

## НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 538.62, 548:537.611.46

*М. А. Плетнев*, доктор химических наук, доцент  
ИжГТУ имени М. Т. Калашникова

*А. В. Кухто*, кандидат физико-математических наук, доцент  
Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск

### СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОУГЛЕРОДНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ<sup>1</sup>

*Исследованы полимерные композиты на основе различных форм нанокремния: кремниевые нанотрубки, графены и терморасширенный графит. В качестве полимерных матриц при получении композитов были использованы эпоксидная смола, полиметилметакрилат, поливинилацетат и биоразлагаемый сополимер стирол-акрилата (SAC).*

*Разработана модель, описывающая формирование электромагнитного отклика многослойных нанотрубок как конечной, так и бесконечной длины в микроволновой области частот. На основе модели получено выражение для эффективной диэлектрической проницаемости разориентированного неупорядоченного композита из кремниевых нанотрубок.*

*Разработаны и экспериментально опробованы методы функционализации кремниевых нанотрубок путем прививки аминогрупп и эпоксидных групп. Разработаны методики селективного модифицирования графена и кремниевых нанотрубок наночастицами меди, кобальта и оксида железа. Получены экспериментальные данные в микроволновом частотном диапазоне (26–37 ГГц) и в низкочастотной области (20 Гц – 1 МГц) и проведен сравнительный анализ электромагнитного отклика полимерных композитов с различными формами кремния в качестве наполнителя.*

*Экспериментально получены функционализированные кремниевые материалы и изучены их ЭМ-свойства. Показано, что композиты на основе нанопластинок графена с наночастицами оксида железа формируют в магнитном поле тонкопленочные структуры со значительно большей площадью поверхности, чем без поля.*

*Созданы полимерные композитные материалы на основе электропроводных полимеров полиэтилендиокситиофена и полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) с малыми добавками графена, модифицированного наночастицами меди, кобальта или оксида железа. Такие материалы образуют стабильные пленки со свойствами, определяемыми наполнителем (электропроводные или магнитные).*

**Ключевые слова:** кремниевые нанотрубки, полимерные нанокомпозиты, электромагнитный отклик, функционализированные кремниевые материалы.

#### Введение

В настоящее время наблюдается постоянный рост количества источников электромагнитного излучения (информационные системы, системы связи, навигации и др.), расширяется используемый частотный диапазон, увеличивается чувствительность электронных устройств к электромагнитным импульсам с заданными параметрами. Кроме того, большое внимание уделяется проблеме поиска гибких прозрачных материалов для производства электродов для светоизлучающих устройств, а также солнечных батарей, активного слоя электродлюминесцентных дисплеев, материалов для контроля электростатического разряда и антистатических покрытий, эффективных экранов электромагнитного излучения [1–3]. В таких условиях весьма актуальными являются задачи, связанные с разработкой материалов с контролируруемыми электромагнитными характеристиками, позволяющие результативно использовать электромагнитное излучение и манипулировать им, а также возникают проблемы защиты от воздействия электромагнитных сигналов в различных диапазонах частот. Эффективное решение такого рода задач зачастую подразумевает использование полимерных композиционных материалов [4–7].

Уникальные свойства графена [8] и его производных (пиролитического и стекловидного кремния, терморасширенного графита), такие как высокая прочность, проводимость, термическая и химическая

стойкость, делают их весьма привлекательными для изготовления на их основе многофункциональных полимерных композитов. В настоящее время существует много работ (см., например, обзор [9]), посвященных изучению основных свойств таких композиционных материалов, где в качестве проводящего наполнителя использовались графеновые нанопластины (ГНП) или кремниевые нанотрубки.

Известно также, что использование высоких концентраций кремниевых включений может приводить к деградации свойств исходных полимеров (механических, тепловых и т. д.). По этой причине исключительно важно добиться высокой проводимости и эффективности электромагнитной (ЭМ) экранировки введением в полимер небольших концентраций функционального наполнителя.

Задачей настоящей работы является оптимизация процесса создания эффективных электромагнитных материалов на основе эпоксидной смолы, ПВА и SAC с включением различных кремниевых структур, способных к ЭМ-экранировке на уровне не менее 10–12 дБ в СВЧ-диапазоне (26–37 ГГц).

#### Результаты и их обсуждение

В качестве кремниевого наноматериала для создания нанокомпозитов были использованы:

– графеновые нанопластины (ГНП) как коммерчески доступные, так и получаемые лабораторным способом;

- так называемый толстый графен (ТГ), представляющий собой пластинки графита толщиной 10–100 слоев [10];
- многослойные (МУНТ) и однослойные (ОУНТ) углеродные нанотрубки, в том числе химически модифицированные;
- многослойные фуллерены (МФ);

- аморфный углерод АУ (Printex 90, производитель Evonik Degussa), средний размер частиц АУ – 20–30 нм и ряд других углеродных наноматериалов.
- В качестве полимерных матриц использовали эпоксидную смолу, поливинилацетатную (ПВА) и стирол-акрилатную (SAC) дисперсии (рис. 1).

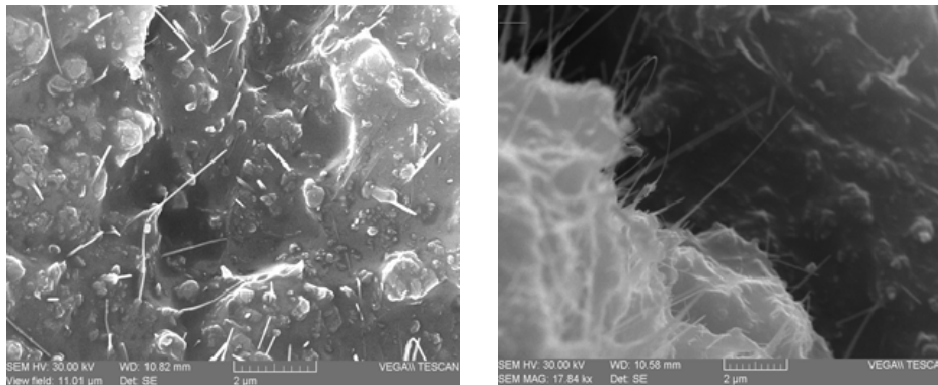


Рис. 1. СЭМ-изображения сломов нанокompозита на основе эпоксидной смолы с включением многостенных углеродных нанотрубок

Синтез композитов проводили по методике [11]. Измерение электромагнитных свойств полимерных композитов, проводилось в двух частотных диапазонах: в низкочастотном диапазоне (20 Гц – 1 МГц), а также в микроволновом частотном диапазоне (26–37,5 ГГц). В низкочастотном диапазоне комплексная диэлектрическая проницаемость как функция частоты измерялась позиционным LCR-метром HP4284А при комнатной температуре. В микроволновом частотном диапазоне измерения проводились с использованием

зованием скалярного анализатора R2-408R (ELMIKA, Вильнюс, Литва).

Из приведенных в [12] данных следует, что при увеличении концентрации МУНТ проводимость полимерных композитов возрастает в низкочастотном диапазоне (20 Гц – 1 МГц), при этом характер зависимости меняется от природы полимера. Аналогичные данные получены при исследовании свойств композитов на основе многослойных фуллеренов (МФ) (рис. 2):

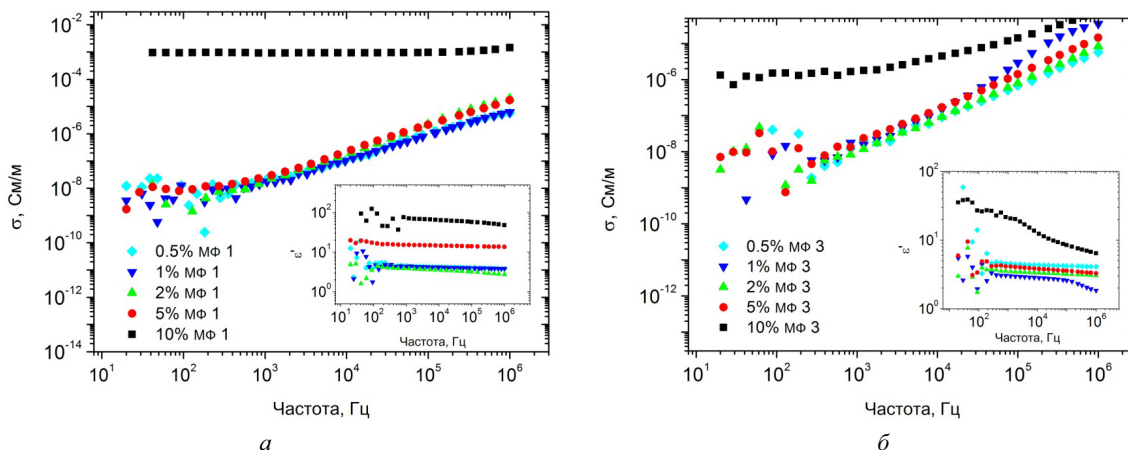


Рис. 2. Частотные зависимости проводимости полимерных композитов с различной концентрацией МФ: а – полимерные композиты на основе МФ серии 1 (отжиг при  $t=1450$  °С); б) полимерные композиты на основе МФ серии 3 (отжиг при  $t = 1850$  °С). SAC полимерная матрица использовалась для приготовления всех композитов. Во вкладке представлены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости

В микроволновом частотном диапазоне (26–37,5 ГГц) также наблюдается существенное ослабление сигнала излучения при возрастании концентрации углеродных наночастиц в композите (рис. 3). Аналогичные результаты получены для композитов с различными графитовыми и углеродными наполнителями. Экспериментально установлено, что из всех

рассмотренных графитовых включений и активированных углеродов в качестве экранов электромагнитного излучения эффективно будет работать эпоксидная смола с 2 масс. % терморасширенного графита (достигнуты высокие показатели ослабления СВЧ-сигнала по мощности для 1 мм покрытия – 17 дБ).

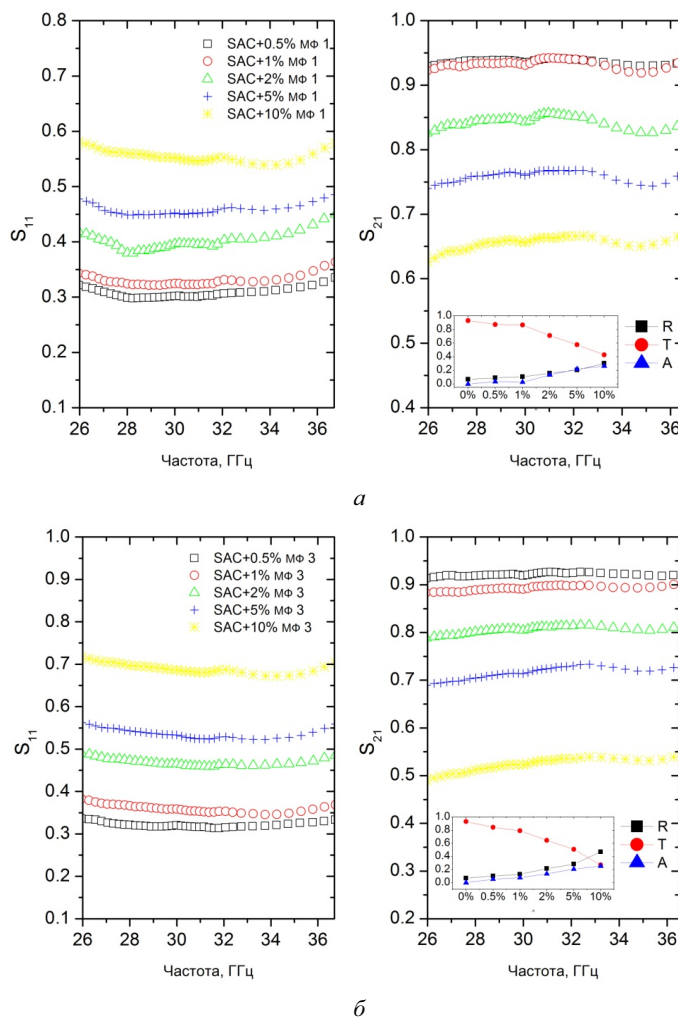


Рис. 3. Частотные зависимости  $S_{11}$  и  $S_{21}$ , полученные с использованием панорамного измерителя коэффициента стоячих волн (КСВ) и ослабления P2-408 P: а – полимерные композиты на основе МФ серии 1; б – полимерные композиты на основе МФ серии 3. На вкладке представлена зависимость коэффициентов  $T$  ( $T = S_{21}^2$ ),  $R$  ( $R = S_{11}^2$ ) и  $A$  ( $A = 1 - T - R$ ) от концентрации нанотрубок

В работе были получены модифицированные металлическими наночастицами наноматериалы путем обработки чешуйчатого графита различными интеркаляционными реагентами. Во время синтеза данного материала реагенты мигрируют между слоями графена в кристалле графита. После окончания синтеза интеркаляционные примеси остаются между слоями графена в виде стабильных соединений. При быстром увеличении температуры эти интеркаляционные включения разлагаются на газообразные продукты, что приводит к высокому давлению между слоями графена. Это давление является достаточным для разделения между собой соседних графеновых слоев в направлении оси. Добиться локализованного теплового удара для разложения интеркаляционных соединений удалось при помощи облучения исходного материала микроволновым излучением в бытовой СВЧ-печи. Данный метод получения графеновых нанопластин (GNP) является весьма быстрым и энергосберегающим, а также позволяет получать GNP в больших количествах.

Модификация графеновых нанопластинок и углеродных нанотрубок наночастицами металлов и

оксидов металлов привели к существенному изменению их физических свойств. В частности, разреженный (т. е. материал, содержащий низкие концентрации функционального наполнителя) композитный материал на основе функционализированного нанотрубок, оставаясь частично прозрачным в оптическом диапазоне частот, может быть более проводящим, нежели материал на основе чистых GNP и УНТ, а в случае использования кобальта и железа (оксида железа) структуры получают дополнительные магнитные свойства. Кроме того, были созданы полимерные композитные материалы на основе электроактивных полимеров полиэтилендиоксифена и полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) с малыми добавками нанотрубок, модифицированного наночастицами меди, кобальта или оксида железа. Такие материалы образуют стабильные пленки со свойствами, определяемыми наполнителем (электропроводные или магнитные). Показано, что сильное взаимодействие между графеном и наночастицами меди, имеющими разную работу выхода зарядов, приводит к сильной чувствительности к направлению и величине поляризующего

электрического поля и оказывает сильное влияние на процесс накопления зарядов.

#### Заключение

В работе выполнен сравнительный анализ электромагнитного отклика в радиочастотном и микроволновом частотных диапазонах полимерных композитов на основе исходных и функционализированных углеродных наноматериалов и широко используемых полимерных матриц: ПВА и стирол акриловый сополимер. В исследованных частотных диапазонах данный ряд композитов существенно экранирует излучение и может быть использован в качестве эффективных электромагнитных экранов. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 14.577.21.0141 «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020гг.», (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57714X0141).

#### Библиографические ссылки

1. P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok, A. Nemilentsau, M. Shuba, A. Plusch, S. Maksimenko, S. Bellucci, L. Coderoni, F. Micciulla, I. Sacco, G. Rinaldi, J. Macutkevic, D. Seliuta, G. Valusis, and J. Banys // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519(12). P. 4114–4118.
2. D. Bychanok, M. Kanygin, A. Okotrub, M. Shuba, A. Paddubskaya, A. Pliushch, P. Kuzhir, and S. Maksimenko // *JETP Letters*. 2011. Vol. 93(10). P. 607–611.
3. D. Bychanok, P. Kuzhir, S. Maksimenko, S. Bellucci, and C. Brosseau // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113(12). P. 124103–6.
4. P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok, A. Nemilentsau, M. Shuba, A. Plusch, S. Maksimenko, S. Bellucci, L. Coderoni, F. Micciulla, I. Sacco, G. Rinaldi, J. Macutkevic, D. Seliuta, G. Valusis, and J. Banys // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519(12). P. 4114–4118.
5. D. Bychanok, P. Kuzhir, S. Maksimenko, S. Bellucci, and C. Brosseau // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113(12). P. 124103–6.
6. D. Bychanok, A. Plyushch, G. Gorokhov, V. Skadorov, P. Kuzhir, S. Maksimenko, J. Macutkevic, A. Ortona, L. Ferrari, E. Rezaei, A. Szczurek, V. Fierro, and A. Celzard // *In Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA), 2015, International Conference on*. 2015. P. 43–46.
7. P. Kuzhir, V. Ksenevich, A. Paddubskaya, T. Veselova, D. Bychanok, A. Pliushch, A. Nemilentsau, M. Shuba, S. Maksimenko, L. Coderoni, F. Micciulla, I. Sacco, G. Rinaldi, and S. Bellucci // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2011. Vol. 3(6), P. 889–894.
8. A.K. Geim, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, et al. // *Nature Mater*. 2003. Vol. 2(7). P. 461.
9. F. Qin, C. Brosseau // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111, P. 061301.
10. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim // *PRL*. 2006. Vol. 97. P. 187401.
11. Плюц А. О., Поддубская О.Г., Кузир П.П. и др. // *Изв. вузов. Физика*. – 2016. – Т. 59. – С. 99–104.
12. Там же.

\*\*\*

M. A. Pletnev, Kalashnikov ISTU

A. V. Kukhto, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University

#### Properties of Functional Materials on Basis of Hybrid Polymer Composites with Nano-Carbon Additives

*Polymer nanocomposites comprising various forms of nanocarbon: carbon nanotubes, graphite and thermally expanded graphite are investigated. Epoxy resin, polymethyl methacrylate, polyvinyl acetate and styrene-biodegradable acrylate (SAC) were used as polymer matrices.*

*A model describing the formation of the electromagnetic response of multi-walled carbon nanotubes of finite and infinite length in the microwave frequency range is created. This model allows us to estimate the effective permittivity of a disoriented disordered composite with carbon nanotubes.*

*Methods for functionalization of carbon nanotubes by grafting amino groups and epoxy groups are developed and experimentally tested. The techniques for selective modification of graphene and carbon nanotubes with nanoparticles of copper, cobalt, and iron oxide are created.*

*A comparative analysis of the electromagnetic response of polymer composites with different forms of carbon in the microwave frequency range (26-37 GHz) and low-frequency range (20 Hz - 1 MHz) is performed. Functionalized carbon materials are experimentally obtained and their electromagnetic properties are studied.*

*It was shown that composites containing graphene nanoplates modified with iron oxide nanoparticles form a thin film in a magnetic field structure with a significantly larger surface area than without the field. Polymer nanocomposites have been synthesized on the basis of conductive polymers: polyethylenedioxythiophene and polystyrenesulfonate (PEDOT: PSS) with additives of graphene nanoparticles modified with copper, cobalt or iron oxide. Such materials form stable films with properties defined by the filler (conductive or magnetic).*

*The project is supported by the 2014FCPIR № 14.577.21.0141*

**Keywords:** carbon nanotubes, polymer nanocomposites, electromagnetic response, functionalized carbon materials

Получено: 10.11.16