергией активации надбарьерных перескоков протонов в водородной связи.

Остановимся на анализе температурно-частотных зависимостей  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  в области положительных температур (рис. 6). В областях температур 34–37°C и 39–41°C (выше 10 кГц) отчетливо видны размытые максимумы  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$ , которые по температуре совпадают с аналогичными аномалиями  $\epsilon'(T)$  для некоторых веществ, содержащих водородные связи: кристаллов триглицинсульфата [9], сегнетовой соли (предплавление) [10], триглицинтеллурата [11], сополимера винилиденфторида с трифтогортиленом (частичное упорядочение аморфной фазы) [12], формиатов лиция, иттрия и голмия [13].

Наблюдаемые аномалии вблизи 40°C могут быть связаны с перестройкой структуры, обусловленной перезаполнением уровней энергии протонов на водородных связях, или разрушением бифуркатных водородных связей, если они присутствуют в каркасе тяжелых атомов [11].

Можно ожидать ряд мелкомасштабных процессов релаксации, связанных с вращением атом-

ных групп около различных осей. В цепи ПМДС имеются две такие группы  $\text{CH}_3$ . Вращательные степени свободы, относящиеся к боковым группам, обычно называют  $\gamma$ -процессами.

В ПДМС температура релаксационного перехода  $\alpha$ -метильных групп, связанных с полимерной цепью, составляет  $-100 \pm 10^\circ\text{C}$ , энергия активации равна 0.15–0.20 эВ для чистого и наполненного ПДМС. Такие же по величине температуры релаксационного перехода ( $\approx -110^\circ\text{C}$ ) и энергии активации (~0.20 эВ) получали для  $\alpha$ -метильных групп в ПММА [14], связанных непосредственно с полимерной цепью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева Е.И., Гусев А.И., Милявский Ю.С., Нанушьян С.Р., Фельд С.Я. Препринт ИРЭ АН СССР. М., 1985. № 8. С. 415.
2. Алексеева Е.И., Кравченко В.Б., Милявский Ю.С., Нанушьян С.Р., Фельд С.Я. Кремнийорганические полимерные материалы для волоконных светоходов. Препринт ИРЭ АН СССР. М., 1985. № 8. С. 426.

3. Аверина Л.М., Кравченко В.Б., Милявский Ю.С., Нанушьян С.Р., Симановская Е.И., Фельд С.Я. // Журн. техн. физики. 1985. Т. 55. № 8. С. 1605.
4. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В., Са-мусь А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 698.
5. Абрамчук С.С., Гришин Д.А., Крамаренко Е.Ю., Степанов Г.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 245.
6. Jonscher A.K. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 8. P. 2037.
7. Гаврилова Н.Д., Железняк А.А., Лотонов А.М., Новик В.К. // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. 2001. № 3. С. 61.
8. Deng Z.D., Mauritz K.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2369.
9. Брадулина Л.Г., Лотонов А.М., Гаврилова Н.Д. // Неорганич. материалы. 2001. Т. 37. № 5. С. 607.
10. Малышкина И.А. // Неорганич. материалы. 2002. Т. 38. № 4. С. 468.
11. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Медведев И.Н. // Неорганич. материалы. 1993. Т. 29. № 3. С. 403.
12. Верховская К.А., Гаврилова Н.Д., Новик В.К., Ма-льшикина И.А., Фролова Т.Б. // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. 1997. № 3. С. 41.
13. Слабкая Г.Л., Лотонов А.М., Гаврилова Н.Д. // Неорганич. материалы. 2004. Т. 40. № 3. С. 323.
14. Бартенев Т.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.

## **Effect of Iron Particles on Dielectric Properties of Polydimethylsiloxane near Crystallization and Glass Transition Temperatures**

**A. M. Lotonov<sup>a</sup>, N. D. Gavrilova<sup>a</sup>, E. Yu. Kramarenko<sup>a</sup>, E. I. Alekseeva<sup>b</sup>,  
P. Yu. Popov<sup>a</sup>, and G. V. Stepanov<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

<sup>b</sup> State Scientific Center of the Russian Federation, State Research Institute  
of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia  
e-mail: lotonov@polly.phys.msu.su

**Abstract**—The properties of a pure PDMS and PDMS containing iron particles have been studied with dielectric spectroscopy. A Novocontrol broadband dielectric spectrometer was used to record frequency and temperature dependences of the conductivity and dielectric loss factor. The mechanisms of the observed behavior are discussed.