

УДК 621.371

*О.И. ЛОМОВСКИЙ**, *Д.В. ДУДИНА**, *В.И. СУСЛЯЕВ***, *Е.Ю. КОРОВИН***, *В.Л. БУХТОЯРОВ**, *К.В. ДОРОЖКИН***

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ ОТКЛИК КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ «УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА» И «ГРАФЕН – ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА», ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫМИ МЕТОДАМИ¹

Рассматриваются электрофизические свойства композиционных полимерных систем с углеродными нанотрубками и графеном в качестве активной фазы в диапазоне частот 2–12 ГГц. Показано, что с ростом диаметра нанотрубок величина диэлектрической проницаемости уменьшается, а предварительная подготовка исходных материалов в высокоэнергетической мельнице позволяет изменять величины комплексной диэлектрической проницаемости. Упорядоченное расположение графеновых слоев композита «графен – стретч-пленка» приводит к анизотропии диэлектрической проницаемости и отличию электромагнитного отклика по отношению к вектору поляризации электрического поля. Исследования проведены на спектрометре терагерцового диапазона СТД-21 в интервале частот 100–500 ГГц.

Ключевые слова: электромагнитный отклик, спектры диэлектрической проницаемости, гигагерцы, терагерцы, композиты, углеродные нанотрубки, графен.

Введение

Композиционные материалы с непроводящими матрицами и проводящими наноразмерными включениями исследуются во многих лабораториях в связи с перспективностью использования для поглощения электромагнитного излучения [1–5]. Распределение частиц в матрице является важным фактором, влияющим на свойства композиционного материала. Операции смешения могут применяться к матрицам, находящимся как в жидком [2, 4], так и в твердом состоянии [5]. Композиты с полимерной матрицей и наноразмерными включениями могут быть получены смешением порошков с последующим прессованием.

В качестве наполнителей для полимерных матриц представляются перспективными углеродные материалы – нанотрубки и графены. Пластинчатая морфология частиц графенов позволяет получать композиты, в которых пластинки располагаются параллельно определенной плоскости [6–8]. При электроимпульсном спекании композитов медь-графен под давлением пластинки графена ориентировались боковой поверхностью перпендикулярно оси прессования [6].

В данной работе использовались твердофазные методы получения композиционных материалов с полимерными матрицами и наноразмерными углеродными наполнителями. Для получения композиционных составов в форме порошка смеси исходных порошков полимера и наполнителя обрабатывали в планетарной шаровой мельнице, а для получения объемного материала использовали метод прокатки полимерной пленки с нанесенным на нее слоем порошка графена. Целью работы являлось исследование электромагнитного отклика получаемых материалов. Композиционный материал с графеном в качестве наполнителя и матрицей из стретч-пленки исследовали в двух направлениях – перпендикулярно и параллельно плоскости прокатки.

Исследование изотропных образцов

Порошок полимера (полиэфирной природы) смешивали с заданным количеством углеродных нанотрубок или порошка графена и обрабатывали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 [9] со стальными барабанами и шарами (диаметр 8 мм) в режиме 20 г в течение 2 мин. Образцы нанотрубок для исследований были предоставлены Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [10, 11], образцы графена – Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Масса порошка, загружаемого в барабан мельницы, составляла 5 г. Масса шаров составляла 180 г. Обработку проводили без использования защитной атмосферы. Для приготовления некоторых образ-

¹ Работа выполнена при поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 15 «Новые радиопоглощающие покрытия: синтез материалов, холодное газодинамическое нанесение и изучение свойств», 2012–2014 гг.

цов использовали углеродные нанотрубки, подвергнутые предварительному размолу. Составы исследованных порошков и параметры обработки углеродных нанотрубок представлены в таблице.

Составы исследованных композиционных порошков и параметры обработки углеродных нанотрубок

№ образца	Состав	Обработка
1	1 мас. % углеродных нанотрубок ($D = 10$ нм) + полиэфирная матрица	
2	1 мас. % углеродных нанотрубок ($D = 20$ нм) + полиэфирная матрица	
3	1 мас. % порошка графена+ полиэфирная матрица	
4	1 мас. % углеродных нанотрубок ($D = 10$ нм) + полиэфирная матрица	Предварительный размол 2 мин, 20 g
5	1 мас. % углеродных нанотрубок ($D = 20$ нм) + полиэфирная матрица	Предварительный размол 2 мин, 20 g

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости образцов измерялись коаксиальным методом с использованием векторного анализатора цепей E8363B фирмы «Agilent Technologies». Для расчета электромагнитных параметров материалов по измеренным значениям элементов матрицы рассеяния использовался стандартный подход Nicolson – Ross – Wier.

Из сравнения значений диэлектрической проницаемости образцов 1 и 2 следует, что при увеличении диаметра углеродных нанотрубок и действительные, и мнимые составляющие уменьшаются (рис. 1). Действительные составляющие для образца, содержащего графен, близки к таковым для образца с углеродными нанотрубками диаметром 20 нм. Для образца с предварительно измельченными нанотрубками диаметром 20 нм действительные составляющие диэлектрической проницаемости оказываются больше, чем для образца с предварительно измельченными нанотрубками диаметром 10 нм (образцы 4 и 5). Предварительный размол трубок приводит к увеличению значений действительных составляющих для нанотрубок диаметром 20 нм (образцы 2 и 5) и, наоборот, к уменьшению действительных составляющих для нанотрубок диаметром 10 нм (образ-

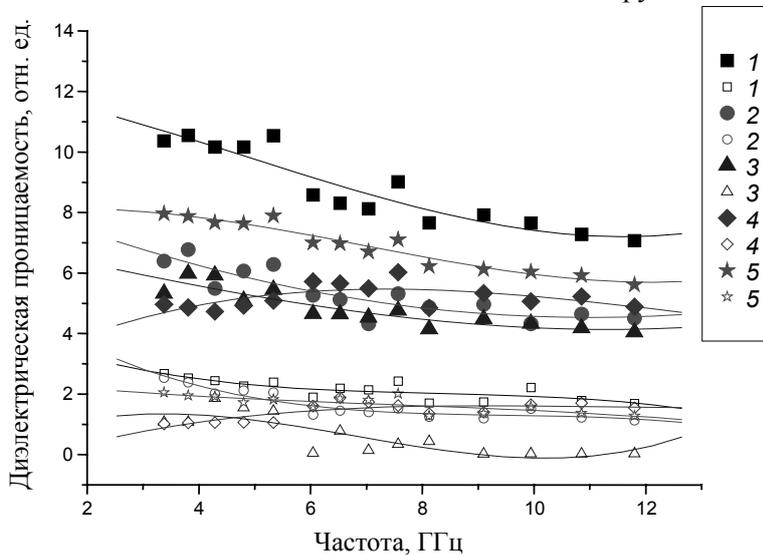


Рис. 1. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости: светлые символы – мнимые составляющие, темные символы – действительные составляющие

цы 1 и 4). Немонотонная зависимость значений диэлектрической проницаемости композитов с полимерной матрицей, содержащих углеродные нанотрубки, от диаметра нанотрубок наблюдалась ранее для материалов, полученных при помощи диспергирования в жидкой фазе [2]. По-видимому, наблюдающиеся в данной работе зависимости объясняются одновременным влиянием на значения диэлектрической проницаемости диаметра нанотрубок, характера их измельчения (дробления агломератов), а также особенностей их распределения в полимерной матрице и взаимодействия на границе раздела с матрицей.

Достаточно большие значения мнимой составляющей при заметной дисперсии действительной составляющей в рассмотренной полосе частот позволяют предположить, что электромагнитные потери вызваны в большей части сквозной проводимостью. Материалы характеризуются тангенсом угла потерь, свойственным материалам, используемым в радиопоглощающих покрытиях.

Исследование анизотропных образцов

Для получения образца с упорядоченным расположением углеродных частиц использовалась следующая методика. Суспензии порошок графена диспергировали в спирте при помощи ультразвука. Суспензию наносили на поверхность стретч-пленки и высушивали. Пленку с нанесенным графеном разрезали на полоски, которые складывали стопкой. Между полосками с нанесенным графеном помещали полоски пленки без покрытия. Полученный пакет прокатывали при помощи лабораторных вальцов. Толщина образца после прокатки составляла 1 мм. Из прокатанного пакета вырезали пластину площадью 15×15 мм². Содержание графена в композите составляло 5 мас. %.

Для исследования свойств материала в перпендикулярном направлении готовили образец путем разрезания и склеивания (из-за малой толщины прокатанного образца). Прокатанный образец разрезали на полоски сечением 1×1 мм², поворачивали их на 90° и склеивали силикатным клеем до получения образца площадью 15×15 мм². Для проведения рентгеновских исследований полученных материалов использовали дифрактометр D8ADVANCE с излучением CuK_α .

На рис. 2 показаны рентгенограммы исходного порошка графена и композиционных материалов «графен – стретч-пленка», полученных методом прокатки. Из рентгенограмм видно, что полимерная матрица является анизотропной. Присутствие графена в композите подтверждается наличием рефлекса (002) на рентгенограмме, представленной на рис. 2, б. Присутствие рефлекса, соответствующего силикату натрия, на рентгенограмме, показанной на рис. 2, в, объясняется использованием силикатного клея для соединения отдельных полос образца.

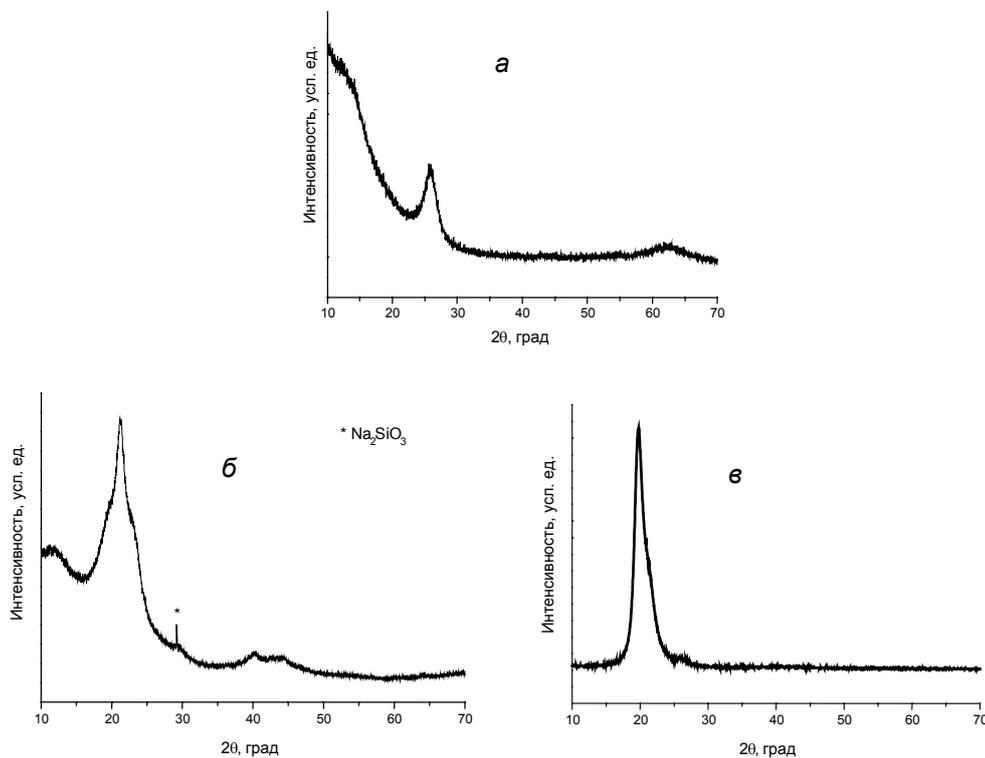


Рис. 2. Рентгенограммы порошка графена (а) и композита «графен – стретч-пленка» (б, в). Рентгенограмма (б) получена с поверхности, параллельной плоскости прокатки, рентгенограмма (в) – с поверхности, перпендикулярной плоскости прокатки и собранной из склеенных полос

Исследование спектров диэлектрической проницаемости анизотропных образцов произведено на спектрометре терагерцового диапазона СТД-21.

Из рис. 3 видно, что упорядоченное расположение графеновых слоев приводит к значительной анизотропии диэлектрической проницаемости, вызванной анизотропией формы. Этот эффект вызывает различный электромагнитный отклик от плоского образца композита «графен – стретч-пленка».

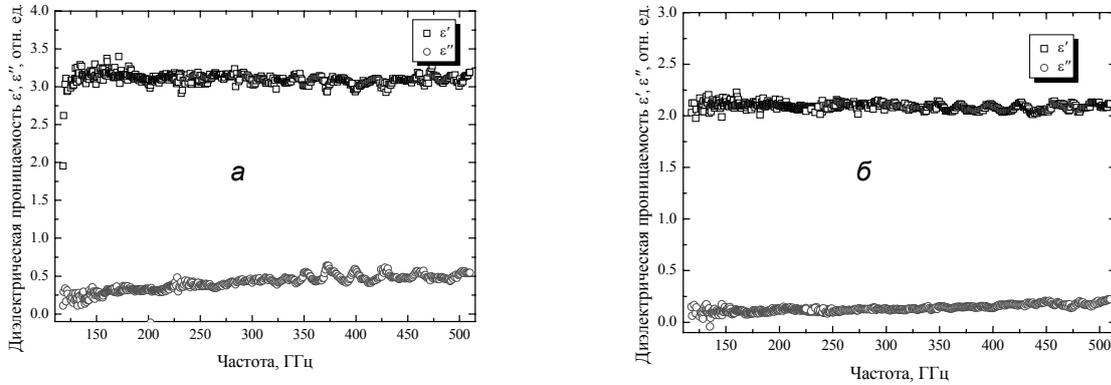


Рис. 3. Спектры диэлектрической проницаемости композита «графен – стретч-пленка» при *a* – горизонтальном расположении образца; *б* – вертикальном

Коэффициент отражения *R* от испытуемого слоя на рис. 4 практически во всем диапазоне частот не превосходит 10 %, а коэффициент прохождения *T* заметно снижается при горизонтальном расположении образца, то есть в этом случае происходит более эффективное взаимодействие электромагнитного излучения с композиционным материалом.

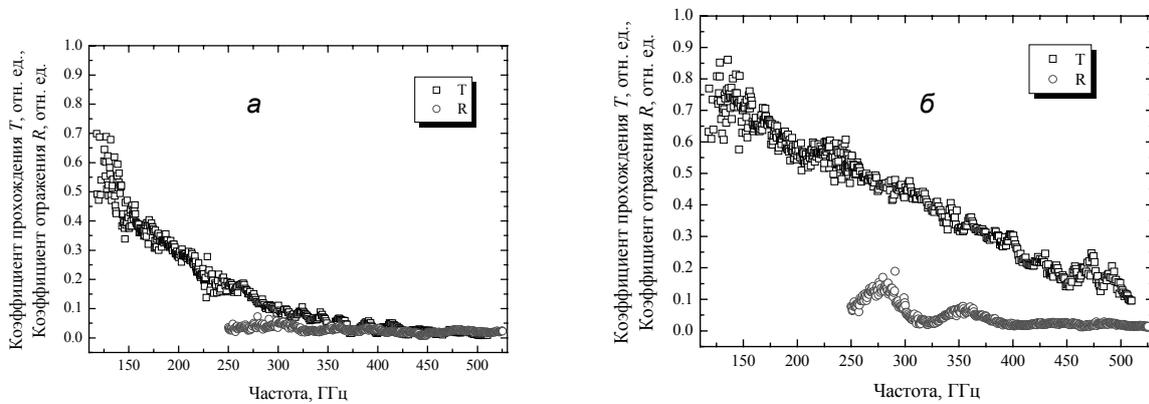


Рис. 4. Электромагнитный отклик от слоя композита «графен – стретч-пленка» при *a* – горизонтальном расположении образца; *б* – вертикальном

Заключение

Проведенные исследования спектров диэлектрической проницаемости и электромагнитного отклика (коэффициентов отражения и прохождения полимерных композиционных материалов, активной фазой которых являются углеродные наноструктуры: углеродные многослойные нанотрубки и графен) показали, что эти материалы эффективно взаимодействуют с электромагнитным излучением в широком диапазоне частот и могут быть использованы в качестве поглощающих покрытий или защитных экранов для снижения уровня электромагнитного излучения; для защиты биологических объектов от вредного воздействия электромагнитного излучения; для решения задач электромагнитной совместимости и для защиты информации от несанкционированного доступа.

Упорядоченное расположение графеновых слоев в композите «графен – стретч-пленка» приводит к анизотропии комплексной диэлектрической проницаемости, что дает возможность использовать плоские слои композита в качестве поляризатора электромагнитного излучения или аттенюатора для управления величиной мощности в тракте.

Образцы нанотрубок для исследований были поставлены Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (к.х.н. В.Л. Кузнецов), образцы графена – Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (к.х.н. В.Г. Макотченко).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suslyayev V.I., Kuznetsov V.L., Zhuravlev V.A., et al. // Russ. Phys. J. – 2013. – V. 55. – No. 8. – P. 970–976.
2. Fionov A.S., Yurkov G.Yu., Kolesov V.V., et al. // J. Commun. Technol. Electron. – 2012. – V. 57. – No. 5. – P. 543–552.
3. Paton K.R. and Windle A.H. // Carbon. – 2008. – V. 46. – P. 1935–1941.
4. Li B.-W., Shen Y., Yue Z.-X., and Nan C.-W. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – P. 132504.
5. Boden A., Boerner B., Kusch P., Firkowska I., and Reich S. // Nano Lett. – 2014. – V. 14. – P. 3640–3644.
6. Li X., McKenna G.B., Miquelard-Garnier G., Guinault A., et al. // Polymer. – 2014. – V. 55. – P. 248–257.
7. Ansari S., Kalarakis A., Estevez L., and Giannelis E.P. // Small. – 2010. – V. 6. – No. 2. – P. 205–209.
8. Андрюшкова О.В., Полубояров В.А., Паули И.А., Коротаев З.А. Механохимия создания материалов с заданными свойствами: учеб. пособие. – 2-е изд. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. – 352 с.
9. Selyutin A.G., Shmakov A.N., Kuznetsov V.L., et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. – 2013. – V. 77. – No. 2. – P. 162–165.
10. Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N., Moroz E., Haluska M., and Roth S. // Phys. Status Solidi (b). – 2007. – V. 244. – Iss. 11. – P. 3920–3924.
11. Суслев В.И., Дунаевский Г.Е., Емельянов Е.В., Кулешов Г.Е. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 9/2. – С. 53–59.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

г. Новосибирск, Россия

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, Россия

E-mail: susl@mail.tsu.ru

Поступила в редакцию 25.09.14.

Ломовский Олег Иванович, д.х.н., зав. лабораторией;

Дудина Дина Владимировна, к.х.н., науч. сотр.;

Суслев Валентин Иванович, к.ф.-м.н., доцент;

Коровин Евгений Юрьевич, к.ф.-м.н., доцент;

Бухтояров Владимир Александрович, инженер;

Дорожкин Кирилл Валерьевич, инженер.

O.I. LOMOVSKY*, D.V. DUDINA*, V.I. SUSLYAEV**, E.Yu. KOROVIN**, V.A. BUKHTOYAROV*, K.V. DOROZKIN**

**ELECTROMAGNETIC RESPONSE OF COMPOSITE SYSTEMS:
«CARBON NANOTUBES – POLYMER MATRIX» AND «GRAPHENE – POLYMER MATRIX»
RECEIVED SOLID PHASE METHOD**

Examined the electrical properties of composite polymer systems with carbon nanotubes and graphene as an active phase in the frequency range of 12 February GHz. It is shown that dielectric constant decreases with increasing diameter of the nanotubes, and the pre-treatment baseline materials in high energy mill allows you to change the value of the complex dielectric permittivity. Ordered arrangement of graphene layers composite "graphene-stretch film" leads to anisotropy permittivity and the difference between the electromagnetic response with respect to the vector field, polarization electric field. Studies performed on the terahertz spectrometer STD-21 in the frequency range 100-500 GHz

Keywords: electromagnetic response spectra of permittivity, gigahertz, tera-hertz, composites, carbon nanotubes, graphene.

REFERENCES

1. Suslyae V.I., Kuznetsov V.L., Zhuravlev V.A., et al. An investigation of electromagnetic response of composite polymer materials containing carbon nanostructures within the range of frequencies 10 MHz – 1.1 THz. *Russ. Phys. J.*, 2013, vol. 55, no. 8, pp. 970–976.
2. Fionov A.S., Yurkov G.Yu., Kolesov V.V., et al. Composite material based on iron-containing nanoparticles for applications in the problems of electromagnetic compatibility. *J. Commun. Technol. Electron.*, 2012, vol. 57, no. 5, pp. 543–552.
3. Paton K.R. and Windle A.H. Efficient microwave energy absorption by carbon nanotubes. *Carbon*, 2008, vol. 46, pp. 1935–1941.
4. Li B.-W., Shen Y., Yue Z.-X., and Nan C.-W. Enhanced microwave absorption in nickel/hexagonal-ferrite/polymer composites. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, p. 132504.
5. Boden A., Boerner B., Kusch P., Firkowska I., and Reich S. Nanoplatelet Size to Control the Alignment and Thermal Conductivity in Copper–Graphite Composites. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 3640–3644.
6. Li X., McKenna G.B., Miquelard-Garnier G., Guinault A., et al. Forced assembly by multilayer coextrusion to create oriented graphene reinforced polymer nanocomposites. *Polymer*, 2014, vol. 55, pp. 248–257.
7. Ansari S., Kalarakis A., Estevez L., and Giannelis E.P. Oriented arrays of graphene in a polymer matrix by in situ reduction of graphite oxide nanosheets. *Small*, 2010, vol. 6, no. 2, pp. 205–209.
8. Andryushkova O.V., Poluboyarov V.A., Pauli I.A., Korotaev Z.A. *Mehanohimiya sozdaniya materialov s zadannymi svoistvami: Ucheb. posobie, 2-e izd. Novosibirsk, izd-vo NGTU*, 2010, 352 p.
9. Selyutin A.G., Shmakov A.N., Kuznetsov V.L., et al. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, 2013, vol. 77, no. 2, pp. 162–165.
10. Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N., Moroz E., Haluska M., and Roth S. *Phys. Status Solidi (b)*, 2007, vol. 244, iss. 11, pp. 3920–3924.
11. Suslyae V.I., Dunaevskii G.E., Emelyanov E.V., Kuleshov G.E. Komplex metodov I sredstv radiovolnovoi diagnostiki fundamentalnyh karakteristik geterogennyh materialov I sred gigagertsovogo i teragertsovogo diapazonov. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 2011, vol. 54, no. 9/2, pp. 53–59.

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

**National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

E-mail: susl@mail.tsu.ru

Lomovsky Oleg Ivanovich, Dr. Sci., head of the laboratory;
Dudina Dina Vladimirovna, PhD, researcher;
Suslyaev Valentine Ivanovich, PhD, docent;
Korovin Evgenii Yurevich, PhD, docent;
Bukhtoyarov Vladimir Alexandrovich, engineer;
Dorozkin Kirill Valerevich, engineer.