

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

© А. Ю. Шмыков, С. В. Мякин, Л. М. Кузнецов, Н. А. Бубис, В. Е. Курочкин

Институт аналитического приборостроения РАН,
198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 31–33, лит. А
E-mail: shmykov.alexey@gmail.com

Поступила в Редакцию 29 мая 2024 г.
После доработки 26 сентября 2024 г.
Принята к публикации 10 октября 2024 г.

Синтезирован ряд композиционных материалов на основе олигомерного диизоцианата с различным содержанием сегнетоэлектрического наполнителя титаната бария. Исследование структуры полученных композитов методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии показало, что варьирование содержания титаната бария в реакционной смеси при их синтезе в диапазоне 10–50 об% позволяет регулировать морфологию с возможностью формирования как равномерного распределения частиц наполнителя, так и различных цепочечных и островковых структур. Полученные материалы перспективны для применения в электромагнитной капиллярной хроматографии в качестве неподвижных фаз, поверхность которых способна к эффективному взаимодействию с электрическим полем и управляемому разделению компонентов в процессе электрохроматографического анализа.

Ключевые слова: композиты; диизоцианат; титанат бария; диэлектрическая проницаемость; капиллярная электрохроматография; неподвижная фаза

DOI: 10.31857/S0044461824050049; EDN: ITEG NR

Разработка качественно новых материалов, отличающихся от применяемых в настоящее время не столько составом, сколько функциональными возможностями, актуальна во многих областях, включая получение защитных диэлектрических слоев в различных электронных устройствах, суперконденсаторах, а также функциональных слоев сорбентов, повышающих эффективность электрофоретического разделения компонентов в капиллярных колонках или микрофлюидных чипах [1, 2].

Структуры, состоящие из композиции материалов с различными свойствами, особенно интересны, так как вариация их свойств возможна в более широком диапазоне, чем для однородного материала. Широкие

перспективы практического применения композиционных функциональных материалов на основе нано- и субмикрочастиц, в том числе керамических, обусловлены возможностью варьирования их физических свойств в зависимости от модификации. Сочетание в одном материале нескольких компонентов с разными свойствами полимерной матрицы и наполнителя (электрическими и магнитными) позволяет создать качественно новые материалы, обладающие магнитными, диэлектрическими, функциональными и прочими свойствами [3, 4].

Полученные новые композитные материалы могут быть структурированными или содержать неоднородности, что обусловлено присутствием микро- и

наноразмерных включений частиц сегнетоэлектрической и (или) магнитной фазы, а также иметь однородную, шероховатую или пористую полимерную матрицу и содержать композитные или полимерные слои с определенным составом, объемным зарядом и распределением частиц наполнителя в плоскости. Поэтому актуальной научной задачей является не только создание новых композиционных структур, обладающих заданными целевыми [в частности, сегнетоэлектрическими и (или) магнитными] свойствами, но и исследование их физико-химических характеристик, установление корреляционной связи между условиями формирования новых функциональных материалов и проявлением их физических свойств. Свойства композиционных структур и (или) материалов зависят главным образом от концентрации фаз (наполнителя и матрицы) в материале и электрофизических характеристик каждой из фаз. При внешнем воздействии (электрическом, магнитном, термическом, химическом, механическом, радиационном) на композитную структуру в ней возникает отклик, обусловленный как общими (суммарными) свойствами всего материала, так и отдельными откликами каждого из компонентов одной фазы в композите, что приводит к проявлению свойств, не присущих ни одной из составляющих фаз.

Одним из важнейших материалов, обладающим сегнетоэлектрическими свойствами и широко исследуемым в настоящее время, является титанат бария. Для улучшения сегнетоэлектрических свойств и совместимости с полимерными связующими в составе композитов титанат бария модифицируют различными добавками [5, 6].

Поскольку композиционный материал с сегнетоэлектриками представляет собой систему из последовательно соединенных друг с другом компонентов с различными электрическими характеристиками, его диэлектрические свойства (емкость, диэлектрическая проницаемость) зависят как от состава композита (соотношения компонентов), так и от характера межфазных контактов и взаимодействий и определяются сложными нелинейными функциями соответствующих характеристик его отдельных компонентов [7]. В частности, рост диэлектрической проницаемости ϵ и снижение диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) композитов с сегнетоэлектрическими наполнителями наблюдаются при наиболее равномерном распределении частиц наполнителя в матрице и наличии перколяции (пространственной сетки связей) между частицами наполнителя благодаря усилению синхронизированного отклика распределенного наполнителя на воздействие электрического поля. Указанные эффекты

были рассмотрены в [8–12] в отношении композитов на основе олигомерного диизоцианата и цианэтилового эфира поливинилового спирта с BaTiO_3 (сегнетоэлектриком, обладающим одним из наиболее высоких значений ϵ), управление диэлектрическими свойствами которых осуществлялось за счет оптимизации количества вводимого наполнителя и модифицирования его поверхности различными добавками (дисперсными оксидами [8, 9], фулеренолом [10], графеном [11]), обуславливающими усиление межфазных взаимодействий за счет образования специфических функциональных групп. Было установлено, что зависимости диэлектрических свойств композитов от концентрации вводимых добавок во многих случаях носят нелинейный характер с резкими экстремумами и коррелируют с содержанием определенных центров на поверхности наполнителя и равномерностью распределения частиц наполнителя в матрице, при этом важную роль играют фрактальные характеристики такого распределения [12].

Ранее нами были изучены диэлектрические свойства нанесенных на подложки из полидиметилсилоксана композиционных материалов на основе олигомерного диизоцианата с различным количеством используемых в качестве наполнителя субмикрометровых частиц BaTiO_3 , перспективного для применения в качестве сорбентов (модельных неподвижных фаз) для электромагнитной капиллярной хроматографии [13, 14].

Цель работы — продолжение указанной серии исследований в направлении улучшения характеристик рассматриваемых сорбентов на основе изучения особенностей распределения частиц BaTiO_3 в рассматриваемых композитах в зависимости от их состава для электромагнитной капиллярной хроматографии.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы пленочные образцы субмикрокомпозитов, содержащих частицы керамики титаната бария размером 500 ± 20 нм (US Research Nanomaterials, Inc. Houston, TX) в олигомерном диизоцианате (Crosslinker CX-100 производства Cytec, с молекулярной массой $M_n \sim 1500$ и содержанием диизоцианатных групп 5.6%) на подложках из кварцевого стекла марки КУ1 [аналог Suprasil Standard (Heraeus), Dynasil 1100 и 4100 (Dynasil)] размером 10×10 мм и толщиной 2 мм.

Выбор материалов подложки и матрицы для композита обусловлен их успешным использованием для получения неподвижных фаз в капиллярной элек-

трохроматографии [15]. В частности, применение BaTiO_3 в качестве наполнителя обусловлено его термической стабильностью, химической инертностью, повышенной стабильностью и устойчивостью в широком диапазоне pH, а также высокой диэлектрической проницаемостью [16].

Исследуемые образцы представляли собой композитные пленки толщиной 200–250 нм с различным содержанием частиц BaTiO_3 на пластинах из кварцевого стекла. Размер частиц BaTiO_3 500 ± 20 нм обеспечивает возможность получения композитов на основе диизоцианата, полистирола, сульфополистирола и других полимеров в качестве как конечных, так и промежуточных фаз для электромагнитной капиллярной хроматографии в случае использования BaTiO_3 в объеме сорбента, а также упрощает требования к микроскопическому исследованию и анализу полученных результатов экспериментов. Было проведено две серии экспериментов, в которых каждую реакционную смесь с заданным соотношением частиц и диизоцианата наносили на 5 пластин кварцевого стекла. Поверхность подложек из кварцевого стекла обрабатывали согласно методике, описанной в [16], после чего в соответствии с рассмотренной методикой [17] на них наносили слои композиционных материалов на основе олигомерного диизоцианата с предварительно диспергированными в ней субмикрометровыми частицами BaTiO_3 при варьировании концентрации BaTiO_3 в реакционной смеси от 10 до 50 об% относительно объема диизоцианата в реакционной смеси, аналогично серии образцов в ранее выполненном исследовании [14]. Затем полученные образцы подвергали сушке при температуре 50°C в течение 60 мин.

Морфологию поверхности полученных композитных слоев BaTiO_3 в полимерной матрице на кварцевом стекле изучали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии с использованием прибора Leica TCS SP5 (Leica Microsystems). Расчет плотности распределения частиц титаната бария в полимерной матрице осуществляли методом текстурной сегментации (модель случайного поля) [18]. Каждое изображение размером 0.5×0.5 мм разбивали на 49 кластеров, из которых случайно выбирали 10 кластеров и производили подсчет частиц BaTiO_3 в каждом из них, после чего рассчитывали среднее число частиц, отклонение от средней величины в каждом кластере, а также абсолютную и относительную погрешность эксперимента. Рандомный выбор и количество в 10 кластеров при расчетах является необходимым и достаточным для использования значения коэффициента Стьюдента 2.75 при доверительной вероятности 0.95.

Обсуждение результатов

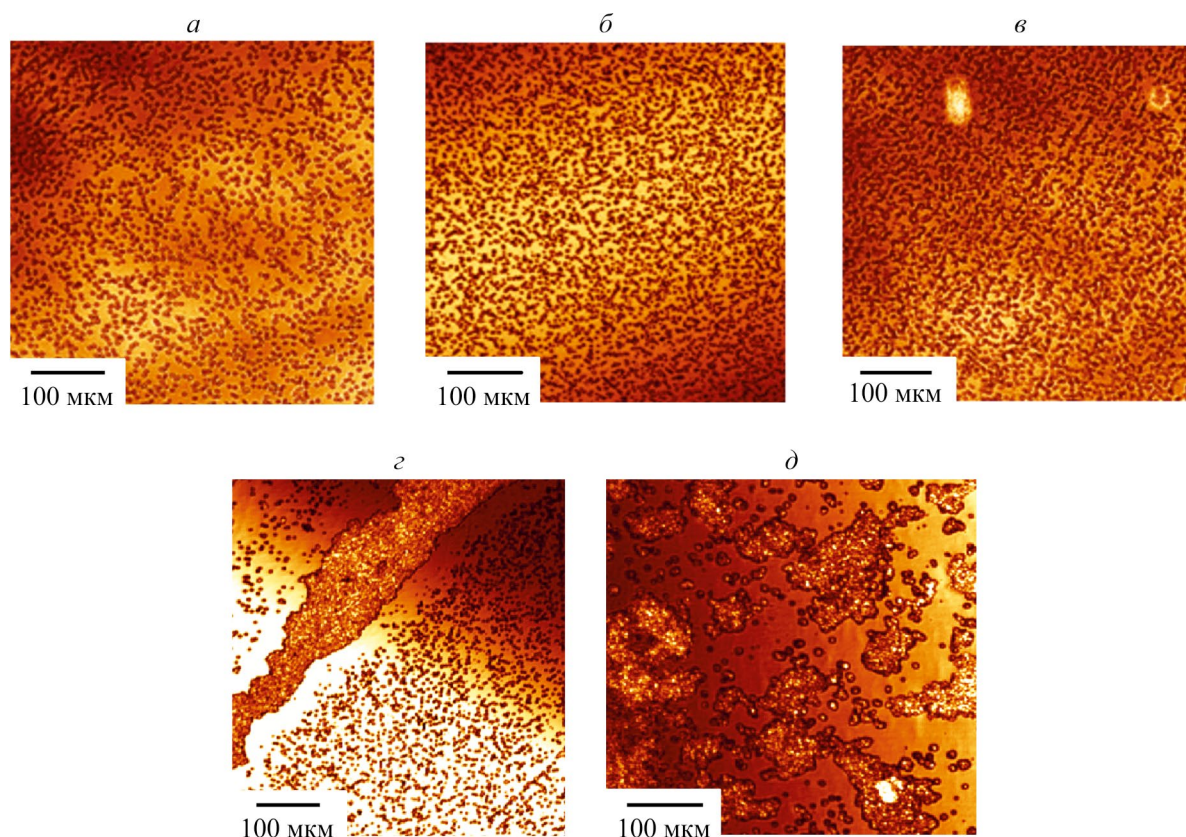
Анализ полученных методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии микрофотографий (см. рисунок) и приведенного в таблице сопоставления плотности распределения частиц BaTiO_3 в композитах (за исключением композитов с содержанием наполнителя в реакционных смесях 40 и 50 об%, отличающихся выраженной неоднородностью распределения частиц наполнителя) показывает, что при количестве наполнителя 10 об% (см. рисунок, а) распределение его частиц является условно однородным, имеет близкую к матричной структуру и характеризуется появлением первичных фрагментов цепочечной структуры без образования единого бесконечного кластера, что подтверждается разницей в плотности распределения частиц на разных пластинах до 10% (67 и 74) и абсолютной погрешностью, составляющей до 7.5% относительно усредненного числа частиц BaTiO_3 по всем кластерам на исследуемом изображении.

При увеличении количества вводимого BaTiO_3 до 20 об% (см. рисунок, б) плотность распределения его частиц в матрице носит однородный характер матричной-цепочечной структуры с образованием единого бесконечного кластера и формированием упорядоченных цепочечных элементов локальной перколяции. Однородность распределения подтверждается разницей в плотности распределения частиц на разных пластинах менее 4% (100 и 104) и абсолютной погрешностью, составляющей не более 3.8% относительно усредненного числа частиц BaTiO_3 по всем кластерам на исследуемом изображении.

При дальнейшем увеличении количества вводимого BaTiO_3 до 30 об% (см. рисунок, в) возрастает локальная плотность распределения частиц наполнителя с образованием цепочечных структур, соответствующих перколяции. Однородность распределения подтверждается разницей в плотности распределения частиц на разных пластинах менее 3.9% (105 и 109) и абсолютной погрешностью, составляющей не более 4.3% относительно усредненного числа частиц BaTiO_3 по всем кластерам на исследуемом изображении.

Длина совокупности частиц BaTiO_3 в прямых цепочечных структурах составила до 200 мкм, а спиралевидных — до 80 мкм.

Отсутствие линейной зависимости плотности распределения частиц BaTiO_3 в полимерной матрице от концентрации частиц в реакционной смеси в пределах 10–30 об% предположительно связано с приблизительно одинаковым количеством активных центров на поверхности кварцевых стекол (после предвари-



Микрофотографии образцов модельного сорбента на кварцевом стекле — композитов на основе полимерной матрицы диизоцианата с субмикрометровыми частицами BaTiO₃ в количестве 10 (а), 20 (б), 30 (в), 40 (г) и 50 об% (д).

Плотность распределения (усредненное количество) частиц BaTiO₃ на площади 71.4×71.4 мкм в кластерах для композитов с различным содержанием наполнителя в реакционной смеси

Усредненное количество частиц в кластере, шт, при содержании наполнителя BaTiO ₃ в реакционной смеси, об%		
10	20	30
68 ± 4.7	102 ± 3.4	108 ± 4.1
69 ± 4.8	104 ± 3.5	107 ± 4.3
68 ± 4.8	103 ± 3.7	109 ± 4.1
70 ± 4.9	104 ± 3.4	107 ± 4.3
67 ± 5.0	102 ± 3.8	107 ± 4.1
72 ± 4.9	100 ± 3.7	105 ± 4.2
74 ± 5.0	100 ± 3.7	108 ± 4.2
73 ± 4.9	100 ± 3.6	106 ± 4.1
70 ± 5.1	102 ± 3.7	107 ± 4.3
72 ± 4.8	100 ± 3.8	107 ± 3.9

тельной обработки, включающей травление), способных к взаимодействию с частицами BaTiO₃. Это косвенно подтверждается неоднородным характером распределения частиц BaTiO₃ в образцах с его содержанием 40 и 50 об% относительно диизоцианата, обусловленным агрегированием частиц наполнителя

в реакционной смеси или в процессе осаждения на поверхность пластины. При концентрации BaTiO₃ в реакционной смеси 40 об% агрегирование его частиц носит локальный характер (см. рисунок, г), а при увеличении концентрации до 50 об% происходит во всем объеме реакционной смеси и приводит к

формированию «островковой» структуры, состоящей из ассоциатов толщиной в несколько слоев (см. рисунок, д).

Выводы

Полученные результаты демонстрируют возможность получения неподвижных фаз для электромагнитной капиллярной хроматографии на основе полимерных композитов с сегнетоэлектрическим наполнителем титанатом бария, способным к эффективному взаимодействию с электрическим полем за счет высокой диэлектрической проницаемости. Варьирование содержания наполнителя позволяет управлять морфологией и структурой получаемых композитов с возможностью формирования равномерного распределения наполнителя, а также образования различных цепочечных структур и ассоциатов, что может способствовать регулированию площади контакта и характера взаимодействия с разделяемыми веществами в процессе электрохроматографического анализа.

Финансирование работы

Работа выполнена в Институте аналитического приборостроения РАН в рамках государственного задания № 075-00439-24-00 (от 27.12.2023).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Ю. Шмыков — анализ литературных данных, планирование экспериментов, анализ результатов экспериментов и расчетов; Н. А. Бубис — участие в экспериментальной работе — подготовка поверхности подложек (стадия травления), компьютерная обработка полученных результатов (расчеты распределения частиц на подложке); Л. М. Кузнецов — участие в экспериментальной работе — синтез модельных сорбентов; С. В. Мякин — анализ литературных данных, сравнительный анализ полученных результатов; В. Е. Курочкин — исследование композитов методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, анализ полученных результатов.

Информация об авторах

Шмыков Алексей Юрьевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1272-8245>

Мякин Сергей Владимирович, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8364-6971>

Кузнецов Леонид Михайлович, к.б.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5445-6527>

Бубис Наталья Анатольевна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-1156-0272>
SPIN-код: 1260-8381
https://www.elibrary.ru/author_items.asp?authorid=798553

Курочкин Владимир Ефимович, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8743-9507>
SPIN-код: 1868-9326
https://www.elibrary.ru/author_items.asp?authorid=22692

Список литературы

- [1] Shmykov A. Y., Bulyanitsa A. L., Timerbaev A. R. Combination of electrophoresis, chromatography, and magnetism in a single separation technique: Part 1: A first theoretical evaluation // J. Liq. Chrom. Rel. Techn. 2018. V. 41. N 1. P. 43–48.
<https://doi.org/10.1080/10826076.2017.1418375>
- [2] Shmykov A. Y., Bulyanitsa A. L., Kurochkin V. E., Timerbaev A. R. Separation technique based on electrophoresis, chromatography and magnetism phenomena: The migration time and peak broadening // Mend. Comm. 2019. V. 29. N 5. P. 595–596.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.040>
- [3] Ortega N., Kumar A., Scott J. F., Katiyar R. S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27. N 50. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/27/50/504002>
- [4] Jayachandran K. P., Guedes J. M., Rodrigues H. C. Solutions for maximum coupling in multiferroic magnetoelectric composites by material design // Sci. Rep. 2018. V. 8. ID 4866.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-22964-9>
- [5] Syrov M. M., Zakharova N. V., Mjakin S. V. Surface functional transformations in BaTiO₃–CaSnO₃ ceramics in the course of milling // Ceram. Int. 2013. V. 39. N 6. P. 6821–6826.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.013>
- [6] Сычев М. М., Васина Е. С., Мякин С. В., Рожкова Н. Н., Сударь Н. Т. Композиты цианэтилового эфира поливинилового спирта с BaTiO₃, модифицированным шунгитовым углеродом // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 3. С. 354–360. ID 22120635.
<https://www.elibrary.ru/qtrdmw>
- [7] Корсаков В. Г., Алексеев С. А., Сычев М. М., Цветкова М. Н., Комаров Е. В., Ли Б., Мякин С. В., Васильева И. В. Прогнозирование диэлектрических свойств полимерных композитов на основе

- термодинамической модели // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 11. С. 1908–1912 [Korsakov V. G., Alekseev S. A., Sychev M. M., Tsvetkova M. N., Komarov E. V., Lee B., Mjakin S. V., Vasil'eva I. V. Estimation of the permittivity of polymeric composite dielectrics from the surface characteristics of the filler using a thermodynamic model // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. P. 1931–1935. <https://doi.org/10.1134/S1070427207110316>].
- [8] Sychev M. M., Mjakin S. V., Ponyaev A. N., Belyaev V. V. Acid-base (donor-acceptor) properties of solids and relations with functional properties // Adv. Mater. Res. 2015. V. 1117. P. 147–151. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1117.147>
- [9] Sychev M., Nakanishi Y., Vasina E., Eruzin A., Mjakin S., Khamova T., Shilova O., Mimura H. Core-shell approach to control aci-base properties of surface of dielectric and permittivity of its composite // Chem. Lett. 2015. V. 44. N 2. P. 197–199. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.140926>
- [10] Мякин С. В., Гарипова В. А., Сычев М. М. Влияние декорирования сегнетоэлектрического наполнителя микродобавкой фуллеренола на диэлектрические свойства полимерно-неорганических композитов // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2019. № 50 (76). С. 68–71. <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=rygnjr>
- [11] Мякин С. В., Чекуряев А. Г., Голубева А. И., Сычев М. М., Лукашова Т. В. Электрические свойства полимерных композитов на основе титаната бария, модифицированного графеном // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2019. № 49 (75). С. 66–69. <https://www.elibrary.ru/iltqbg>
- [12] Чекуряев А. Г., Сычев М. М., Мякин С. В. Анализ структуры композиционных систем с использованием фрактальных характеристик на примере системы BaTiO₃–фуллеренол–ЦЭПС // Физика тв. тела. 2021. Т. 63. № 6. С. 740–746. <http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2021.06.50932.002> [Chekuryaev A. G., Sychev M. M., Myakin S. V. Analysis of the structure of composite systems by means of fractal characteristics using the BaTiO₃–fullerenol–CEPA system as an example // Phys. Solid State. 2021. V. 63. N 6. P. 858–864. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783421060032>].
- [13] Шмыков А. Ю., Красовский А. Н., Бубис Н. А., Буляница А. Л., Есикова Н. А., Курочкин В. Е., Кузнецов Л. М. Электромиграционные свойства полых капиллярных колонок с полистирольным покрытием в качестве стационарной фазы // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 12. С. 1564–1571. <https://www.elibrary.ru/giahzz> [Shmykov A. Y., Krasovskii A. N., Bubis N. A., Bulyanitsa A. L., Esikova N. A., Kurochkin V. E., Kuznetsov L. M. Electromigration properties of capillary columns with polystyrene coating as a stationary phase // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 12. P. 1978–1984. <https://doi.org/10.1134/S1070427216120089>].
- [14] Myakin S. V., Bubis N. A., Kuznetsov L. M., Zhukov M. V., Shmykov A. Yu. Dielectric properties of composites based on oligomeric diisocyanate and barium titanate // Phys. Solid State. 2022. V. 64. P. 157–160. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783422040023>
- [15] Красовский А. Н., Шмыков А. Ю., Осмоловская Н. А., Мякин С. В., Курочкин В. Е. ИК-спектры и структура поверхности покрытий полистирола и полистиролсульфокислоты на плавном кварцевом стекле // Науч. прибор. 2014. Т. 24. № 2. С. 5–15. <https://www.elibrary.ru/scewrb>
- [16] Панкова М. А., Толстых Н. А., Коротков Л. Н. Диэлектрические свойства механоактивированного нанокристаллического титаната бария // Вестн. Воронеж. ин-та МВД РФ. 2022. № 1. С. 69–74. <https://www.elibrary.ru/lslsfpy>
- [17] Красовский А. Н., Шмыков А. Ю., Филиппов В. Н., Васильева И. В., Мякин С. В., Осмоловская Н. А., Борисова С. В., Курочкин В. Е. Исследование поверхностных свойств покрытий смеси полистирола и полистиролсульфокислоты на плавном кварцевом стекле // Науч. прибор. 2009. Т. 19. № 4. С. 51–58. <https://www.elibrary.ru/kwrygpr>
- [18] Карлушин К. А., Курбатова Е. Е., Медведева Е. В. Метод текстурной сегментации аэрокосмических изображений // Инфокоммуникационные технологии. 2012. Т. 10. № 4. С. 41–45. <https://www.elibrary.ru/plufet>