

УДК 537.868

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

© 2020 г. В. В. Кочервинский*

Акционерное общество “Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова”, Москва, Россия

*E-mail: kochval@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2019 г.

После доработки 16.09.2019 г.

Принята к публикации 28.10.2019 г.

В полимерных композитах, наполненных частицами графеноксида, обнаружено его химическое взаимодействие с молекулами матрицы. При использовании в качестве матрицы сегнетоэлектрического полимера его композит с микрочастицами CuS обнаруживает наиболее высокое снижение коэффициента отражения электромагнитных волн с частотами 2–18 ГГц.

DOI: 10.31857/S0367676520020167

В работе рассмотрены различные полимерные композиты, в том числе и такие, где матрицей служил сегнетоэлектрический полимер. Их радио-поглощение характеризовали по снижению коэффициента отражения RL . В [1] на примере композиций парафин–ферромагнитные частицы $NiFe_2O_4$ изучали влияние их размера на закономерности поглощения в диапазоне 2–18 ГГц. На частотной зависимости RL отмечено появление как минимум двух областей поглощения. Общая формула для частоты минимума отражения ν связана с толщиной образца h через скорость света c и константы вещества ϵ и μ :

$$\nu = \frac{c}{4h\sqrt{\epsilon\mu}}. \quad (1)$$

Варьирование размера вводимых наночастиц показало, что поглощение зависит от размера поверхности вводимых частиц, что вносит высокий вклад в измеряемое значение RL . Учитывая диапазон исследуемых электромагнитных волн можно предположить, что вклад в рассматриваемые явления вносит поверхностный плазмонный резонанс.

Следует отметить также, что соотношение (1) в данных композитах выполняется только качественно. Причины этого можно видеть из результатов другой работы [2], где наполнителем служили ферромагнитные частицы Co. Последние можно было кристаллизовать в сферической и дендритной форме. Для последней при прочих равных условиях максимальное поглощение оказалось более чем в 2 раза выше, чем в случае частиц Co сферической формы. В последнем случае

поверхность их будет минимальной, что может менять условия проявления поверхностного плазмонного резонанса. Из данных работы [2] получается, что соотношение (1) в данном случае не работает. Действительно, для обеих толщин образцов частотное положение минимума зависит от иерархической структуры частиц. Для дендритной формы частиц частотное положение минимума R смещено к более низким частотам. Если исходить из соотношения (1), то это можно связать, скорее всего, с более высокой магнитной проницаемостью дендритных частиц Co. Косвенно об этом можно судить по их более совершенной кристаллической решетке [2]. Поскольку частицы Co можно получать с развитой поверхностью, то, меняя соотношение Ni/Co в композите с парафином, можно регулировать частотное положение области интенсивного поглощения электромагнитных волн.

При использовании карбида кремния (β -SiC) для создания радиопоглощающих материалов авторы [3] искали способы повышения электрических характеристик β -SiC путем допирования его различными металлами. Было показано, что введение в него Al, Fe или Ni [4] заметно повышает значения реальной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости. На примере SiC, допированного Ni, по данным рентгеновской дифракции показано, что за увеличение компонент комплексной диэлектрической проницаемости ответственна более плотная упаковка решетки.

На композитах, наполненных углеродными материалами, удавалось получать значения $R = 45$ дБ.

Если наполнителем служат многостеночные углеродные нанотрубки, допированные кристаллами ZnO, то такой материал может быть рекомендован как стабильный материал, работающий в диапазоне температур 373–673 К [5]. Графеноксид РГО также может использоваться как наполнитель при создании радиопоглощающих материалов [6]. При его введении в парафиновую матрицу вместе с коллоидными частицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7] обнаружено, что нет монотонной зависимости между величиной R и концентрацией магнитных частиц. Отмеченная “аномалия” качественно может быть объяснена химическим взаимодействием компонентов смеси, так как по данным метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что формы линий C_{1s} и O_{1s} РГО меняются за счет вводимых частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Матрицы рассмотренных выше композитов были линейными диэлектриками, и потому представляет интерес рассмотреть несколько работ, где для этой цели использовали сегнетоэлектрические материалы. Использование для таких задач классических (неорганических) сегнетоэлектриков представляет собой сложную техническую задачу. Более удобно использовать как матрицу относительно новые материалы – сегнетоэлектрические полимеры [8, 9]. Наиболее изученным среди них является поливинилденфторид ПВДФ и его сополимеры. Можно сослаться на одну из работ, где изучались свойства композита ПВДФ-SiC, где при весовой доле 0.5 частиц размером 5 мкм на частоте 9.44 ГГц можно получить значение $RL = 25.8$ дБ [10]. Оно оказывается в 2 раза больше, чем для композита сходной геометрии с матрицей из парафина. Роль матрицы из ПВДФ на конечные характеристики в микроволновой области можно проследить и на композите, где наполнителем служили частицы чешуйчатого (sheet) графита. Из этих данных следует, что при их весовой доле 0.09 пластинка толщиной 3.5 мм дает ослабление отражающих свойств, характеризуемых $R = 65$ дБ. При той же концентрации таких графитовых частиц, введенных в парафин, пластинка сходной толщины характеризуется в несколько раз более низким снижением RL . Аналогичным образом можно сопоставить характеристики композитов с графеноксидом (ГО), вводимым с одной стороны в парафин, а с другой стороны в ПВДФ [11]. Для последнего при оптимальном содержании ГО в 3 вес. % величина RL на частоте ~ 11 ГГц составляет 65 дБ. Это более чем в 3 раза превышает снижение отражения материала на основе ГО в матрице парафина [10]. Было высказано предположение, что более высокие характеристики композита на основе ПВДФ связаны с химическим взаимодействием по границам контакта

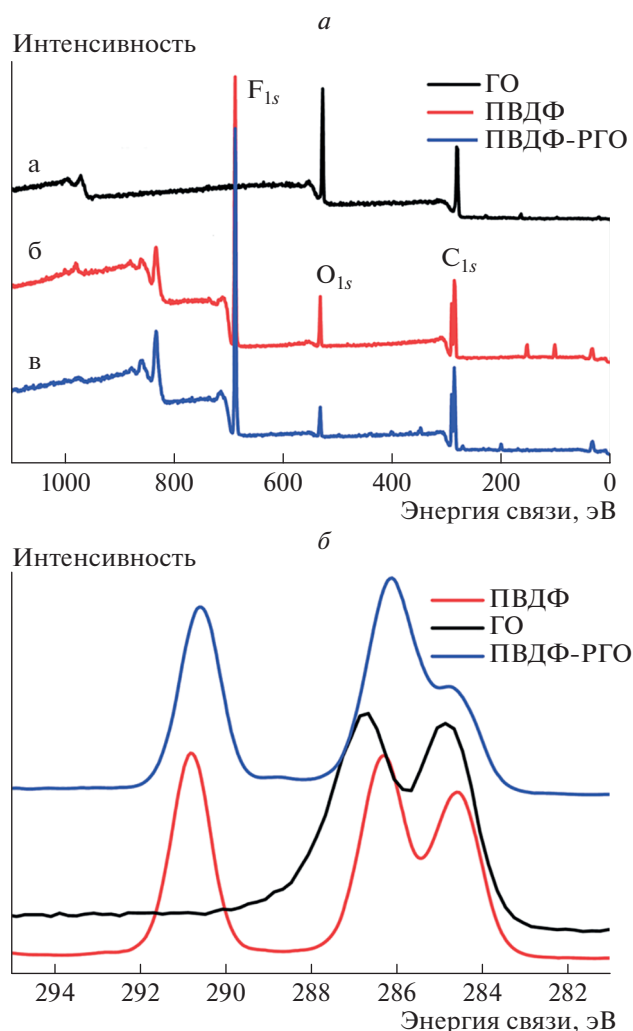


Рис. 1. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии ПВДФ, графеноксида и композита ПВДФ–графеноксид; *a* – обзорный спектр, *б* – линия C_{1s} [11].

полимер–графеноксид. Это проверялось использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 1). Можно отметить, что в предполагаемом взаимодействии участвует атом F. Действительно, если в чистом ПВДФ линия углерода (для связи C–F) характеризуется энергией 290.8 эВ, то в композите она снижается до 288.5 эВ (рис. 1б). Об активном взаимодействии между компонентами смеси говорит также тот факт, что при переходе от ГО к его композиту с ПВДФ сильно меняется соотношение интенсивностей линий $\text{C}_{1s}/\text{O}_{1s}$ (рис. 1а). Данные КР-спектроскопии подтверждают такой вывод. Основной дублет ГО характеризуется полосами 1345 и 1607 cm^{-1} , в то время как в композите ГО/ПВДФ наблюдается ослабление отмеченных колебательных мод. За счет взаимодействия ГО с цепями ПВДФ обе полосы существенно смещаются к низким частотам.

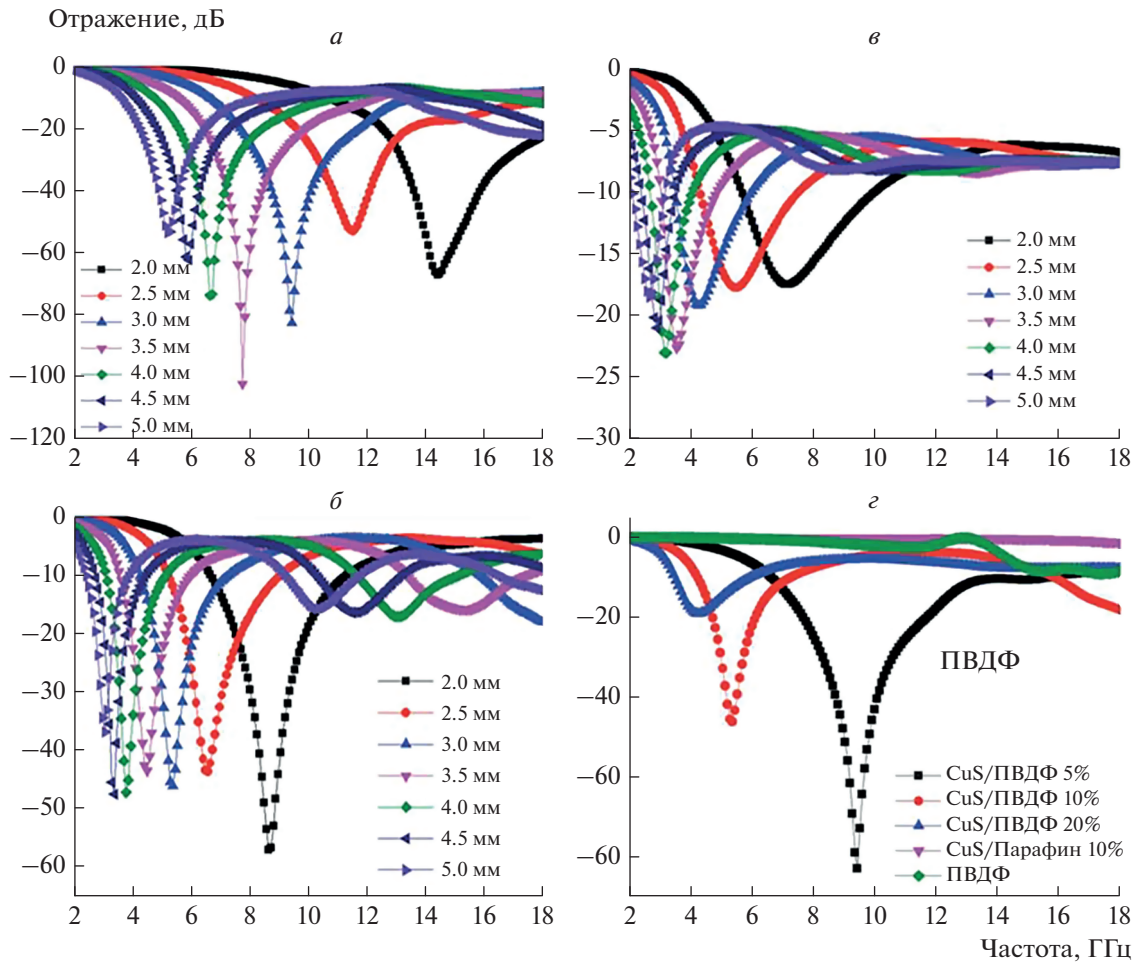


Рис. 2. Потери отражения, рассчитанные для композита CuS–ПВДФ с различной степенью наполнения: *a* – 5 вес. %, *б* – 10 вес. %, *в* – 15 вес. %; *г* – потери отражения, рассчитанные для различных материалов толщиной 3 мм [12].

там: 1337 и 1583 см⁻¹ [11]. При введении в матрицу ПВДФ микрокристаллов CuS также можно видеть активное воздействие сегнетоэлектрической среды на характеристики радио-поглощения [12]. Это демонстрируется данными на рис. 2, где можно видеть закономерности, отмеченные и на других материалах. Так, при всех концентрациях наполнителя повышение толщины образца сопровождается смещением минимума RL в соответствии с уравнением (1) к более низким частотам. Роль электроактивной полимерной матрицы на основе ПВДФ является определяющей. Действительно, как можно видеть из рис. 2г, замена ПВДФ на парафин снижает значение R , как минимум, на порядок. С другой стороны, повышение концентрации активного наполнителя приводит к снижению минимума R . Причину отмеченной “аномалии” сводят к тому, что при введении больших количеств CuS сильно растут значения действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости [12]. Другой причиной упомянутой “аномалии”

авторы этой работы называют проявление скин-эффекта.

По результатам анализа можно сделать следующие заключения.

1. На композитах с органической сегнетоэлектрической матрицей отмечено более повышенное снижение коэффициента отражения, чем на композитах с другими полимерными матрицами. На композите ПВДФ–CuS получены наиболее высокие значения RL в минимуме: 102 дБ при 7.7 ГГц.

2. Взаимодействия на границе раздела органический полимер–частица наполнителя играют в этих явлениях определяющую роль.

3. За повышенные значения поглощения в микроволновом диапазоне электромагнитных волн в рассмотренных полимерных композитах могут отвечать процессы поверхностного плазмонного резонанса.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-03-00493.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhu W., Wang L., Zhao R. et al.* // *Nanoscale*. 2011. V. 3. P. 2862.
2. *Liu T., Zhou P.H., Xie J.L. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. Art. № 033918.
3. *Li Z., Zhou W., Lei T. et al.* // *Alloys Compounds*. 2009. V. 475. P. 506.
4. *Li D., Jin H.-B., Cao M.-S. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 1523.
5. *Lu M.-M., Cao W.-Q., Shi H.-L. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 10540.
6. *Wang C., Han X., Xu P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. Art. № 072906.
7. *Kong L., Yin X., Zhang Y. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 19701.
8. *Nalva H.S.* *Ferroelectric polymers – chemistry, physics and applications*. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1995. 895 p.
9. *Кочервинский В.В.* // *Усп. хим.* 1999. Т. 68. С. 904.
10. *Wu Q., Shui W.-J., Wang G.-S.* // *Sci. Adv. Mater.* 2017. V. 9. P. 1401.
11. *Zhang X.-J., Wang G.-S., Cao W.-Q. et al.* // *RSC Adv*. 2014. V. 4. P. 19594.
12. *He S., Wang G.-S., Lu C. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 4685.