

## СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК (54-126+544.252.2):537.226.2

### ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИАЗОМЕТИНА

**А.В. Подшивалов<sup>1</sup>, С.В. Костромин<sup>2</sup>, С.В. Бронников<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы диэлектрическая проницаемость и электропроводность нанокompозита жидкокристаллический полиазометин/фуллерен  $C_{60}$  в широком диапазоне температур и частот. Изучены диэлектрические свойства и электропроводность нанокompозита при вариации содержания  $C_{60}$  от 0 до 2.5 мас. %.

**Ключевые слова:** полиазометин, фуллерен, диэлектрические свойства, электропроводность, диэлектрическая спектроскопия, жидкокристаллический полимер.

Полиазометины являются  $\pi$ -сопряженными жидкокристаллическими (ЖК) полимерами, обладающими высокими механическими характеристиками, а также хемостойкостью и термической стабильностью, что позволяет использовать их в оптоэлектронике и нелинейной оптике [1; 2].

Известно, что допирование ЖК полимеров углеродными наночастицами (в частности, фуллеренами) улучшает их электрооптические свойства и способствует повышению характеристик устройств на их основе: снижение напряжения возбуждения, уменьшение эффекта гистерезиса, уменьшение времени отклика [1; 3].

Для изучения структуры, динамических и релаксационных процессов в ЖК полимерах широко используется метод диэлектрической спектроскопии [4]. Он также оказался эффективным в наших исследованиях ЖК полиазометина [5; 6]. В связи с этим актуальным представлялось изучение влияния добавки наночастиц фуллерена  $C_{60}$  на диэлектрические свойства и проводимость ЖК полиазометина методом диэлектрической спектроскопии.

#### Экспериментальная часть

На рис. 1 представлено химическое строение исследуемого ЖК полиазометина с боковой алкилзамещенной цепью (ПАЗ).

Были получены образцы нанокompозитов ПАЗ/ $C_{60}$ , содержащие 0.25, 0.5, 1, 1.5 и 2.5 мас. % фуллерена  $C_{60}$ . Для приготовления образцов

нанокompозитов ПАЗ/фуллерен  $C_{60}$  смешивали растворы ПАЗ с растворами  $C_{60}$  в *o*-ксилоле. Для удаления растворителя полученную смесь нагревали до температуры кипения *o*-ксилола ( $144^{\circ}C$ ) и после испарения растворителя выдерживали под вакуумом при температуре равной  $60^{\circ}C$  в течение 12 ч.

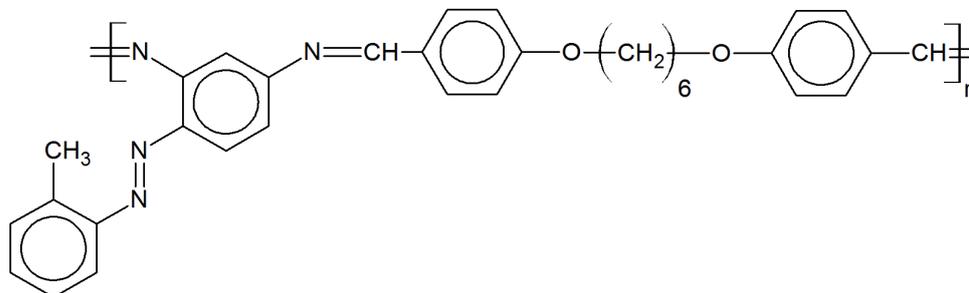


Рис. 1. Химическое строение ЖК-полиазометина с боковой алкилзамещенной цепью (ПАЗ)

Для диэлектрических измерений были изготовлены измерительные ячейки, состоящие из двух полированных латунных пластин диаметром 30 и 20 мм. На первую помещали навеску полимера (50 мг) и нагревали на нагревательном столике до температуры перехода полимера в изотропное состояние ( $\approx 200^{\circ}C$ ), затем расплавленный полимер аккуратно накрывали предварительно прогретой второй пластиной, после чего ячейки медленно охлаждались до комнатной температуры. Для равномерного распределения слоя полимера между пластин использовали спейсеры толщиной 80 мкм.

Диэлектрические свойства и электропроводность нанокompозитов ПАЗ/ $C_{60}$  определяли с использованием диэлектрического спектрометра Novocontrol (Novocontrol Technologies, Германия) в широких диапазонах температур ( $-100 - 175^{\circ}C$ ) и частот (1 Гц – 1 МГц) в атмосфере азота при амплитуде приложенного напряжения 1 В.

### Результаты и их обсуждение

Диэлектрическая проницаемость материала  $\epsilon_*$ , является комплексной величиной и выражается как

$$\epsilon_* = \epsilon' - i\epsilon'' , \quad (1)$$

где  $\epsilon'$  – действительная компонента, характеризующая энергию, запасаемую материалом при поляризации, а  $\epsilon''$  – мнимая компонента, характеризующая энергию, расходуемую на молекулярное движение, т.е. диссипацию энергии электрического поля [4].

На рис. 2 приведены зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости от температуры при частоте  $10^4$  Гц. Видно, что при всех температурах значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  уменьшаются с увеличением степени допирования ПАЗ фуллереном  $C_{60}$  от 0 до

1.5 мас.%. Можно предположить, что наночастицы  $C_{60}$  распределены в полимерной матрице равномерно. Однако ввиду их низкой концентрации расстояние между ними велико и проводимость нанокомпозитов ограничена диэлектрической полимерной матрицей. Тем не менее при концентрации фуллерена  $C_{60}$ , превышающей 1.5 мас.%,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  существенно возрастают, что связано с переходом через порог перколяции (образование сетки проводимости) [7] и, как следствие, с увеличением проводимости нанокомпозита.

На зависимости  $\epsilon''(T)$  обнаруживаются как низкотемпературный релаксационный переход (в диапазоне  $-100 - 20$  °C), так и высокотемпературный релаксационный переход (в диапазоне  $20 - 100$  °C). Первый обусловлен локальными вращательными движениями кинетических единиц в боковых группах полимера, а второй – крупномасштабным кооперативным движением сегментов основной цепи макромолекулы [5] и связан с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. В области температур, превышающих  $100$  °C, значения  $\epsilon''$  резко возрастают вследствие увеличения проводимости нанокомпозита, вызванного переходом полимера в высокоэластическое состояние.

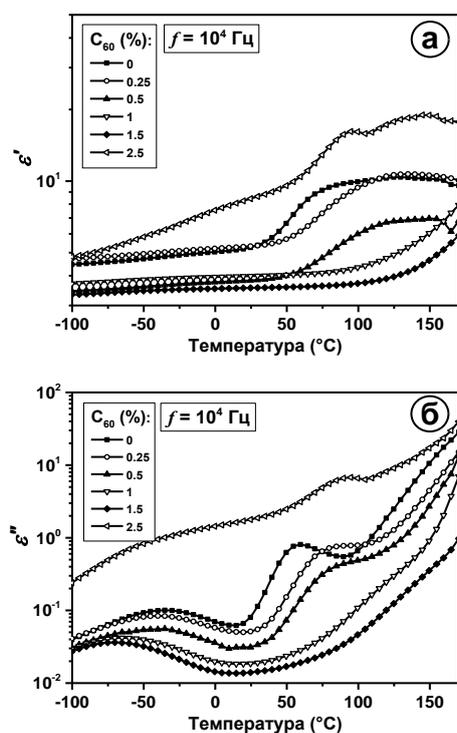


Рис. 2. Действительная (а) и мнимая (б) компоненты диэлектрической проницаемости нанокомпозита ПА3/ $C_{60}$  при частоте  $10^4$  Гц в зависимости от темпе-

ратуры при различном содержании  $C_{60}$

Как следует из рис. 2 б, температуры релаксационных переходов нанокompозита существенно зависят от содержания в нем фуллерена  $C_{60}$ . Так, максимум низкотемпературного перехода смещается с  $-37$  до  $-73^\circ\text{C}$  при увеличении степени допирования от 0 до 2.5 мас.%, а максимум высокотемпературного перехода, связанного с температурой стеклования  $T_g$ , – с  $58$  до  $92^\circ\text{C}$ . Смещение  $T_g$  в область высоких температур свидетельствует об антипластификационном эффекте при допировании полимера фуллереном  $C_{60}$ , обусловленном хорошей дисперсией допанта в полимере и сильным взаимодействием между ними.

На рис. 3 представлены зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля при температуре  $80^\circ\text{C}$ .

Из рис. 3 видно, что при всех частотах  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  уменьшаются при возрастании содержания  $C_{60}$  от 0 до 1.5 мас.%. Однако при превышении порога перколяции ( $> 1.5$  мас.%) значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  существенно возрастают вследствие увеличения проводимости нанокompозита, которая почти линейно понижается с увеличением частоты. Данный эффект наблюдался также другими авторами при допировании ЖК полимеров металлическими [7] и керамическими [8] частицами. Следует отметить, что в области низких частот ( $10^0$ – $10^3$  Гц) зависимости  $\epsilon''$  от  $f$  в логарифмических координатах линейны как для чистого, так и высокодопированного (2.5 мас.%  $C_{60}$ ) полимера, а значения  $\epsilon''$  для нанокompозита со степенями допирования 1 и 1.5 мас.%  $C_{60}$  практически не меняются во всем диапазоне исследованных частот ( $10^0$ – $10^8$  Гц).

Диэлектрические измерения позволяют оценить проводимость  $\sigma_T$  нанокompозита ПА3/ $C_{60}$ . Она может быть представлена как сумма постоянной  $\sigma_{DC}$  и переменной  $\sigma_{AC}$  проводимостей [4]:

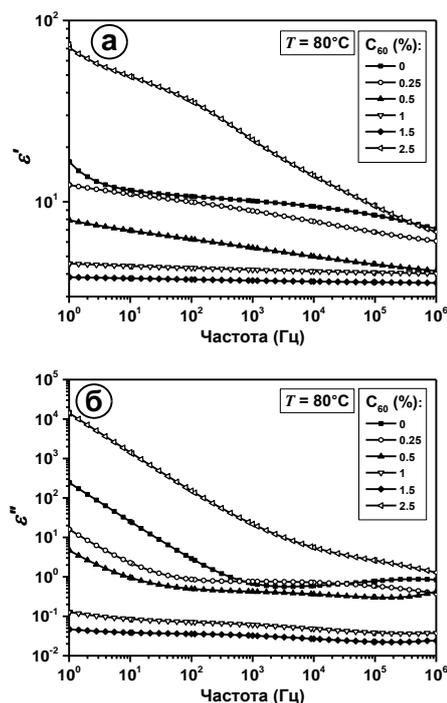


Рис. 3. Действительная (а) и мнимая (б) компоненты диэлектрической проницаемости нанокompозита ПА3/ $C_{60}$  при температуре  $80^\circ\text{C}$  в зависимости от частоты электрического поля при различном содержании  $C_{60}$

$$\sigma_T = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}, \quad (2)$$

при этом переменная проводимость связана с мнимой компонентой диэлектрической проницаемости

$$\sigma_{AC} = \sigma' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'', \quad (3)$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, а  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота.

Зависимость переменной проводимости, вычисленной по уравнению (3), от частоты для нанокompозита ПАЗ/С<sub>60</sub> с различным содержанием С<sub>60</sub> представлена на рис. 4.

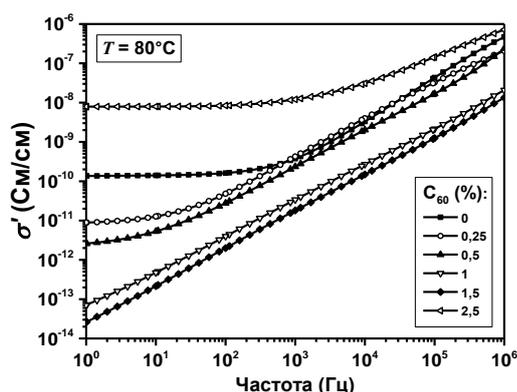


Рис. 4. Электропроводность нанокompозита ПАЗ/С<sub>60</sub> при температуре 80 °С в зависимости от частоты электрического поля при различном содержании С<sub>60</sub>

Видно, что в области высоких частот ( $10^3$ – $10^8$  Гц) значения  $\sigma'$  для нанокompозита ПАЗ/С<sub>60</sub> незначительно снижаются с увеличением содержания С<sub>60</sub> от 0 до 1.5 мас.%, а при превышении порога перколяции ( $>1.5$  мас.%) значения  $\sigma'$  возрастают на два порядка по сравнению с чистым полимером.

В области низких частот ( $10^0$ – $10^3$  Гц) влияние содержания С<sub>60</sub> в нанокompозите ПАЗ/С<sub>60</sub> на проводимость имеет ту же тенденцию, что и в области высоких частот, но более выраженную. При этом для чистого полимера и нанокompозита с высоким содержанием С<sub>60</sub> (2.5 мас.%) значения  $\sigma'$  принимают постоянные значения, отличающиеся друг от друга на два порядка.

Авторы выражают благодарность доктору В. Козану (Dr. V. Cozan, Институт макромолекулярной химии им. Петру Пони, Яссы, Румыния) за предоставленный для исследования полимер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00033).

#### Список литературы

1. Iwan A., Sek D. // Progr. Polymer Sci. 2008. V. 33. P. 289–345.
2. Hussein M.A., Abdel-Rahman M.A., Asiri A.M., Alamry K.A., Aly K.I. // Designed Monomers and Polymers. 2012. V. 15. P. 431–463.
3. Okutan M., Köysal E., San S.E., Şentürk E. // J. Non-Cryst. Solids. 2009. V. 355. P. 2674–2677.

4. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит. 2008. 378 с.
5. Bronnikov S., Kostromin S., Musteața V., Cozan V. // Liq. Cryst. 2015. V. 42. P. 1102–1110.
6. Ковалев Д.С., Костромин С.В., Бронников С.В. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2014. Вып. 21. С. 51–57.
7. Qureshi A., Mergen A., Eroğlu M.S., Singh N.L., Güllüoğlu A. // J. Macromolec. Sci., Pt. A. 2008. V. 45. P. 462–469.
8. Thomas P., Varughese K.T., Dwarakanath K., Varma K.B.R. // Composites Sci. Technol. 2010. V. 70. P. 539–545.

## INFLUENCE OF FULLERENE C<sub>60</sub> ON DIELECTRIC PROPERTIES AND CONDUCTIVITY OF LIQUID CRYSTALLINE POLYAZOMETHINE

A.V. Podshivalov<sup>1</sup>, S.V. Kostromin<sup>2</sup>, S.V. Bronnikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ITMO University, St. Petersburg

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Science, St. Petersburg

The method of dielectric spectroscopy was used to study the permittivity and conductivity of the nanocomposite liquid crystalline polyazomethine/fullerene C<sub>60</sub> in a wide ranges of temperatures and frequencies at the C<sub>60</sub> content variation from 0 to 2.5 wt.%.

**Keywords:** *polyazomethine, fullerene, dielectric properties, electrical conductivity, dielectric spectroscopy, liquid crystal polymer.*

*Об авторах:*

ПОДШИВАЛОВ Александр Валерьевич – кандидат химических наук, инженер-исследователь Национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), e-mail: [podshivalov@corp.ifmo.ru](mailto:podshivalov@corp.ifmo.ru)

КОСТРОМИН Сергей Васильевич – кандидат химических наук, научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), e-mail: [k-serg-v@mail.ru](mailto:k-serg-v@mail.ru)

БРОННИКОВ Сергей Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией физической химии полимеров Института высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), e-mail: [bronnik@hq.macro.ru](mailto:bronnik@hq.macro.ru)