

**Емельянов Н.А.<sup>1</sup>, Белов П.А.<sup>1</sup>, Веляев Ю.О.<sup>1</sup>,  
Яковлев О.В.<sup>1</sup>, Чекаданов А.С.<sup>2</sup>, Кузьменко А.П.<sup>2</sup>,  
Аль Мандалави В.М.<sup>3</sup>, Коротков Л.Н.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Курский государственный университет

<sup>2</sup>Юго-Западный государственный университет

<sup>3</sup>Воронежский государственный технический университет

## **Структура и диэлектрический отклик композитных материалов в виде полимерных матриц, наполненных наночастицами ВаТiО<sub>3</sub> с модифицированной поверхностью**

*Получены композитные материалы в виде наполненных наночастицами ВаТiО<sub>3</sub> со средним размером 20 нм матриц полистирола с объемной долей содержания наполнителя 5-35%. Исследовано влияние особенностей структуры данных композитных материалов на их диэлектрические свойства. Показано, что наблюдаемая в композитах диэлектрическая нелинейность не связана с сегнетоэлектрическими свойствами наночастиц наполнителя и обусловлена явлениями на границе раздела фаз «наночастица-полимерная матрица».*

**Ключевые слова:** Композитные материалы, диэлектрический отклик, температурные зависимости диэлектрических свойств.

Функциональные композиты в виде наполненных сегнетоэлектрическими наночастицами ВаТiО<sub>3</sub> полимерных матриц являются одними из перспективных материалов СВЧ-электроники. В частности, к настоящему времени на их основе были реализованы фотонные кристаллы терагерцевого диапазона [1] и радиомаскирующие покрытия [2]. Однако агломерация наночастиц в полимерной матрице в процессе синтеза композитных структур приводит к неоднородности их диэлектрических свойств, что затрудняет активное практическое применение рассматриваемых материалов. Возможным путем решения указанной проблемы является предварительная модификация поверхности наночастиц с использованием различных химических соединений, например, поверхностно-активных веществ. Наличие модифицирующего слоя, препятствующего агломерации, может приводить к изменению межфазной адгезии [3], а также диполь-дипольного взаимодействия между частицами в матрице, например, за счет формирования электростатических состояний на границе раздела фаз [4]. Таким образом, модификация поверхности наночастиц может приводить к существенным изменениям в диэлектрических свойствах рассматриваемых композитов.

Наночастицы ВаТiО<sub>3</sub> были получены методом пероксидного синтеза. Согласно полученным дифрактограммам, полученные частицы имели кубическую кристаллическую фазу, а их средний размер, оцененный из уширения пиков дифрактограмм, составил около 20 нм [5]. Модификация поверхности олеатом натрия была выполнена по способу, описанному в [6]. Композиционные материалы на основе наночастиц ВаТiО<sub>3</sub> с поверхностью, модифицированной олеатом натрия, в полимерной матрице полистирола (С<sub>8</sub>Н<sub>8</sub>)<sub>n</sub> были получены следующим образом. Гранулы полистирола растворяли в толуоле, затем вводили частицы ВаТiО<sub>3</sub> с модифицированной поверхностью до достижения

необходимого объемного соотношения титаната бария и полистирола, после чего диспергировали суспензию ультразвуковым воздействием с использованием установки ИЛ 100-6/1 (23,5 кГц, 300 Вт, 15 минут). Затем суспензия наносилась на полированную поверхность, на которой после испарения растворителя формировалась пленка композиционного материала [7].

Изучение структуры полученных композитов было выполнено методом малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXSess mc<sup>2</sup>, Anton Paar, Austria) в режиме линейной коллимации Cu K<sub>α</sub>.

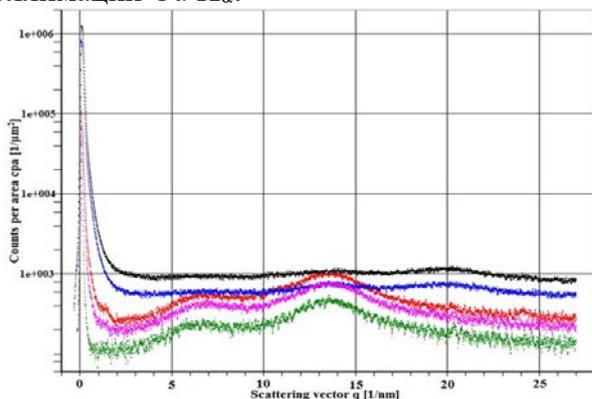


Рисунок 1. МУРР для пленки полистирола (зеленый) и композитов с 5% (розовый), 10% (красный), 15% (синий) и 30% (черный) объемным содержанием наночастиц BaTiO<sub>3</sub>

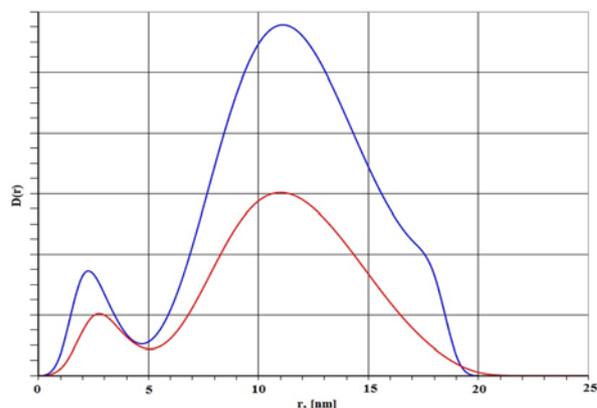


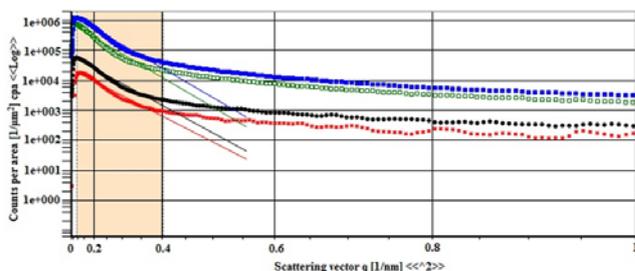
Рисунок 2. Распределение частиц по размерам в композитах с 5% (красный) и 10% (синий), объемным содержанием наночастиц BaTiO<sub>3</sub>

Структура, как чистой матрицы полистирола, так и композитов с 5 и 10% объемной долей наночастиц BaTiO<sub>3</sub> характеризуется наличием сферических включений средними радиусами около 0,5 и 1 нм. Дальнейший рост концентрации наночастиц BaTiO<sub>3</sub>, сопровождается исчезновением данных пиков, что связано с изменением структуры композита при переходе через порог перколяции [8] и формировании наночастицами BaTiO<sub>3</sub> в матрице бесконечного кластера (Рис. 1).

Распределение частиц BaTiO<sub>3</sub> по размерам в композитах рассчитано методом обобщенного непрямого Фурье-преобразования в программном пакете PCG Software 4.05.12. Прохождение через порог перколяции препятствует возможности получить распределение частиц по размерам в композитах с более высокой концентрацией наполнителя. Тем не менее, для данных композитов может быть вычислен радиус Гинье (Рис. 3):

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R_h^2, \quad (1)$$

где  $R_h$  – средний радиус монодисперсных частиц.



Vol. fraction, %	R <sub>g</sub> , nm	R <sub>h</sub> , nm
5	8.16±0,11	10.53±0,11
10	8.41±0,10	10.86±0,13
15	8.74±0,14	11.28±0,18
30	8.71±0,10	11.24±0,13

Рисунок 3. К вычислению радиуса Гинье для композитов с различной объемной долей наночастиц

Таким образом, для композитов с 5 и 10% объемным содержанием ВаТiO<sub>3</sub> средние размеры его частиц, полученные в рамках полидисперсной модели твердых сфер (Рис. 2) и оцененный из радиуса Гинье R<sub>g</sub> средний радиус монодисперсных частиц для композитов с более высоким содержанием наночастиц (Рис. 3) хорошо согласуются и составляют около 11 нм, что подтверждает уменьшение агломерации наночастиц в объеме полимерной матрицы за счет модификации их поверхности. При этом среднее расстояние между частицами *L* может быть выражено, как [9]:

$$L = \left[ \left( \frac{4\pi}{3\eta} \right)^{\frac{1}{3}} - 2 \right] \cdot \frac{D}{2}, \quad (2)$$

где  $\eta$  – концентрация частиц, *D* – их средний диаметр. Вычисленные таким образом средние расстояния между частицами в композитах с 5 и 10 % объемным содержанием наночастиц составляют 25 и 15 нм, соответственно. Известно, что наночастицы в данных структурах являются концентраторами механических напряжений, а толщина граничного слоя, в котором величина этих напряжений убывает на порядок, в сравнении со значением у межфазной границы, составляет  $\sim 1,7D$  [9]. Таким образом, для образцов композита с 5 и 10% объемным содержанием наночастиц ВаТiO<sub>3</sub> толщина данного слоя больше, чем среднее расстояние между частицами в композите, что позволяет сделать вывод о распространении деформаций по всему объему матрицы в композите.

Измерения диэлектрического отклика композитов проводили с использованием измерителя Е7-20 на частоте 100 кГц в присутствии электрического смещающего поля *E*, которое плавно изменялось в пределах от -23 до 23 кВ/см. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости измерялась в режиме медленного нагрева образца 2 С<sup>о</sup>/мин. Было установлено, что диэлектрические свойства полученных композитов характеризуются реверсивной нелинейностью (Рис. 4). Кривая  $\epsilon(E)$  не имеет гистерезиса, симметрична относительно оси ординат и удовлетворительно описывается формулой

$$\epsilon(E) \approx \epsilon - \epsilon_2 E^2, \quad (3)$$

где  $\epsilon_2$  – нелинейная составляющая диэлектрического отклика

Было установлено, что описанная зависимость  $\epsilon(E)$  наблюдается, как ниже, так и выше температуры Кюри ( $T_C \approx 120$  °С [10]) для титаната бария (Рис. 5). Это однозначно указывает на то, нелинейный диэлектрический отклик непосредственно не связан с сегнетоэлектрическими явлениями во внедренных частицах ВаТiO<sub>3</sub>.

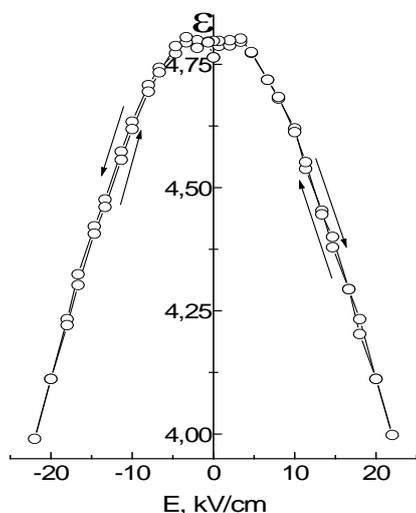


Рисунок 4. Зависимость  $\epsilon(E)$ , наблюдаемая при комнатной температуре

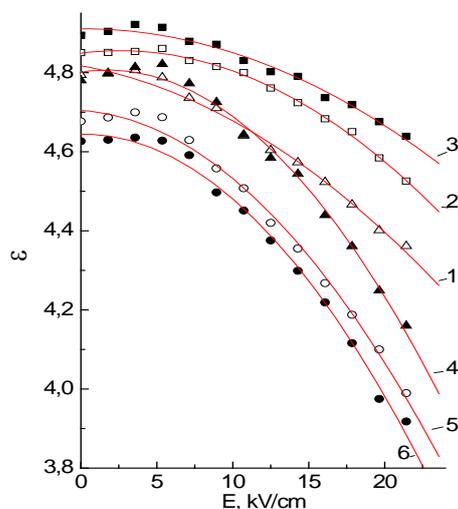


Рисунок 5. Зависимость  $\epsilon(E)$ , наблюдаемая при температурах: 22 (1), 63 (2), 110 (3), 130 (4), 152 (5) и 184 °С (6)

Таким образом, можно констатировать, что нелинейный диэлектрический отклик в исследуемом нанокompозите не связан с сегнетоэлектрическими свойствами частиц титаната бария. Поскольку второй компонент композиционного материала - полистирол является линейным диэлектриком, т.е. не может служить «источником нелинейности», то уместно предположить, что обнаруженная диэлектрическая нелинейность обусловлена процессами поляризации в граничном слое полистирол – частица BaTiO<sub>3</sub>. Механические напряжения на границе раздела фаз, а также наличие модифицирующего слоя ПАВ, скорее всего, и являются источниками наблюдаемой нелинейности диэлектрического отклика полученных композитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00378 мол\_а.

#### Библиографический список

1. J. Lott, Ch. Xia, L. Kosnosky, C. Weder, J. Shan Terahertz Photonic Crystals Based on Barium Titanate/Polymer Nanocomposites. *Advanced Materials* 2008, Vol. 20, Iss. 19, P. 3649 – 3653.
2. А.В. Щелокова, И.М. Мельчакова, А.П. Слобожанюк, Е.А. Яновская, К.Р. Симовский, П.А. Белов Экспериментальные реализации маскирующих покрытий. *УФН* 2015, Т. 185, № 2, С. 181 – 206.
3. Г.В. Козлов Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов. *УФН* 2015, Т. 185, № 1, С. 35 – 64.
4. Ю.А. Гороховатский, А.А. Гулякова Исследование релаксации заряда в пленках ударопрочного полистирола с включениями диоксида титана. *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена* 2011, № 141, С. 25 – 33.
5. A.P. Kuzmenko, A.S. Sizov, O.V. Yacovlev, N.A. Emelianov Formation of Spherical Nanoparticles BaTiO<sub>3</sub> by Peroxide Method. *Journal of Nano- and Electronic Physics* 2013, Vol.5, №. 4, 04024
6. S. Chang, W. Liao, C. Ciou, J. Lee, C. Li An efficient approach to derive hydroxyl groups on the surface of barium titanate nanoparticles to improve its chemical modification ability. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009, Vol. 329, P. 300–305.
7. N.A. Emelianov Structure and dielectric properties of composite material based on surface-modified BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles in polysterene. *European Physical Journal Applied Physics* 2015, Vol.69, Iss. 1. 10401.
8. H. Scher and R. Zallen Critical density in percolation processes. *J. Chem. Phys.* 1970, Vol. 53, P. 3759–3761.
9. В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, М.А. Сулов Влияние формы частиц наполнителя на прочность полимерного композита. *ЖТФ* 2007, Т. 77, Вып. 6, С. 135 – 138.
10. М. Лайнс, А. Гласс Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.