

УДК 537.8.029.6; 621.37.029.6

*В.И. СУСЛЯЕВ\**, *В.П. ФЕДИН\*\**, *А.И. РОМАНЕНКО\*\**, *Д.Н. ДЫБЦЕВ\*\**, *Ю.П. ЗЕМЛЯНУХИН\**,  
*С.Б. АЛИЕВ\*\**, *С.А. САПЧЕНКО\*\**, *К.В. ДОРОЖКИН\**

## МИКРОВОЛНОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ Cr-MIL-101, Fe-MIL-101 И КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА<sup>1</sup>

Исследованы спектры диэлектрической проницаемости композиционных радиоматериалов на основе мезопористых полимеров Cr-MIL-101, Fe-MIL-101 и композитов на основе полианилина и коэффициентов прохождения электромагнитного излучения через плоские образцы этих материалов.

**Ключевые слова:** спектры диэлектрической проницаемости, коэффициент прохождения, композиционные радиоматериалы, мезопористые полимеры, полианилин.

Пористые металлорганические координационные полимеры привлекают всё большее внимание исследователей из разных стран в связи с их многообещающими применениями. Комбинируя ионы металлов или кластеры и разнообразные органические лиганды, можно получить огромное количество координационных полимеров с самыми разнообразными свойствами: большие площади поверхности, контролируемая пористость, низкая плотность, богатые возможности модификации как органических, так и неорганических частей каркаса и др. В последнее время пористые координационные полимеры привлекают большое внимание в связи с перспективами их широкого использования для разделения, сорбции и хранения газов, в качестве катализаторов, для создания лекарств пролонгированного действия и др. применений. Значительный прогресс достигнут в получении микропористых (с размерами пор менее 2 нм) координационных полимеров. Переход к мезопористым каркасам (размер пор более 2 нм) позволяет значительно расширить круг использования таких пористых сорбентов [1, 2]. Прежде всего представляет особый интерес изучить электромагнитные характеристики мезопористых полимеров для использования в качестве радиоматериалов высокочастотного диапазона.

В работе рассмотрены электрофизические свойства координационного мезопористого полимера Cr-MIL-101 с двумя типами каналов: 29 и 34 Å и полностью изоструктурного ему Fe-MIL-101 и электромагнитный отклик от плоских образцов этих материалов.

Измерения спектров комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  и коэффициента прохождения  $T$  на порошках этих материалов производились на спектрометре терагерцового диапазона СТД-21 [3] (рис. 1). Обозначения на рисунке: 1–3 – набор ламп обратной волны (ЛОВ); 4 – тефлоновые/полиэтиленовые линзы; 5 – тонкопленочный аттенюатор; 6 – амплитудный модулятор; 7 – сетчатый поляризатор; 8 – сетчатый делитель пучков; 9 – держатель образца; 10 – фазовый модулятор; 11 – фазовый компенсатор; 12 – поглотитель, блокирующий второе плечо при измерении коэффициента прохождения; 13 – сетчатый анализатор; 14 – поглощающая диафрагма; 15 – детектор на ячейке Голя.

Порошки засыпались в плоскую кювету с шириной внутренней полости 2 мм. Электрофизические характеристики материалов практически совпадают в области частот, где производи-

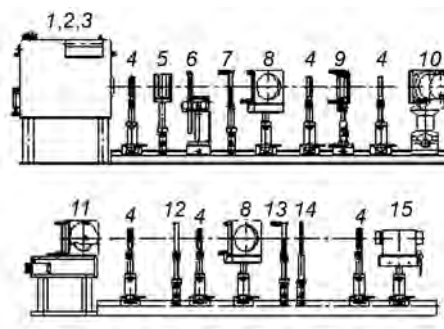


Рис. 1. Основные элементы терагерцового спектрометра СТД-21, установленные на первую (главную) и вторую (дополнительную) оптические рельсы

<sup>1</sup> Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8380 «Исследование влияния диэлектрической матрицы нанопористых координационных полимеров в композитах с полианилином на электропроводность и взаимодействие с гигагерцовым и терагерцовым электромагнитным излучением».

лись исследования (рис. 2 и 4), а расхождение в коэффициентах прохождения (рис. 3 и 5) можно объяснить небольшим различием толщины образцов.

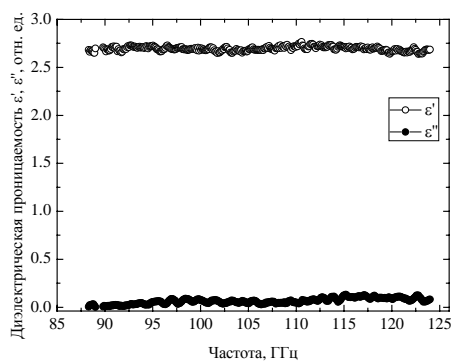


Рис. 2. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости Sr-MIL-101

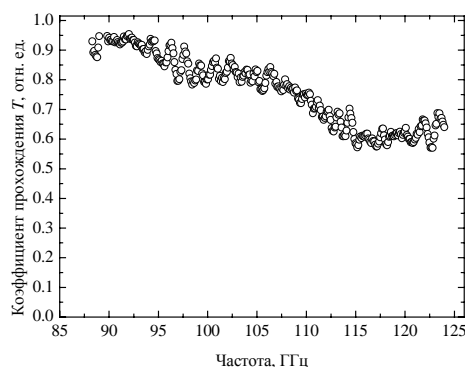


Рис. 3. Спектры коэффициента прохождения Sr-MIL-101

Уменьшение коэффициента прохождения в области частот около 110 ГГц вызвано в большей степени объемным резонансом и частично поглощением электромагнитной волны за счет роста мнимой составляющей, что отмечено в этом диапазоне.

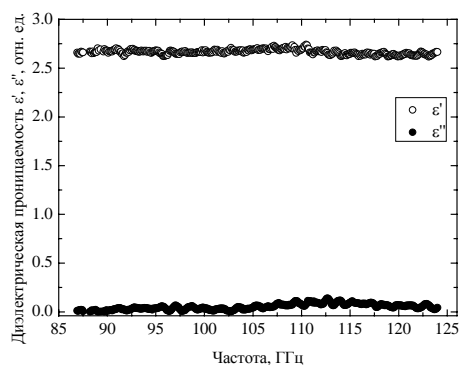


Рис. 4. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости Fe-MIL-101

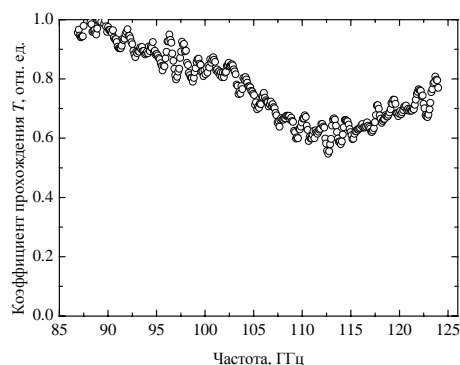


Рис. 5. Спектры коэффициента прохождения Fe-MIL-101

Электропроводящий полианилин может быть использован в электронных и светоизлучающих устройствах для защиты от электромагнитного излучения, от коррозии, для создания легких источников тока, антистатической защиты и в других областях [4]. Электропроводящие полимеры полианилин и полипиррол представляют собой органические высокомолекулярные полупроводники, уровень электронной проводимости которых в допированном состоянии составляет  $10^0$ – $10^1$  См·см<sup>-1</sup>. Указанные полимеры обладают высокой общей стабильностью и термостабильностью, их получают из дешевого и доступного сырья. Электропроводящие полимеры нашли широкое применение в различных сферах: электропроводящие, антистатические и радиопоглощающие покрытия, ингибирование коррозии металлов, электронные, оптоэлектронные устройства и датчики, химический и электрохимический катализ, энергосберегающие элементы (батареи, емкости, топливные элементы), химические и биологические сенсоры и т.д. [5–11].

Исследовались плоские образцы толщиной 2 мм полианилина в матрице. Образец 1 представляет собой полианилин, обладающий слабой проводимостью, образец 2 – координационный полимер с регулярными мезополостями, в которых размещены молекулы полианилина (длина цепи 90 звеньев  $\times$  5 Å = 450 Å), то есть собранную химическим образом фазированную решетку, в узлах которой находится металлический проводник. Длина в 450 Å будет в том случае, если предполагать, что он распрямлен, как струна. Гораздо более вероятен некий клубок размером в несколько десятков ангстрем.

Измерения проводились в двух диапазонах: от 26 до 40 ГГц рупорным методом (рис. 6) и от 190 до 240 ГГц квазиоптическим методом спектрометром терагерцового диапазона СТД-21 (рис. 1).

Блок-схема квазиоптической установки приведена на рис. 6: 1 – векторный анализатор цепей E8363B фирмы «Agilent Technologies»; 2 – коаксиально-волноводный переход; 3 – рупорные преобразователи; 4 – линзы с фокусным расстоянием 120 мм; 5 – линзы с фокусным расстоянием 60 мм; 6 – держатель образца с образцом [3, 12–19].

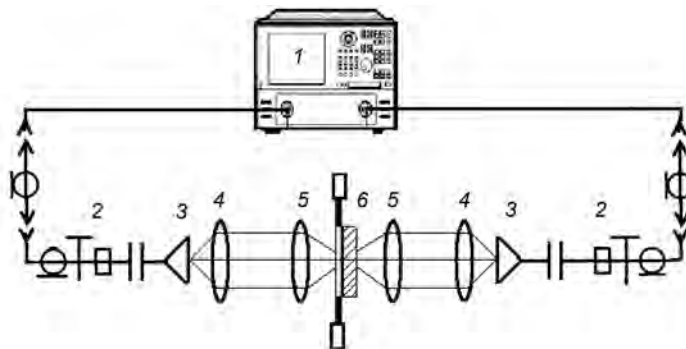


Рис. 6. Блок-схема рупорной установки

Плоский образец устанавливался таким образом, чтобы перекрыть отверстие, вырезанное в поглощающей пластине держателя, полностью. При этом удается избежать дифракционных искажений. После процедуры калибровки тракта с пустым держателем производились измерения матрицы рассеяния по следующему алгоритму:

1. Измерения производились не менее двух раз при разном расположении плоского образца (лицевая сторона и противоположная).
2. Измерялись все четыре элемента матрицы рассеяния:  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{22}$ ,  $S_{21}$ .
3. Соответствующие зависимости усреднялись.
4. Полученные зависимости сглаживались статистическим методом обработки экспериментальных данных методом Савицкого – Голея.

В диапазоне частот от 26 до 40 ГГц оба образца имеют коэффициент отражения (рис. 7 и 9) около 20 %, а коэффициенты прохождения (рис. 8 и 10) существенно отличаются, что говорит о разных механизмах поглощения электромагнитной энергии. Образец 2, имеющий более сложную структуру расположения нитей полианилина, обладает способностью поглощения почти в 4 раза большей, чем образец 1.

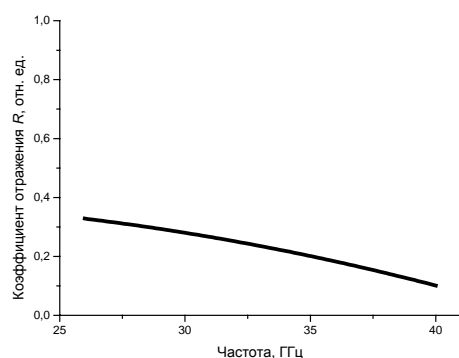


Рис. 7. Коэффициент отражения от плоского слоя образца 1

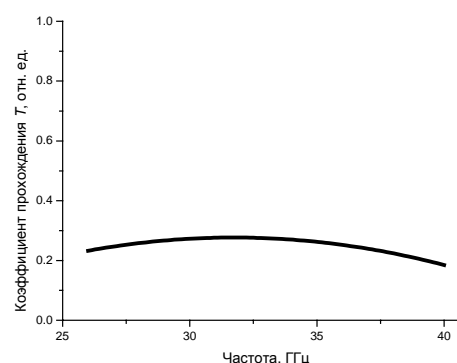


Рис. 8. Коэффициент прохождения от плоского слоя образца 1

Для объяснения наблюдаемых зависимостей коэффициентов отражения решена прямая задача вычисления этих коэффициентов по заданным значениям диэлектрической проницаемости. Начальные значения компонент диэлектрической проницаемости взяты из проведенных нами измерений, затем произведен фитинг для обеспечения наилучшего совпадения расчета и экспериментальных данных.

Расчет коэффициента отражения от слоя диэлектрика толщиной  $d$  проведен в плосковолновом приближении по формуле

$$R = \frac{\rho(1 - e^{-2i\gamma d})}{1 - \rho^2 e^{-2i\gamma d}}. \quad (1)$$

Здесь  $\rho = (Z - 1)/(Z + 1)$  – коэффициент отражения от передней грани магнитодиэлектрика,  $Z = \sqrt{\mu/\varepsilon}$  – волновое сопротивление,  $\gamma = k_0\sqrt{\mu\varepsilon}$  – постоянная распространения электромагнитной волны в слое магнитодиэлектрика,  $k_0 = \omega/c$  – волновое число свободного пространства,  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота электромагнитного процесса. Магнитная проницаемость  $\mu = 1 - i0$ , величины диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ , измеренные коаксиальным волноводным методом измерителем коэффициента передачи и отражения P2-4М российской фирмы «Микран» в диапазоне частот 10 МГц – 18 ГГц, приведены на рис. 11 и 12. В расчетах не учитывалась частотная дисперсия диэлектрической проницаемости, так как они произведены с целью оценки достоверности измерений. В этой области частот не наблюдается существенного отличия электрофизических свойств, которые отмечены в более высокочастотном диапазоне (см. рис. 3–5).

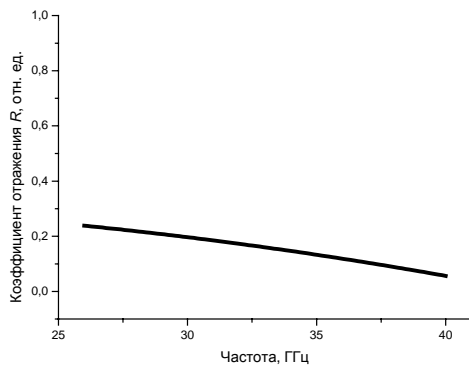


Рис. 9. Коэффициент отражения от плоского слоя образца 2

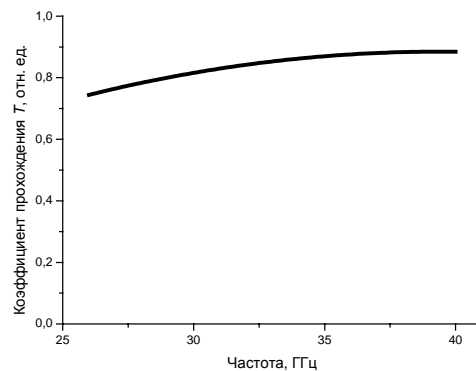


Рис. 10. Коэффициент прохождения от плоского слоя образца 2

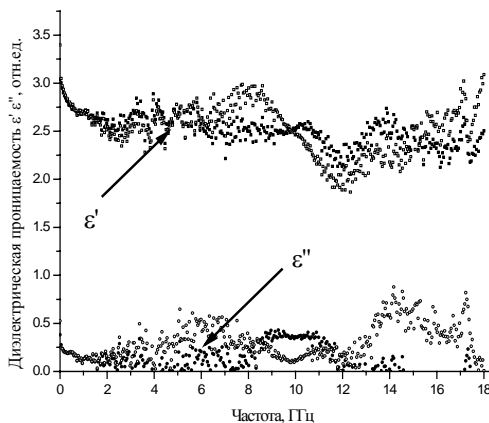


Рис. 11. Коэффициент отражения от плоского слоя образца 2

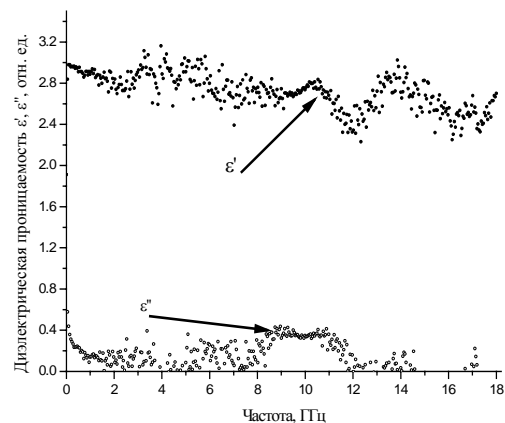


Рис. 12. Коэффициент отражения от плоского слоя образца 2

Коэффициенты отражения, измеренные в диапазоне частот 190–240 ГГц, также показывают слабые отражающие свойства исследуемых материалов (рис. 13 и 14). Коэффициенты прохождения близки к единице, что указывает на отсутствие поглощения электромагнитного излучения в этом диапазоне частот.

Аномальное поведение составляющих электромагнитного отклика в области частот 26–40 ГГц требует осмысления и дополнительных исследований.

По результатам работы можно заключить, что мезопористые полимеры Cr-MIL-101, Fe-MIL-101 и композиты на основе полианилина представляют определенный интерес в качестве материалов, активно взаимодействующих с электромагнитным излучением гигагерцового и терагерцового диапазонов. Представляет интерес продолжить исследования электромагнитных свойств данных материалов, внося определенные коррективы в технологию получения и в конструкцию образцов, изменяя их геометрические размеры.

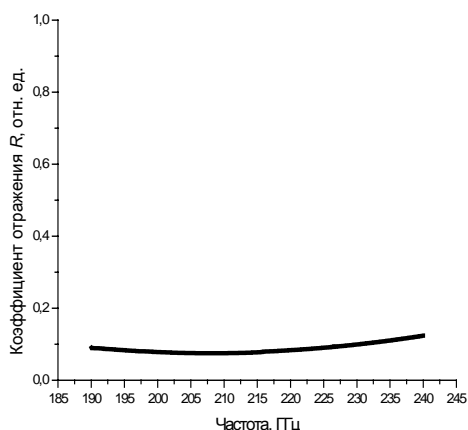


Рис. 13. Коэффициент отражения от плоского слоя образца 1

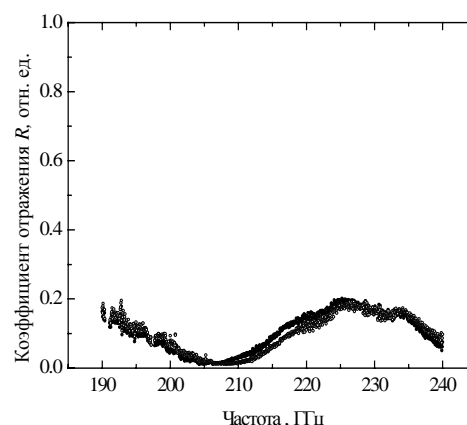


Рис. 14. Коэффициент прохождения от плоского слоя образца 1

Измерения электромагнитных характеристик и электромагнитного отклика произведены на оборудовании ЦКП «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов», аккредитованного на техническую компетентность в области измерения электромагнитных характеристик материалов [20]

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Лебёдкин С.Ф., Федин В.П. // Изв. АН. Сер. хим. – 2010. – Т. 59. – № 4. – С. 727–730.
2. Дыбцев Д.Н., Коваленко К.А., Миронов Ю.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2009. – Т. 58. – С. 1576–1579.
3. Суслев В.И., Дунаевский Г.Е., Емельянов Е.В., Кулешов Г.Е. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 9. – С. 53–59.
4. Jayashree A., Srinivassan Palaniappan, and Sathyanarayana D.N. // Prog. Polym. Sci. – 1998. – V. 23. – P. 993–1018.
5. Cruz-Silva R., Romero-Garcia J., Angulo-Sanchez J.L., et al. // Eur. Polymer J. – 2005. – V. 41. – P. 1129–1135.
6. Pant H.C., Patra M.K., Bhatia S.C., et al. // Bull. Mater. Sci. – August 2006. – V. 29. – No. 4. – P. 379–384.
7. Ding L., Wang X., and Gregory R.V. // Synth. Met. – 1999. – V. 104. – P. 73–78.
8. Rodrigues P.C., de Souza G.P., Da Motta Neto J.D., and Akcelrud L. // Polymer. – 2002. – V. 43. – P. 5493–5499.
9. Prokes J., Krivka I., Sulemenko T., and Stejskal J. // Synth. Met. – 2001. – V. 119. – P. 479–480.
10. Yang C., Fang Lio, J., Lio W., and Zhou H.. // Thermochim. Acta. – 2000. – V. 352–353. – P. 159–164.
11. Han M.G., Lee Y.J., Byun S.W., and Im S.S. // Synth. Met. – 2001. – V. 124. – P. 337–343.
12. Mazov I., Kuznetsov V., Romanenko A., and Suslyev V. Properties of MWNT-Containing Polymer Composite Materials Depending on Their Structure <http://dx.doi.org/10.5772/48245> in book «Composites and Their Properties, Chapter 3» Published: August 22, 2012. – P. 37–60.
13. Mazov I.N., Rudina N.A., Ishchenko A.V., et al. // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2012. – V. 20 (4–7). – P. 510–518.
14. Суслев В.И., Доценко О.А., Кузнецов В.Л. и др. // Доклады ТУСУРа. – 2011. – № 2 (24). – Ч. 2. – С. 59–63.
15. Журавлев В.А., Суслев В.И., Коровин Е.Ю. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 5. – С. 97–98.

16. Сусляев В.И., Коровин Е.Ю., Доценко О.А., Гартен М.С. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 9. – С. 95–101.
17. Сусляев В.И., Журавлев В.А., Коровин Е.Ю. // Ползуновский вестник. – 2011. – № 3/1. – С. 109–110.
18. Mazov I., Kuznetsov V., Krasnikov D., et al. // J. Nanotechnol. – 2011. – V. 2011. – Article ID 648324. – 7 p. doi:10.1155/2011/648324
19. Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Suslyayev V.I., et al. // Int. J. Self-Propagat. High-Temperature Synthesis. – 2011. – V. 20. – No. 3. – P. 200.
20. <http://www.ckp.tsu.ru/>

\*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 20.07.12.

\*\*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия  
E-mail: susl@mail.tsu.ru

---

Сусляев Валентин Иванович, к.ф.-м.н., доцент;  
Федин Владимир Петрович, д.х.н, профессор, чл.-кор. РАН, директор;  
Романенко Анатолий Иванович, д.ф.-м.н., зав. лабораторией;  
Дыбцев Данил Николаевич, к.х.н., ст. науч. сотр.;  
Землянухин Юрий Петрович, аспирант;  
Алиев Сохраб Байрамович, аспирант;  
Сапченко Сергей Александрович, аспирант;  
Дорожкин Кирилл Валерьевич, аспирант.