

УДК 546.74 : 546.05 : 537.311.3

СУБМІКРОННІ ЧАСТИНКИ НІКЕЛЮ ЯК НАПОВНЮВАЧ ДЛЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

А. Киця, Л. Базиляк, О. Побігун

*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна
e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com*

Відновлення іонів Ni^{2+} гідразинном в етиленгліколі синтезовано субмікронні частинки нікелю з середнім діаметром 180 нм. Виявлено, що частинки нікелю утворюють ланцюгові агрегати внаслідок їх намагнічування під час синтезу. Досліджено електропровідність систем на основі метакрилового кополімеру наповненого отриманими частинками нікелю. Показано, що магнітні субмікронні частинки нікелю можуть бути використані як наповнювач з низьким (об'ємна частка наповнювача < 0,04) порогом перколяції. Розраховано значення фактора упаковки наповнювача в полімерній матриці для синтезованих частинок нікелю, яке дорівнює 0,3. На основі порівняння теоретичних розрахунків і результатів електронної мікроскопії показано, що низьке значення фактора упаковки наповнювача магнітних субмікронних частинок нікелю спричинене формуванням електропровідної 3D структури в полімерній матриці.

Ключові слова: субмікронні частинки нікелю, полімерні композити, питома електропровідність, поріг перколяції.

Традиційним способом регулювання електропровідності полімерних композитів є введення в полімерну матрицю електропровідних наповнювачів, зокрема дисперсних порошків металів. Значення електричної провідності таких матеріалів залежить від багатьох чинників, зокрема, концентрації [1, 2], природи [3], розміру [4] та форми [5] наповнювача, а також від просторової архітектури композитного матеріалу [6]. Серед усіх електропровідних наповнювачів металічний нікель заслуговує на особливу увагу завдяки його стабільності, низькій вартості, порівняно з благородними металами, а також поєднанню електропровідних та магнітних властивостей [5]. Нікель-полімерні композити є достатньо детально вивчені, зокрема відомими є рецептури для захисту апаратури від електромагнітного випромінювання [7–9], композити з позитивним температурним коефіцієнтом опору для нагрівальних елементів [10] тощо. Механізми термо- [11] та електропровідності [12, 13] нікель-наповнених композитів також є досить вивчені. Зокрема, в праці [11] показано, що необхідна для досягнення порогу перколяції концентрація випадково розподілених в непровідній матриці нікелевих сфер становить 8,5 % об., і таке значення є дещо нижчим, ніж теоретично розраховане Шером і Заленом у праці [14]. Відомим способом зниження концентрації металевго наповнювача для досягнення порогу перколяції є введення в композит додаткового інертного наповнювача і формування структури типу “інертне ядро–електропровідна оболонка” [11, 15].

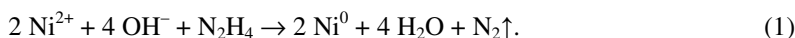
Водночас, у випадку металічного нікелевого наповнювача, можливим також є використання магнітного поля для лінійного орієнтування частинок і, відповідно, формування впорядкованих ланцюжків провідності та підвищення електропровідності композита за однакового вмісту наповнювача [16]. Отже, можна зробити висновок, що за низького вмісту наповнювача значення електропровідності визначають просторовою архітектурою (і, відповідно, контактним опором частинок наповнювача) [17] композитного матеріалу.

Мета нашої праці – дослідити можливість використання магнітних субмікронних частинок нікелю (NiСЧ) як самоорганізованого наповнювача для електропровідних композиційних матеріалів.

Для синтезу NiСЧ використано $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99 %), натрій гідроксид (стандарт-гітр, ПрАТ “Харківреахім”, Україна), гідразин гідрат (“Система Оптимум”, Україна, 99 %) та етиленгліколь (“Система Оптимум”, Україна, 98 %) без додаткового очищення.

Дослідження форми, розміру й елементного складу отриманих NiСЧ проводили методами електронної мікроскопії (сканувальний електронний мікроскоп EVO-40XVP (Carl Zeiss)) та X-променевого аналізу (порошковий дифрактометр ДРОН-3,0 з Cu-K α -випромінюванням).

Субмікронні частинки нікелю синтезували за реакцією (1) [20–21] відновлення нікель ацетату (0,5 моль/л) гідразином (10 моль/л) за наявності натрій гідроксиду (1 моль/л) в середовищі етиленгліколю при 70 °С в кварцовому реакторі з термостабуючою оболонкою, обладнаному магнітною мішалкою:



Отриманий чорний осад відділяли від реакційної суміші за допомогою магніту, промивали дистильованою водою і висушували за пониженого тиску при 40 °С.

Як зв’язуюча речовина для електропровідних композицій, використано нефракціонований кополімер метилметакрилату (Merck, 99 %) і бутилметакрилату (Merck, 99 %). Кополімер був синтезований методом суспензійної полімеризації [18] за масового співвідношення мономерів 50 : 50. Густина отриманого кополімеру (визначена пікнометричним методом) становила 1,06 г/см³. Для приготування електропровідних композицій 0,4 г кополімеру розчиняли в 1,5 мл бутилацетату (“Система Оптимум”, Україна, 98 %), після чого за постійного перемішування додавали визначену наважку NiСЧ і поміщали на 30 хв в ультразвукову ванну “Кристалл-2М” для гомогенізації композиції. Об’ємну частку (φ) наповнювача розраховували за рівнянням:

$$\varphi = \frac{m(\text{Ni})/\rho_{\text{Ni}}}{m(\text{Ni})/\rho_{\text{Ni}} + m(\text{pol})/\rho_{\text{pol}}}, \quad (2)$$

де $m(\text{Ni})$, ρ_{Ni} , $m(\text{pol})$ і ρ_{pol} – маса і густина металевого нікелю та кополімеру, відповідно.

Отриману композицію рівномірно наносили на скляну пластинку з приєднаними алюмінієвими контактами і висушували впродовж 2 год при 90 °С. Плівковий (двовимірний) опір (ρ_s , Ом) композицій вимірювали за кімнатної (22 °С) температури за методом Ван дер Пау [19]. Питомий опір (ρ , Ом·м) композитів розраховували за формулою:

$$\rho = \rho_s \times \ell, \quad (3)$$

де ℓ – товщина плівки.

СЕМ-зображення отриманих частинок наведено на рис. 1, *а, б*. З'ясовано, що отримані NiСЧ є кулеподібної форми, які внаслідок намагнічування під час синтезу і виділення з реакційної суміші утворюють ланцюжкові агломерати. На основі зіставлення 75 об'єктів з наведеною шкалою (див. рис. 1, *б*) розраховано середній діаметр і Гаусівський розподіл за розміром (180 ± 40 нм) отриманих NiСЧ. Як бачимо з рис. 1, *в*, отримані NiСЧ характеризуються вузьким розподілом за розмірами.

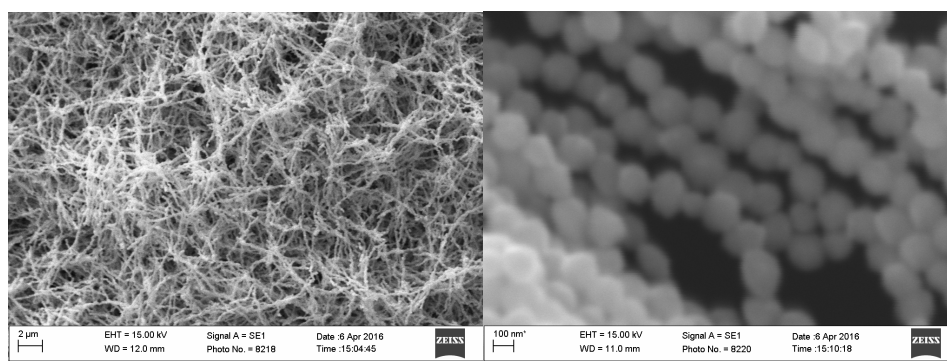
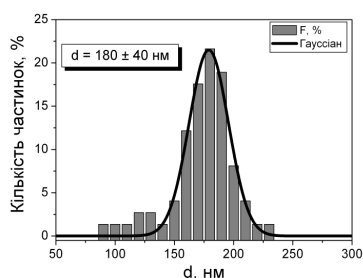
*а**б**в*

Рис. 1. СЕМ-зображення (*а, б*) і розподіл за розмірами (*в*) отриманих NiСЧ

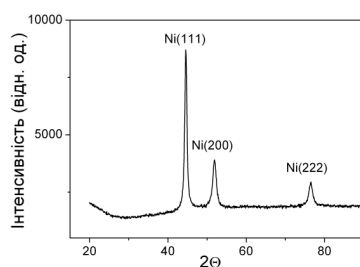


Рис. 2. X-променева дифрактограма отриманих NiСЧ

Утворення цільового продукту підтверджене з використанням X-променевого аналізу. Аналіз X-променевої дифрактограми отриманого порошку (рис. 2) свідчить про відсутність у ньому нікель оксиду.

Для перевірки ефективності використання отриманих NiCЧ як наповнювачів для полімерних електропровідних композицій підготовано низку сумішей з різним співвідношенням “кополімер / NiCЧ” (табл. 1).

Таблиця 1

Склад і питомий опір досліджених нікель-полімерних композитів

№	Співвідношення, мас. кополімер / NiCЧ	Об'ємна частка наповнювача, ϕ	Питомий опір, Ом·м
1	7/2	0,031	Не визначено
2	3/1	0,036	100 ± 50
3	5/2	0,043	20 ± 15
4	2/1	0,053	$(4,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
5	1/1	0,100	$(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
6	1/2	0,183	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
7	1/3	0,252	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$

Визначено, що поріг перколяції композитів на основі отриманих NiCЧ досягають за значень ϕ близько 0,04 (рис. 3, а). Таке значення об'ємної частки наповнювача в точці перколяції (ϕ_c) є більш як у два рази нижчим, ніж відоме з праці [11] для статистично розподілених в полімерній матриці нікелевих мікрочастинок, що свідчить про можливість деякого впорядкування частинок наповнювача.

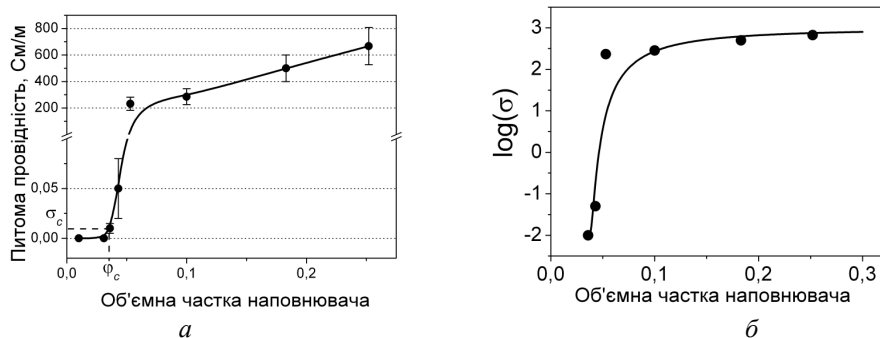


Рис. 3. Залежність питомої електропровідності нікель-полімерних композитів від вмісту NiCЧ (а) і порівняння експериментальних даних (точки) з розрахованими за рівнянням б (лінія) (б)

Для визначення просторової архітектури наповнювача в полімерній матриці досліджено поперечний зріз композита № 4 (рис. 4).

Виявлено, що за низького ($\phi = 0,053$) вмісту NiCЧ частинки наповнювача рівномірно розподілені в полімерній матриці, причому утворюють тривимірну впорядковану сітчасту структуру, що і є причиною низького порогу перколяції в досліджених композитах.

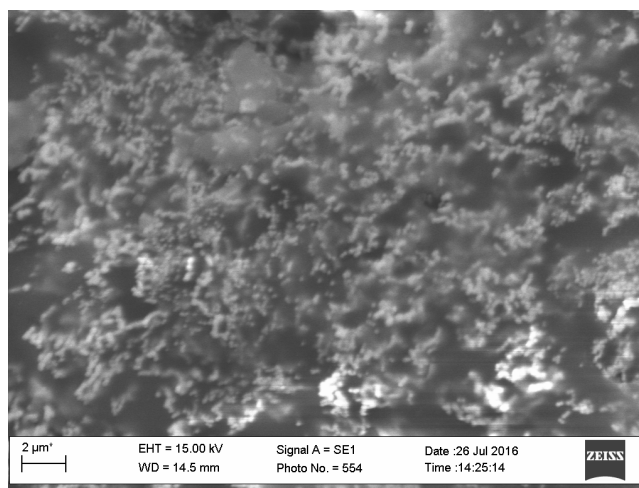


Рис. 4. СЕМ-зображення поперечного зрізу композита № 4

Відомо, що електропровідність наповнених композитів описано в [14, 22] як:

$$\sigma \propto (\varphi - \varphi_c)^t, \text{ або} \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c) \cdot \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{F - \varphi_c} \right)^2, \quad (5)$$

де σ_c – питома електропровідність композита в точці перколяції; σ_m – питома електропровідність композита за максимального вмісту наповнювача; F – фактор упаковки наповнювача в полімерній матриці, тобто максимально досяжна для визначеної системи об’ємна частка наповнювача; t – стала, значення якої зазвичай є близьким до 1,7 [23].

Рівняння 5 добре описує експериментальні дані для статистично наповнених сферичними частинками полімерних композитів і, в такому випадку, значення F є близьким до 0,64, тобто до найвищого значення об’ємної частки наповнювача. Однак, як бачимо з рис. 4, розподіл наповнювача в полімері не є статистичним і НіСЧ формують деяку сітчасту структуру, тому для оптимізації отриманих експериментальних даних використано рівняння, запропоноване в [23] для опису питомої електропровідності полімерних композитів структури типу “інертне ядро–електропровідна оболонка”:

$$\log(\sigma) = \log(\sigma_c) + (\log(\sigma_m) - \log(\sigma_c)) \cdot \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{F - \varphi_c} \right)^k, \quad (6)$$

$$k = \frac{K\varphi_c}{(\varphi - \varphi_c)^{0,75}}, \quad (7)$$

де K – стала, яка залежить від топології провідної фази.

З урахуванням визначеного за рис. 3, а значення $\varphi_c = 0,036$ та на основі експериментальних даних за рівнянням (6) розраховані значення σ_m , F і K становлять $1 \cdot 10^3$ См/м, 0,3 і 0,25, відповідно, (рис. 3, б). Значення σ_m є на порядок нижчим порівняно з відомим для композиту типу “інертне ядро–електропровідна оболонка” ($\sim 1 \cdot 10^4$ См/м).

Однак варто відмітити складність приготування такого електропровідного матеріалу, а саме пресування за високої (170 °С) температури [23], що значно обмежує області його використання.

Водночас, як і варто було очікувати, значення фактора упаковки наповнювача є вищим порівняно з наведеним у [23] (0,25), оскільки в нашому випадку до складу композитного матеріалу не входять додаткові інертні наповнювачі, а електропровідна структура формується внаслідок самоорганізації NiСЧ в об'ємі полімерної матриці. Дещо нижче, хоча й досить близьке до наведеного в [23] (0,27), значення K може свідчити про більш впорядковану просторову архітектуру наповнювача порівняно зі структурами типу “інертне ядро–електропровідна оболонка”.

Отже, можна зробити висновок про перспективність використання магнітних субмікронних частинок нікелю як самоорганізованого наповнювача для електропровідних композиційних матеріалів.

Автори вдячні співробітникам ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України к. т. н., ст. н. сп. В. Винару та к. х. н., ст. н. с. Ю. Вербовицькому за сприяння в проведенні досліджень у “Центрі електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу”.

1. *Гальперин Б. С.* Непроволочные резисторы. Л.: Энергия, 1968. 284 с.
2. *Ruschau G. R., Yoshikawa S., Newnham R. E.* Resistivities of conductive composites // *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 72. P. 953–959.
3. *Bigg D. M.* Conductive polymeric compositions // *Polym. Eng. Sci.* 1977. Vol. 17. P. 842–847.
4. *Li L., Chung D. D. L.* Electrical and mechanical properties of electrically conductive polyethersulfone composites // *Composites.* 1994. Vol. 25. P. 215–224.
5. *Gokturk H. S., Fiske T. J., Kalyon D. M.* Effects of particle shape and size distributions on the electrical and magnetic properties of nickel/polyethylene composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. Vol. 50. P. 1891–1901.
6. *Гуль В. Е., Шенфиль Л. З.* Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
7. Пат. 4517118 США, кл. H01B 1/02, 252/513, 252/512 New nickel coating composition for shielding electronic equipment and the like / *Stoetzer S. R.* заявл. 27.06.1983; опубл. 14.05.1985.
8. *Srivastava R. K., Narayanan T. N., Reena Mary A. P., Anantharaman M. R., Srivastava A., Vajtai R., Ajayan P. M.* Ni filled flexible multi-walled carbon nanotube-polystyrene composite films as efficient microwave absorbers // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99. P. 113116.
9. *Chen Z., Xu C., Ma C., Ren W., Cheng H. M.* Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 1296–1300.
10. Пат. 4545926 США, кл. H01B 1/06, 252/511, 252/502 Conductive polymer compositions and devices / *Fouts R. W. Jr., Au A. N. S., Miller B. E., Gotcher A. J.* заявл. 21.05.1980; опубл. 08.10.1985.
11. *Mamunya Ye. P., Davydenko V. V., Pissis P., Lebedev E. V.* Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders // *Eur. Polym. J.* 2002. Vol. 38. P. 1887–1897.

12. *Krupa I., Cecen V., Boudenne A., Prokes J., Novak I.* The mechanical and adhesive properties of electrically and thermally conductive polymeric composites based on high density polyethylene filled with nickel powder // *Materials & Design*. 2013. Vol. 51. P. 620–628.
13. *Матуня Ye. P., Zois H., Apekis L., Lebedev E. V.* Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites // *Powder Technol.* 2004. Vol. 140. P. 49–55.
14. *Scher H., Zallen R.* Critical density in percolation processes // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53. P. 3759–3761.
15. *Базиляк Л.* Синтез біметалевих наночастинок Ag_xCu_y стабілізованих полібутилметакрилатом та їх застосування як наповнювачів для електропровідних композицій // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2016. Вип. 57. Ч. 2. С. 440–450.
16. *Sancaktar E., Dilsiz N.* Anisotropic alignment of nickel particles in a magnetic field for electronically conductive adhesives applications // *J. Adhes. Sci. Technol.* 1997. Vol. 11. P. 155–166.
17. *Untereker D., Lyu S., Schley J., Martinez G., Lohstreter L.* Maximum conductivity of packed nanoparticles and their polymer composites // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2009. Vol. 1. P. 97–101.
18. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А.* Справочник по химии полимеров / Ю. С. Липатов. К.: Наукова думка, 1971. 536 с.
19. *Van der Pauw L. J.* A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape // *Philips Res. Rept.* 1958. Vol. 13. P. 1–9.
20. *Побігун О., Базиляк Л., Киця А.* Кінетика формування субмікронних частинок нікелю в середовищі етиленгліколю // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2016. Вип. 57. Ч. 2. С. 527–533.
21. *Wu S. H., Chen D. H.* Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol // *J. Colloid. Interface Sci.* 2003. Vol. 259. P. 282–286.
22. *Матуня Ye. P., Davydenko V. V., Lebedev E. V.* Effect of polymer–filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black // *Composite Interfaces*. 1996. Vol. 4. P. 169–176.
23. *Матуня Ye. P., Muzychenko Yu. V., Pissis P., Lebedev E. V., Shut M. I.* Processing, structure, and electrical properties of metal-filled polymers // *J. Macromol. Sci. – Physics*. 2001. Vol. B40(3,4). P. 591–602.

NICKEL SUBMICRON PARTICLES AS FILLERS FOR ELECTROCONDUCTIVE POLYMER COMPOSITES

A. Kytsya, L. Bazyljak, O. Pobigun

*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine
e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com*

Nearly monodisperse nickel spherical shape submicron particles with the mean diameter of 180 nm have been synthesized via reduction of ethylene glycol solution of Ni²⁺ by hydrazine in the presence of sodium hydroxide without any surfactants. It was observed, that nickel particles form the linear chain-like aggregates due to their magnetization during the synthesis. Using a simple technique of components mixing, a series of metal-filled polymer compositions based on synthesized submicron nickel particles and butyl acetate solution of methacrylic copolymer with different filler content have been prepared. Specific conductances of dried composites have been investigated by van der Pau method. It was shown, that such compositions are characterized by a low (volume filler fraction is less than 4 %) percolation threshold. Filler packing factor equal to 0,3 for magnetic nickel submicron particles has been calculated. Such value is less in twice than theoretically calculated by Scher and Zallen for ideal spherical particles that is evidence of some interaction between particles of filler. On the base of comparison of theoretical calculations and results of electron microscopy investigations it was shown that a low value of volume filler fraction of obtained nickel particles at the percolation threshold is caused due to self-assembling of nickel particles and forming of 3D electroconductive network in polymer matrix.

Key words: nickel submicron particles, polymeric composites, specific conductance, percolation threshold.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017