ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2020, том 65, № 6, с. 758–763

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54-162.37+537.226.2+627.763

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ КОМПОЗИТОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ВКЛЮЧЕНИЙ $Mn_{0.5792}Zn_{0.2597}Fe_{2.1612}O_4$ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ $-[(CH_2-CH_2)_m-(CF_2-CF_2)_n]_k-$

© 2020 г.
Р. И. Шакирзянов[a], *, В. Г. Костишин[a], А. Т. Морченко[a], И. М. Исаев[a], В. В. Козлов[a, b], В. А. Астахов[a]

[a] *Национальный исследовательский технологический университет "Московский институт стали и сплавов", Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия*

[b] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: shakirzyanoff.rafael@yandex.ru*

Поступила в редакцию 24.10.2019 г.
После доработки 10.12.2019 г.
Принята к публикации 30.01.2020 г.

Синтезированы пленки радиопоглощающих композитов ферримагнетик–полимер состава 5–50 об. % (объем включений). Методом рентгенофазового анализа показано, что полученные пленки являются двухфазным композитом и не содержат других фаз, кроме феррита и полимера. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствуют о деструкции полимерной матрицы при температуре свыше 100°С. ИК-спектры композитов указывают на рост кристалличности полимера с увеличением содержания феррита. В композите с концентрацией феррита 40 об. % увеличивается коэффициент отражения от металлической пластины до –25 дБ на частоте 3.2 ГГц. Измерения диэлектрической проницаемости и удельной проводимости в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц показывают, что значение действительной части диэлектрической проницаемости растет с увеличением магнитной фазы, в то время как проводимость не изменяется.

Ключевые слова: полимерный сегнетоэлектрик, марганец-цинковый феррит, магнитодиэлектрик

DOI: 10.31857/S0044457X20060197

ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении актуальны поиск и создание новых функциональных композиционных материалов, способных совмещать в себе свойства металлических и керамических магнетиков, полупроводниковых магнетиков, диэлектриков и сегнетоэлектриков [1–3]. Одно из направлений исследований – создание магнитодиэлектрических и магнитоэлектрических композитов, которые находят применение в разных областях науки и техники, например, для улучшения эксплуатационных характеристик высокочастотных трансформаторов. Такие композиты изготавливают из порошков карбонильного железа, ферритов альсифера, с бакелитом и каучуками [4]. Другим примером могут служить композиционные материалы для радиопоглощения, в матрицы которых из органических материалов встраиваются магнитные частицы (ферриты, магнетики Fe, Co, Ni и их сплавы) [5]. Поглощение электромагнитного излучения происходит из-за наличия магнитных и диэлектрических потерь в компонентах композита за счет эффектов ферромагнитного резонанса, переполяризации и перемагничивания либо за счет интерференции электромагнитных волн на сложной геометрии ячеек поглощающего покрытия [6]. Радиопоглощающие нанокомпозиты для X-диапазона электромагнитного излучения на основе полианилина и наночастиц Ni-Zn, Mn-Zn феррита изучались в работах [7–9]. Показано, что для композитов $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$/полианилин (весовое соотношение 1 : 1), синтезированных совместной химической полимеризацией анилина с ферритом, значение полосы поглощения, при котором коэффициент отражения (**КО**) ниже –10 дБ, составляет 3 ГГц с минимальным значением –44 дБ на частоте 12.1 ГГц. Моделирование коэффициента отражения для слоистого композита эпоксидная смола/нанокомпозит Mn-Zn феррит-полианилин-многостенные нанотрубки показало, что КО в X-диапазоне электромагнитного излучения имеет минимальное значение –32 дБ на частоте 10.8 ГГц с полосой поглощения 1.5 ГГц.

Наиболее перспективными магнитоэлектрическими композитами являются мультиферроики, которые сочетают в себе сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства. Магнитоэлектриче-

ские композиты с наиболее выраженными мультиферроидными свойствами состоят из сегнетоэлектрической и ферромагнитной фаз, взаимодействие между которыми приводит к изменению поляризации и намагниченности материала при приложении к нему магнитного и электрического поля. Мультиферроики предполагается использовать в качестве рабочей среды для создания элементов сенсоров, актюаторов, цифровой памяти и датчиков магнитного и электрического поля [10–12].

В настоящее время изучение мультиферроидных композитов сосредоточено на искусственных керамических мультиферроиках [13, 14] и полимерных магнитоэлектриках. Керамические мультиферроики имеют высокие значения магнитоэлектрического коэффициента, но их механические свойства затрудняют их формовку [10].

Полимерные мультиферроики, или магнитоактивные композиты обладают хорошими конструкционными свойствами (эластичность, упругость) и относительной дешевизной. Они более просты в производстве. Технология их изготовления не использует высокотемпературных процессов, изделия из них могут быть различной формы и с широким спектром механических свойств [15–17]. Значительное количество исследований при большой вариативности возможных компонентов связано с мультиферроидными композитами, где в качестве матрицы выступает полимерный сегнетоэлектрик поливинилиденфторид (**ПВДФ**) [10, 18–24]. В случае нанокомпозицонных магнитоэлектриков наиболее высокий статический магнитоэлектрический коэффициент имеют композиты состава полиуретан и магнетит, а динамический (резонансный) магнитоэлектрический эффект наиболее выражен в нанокомпозитах П(ВДФ–ТФЭ) [10]. ПВДФ и его сополимеры имеют большие модули упругости, высокую химическую, радиационную стабильность, пиро- и пьезоэлектрические свойства, широкий интервал рабочих температур [25].

Поскольку работа будущих магнитоэлектрических элементов и радиопоглощающих материалов напрямую зависит от традиционных электрофизических параметров и межфазных взаимодействий [13], настоящее исследование посвящено изучению электрофизических, радиопоглощающих и структурных свойств композитов $Mn_{0.5792}Zn_{0.2597}Fe_{2.1612}O_4$/полимерная матрица $-[(CH_2-CF_2)_m-(CF_2-CF_2)_n]_k-$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза полимерных пленок композитов применяли метод, при котором образование пленки происходило из жидкой смеси 5%-ного раствора полимера в ацетоне с ферритовыми частицами. Смесь перемешивали и разливали в стеклянные чаши, в которых происходила полимеризация. В качестве матрицы в феррит-сегнетоэлектрических композитах выступал полимер Ф-42 (фторопласт-42). Сополимер ПВДФ Ф-42 (П(ВДФ-ТФЭ)) имеет химическую формулу $-[[CH_2-CF_2]_n-[CF_2-CF_2]_m]_k-$, где $n = 71$, $m = 29$. В качестве магнитных включений использовали феррит-шпинель марки 2000НМ номинального состава $Mn_{0.5792}Zn_{0.2597}Fe_{2.1612}O_4$, полученную по стандартной керамической технологии, с последующим ее измельчением.

В ходе работы изготовлены пленочные композиты с содержанием магнитной фазы 5, 10, 15, 30, 40, 50 об. % и пленка исходного полимера Ф-42.

Рентгенограммы исходных образцов регистрировали на установке ДРОН-3М (CuK_α-излучение, рабочий ток 25 мА, напряжение 25 кВт, Ni-фильтр) с точностью 2%. Длина волны излучения 0.154 нм. Измерения проводили при комнатной температуре. Для исследований внутренней структуры полимера, термохимических параметров использовали метод ДСК на установке Q20 (TA Instruments, США); скорость нагрева составляла 15 град/мин при потоке N_2 50 мл/мин. Получены термограммы композитов. Масса образцов составляла от 2 до 4 мг. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Equinox 55s с преобразованием Фурье. Съемку осуществляли в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (ATR, кристалл ZnSe), в последнем случае зондировали поверхностный слой пленки толщиной 0.5–2 мкм. Радиопоглощение оценивали с помощью векторного анализатора Rhode&Shwartz и коаксиальной линии передачи путем измерения коэффициента отражения от металлической пластины с точностью до 3%. Измерение электрофизических параметров экспериментальных образцов в диапазоне частот 25 Гц–1 МГц проводили при помощи измерителя иммитанса Е7-20 путем пересчета емкости и сопротивления в диэлектрическую проницаемость. Погрешность измеренных величин составляла не более 10%. Измерения магнитных петель гистерезиса проводили с помощью вибрационного магнетометра ВМ-07 в полях ±3 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах образцов композита (рис. 1) присутствуют рефлексы, относящиеся к феррошпинелям и кристаллам П(ВДФ-ТФЭ) β-фазы [26, 27]. Рефлексы, относящиеся к другим веществам, фазам, не обнаружены. Интенсивность пиков, относящихся к магнитной фазе, растет с увеличением концентрации включений.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии композитов (рис. 2), интенсивный

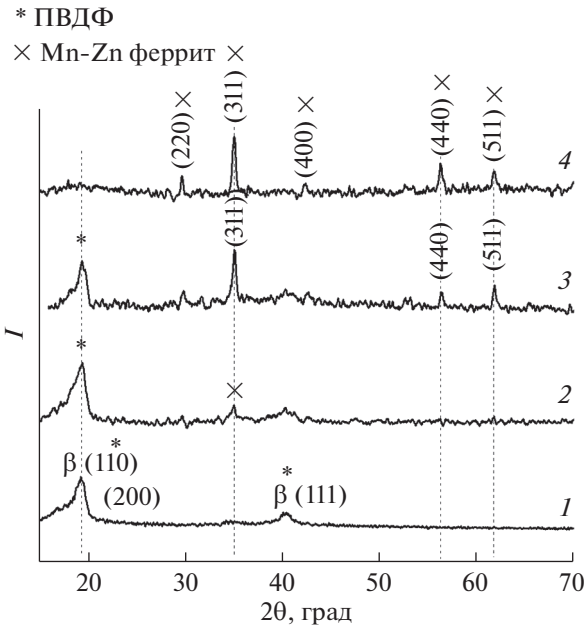

Рис. 1. Дифрактограммы образцов композитов: *1* – чистый полимер, *2* – композит 5 об. %, *3* – композит 15 об. %, *4* – композит 30 об. %.

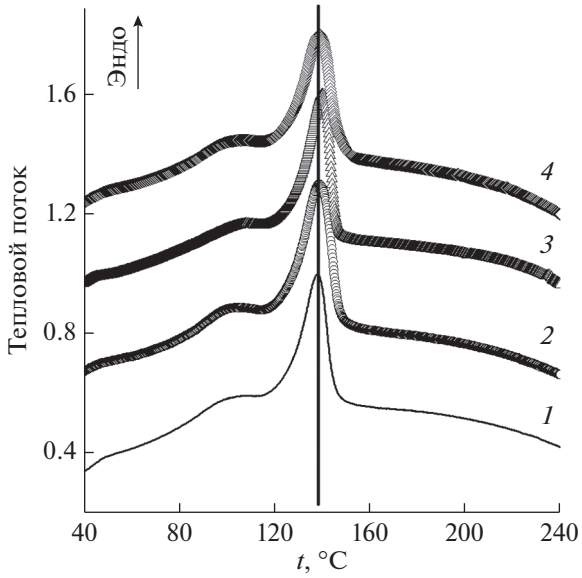

Рис. 2. Термограмма ДСК при нагревании: *1* – полимер, *2* – композит 5 об. %, *3* – композит 10 об. %, *4* – композит 50 об. %.

пик выделения теплоты при 140°C можно отнести к деструкции полимерной матрицы. С изменением концентрации ферримагнетика температура деструкции меняется незначительно.

Результаты ИК-спектроскопии исследуемых композитов в интервалах 400–700 и 700–1000 см$^{-1}$ приведены на рис. 3а и 3б соответственно. Полосы поглощения при 400 и 528 см$^{-1}$ относят к Mn–Zn ферриту [28], а полосы при 447, 510 и 838 см$^{-1}$ – к β-фазе ПВДФ [25, 27]. Из спектров видно, что соотношение интенсивностей I_{510}/I_{483} увеличивается в более концентрированных композитах; это говорит о возрастании доли электроактивной β-модификации при введении ферритовых ча-

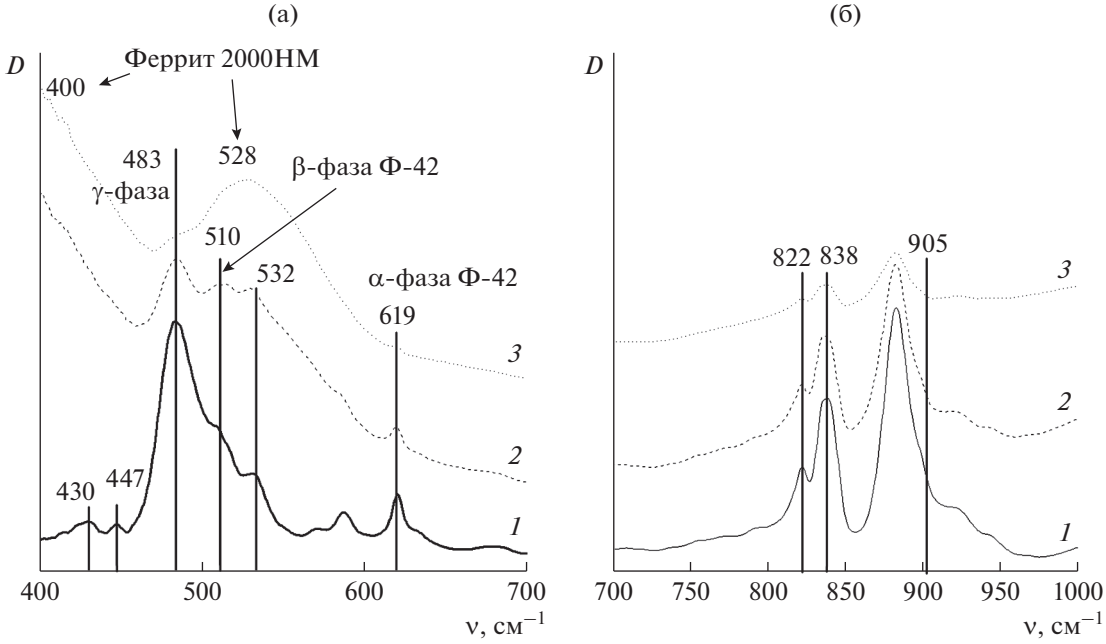

Рис. 3. ИК-спектры пленки полимера и композитов в области 400–700 (а) и 700–1000 см$^{-1}$ (б): *1* – чистый полимер, *2* – композит 5 об. %, *3* – композит 50 об. %.

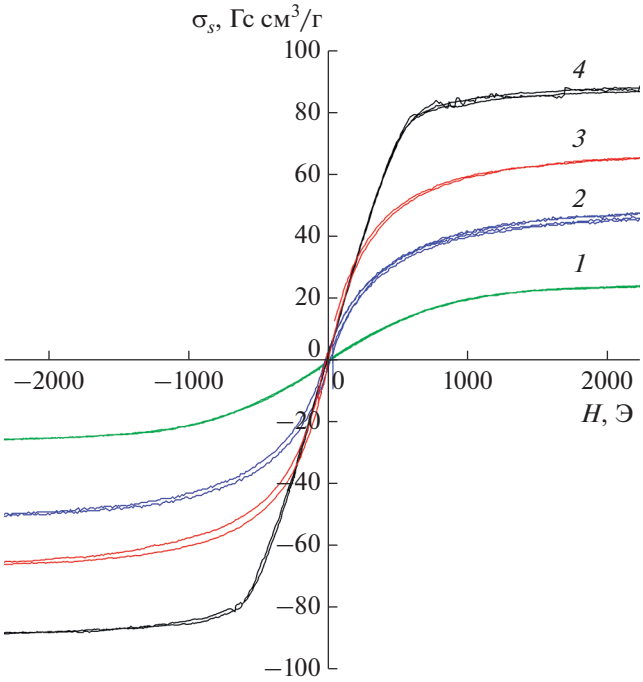

Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса: *1* – композит 10 об. %, *2* – композит 30 об. %, *3* – композит 50 об. %, *4* – феррит.

стиц, так как полосу при 483 см$^{-1}$ относят к менее полярной параэлектрической γ-фазе.

Пики при 532 и 619 см$^{-1}$ связывают с упорядочением цепей подобно α-модификации. Интенсивность полосы при 619 см$^{-1}$ заметно снижается с увеличением концентрации ферритового порошка, и при доле феррита 0.5 исчезает полоса при 532 см$^{-1}$. Уменьшение интенсивности полосы при 838 см$^{-1}$ может свидетельствовать об уменьшении доли цепей с длинными *транс*-последовательностями [27], характерными для наиболее электроактивной β-фазы. Немаловажным фактом является уменьшение в композитах интенсивности полосы аморфности при 905 см$^{-1}$.

На рис. 4 для композитов приведены результаты измерения зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля. Видно, что намагниченность насыщения растет пропорционально содержанию магнитной фазы.

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости ε композитов представлены на рис. 5. Как показано на графиках, значения ε' и ε'' растут с увеличением объемной концентрации магнитных включений. Спектры действительной части удельной проводимости (вставка к рис. 5а) свидетельствуют о том, что проводимость композитов

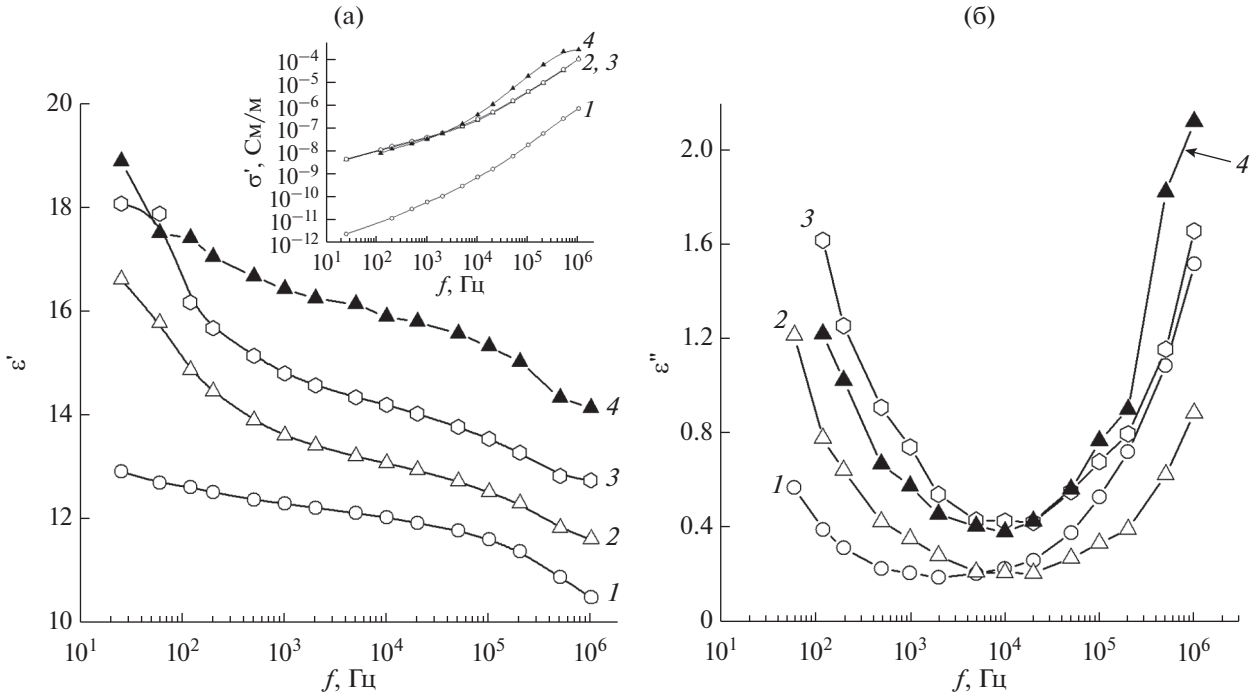

Рис. 5. Спектры действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости: *1* – чистый полимер, *2* – композит 5 об. %, *3* – композит 10 об. %, *4* – композит 30 об. %. Вставка – спектры действительной части проводимости для полимера и композитов.

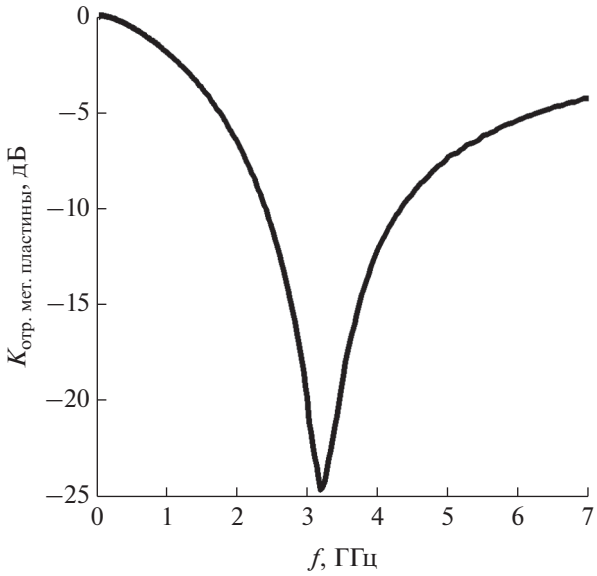

Рис. 6. Коэффициент отражения от металлической пластины для композита с 40 об. % включений.

не зависит от концентрации феррита, но отличается от проводимости чистого полимера.

Наилучшие радиопоглощающие свойства обнаружены нами в композите, содержащем 40 об. % включений. График зависимости коэффициента отражения на металлической пластине (в децибелах) от частоты представлен на рис. 6. Минимальное значение КО на частоте 3.2 ГГц имеет величину −25 дБ, а полоса поглощения, при которой КО ниже −10 дБ, имеет значение 2.6 ГГц. Полученный результат свидетельствует о возможности применения данных композитов в качестве радиопоглощающих материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимеризацией полимера марки Ф-42 $-[(CH_2-CF_2)_m-(CF_2-CF_2)_n]_k-$ с включением порошков Mn-Zn феррита марки 2000НМ синтезированы тонкие композиционные пленки с концентрацией магнитной фазы 5, 10, 15, 30, 40, 50 об. %. Согласно РФА, в композитах присутствуют только фазы Mn-Zn феррита и сегнетоэлектрической β-фазы поливинилиденфторида. На термограммах ДСК обнаружены пики деструкции полимерной матрицы выше температуры 140°C. В ИК-спектрах композитов интенсивность полосы кристалличности при 510 см$^{-1}$ выше, чем в ИК-спектре чистого полимера, в то время как интенсивная полоса аморфности при 905 см$^{-1}$ в ИК-спектрах высококонцентрированных образцов отсутствует. Результаты ИК-спектроскопии согласуются с данными работ [18–21], где сообщается о структурных изменениях в ПВДФ с введением магнитных частиц. Изучение электрофизических параметров композитов в области частот 100 Гц–1 МГц показало, что диэлектрическая проницаемость возрастает с увеличением содержания ферритовой фазы, а лучшие радиопоглощающие свойства в частотном диапазоне 10 МГц–7 ГГц показал образец, содержащий 40 об. % включений (−25 дБ на частоте 3.2 ГГц, ширина поглощения 2.6 ГГц).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-19-00694).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chung D.D.L.* Composite Materials for Electronic Functions. Materials Science Fundation. Trans Tech Publications, 2000. V. 12. 88 p. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSFo.12
2. *Marenkin S.F., Izotov A.D., Fedorchenko I.V., Novotortsev V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. P. 295. [*Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 343.] https://doi.org/10.7868/S0044457X15030149
3. *Novotortsev V.M., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 12. P. 1951. [*Новоторцев В.М., Кочура А.В., Маренкин С.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 12. С. 2038.] https://doi.org/10.1134/S0036023615030146
4. *Летюк Л.М.* Технология производства материалов магнитоэлектроники. М.: Металлургия, 1994. 504 с.
5. *Masoud E.M.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. P. 3711. https://doi.org/10.1002/adv.22155
6. *Михайлин Ю.А.* Специальные полимерные композиционные материалы. СПб: Научные основы технологии, 2009.
7. *Ali N.N., Atassi Y., Salloum A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 211. P. 79. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.02.017
8. *Tammareddy H.H., Ramjia K., Siva P. et al.* // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 18. P. 420. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.320
9. *Ali N.N., Al-Marjeha R.Q.B., Atassi et al.* // JMMM. 2018. V. 453. P. 53. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.01.014
10. *Martins P., Lanceros-Méndez S.* // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. P. 3371. https://doi.org/10.1002/adfm.201202780
11. *Pyatakov A.P., Zvezdin A.K.* // Phys. Usp. 2012. V. 55. P. 557. [*Пятков А.П., Звездин А.К.* // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182. № 6. С. 593.] https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201206b.0593

12. *Surowiak Z., Bochenek D.* // Arch. Acoust. 2008. V. 33. № 2. P. 243.
13. *Shut V.N., Laletin V.M., Syrtsov S.R. et al.* // Phys. Solid State. 2018. V. 60. P. 1744. [*Шут В.Н., Лалетин В.М., Сырцов С.Р. и др.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 9. С. 1699.] https://doi.org/10.1134/S1063783418090317
14. *Džunuzovic A.S., Vijatovic Petrovic M.M., Ilic N.I.* // Processing and Application of Ceramics. 2019. V. 13. P. 104. https://doi.org/10.2298/pac1901104d
15. *Scott J.F.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 4567. https://doi.org/10.1039/c2jm16137k
16. *Kuznetsova I.E., Kolesov V.V., Zaitsev B.D.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2017. V. 81. № 8. P. 945. [*Кузнецова И.Е., Колесов В.В., Зайцев Б.Д.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 8. С. 1048.] https://doi.org/10.3103/S1062873817080184
17. *Donescu D.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 414. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.061
18. *Martins P., Costa C.M., Lanceros-Mendez S.* // Appl. Phys. A. 2011. V. 103. P. 233. https://doi.org/10.1007/s00339-010-6003-7
19. *Martins P., Moya X., Phillips L.C. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. P. 482001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/48/482001
20. *Bhat Aarti S., Krishna Bhat D., Santosh M.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. P. 968. https://doi.org/10.1002/app.32796
21. *Martins P., Costa C.M., Ferreira C.C., Lanceros-Mendez S.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 794. https://doi.org/10.1021/jp210493t
22. *Prabhakaran T., Hemalatha J.* // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 137. P. 781. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.064
23. *Wang X., Li W., Luo L., Fang Z. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 125. P. 2711. https://doi.org/10.1002/app.36587
24. *Im J., Park I.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 30. P. 25660. https://doi.org/10.1021/acsami.8b07621
25. *Kochervinskii V.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 10. P. 865. https://doi.org/10.1070/RC1996v065n10ABEH000328
26. *Yano S.* // J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. 1970. V. 8. P. 1057. https://doi.org/10.1002/pol.1970.160080704
27. *Murata Y.* // Polymer J. 1987. V. 19. № 3. P. 337. https://doi.org/10.1295/polymj.19.337
28. *Amer M.A.* // Phys. Status Solidi A. 1995. V. 151. P. 205. https://doi.org/10.1002/pssa.2211510124