

Elasto-elastic composite materials with a polymer matrix based on ultrafine iron and polyethylene

Yu. V. Kabirov^{†,1}, E. N. Sidorenko¹, N. V. Prutsakova², M. V. Belokobylsky¹,

A. O. Letovaltsev¹, E. V. Chebanova², E. B. Rusakova²

[†]salv62@mail.ru

¹Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344006, Russia

²Don State Technical University, Rostov-on-Don, 344010, Russia

In order to develop multifunctional materials that respond to external mechanical pressure and magnetic field, as well as have radio-absorbing properties, polymer composites based on low density polyethylene (LDPE) and ultrafine iron (Fe) have been synthesized in this work. The composites are synthesized at a temperature of 170°C and a pressure of 50 MPa in the presence of hydrocarbons. Phase composition of the obtained samples is studied by X-ray diffraction and optical microscopy. The electrical, piezoresistive, magnetoresistive properties of the samples, as well as their absorption capacity of electromagnetic field in the microwave frequency range are investigated. The samples near the percolation threshold of 20% LDPE / 80% Fe weight percent exhibit high extrinsic piezoresistance values of about 28% at a pressure of 170 kPa, with some hysteresis and have of about 3% tunnel magnetoresistance value in weak fields up to 4 kOe. The sensitivity of the 20% LDPE / 80% Fe sample in the investigated 0–170 kPa pressure range reaches the value of 94.1 $\mu\Omega/\text{Pa}$. Furthermore, samples near the percolation threshold demonstrate significant microwave energy absorption in the 3–12 GHz range at a level of up to 8 dB. The effect of synthesis processes — the melting and crystallization on polyethylene structural changes in the iron microgranules presence is studied by X-ray diffraction method. It is shown that after synthesis the average size of the perfect regions of polyethylene is increased by 40%, from 9 to 13 nm, and the degree of crystallinity also grows from 55% (before synthesis) to 67% (after synthesis). The estimation of prepared composites porosity which plays a significant role in their elasto-elastic properties gives the value of 40% for samples near the 20% LDPE / 80% Fe percolation threshold.

Keywords: composite, polyethylene, piezoresistance, magnetoresistance, absorption of microwave energy.

УДК: 537.9

Упруго-эластичные композитные материалы с полимерной матрицей на основе ультрадисперсного железа и полиэтилена

Кабиров Ю. В.^{†,1}, Сидоренко Е. Н.¹, Пруцакова Н. В.², Белокобыльский М. В.¹,

Летовальцев А. О.¹, Чебанова Е. В.², Русакова Е. Б.²

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344006, Россия

²Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону, 344000, Россия

В нашей работе с целью создания многофункциональных материалов, имеющих отклики на внешнее механическое давление и магнитное поле, а также обладающих радиопоглощающими свойствами, синтезированы полимерные композиты на основе полиэтилена низкой плотности (LDPE) и ультрадисперсного железа (Fe). Синтез композитов проведен при температуре 170°C и давлении 50 МПа в присутствии углеводородов. Фазовый состав полученных образцов изучен методами рентгеновской дифракции и оптической микроскопии. Исследованы электрические, пьезорезистивные, магниторезистивные свойства образцов, а также их поглощательная способность электромагнитного поля в микроволновом диапазоне частот. Образцы вблизи порога перколяции 20% LDPE / 80% Fe массовых процентов показывают высокие значения несобственной пьезорезистивности, порядка 28% при давлении 170 кПа, с некоторым гистерезисом и обладают туннельной магниторезистивностью со значением порядка 3% в слабых полях до 4 кЭ. В исследованной области давлений 0–170 кПа чувствительность образца 20% LDPE / 80% Fe достигает 94.1 мкОм/Па. Также образцы вблизи порога перколяции демонстрируют существенное поглощение СВЧ-энергии в диапазоне 3–12 ГГц на уровне до 8 дБ. С помощью рентгеновской дифракции проведена оценка

влияния на структурные изменения полиэтилена процессов синтеза — расплавления и кристаллизации в присутствии микрогранул железа. Показано, что после синтеза наблюдается увеличение среднего размера областей совершенства полиэтилена на 40%, с 9 до 13 нм, и увеличение степени кристалличности с 55% (до синтеза) до 67% (после синтеза). Проведенная оценка пористости приготовленных композитов, играющая значительную роль в их упруго-эластичных свойствах, показала величину 40% для образцов вблизи порога перколяции 20% LDPE / 80% Fe.

Ключевые слова: композит, полиэтилен, пьезорезистивность, магниторезистивность, поглощение СВЧ-энергии.

Многофункциональные активные материалы, имеющие возможность отклика на различные внешние воздействия, представляют собой интересные физические объекты, перспективные для технических применений [1–11]. Так, исследователи синтезируют композитные материалы на основе полиэтилена и частиц железа различной дисперсности. При этом наиболее часто используется полиэтилен высокой плотности, так как основное внимание при создании таких композитов уделяется их механическим — антифрикционным и пластичным свойствам, помимо электрических и магнитных свойств [9–11]. Однако потенциал многофункциональности синтезированных композитов авторами в ранее опубликованных работах не рассматривается.

В нашей работе синтезированы и исследованы композиты на основе более пластичного полиэтилена низкой плотности (LDPE) и ультрадисперсного железа (Fe). Целью работы была демонстрация нескольких свойств у одного и того же материала, приготовленного вблизи порога перколяции, 20% LDPE / 80% Fe массовых, со связностью 0–3, таких как несобственная пьезорезистивность, туннельная магниторезистивность, а также значительная величина поглощения СВЧ-излучения.

Пьезорезистивность — это изменение электрического сопротивления материала при воздействии на него внешнего давления. Традиционные пьезоэлементы нашли очень широкое применение в науке и технике [12]. Несобственный пьезорезистивный эффект в неупорядоченных композитных материалах представляет собой изменение электрического сопротивления образцов при приложении внешнего давления без появления электрической поляризации [1–8]. Эффект несобственной пьезорезистивности ярко проявляется вблизи порога перколяции при использовании в качестве диэлектрической упругой фазы — полимера, а проводящей — дисперсных частиц графита, металлов или полупроводников [1–8]. И если упругие свойства компонентов композита существенно различаются, то под воздействием внешнего давления электрическое сопротивление (как и диэлектрическая проницаемость) в области упругой деформации подобных составов может значительно изменяться. Электрические свойства таких композитов изменяются за счет изменения расстояний между проводящими частицами. Активно проводятся исследования также и магнитореологических эластомеров — композитов, где наполнителем органической матрицы служат ферромагнитные нано- и микрочастицы [3–8]. Во внешнем магнитном поле изменяются электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость и упругие свойства таких эластомеров. Композиты на основе органической матрицы и магнитных частиц могут найти весьма широкое применение: от магнитных и сейсмических датчиков,

конверсионных преобразователей механической энергии до тактильных сенсоров роботов и искусственных мышц [6].

Отметим, что сенсоры давления на основе несобственного пьезорезистивного и магнитодиэлектрического эффекта в композитах не требуют усилителей и сложных преобразователей сигнала. Изменения электрического сопротивления при внешних давлениях фиксируются чувствительным омметром.

В данной работе, помимо несобственного пьезорезистивного эффекта, выполнено исследование магниторезистивных свойств синтезированных нами образцов вблизи порога перколяции. В этом случае магниторезистивность обусловлена возможным спин-зависимым туннелированием носителей заряда между проводящими гранулами железа, в отличие от туннельных эффектов в композитах с использованием манганитов [2]. Также исследовано поглощение СВЧ-энергии в диапазоне 3–12 ГГц.

Синтез образцов проводился по технологии, подробно описанной в работе [2]. Физические свойства образцов (плотность, пьезорезистивность), синтезированных по описанной технологии, имеют удовлетворительную воспроизводимость. Для каждой концентрации полиэтилена: 2, 5, 10, 12, 15, 20, 25, 30 мас.% полиэтилена синтезированы 5–6 образцов. Отклонения электрического сопротивления от средних значений серии не превышали 6–7%.

Приготовленные образцы композитов имели форму таблеток диаметром 12 мм и высотой 1.5–3.5 мм с алюминиевыми или медными электродами. Для характеристики образцов использована оптическая микроскопия (Carl Zeiss) и рентгеновская дифрактометрия (ДРОН-3М и ARL-X'TRA). Поскольку частицы железа довольно велики, наиболее репрезентативной оказалась оптическая микроскопия. Микроструктура одного из образцов показана на Рис. 1.

В качестве проводящего компонента в нашей работе использовано ультрадисперсное α -железо (пространственная группа $Im\bar{3}m$, № 229, параметр ячейки $a = 2.8751 \text{ \AA}$) со средним размером кристаллитов по оценке с помощью микропористой сетки около 40 мкм. Следует отметить, что соотношение объемов компонентов V_{LDPE}/V_{Fe} в образце вблизи порога перколяции 20% LDPE / 80% Fe составляет: $(V_{LDPE}/V_{Fe}) = 0.25 \cdot (7.87/0.92) = 2.14$ (использованы значения плотности железа и полиэтилена).

На Рис. 2 приведена рентгенограмма одного из образцов, 20% LDPE / 80% Fe.

Для уточнения структурных параметров полиэтилена низкой плотности использована модель [13].

Особый интерес вызывают структурные изменения полиэтилена после процессов синтеза, его расплавление

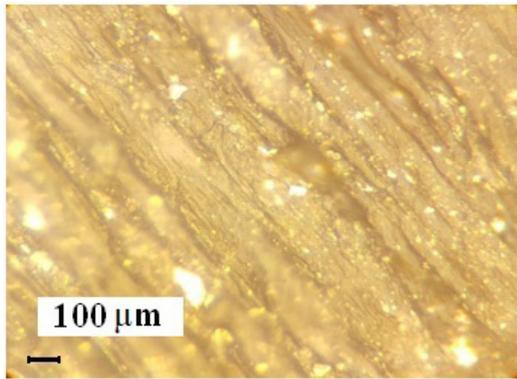


Рис. 1. (Color online) Микроструктура поверхности образца 20% LDPE / 80% Fe. Более светлые участки поверхности соответствуют гранулам железа, более темные — полиэтилену.

Fig. 1. (Color online) Surface microstructure of 20% LDPE / 80% Fe sample. Lighter areas of the surface correspond to iron granules, darker — polyethylene.

и кристаллизация в присутствии микрогранул железа. Полученные с помощью данных рентгеновской дифракции структурные характеристики полиэтилена отражены в Табл. 1.

Следует отметить некоторое уменьшение объема кристаллической ячейки полиэтилена после процессов нагрева и охлаждения под небольшим давлением (20 МПа) во время синтеза образцов. При этом наблюдается увеличение среднего размера областей совершенства (D), примерно на 40%. Оценка изменения степени кристалличности полиэтилена показывает ее возрастание с 55% (до синтеза) до 67% (после синтеза).

Ясно, что упруго-эластичные свойства связаны с пористостью образца. Объемная пористость K образцов оценена согласно формуле:

$$K = ((V_R - V_C) / V_C) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где V_R — объем реального образца, V_C — расчетный объем образца согласно литературным данным плотности

железа (7.87 г/см^3) и полиэтилена (0.92 г/см^3). Так, для образца на пороге перколяции 20% LDPE / 80% Fe величина пористости относительно велика и равна $K = 40\%$.

Измерения электрического сопротивления серии образцов в зависимости от одноосного механического давления проведены двухэлектродным методом амперметра-вольтметра с дублированием измерителем Ш-300 на калиброванной установке с собственным сопротивлением 50 мОм и точностью до 0.5 кПа. Геометрия измерения: направление тока вдоль направления одноосного сжатия. Расчет пьезорезистивности PR проводился по формуле:

$$PR = ((R_0 - R_p) / R_0) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где R_0 — электрическое сопротивление образца без приложенного давления, R_p — значение электрического сопротивления под давлением P . Следует отметить экстремальный характер зависимости пьезорезистивности приготовленных образцов от концентрации полиэтилена. Максимальное значение пьезорезистивности наблюдается вблизи порога протекания — для образца 20% LDPE / 80% Fe. Следует отметить, что при концентрации полиэтилена ниже 5% и выше 25% массовых влияние давления в области упругой деформации на электрическое сопротивление образцов весьма незначительно, Рис. S1 (дополнительный материал). Наибольший рост сопротивления образцов в зависимости от содержания в них полиэтилена (в сотни раз — с 50–70 Ом до 30 кОм) наблюдался в интервале концентраций полиэтилена 20–25 мас.%. Порог перколяции композитов определен в области концентраций полиэтилена около 30 мас.%. Согласно литературным данным, порог протекания сильно зависит не только от массовых соотношений компонентов, но и от формы проводящих и диэлектрических частиц, а также от технологии приготовления образцов [1,14]. На Рис. 3 представлена зависимость электрического сопротивления одного из образцов вблизи порога протекания от приложенного давления.

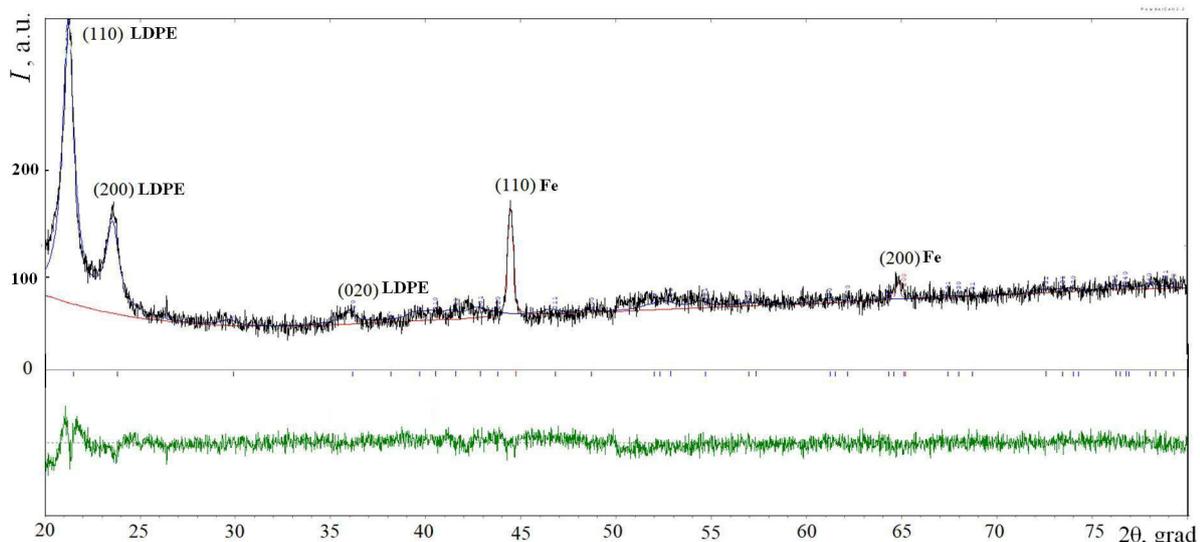


Рис. 2. Рентгенограмма образца 20% LDPE / 80% Fe с разностным профилем, R -фактор 4%.

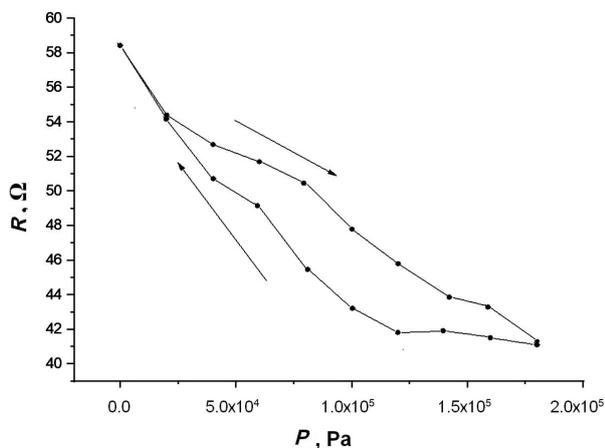
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of 20% LDPE / 80% Fe sample with a difference profile, R -factor of 4%.

Табл. 1. Характеристики матрицы полиэтилена до и после синтеза образца 20% LDPE / 80% Fe.**Table 1.** Characteristics of the polyethylene matrix before and after the synthesis of 20% LDPE / 80% Fe sample.

Фаза Phase	Группа симметрии Symmetry group	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	hkl	$2\theta, \text{град}$ $2\theta, \text{deg}$	$\beta, \text{град}$ β, deg	$D, \text{Å}$	Степень кристалличности, % Degree of crystallinity, %
LDPE до синтеза LDPE before synthesis	$Pnam$	7.5720	5.0026	2.5606	97.2	110	21.27	0.82	103	55
						200	23.50	1.05	81	
						Среднее D Average D			92	
LDPE после синтеза LDPE after synthesis	$Pnam$	7.5520	5.0172	2.5226	95.6	110	21.22	0.57	148	67
						200	23.57	0.75	113	
						Среднее D Average D			131	

Характер зависимости $R(P)$, показанный на Рис. 3, является гистерезисным. Однако после снятия давления значение электрического сопротивления восстанавливается. Время ожидания в каждой точке измерений в связи с наличием релаксационных процессов, характерных для полиэтилена, составляло 100 секунд. Уменьшение электрического сопротивления образцов достигает 28% при увеличении давления от 0 до $1.7 \cdot 10^5$ Па. В исследованной области давлений чувствительность образца 20% LDPE / 80% Fe достигает 94.1 мкОм/Па.

Известно, что в композитах проводник-диэлектрик на пороге перколяции в случае наличия проводящих гранул d -металлов наблюдается туннельная магниторезистивность [15]. Изучение отрицательной изотропной магниторезистивности (MR) приготовленных композитов проведено в нашей работе при воздействии постоянного магнитного поля напряженностью до 4 кЭ. Магниторезистивность была исследована по методике, описанной в [16]. Значения MR в исследованных нами образцах меньше, чем величины MR в керамических составах на основе магнитного полупроводника $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)/ Sb_2O_3 , синтезированных по одношаговой технологии [16], но сравнимы с результатами работ по изучению магниторезистивности в полимер-

**Рис. 3.** Зависимость электрического сопротивления образца 20% LDPE / 80% Fe от приложенного давления. Стрелками отмечен прямой и обратный ход.**Fig. 3.** Dependence of the electrical resistance of 20% LDPE / 80% Fe sample on the applied pressure. The arrows indicate the direct and reverse course.

ных композитах на основе наночастиц железа [17]. Наибольшие изменения величины магниторезистивности при наложении магнитного поля среди синтезированных нами образцов обнаружены в образце состава 20% LDPE / 80% Fe. Его электрическое сопротивление линейно уменьшается на 3% при увеличении напряженности магнитного поля до 4 кЭ.

В настоящее время композиционные радиопоглощающие материалы с матрицей из высокомолекулярных полимерных соединений и частицами ферро- или ферромагнитных материалов в качестве наполнителя эффективно работают в качестве поглотителя электромагнитных волн на металлических поверхностях [18,19].

Нами выполнена оценка поглощения СВЧ-энергии синтезированными материалами в диапазоне 3–12 ГГц с помощью метода, описанного в работе [20]. На Рис. 4 представлен характерный спектр поглощения СВЧ-энергии композита с концентрацией 80% ультрадисперсного железа и 20% полиэтилена при комнатной температуре.

Данный композит имеет одинаковое поглощение энергии на уровне 8 дБ в области частот (7–12 ГГц). Известно [21], что для максимального поглощения СВЧ-энергии наноструктурированные композиционные радиопоглощающие материалы на полимерной основе должны обладать специфической структурой. В частности, такие особенности этой структуры, как: наличие развитой электропроводящей наносети, присутствие электроизолированных наночастиц ферромагнетика и наличие диэлектрических потерь, по-видимому, характерны и для исследованных нами образцов. В этом случае можно рассматривать несколько механизмов поглощения СВЧ-энергии. В замкнутых цепочках, образованных микрогранулами железа, в полимере, помещенном в электромагнитное поле, появляются токи Фуко [22]. Кроме того, в переменном электромагнитном поле могут возникать резонансные процессы при перемагничивании малых кластеров железа, а также энергия поля расходуется на диэлектрическую поляризацию матрицы.

Следует отметить, что вследствие адгезии полиэтилена и частиц железа при температуре синтеза исследованных композитов уменьшается возможность окисления гранул железа и, следовательно, повышается длительность функционирования устройств на основе таких чувствительных материалов [23].

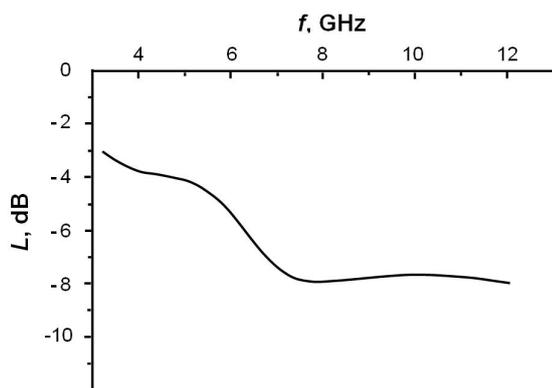


Рис. 4. Спектр поглощения энергии электромагнитного поля композита 20% LDPE / 80% Fe.

Fig. 4. Energy absorption spectrum of the electromagnetic field for 20% LDPE / 80% Fe composite.

Таким образом, в нашей работе синтезированы по достаточно простой технологии двухфазные композиты — полиэтилен низкой плотности и ультрадисперсное железо с различным соотношением компонентов. Методом рентгеноструктурного анализа проведена оценка изменения структуры полиэтиленовой матрицы после синтеза композитов. В образцах вблизи порога перколяции — 80% LDPE / 20% Fe увеличивается степень кристалличности LDPE с 55 до 67% наряду с увеличением областей когерентного рассеяния LDPE на 30%. Образцы состава 80% LDPE / 20% Fe показали наиболее высокие значения несобственной пьезорезистивности в системе композитов LDPE/Fe. Электрическое сопротивление образцов 80% LDPE / 20% Fe уменьшается на 28% при воздействии одноосного давления 170 кПа. Чувствительность к давлению таких составов составила 94.1 мкОм/Па. Кроме того, исследования поглощения СВЧ-излучения в диапазоне 3–7 ГГц показали, что составы 80% LDPE / 20% Fe имеют значительные величины радиопоглощения порядка 8 дБ. В таких составах вблизи порога перколяции обнаружена также отрицательная изотропная магниторезистивность порядка 3% в постоянном магнитном поле 4 кЭ.

Дополнительный материал / Supplementary material.

Электронная версия статьи содержит дополнительный материал, доступный безвозмездно на сайте журнала (lettersonmaterials.com). / The online version of this paper contains supplementary material available free of charge at the journal's Web site (lettersonmaterials.com).

Литература/References

1. M.H.G. Wichmann, S.T. Buschhorn, J. Gehrman, K. Schulte. Phys. Rev. B. 80 (24), 245437 (2009). [Crossref](#)
2. Y.V. Kabirov, A.S. Bogatin, E.N. Sidorenko, M.V. Belokobylsky, A.S. Mikheykin, A.O. Letovaltsev, A.L. Bulanova, N.V. Prutsakova. Lett. Mater. 9 (2), 223 (2019). (in Russian) [Ю.В. Кабилов, А.С. Богатин, Е.Н. Сидоренко, М.В. Белокобыльский, А.С. Михайкин, А.О. Летовальцев, А.Л. Буланова, Н.В. Пруцакова. Письма о материалах. 9 (2), 223 (2019).] [Crossref](#)

3. X.-W. Zhang, Y. Pan, Q. Zheng, X.-S. Yi. J. Polym. Sci. Part B. Polymer Physics. 38, 2739 (2000). [Crossref](#)
4. X. Zhang, Z. Yao, Z. Ge, K. Yao, R. Tao, T. Yu, J. Han. Journal of Testing and Evaluation. 45 (1), 303 (2017). [Crossref](#)
5. I. A. Belyaeva, M. Shamonin, E. Y. Kramarenko. Polymer. 127, 119 (2017). [Crossref](#)
6. C. Bartolozzi, L. Natale, F. Nori, G. Metta. Nature Materials. 15 (9), 921 (2016). [Crossref](#)
7. G.V. Stepanov, D.A. Semerenko, A.V. Bakhtiarov, P.A. Storozhenko. J. Supercond. Nov. Magn. 26, 1055 (2013). [Crossref](#)
8. I. Bica. J. Ind. Eng. Chem. 17 (1), 83 (2011). [Crossref](#)
9. M. Rusu, N. Sofian, D. Rusu, E. Neagu, R. Neagu. J. Polym. Eng. 21 (5), 469 (2001). [Crossref](#)
10. M. Tasdemir, H. O. Gulsoy. Intern. J. Polym. Mater. 57, 258 (2008). [Crossref](#)
11. A. Gungor. J. Appl. Polym. Sci. 99, 2438 (2006). [Crossref](#)
12. B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe. Piezoelectric ceramics. Moscow, Mir (1974) 288 p. (in Russian) [Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Москва, Мир (1974) 288 с.]
13. D. Li, L. Zhou, H. Wang, L. He, X. Yang. Materials. 12, 1746 (2019). [Crossref](#)
14. S. Kirkpatrick. Rev. Mod. Phys. 45 (4), 574 (1973). [Crossref](#)
15. S. A. Gridnev, Yu. E. Kalinin, A. V. Sitnikov, O. V. Stogney. Nonlinear phenomena in nano — and microheterogeneous systems. Moscow, Binomial. Knowledge Laboratory (2012) 352 p. (in Russian) [С. А. Гриднев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней. Нелинейные явления в нано — и микрогетерогенных системах. Москва, Бином. Лаборатория знаний (2012) 352 с.]
16. Yu. V. Kabirov, V.G. Gavrilyathenko, A.S. Bogatin, T.I. Chupachina, T.V. Gavrilyatchenko. Phys. Solid State. 57 (1), 16 (2015). (in Russian) [Ю.В. Кабилов, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Т.И. Чупахина, Т.В. Гавриляченко. ФТТ. 57 (1), 16 (2015).]
17. D. Zhang, R. Chung, A.B. Karki, F. Li, D.P. Young, Zh. Guo. J. Phys. Chem. C. 114, 212 (2010). [Crossref](#)
18. A.F. Latypova, Yu.E. Kalinin. Bulletin of Voronezh state technical University. 8 (6), 70 (2012). (in Russian) [А.Ф. Латыпова, Ю.Е. Калинин. Вестник Воронежского государственного технического университета. 8 (6), 70 (2012).]
19. V.A. Zhuravlev, V.I. Suslyayev, E. Yu Korovin, O.A. Dotsenko. Electronic scientific journal "Investigated in Russia". 35, 404 (2010). (in Russian) [В. А. Журавлев, В. И. Суляев, Е. Ю. Коровин, О. А. Доценко. Электронный научный журнал «Исследовано в России». 35, 404 (2010).]
20. E.N. Sidorenko, E. Privalov, A.A. Demchenko, Yu. V. Kabirov, E. V. Chebanova, I.I. Nathan. Conference Proceedings. 2019 Radiation and Scattering of Electromagnetic Waves (RSEMW 2019). Danvers, IEEE Xplore Digital Library (2019) p. 464.
21. D.N. Kondratyev, V.G. Zhuravsky. Nanoindustry. 4, 14 (2008). (in Russian) [Д. Н. Кондратьев, В. Г. Журавский. Наноиндустрия. 4, 14 (2008).]
22. A.N. Lagarkov, L.V. Panina, A.K. Sarychev. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 93, 215 (1987).
23. O.G. Maksimova, A.V. Maksimov, A.I. Moiseeva. J. Adv. Diel. 6 (1), 1650004 (2016). [Crossref](#)