

# Структура и диэлектрические свойства полимерных нанокпозиционных материалов на основе железа в матрице поливинилиденфторида

\*М. А. Рамазанов<sup>а</sup>, \*\*Дж. Р. Султанова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Бакинский государственный университет,

г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика, \*e-mail: [mamed\\_r50@mail.ru](mailto:mamed_r50@mail.ru)

<sup>б</sup>Национальное аэрокосмическое агентство,

г. Баку, AZ-1115, Азербайджанская Республика, \*\*e-mail: [ceyranrehmetova@mail.ru](mailto:ceyranrehmetova@mail.ru)

Поступила 21.04.2019

После доработки 07.05.2019

Принята к публикации 07.05.2019

Обсуждаются результаты исследования структуры и диэлектрические свойства полимерных нанокпозиционных материалов на основе поливинилиденфторида и наночастиц железа. Структурный анализ нанокпозиционных материалов и СЭМ исследования (SEM, Jeol JSM-7600 F) показывают, что размеры кластеров наночастиц Fe составляют 45–130 нм и равномерно распределены в полимерной матрице. При формировании в полимерной матрице наночастицы железа располагаются в объеме полимера и действуют так же, как структурообразователь, регулирующий физическую структуру полимерного материала. Изучение диэлектрических свойств нанокпозиционных материалов на основе ПВДФ+Fe показало, что их диэлектрическая проницаемость при малых концентрациях наночастиц Fe изменяется аналогично исходному полимерному материалу, но при больших концентрациях наблюдается различная зависимость. Установлено, что с 100 Гц частоты значение диэлектрической проницаемости уменьшается в зависимости от частоты и практически не изменяется при последующем увеличении частоты. Это связано с задержкой межфазной поляризации на высоких частотах по сравнению с частотой поля и, как следствие, ослаблением поляризационного процесса. Исследована температурная зависимость диэлектрической проницаемости, тангенса диэлектрических потерь, удельного сопротивления полимерных нанокпозиционных материалов на основе поливинилиденфторида и наночастиц железа. Начиная с температуры 373 К, в 5 и 10% объемном содержании наночастиц железа с увеличением температуры наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости, что объясняется уменьшением поляризации нанокпозиционных материалов в результате нарушения регулярности диполей.

**Ключевые слова:** поливинилиденфторид, нанокпозиционные структуры, полимер, диэлектрическая проницаемость, удельное сопротивление.

УДК 678.073:661.481

DOI: 10.5281/zenodo.3522281

## ВВЕДЕНИЕ

Получение полимерных нанокпозиционных материалов модифицированными наночастицами металла является одним из самых востребованных недавних исследований. Полимерные системы, содержащие гомогенно распределенные наночастицы металлов и оксидов металла, представляют собой материалы с уникальными магнитными, фотолюминесцентными, электретными и другими электрофизическими свойствами [1–4]. Интерес к таким системам возрос в последние годы из-за развития и широкого использования «пластиковой электроники».

Применение нанотехнологий в создании радиоэлектронных приборов и систем имеет большую перспективу для повышения эффективности производимой продукции, снижения себестоимости и уменьшения габаритов этих устройств. В частности, из нанокпозиционных материалов на основе полярных полимеров можно создавать преобразовательные устройства

с высокой чувствительностью, отличающиеся лучшими свойствами. Полярные диэлектрики как объемные материалы достаточно изучены и применимы, но как наноструктуры мало исследованы. Практическое применение этих материалов требует исследования электрофизических и диэлектрических свойств под воздействием внешних факторов (температуры, электрического поля и т.д.). Поливинилиденфторид (ПВДФ) является высокомолекулярным полимером, содержащий фтор, и весьма перспективным в качестве сегнетоэлектрического материала [5, 6]. Его полярность связана с наличием высокого дипольного момента группы  $\text{CF}_2 - \text{CH}_2$ . ПВДФ обладает уникальными диэлектрическими свойствами, которые зависят от полиморфного состава кристаллической фазы, морфологического разнообразия структуры, а также неоднородности аморфной зоны. Этот полимер также может иметь пьезоэлектрический эффект, сравнимый с кристаллическими неоргани-

ческими материалами. Эта особенность, а также высокая эластичность, химическая стойкость и легкость в обработке делают поливинилденфторидные пленки высокоэффективными. В то же время эти материалы могут использоваться в высокочувствительных сенсорных устройствах, а также для создания носителей информации. Последнее время были проведены активные исследования в этом направлении.

В представленной работе были изучены диэлектрические свойства нанокompозитов на основе ПВДФ и наночастиц железа.

## МАТЕРИАЛЫ

ПВДФ (Mw~530000, Sigma Aldrich), диметилформамид (chemically pure, 98% PLC). Наночастицы Fe были изготовлены по электровзрывной технологии [7], средний размер наночастиц составляет 20–100 нм.

## СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИЦИЙ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для синтеза нанокompозиционных материалов на основе ПВДФ+Fe сначала поливинилденфторид был растворен в его растворителе диметилформамиде при комнатной температуре. Затем наночастицы Fe размером 20–100 нм добавляли в систему растворимых полимеров при различных – 1, 3, 5, 7, 10% – объемных содержаниях наночастиц железа и интенсивно перемешивали в магнитной мешалке в течение 2 часов при 30–40°C [8]. После получения гомогенной смеси раствор полимера и наночастиц был помещен в чашку Петри, и нанокompозиты сушили в вакуумной печи в течение 1 дня. Тонкие нанокompозитные пленки были получены методом горячего прессования при температуре плавления ПВДФ и давлении 10 МПа.

Структурный анализ нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe изучался методом сканирующей электронной микроскопии (SEM, Jeol JSM-7600 F). Сканирование было проведено в SEI режиме при ускоряющем напряжении 15 кВ и рабочем расстоянии 4,5 мм.

Измерение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного сопротивления нанокompозитов проводилось с помощью измерителя иммитанса МНИПИ Е7-20. С применением широкополосного измерителя иммитанса Е7-20 осуществлялось измерение частотной зависимости емкостей и диэлектрических потерь при температуре  $T = 293$  К в интервале частот  $f = 25$  Гц – 1 МГц. Измерение диэлектрической

проницаемости в зависимости от температуры проводилось при  $f = 1$  кГц с помощью измерителя МНИПИ Е7-21. Значение удельного сопротивления в зависимости от температуры измерялось термометром Е7-13 А.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

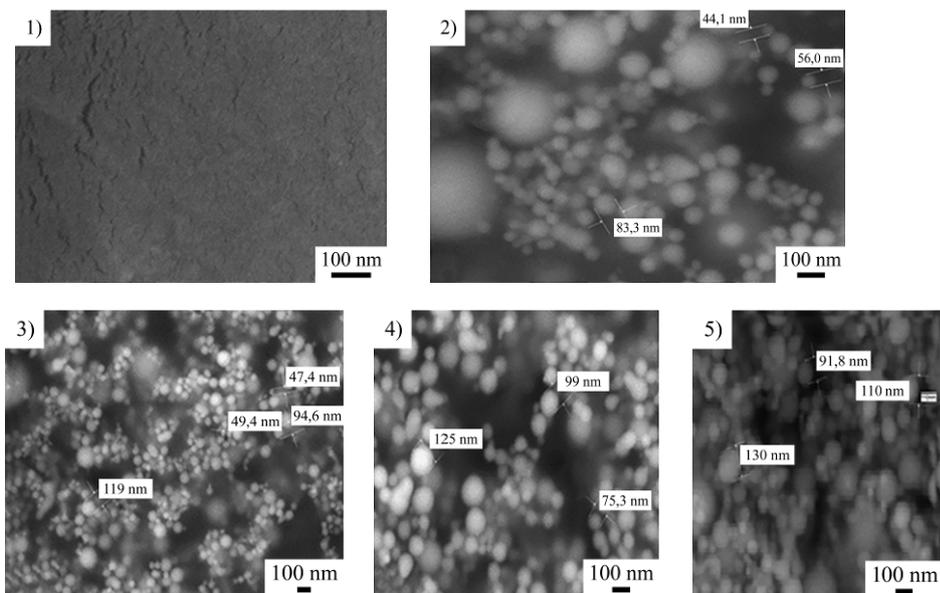
Морфология поверхности нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 приведены СЭМ-изображения нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe. Как видно из рис. 1, с увеличением объемного содержания в полимерной матрице растет количество наночастиц, а также размеры агломератов наночастиц в матрице [9, 10]. При объемном содержании 0,3% средний размер наночастиц железа в матрице составляет 44–84 нм, при 2% – 47–119, при 7% – 75–125 нм, при 10% – 91–130 нм.

На рис. 2 показан энергодисперсионный спектр нанокompозитов ПВДФ+Fe и, как видно, в матрице полимера преобладают в основном наночастицы железа, то есть нанокompозит состоит из чистого железа. На рис. 3 показано картирование по элементам нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe и ясно видно, что нанокompозиции состоят в основном из элементов С, F и Fe.

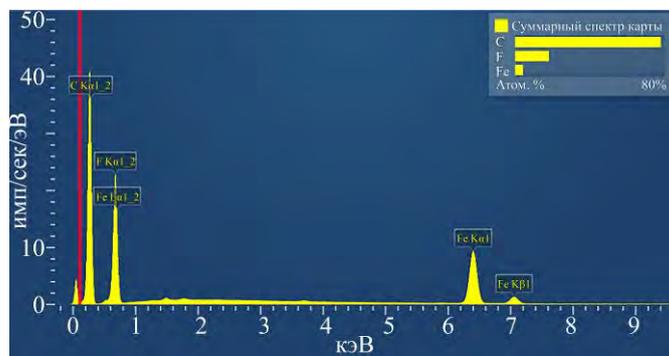
Как видно из микроскопических исследований, размеры основных кластеров наночастиц Fe в матрице составляют 45–130 нм. Изменение размера частиц в матрице объясняется агломерацией нанокластера Fe, обладающего высокой поверхностной энергией во время смешивания с полимером. Установлено, что при формировании в полимерной матрице наночастицы железа располагаются в объеме полимера и действуют так же, как структурообразователь, регулирующий физическую структуру полимерного материала (как центр кристаллизации).

В работе также были исследованы диэлектрические свойства нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe. На рис. 4 показана зависимость диэлектрической проницаемости нанокompозиций от частоты.

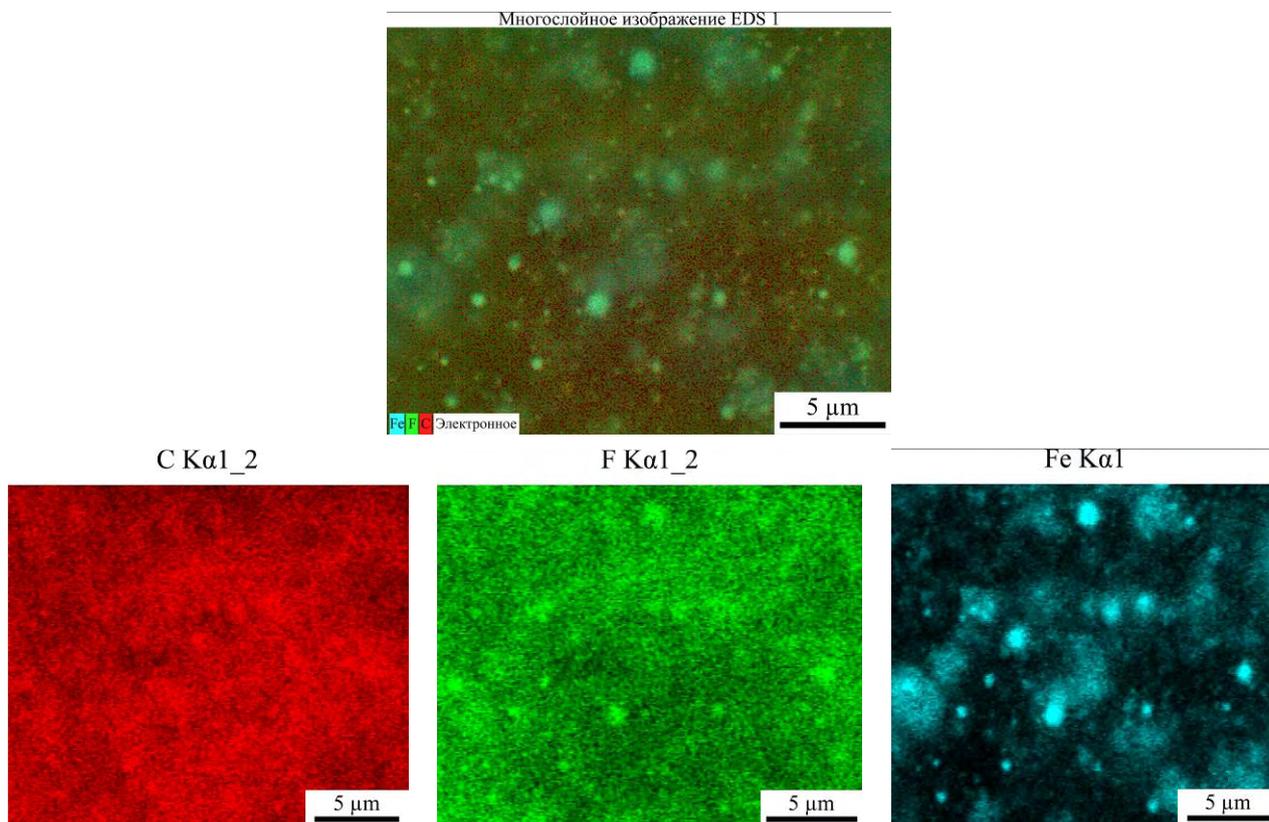
Как видно из рис. 4, значение диэлектрической проницаемости нанокompозитов меняется в зависимости от концентрации наночастиц Fe. Изучение диэлектрических свойств нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe показало, что диэлектрическая проницаемость нанокompозитов при малых концентрациях наночастиц Fe (ПВДФ+0,3% Fe) аналогично изменяется к исходному полимерному материалу, но при больших



**Рис. 1.** СЭМ-изображения нанокompозитов на основе: 1) ПВДФ; 2) ПВДФ+0,3% Fe; 3) ПВДФ+2% Fe; 4) ПВДФ+7% Fe; 5) ПВДФ+10% Fe.



**Рис. 2.** Энергодисперсионный спектр нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe.



**Рис. 3.** Энергодисперсионный спектр нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe.

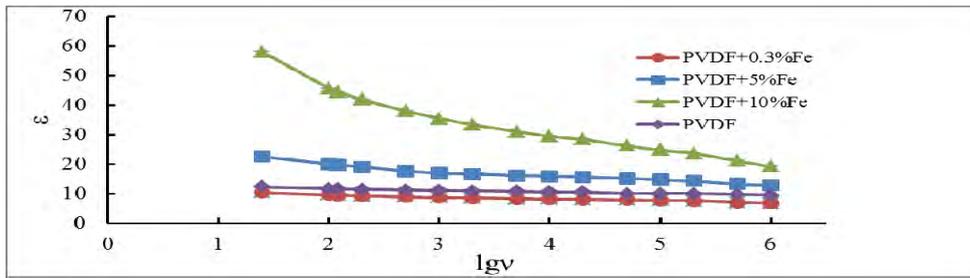


Рис. 4. Зависимость значения диэлектрической проницаемости нанокompозиций ПВДФ+Fe от частоты.

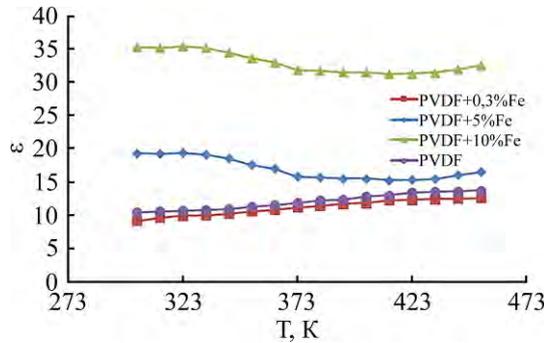


Рис. 5. Зависимость значения диэлектрической проницаемости нанокompозиций ПВДФ+Fe от температуры.

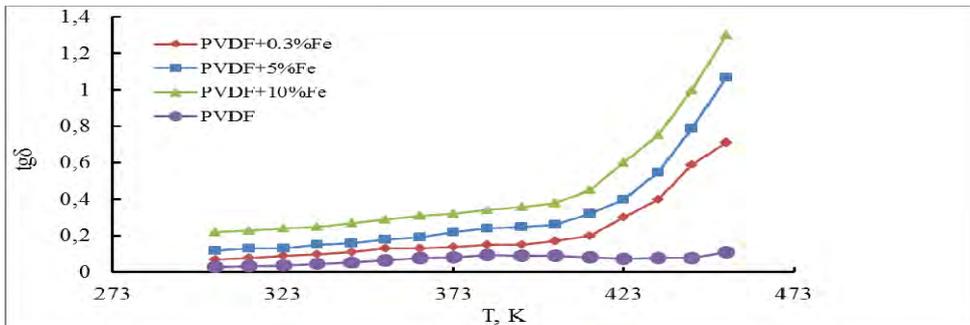


Рис. 6. Зависимость значения тангенса диэлектрических потерь нанокompозиций ПВДФ+Fe от температуры.

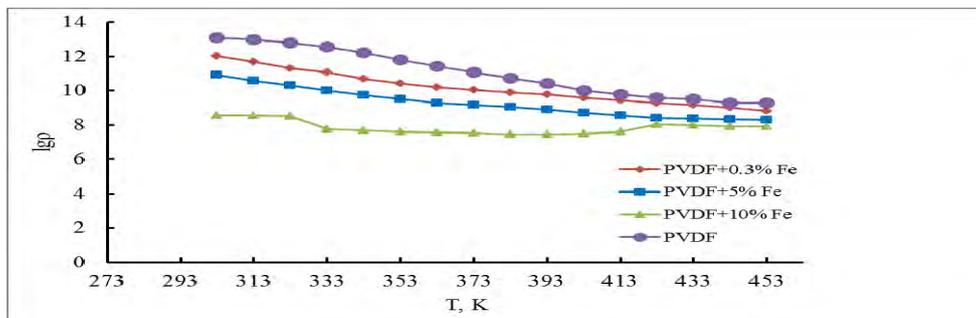


Рис. 7. Зависимость значения удельного сопротивления нанокompозиций на основе ПВДФ+Fe от температуры.

концентрациях наблюдается различная зависимость, так как в 5 и 10% объемных содержаниях наночастиц Fe и при малых частотах нанокompозиты обладают более высокой диэлектрической проницаемостью [11, 12]. Причиной этого является увеличение межфазной поляризации за счет роста количества проводящего наполнителя в полимерной матрице и, следовательно, повышается значение диэлектрической проницаемости. Из графика также видно, что, начиная с 100 Гц частоты, значение диэлектрической проницаемости уменьшается и практически не изменяется при последующем

увеличении частоты. Это связано с задержкой межфазной поляризации на высоких частотах по сравнению с частотой поля и, как следствие, ослаблением поляризационного процесса.

На рис. 5 показана зависимость значения диэлектрической проницаемости нанокompозиций на основе ПВДФ+Fe от температуры. Из графика видно, что при малых концентрациях нанонаполнителя для нанокompозиций на основе ПВДФ+Fe с объемным содержанием наночастиц железа 0,3% (ПВДФ+0,3% Fe) температурная зависимость диэлектрической проницаемости аналогично изменяется к исходному полимерному материалу, а при больших концентрациях

наблюдается различная зависимость наночастиц Fe. Так как, начиная с температуры 373 К в 5 и 10% объемных содержаниях наночастиц железа, с увеличением температуры наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости, что объясняется сокращением поляризуемой способности нанокompозитов в результате нарушения регулярности диполей.

На рис. 6 представлена зависимость значения тангенса диэлектрических потерь нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe от температуры. Как видно из графика, значение  $\text{tg}\delta$  увеличивается при увеличении температуры. Из-за повышенной температуры подвижность диполей и концентрация объемных зарядов увеличиваются, что приводит к росту проводимости нанокompозита и, как следствие, увеличению тангенса диэлектрических потерь.

Зависимость удельного сопротивления нанокompозитов ПВДФ+Fe от температуры приведена на рис. 7. Как показано на графике, удельное сопротивление нанокompозитов на основе ПВДФ+Fe снижается до 413 К, что связано с увеличением проводимости наночастиц в зависимости от температуры [12–14], так как с повышением температуры происходит возбуждение носителя заряда в зоне проводимости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе исследованы структуры и диэлектрические свойства полимерных нанокompозитов на основе поливинилиденфторида и наночастиц железа. Установлено, что при формировании в полимерной матрице наночастицы железа действуют так же, как структурообразователь, регулирующий физическую структуру полимерного материала. Исследована температурная зависимость диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, удельного сопротивления полимерных нанокompозитов на основе поливинилиденфторида и наночастиц железа, начиная с температуры 373 К в 5 и 10% объемном содержании наночастиц железа. Установлено, что с увеличением температуры наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости, а это объясняется уменьшением поляризуемой способности нанокompозитов в результате нарушения регулярности диполей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Dang Z.M., Yuan J.K., Zha J.W., Zhou T.Z. et al. *Prog Mater Sci.* 2012, **57**, 660–723.
2. He F., Lau S., Chan H.L., Fan J. *Adv Mater.* 2009, **21**, 710–715.
3. Kao K.C. *Dielectric Phenomena in Solids*. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.
4. Osaka T. and Datta M. *Energy Storage Systems for Electronics*. Amsterdam, Netherlands: Gordon & Breach 2001.
5. Wang G.Y., Huang X.Y. and Jiang P.K. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015, **7**, 18017–18027.
6. Zhang and Cheng Z.Y. *J Adv Dielectr.* 2011, **1**, 389–394.
7. Ramazanov M.A., Alizade R.A., Maharramov A.M., Hajiyeva F.V. et al. *J Inorg Organomet Polym Mater.* 2018, **5**, 2179–2186.
8. Teipel U. *Energetic Materials. Particle Processing and Characterization*. Weinheim: WileyVCH, 2005. P. 7–27, 203–226, 450–457, 509–528.
9. Ramazanov M.A., Maharramov A.M., Hajiyeva F.V., Sultanova J.R. *J Optoelectron Biomed Mater.* 2018, **10**(3), 83–90.
10. Ramazanov M.A., Maharramov A.M., Sultanova J.R., Hajiyeva F.V. et al. *J Ovonic Res.* 2016, **12**(4), 193–200.
11. Lin Zhang, Wei Wang, Xiaogang Wang, Patrick Bass and Cheng Z.-Y. *J Appl Phys Lett.* 2013, **103**, 232903.
12. Himani Sharma, Shubham Jain, Pulugurtha Markondeya Raj, Murali K.P. et al. *J Electron Mater.* 2015, **44**(10), 3819–3826.
13. Wang Z.Y., Fan H.Q., Su K.H., Wang X. et al. *Polymer.* 2007, **48**, 3226–3236.
14. Fang F., Yang W., Zhang M.Z. *J Polymer Sci.* 2007, **45**, 2563–2567.

## Summary

In this paper, the structure and dielectric properties of polymer nanocomposites based on polyvinylidene fluoride (PVDF) and iron nanoparticles have been investigated. Scanning electron microscopy studies show that, with increasing the volume fraction of iron particles, the supramolecular structure of the polymer changes and the size of the particles in the polymer increases (45–130 nm). It was demonstrated that the dielectric permittivity of nanocomposites based of PVDF + Fe varies similarly to pure polymer matrices at low concentrations of Fe nanoparticles; however, for high concentrations, a different dependence was observed. It was found that from 100 Hz the value of dielectric permittivity begins to decline and does not change practically during a further increase of frequency. This is due to the delay interfacial of polarization at high frequencies compared to the frequency of the field, thus weakening the polarization process. In addition, the temperature dependence of the dielectric permittivity, dielectric loss tangent, and the values of the specific resistivity of nanocomposites based on PVDF + Fe were studied. The dielectric permittivity has been observed to decline from 373 K in volumes of 5% and 10% of Fe nanoparticles in a polymer matrix, which is explained by an increase in temperature. The disturbance of the regularity of the dipoles therefore decreases of the polarization of the nanocomposites.

**Keywords:** polyvinylidene fluoride, nanocomposite structures, polymer, dielectric permittivity, specific resistivity.