

06

## **Влияние добавки функционализированного оксида графена на диэлектрические свойства эпоксидного композита**

© В.Е. Мурадян, А.А. Арбузов, Е.А. Соколов,  
С.Д. Бабенко, Г.В. Бондаренко

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
Московская область

E-mail: muradyan@icp.ac.ru

Филиал Института энергетических проблем химической физики  
им. В.Л. Тальрозе РАН, Черноголовка, Московская область  
Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка,  
Московская область

Поступило в Редакцию 23 апреля 2013 г.

Исследованы зависимости величины комплексной диэлектрической проницаемости эпоксидного композита в СВЧ-диапазоне от концентрации добавленных функционализированных аминами графеновых наполнителей. Показано, что полученные композиты обладают высокими значениями тангенса угла диэлектрических потерь при сравнительно небольших значениях  $\epsilon'$ .

Оксид графена открывает широкие возможности функционализации графеновых структур и изучения как фундаментальных свойств самих графенов, так и прикладных исследований, в частности влияния на диэлектрические свойства и поглощающую способность электромагнитных волн микроволнового диапазона, поскольку в отличие от графена атомы углерода в оксиде графена  $sp^3$ -гибридизованы и содержат боль-

шое количество кислородсодержащих групп ( $-\text{O}-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ). Из литературы известно о значительном изменении диэлектрических и радиопоглощающих свойств различных композитов после введения в них модифицированных нанотрубок и графенов (обработанных азотной, серной кислотами, водородом,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и т.д.) [1,2].

В работе исследовано влияние в качестве наполнителя малослойного оксида графена (OG), функционализированного аминами, на диэлектрические свойства эпоксидного композита. Для модифицирования OG использовали следующие амины: этилендиамин —  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (E); диэтилентриамин —  $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$  (D); триэтилентетрамин —  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_2$  (T) и октадециламин —  $\text{NH}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  (O).

Малослойный OG получали из оксида графита, который синтезировали окислением природного графита ГК-1 перманганатом калия в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [3]. Для приготовления расслоенного OG к отмытой от кислоты и ионов металлов водной суспензии оксида графита прибавляли водный раствор аммиака и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 1 h. Восстановление OG гидразин-гидратом проводили при ультразвуковой обработке в течение 4 h при 343 K и последующим кипячением в течение 2 h. Восстановленный, промытый бидистиллированной водой, криогенно-высушенный графеновый материал нагревали в потоке аргона при 1173 K в течение 3 h. Результаты анализов показали, что полученный графеновый материал (ROG) состоит из 3–4 графеновых слоев [4].

Для получения графеновых материалов с присоединенными ди-, три- и тетраминами высушенный оксид графита диспергировали в бутаноле-1 на ультразвуковой ванне в течение 3 h до получения однородной массы расслоенного OG, к которой прибавляли соответствующий амин и кипятили в течение 3 h. Продукты отфильтровывали, промывали этанолом для удаления избытка амина и сушили при 353 K.

Функционализацию OG октадециламином проводили в три стадии: 1) высушенный оксид графита обрабатывали хлористым тионом для превращения карбоксильных групп в хлорангидридные, 2) прибавляли избыток толуола и отгоняли непрореагировавший хлористый тионил в потоке аргона, 3) прибавив октадециламин, проводили амидирование полученных хлорангидридных групп.

Для приготовления образцов композитов в эпоксидную смолу DER-330 добавляли необходимое количество функционализированного

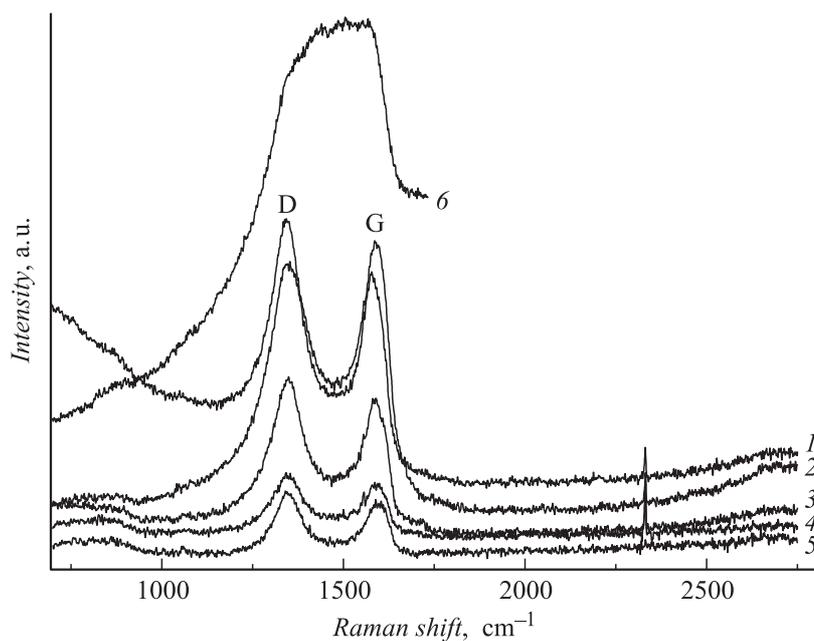
ОГ и полученную смесь нагревали до 373 К для уменьшения вязкости. Равномерное распределение нанонаполнителя в смеси достигалось в течение 15 min с помощью зондового ультразвукового диспергатора (частота 22 kHz, мощность 400 W). В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) с массовым отношением DER-330:ПЭПА = 9:1. Отверждение композита проводили во фторопластовом шаблоне поэтапной выдержкой при температурах 323, 373 и 423 К в течение 0,5, 0,5 и 2 h соответственно. Максимальная концентрация наполнителя в композите была ограничена вязкостью, при которой еще было возможно изготовление композита.

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) эпоксидных композитов проводили резонаторным методом на частотах 2,9 и 1,7 GHz [4]. Точность измерений составляла 10 и 20% для  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  соответственно.

Полученные материалы характеризовали термогравиметрией СЭМ-, ПЭМ- и КР-спектрами (длина волны лазера 532 nm). Термограммы показывают, что содержание графеновой составляющей в полученных функционализованных материалах составляет более 99 wt.% для ROG и 91, 83, 72 и 68 wt.% для OGD, OGE, OGT и OGO соответственно. В КР-спектре ОГ (рис. 1, кривая 1) наблюдаются G-полоса при  $1580\text{ cm}^{-1}$  (связанная с  $sp^2$ -гибридизованной структурой) и D-полоса при  $1336\text{ cm}^{-1}$ , характеризующая наличие дефектов с  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода (отношение  $I_D/I_G = 0,96$ ). В процессе восстановления и функционализации отношение интенсивностей D- и G-полос увеличивается [5]. В полученных образцах эти отношения  $I_D/I_G$  составляют 1,13, 1,15, 1,15 и 1,26 для OGT, OGD, OGE и ROG соответственно. Полученные результаты говорят о том, что при функционализации ди-, три- и тетраминами получаются сходные по строению материалы. Стоит отметить, что входящие в состав функциональных групп  $sp^3$ -гибридизованные атомы углерода не могут вносить значительный вклад в интенсивность D-полосы вследствие их малого количества по сравнению с атомами углерода графеновой составляющей. Спектр OGO (рис. 1, кривая б) указывает на большое содержание аморфной части наполнителя [6].

Функционализация оксида графита аминами позволила получить более равномерно диспергированный эпоксидный композит с концентрацией наполнителя больше 1,5 wt.%.

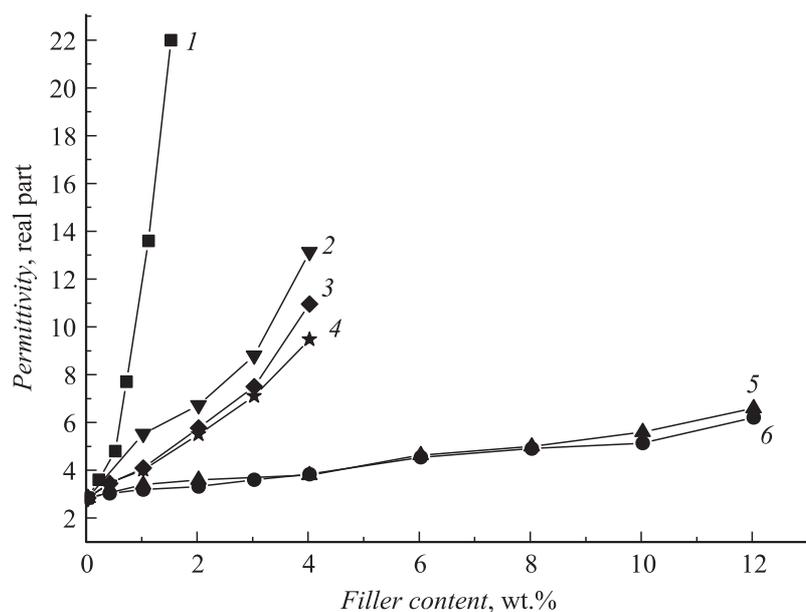
Спектры КДП ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ) в полимерных композитах формируются дипольной и межфазной поляризацией и проводимостью наполнителя.



**Рис. 1.** КР-спектры: 1 — OG, 2 — OGD, 3 — OGT, 4 — OGE, 5 — ROG и 6 — OGO.

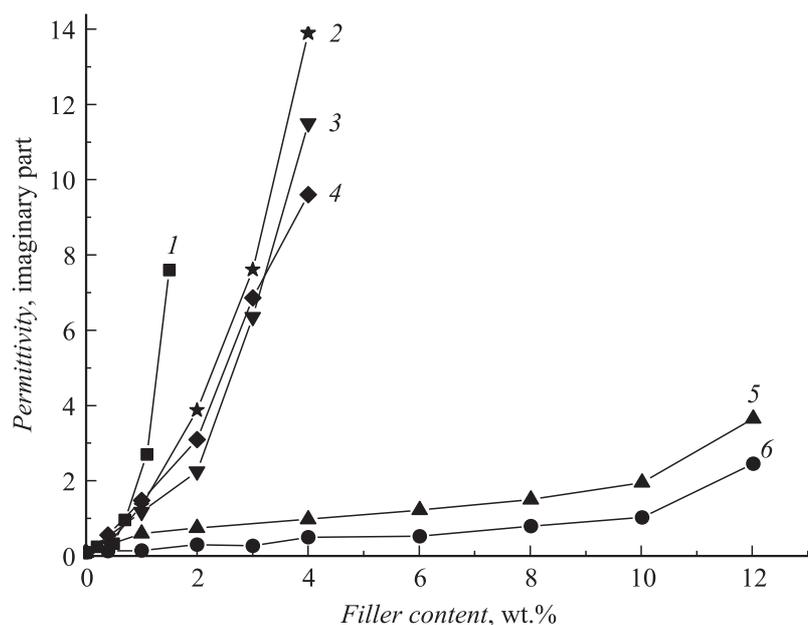
Полученные зависимости КДП на частоте 2.9 GHz эпоксидных композитов от содержания наполнителя делятся на три группы (рис. 2 и 3). В первую группу входит ROG со значениями  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  (при 1.5 wt.% наполнителя) выше, чем у других групп. Во вторую группу входят OG, функционализированные аминами OGE, OGD, OGT с максимальным содержанием 4 wt.% в композите и высокими значениями  $\epsilon''$ . В третью группу — OGO с максимальным содержанием наполнителя 12 wt.% и относительно низкими значениями  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ .

КДП на частоте 1.7 GHz аналогичны диэлектрическим характеристикам на частоте 2.9 GHz. Реальная часть диэлектрической проницаемости меняется слабо, в пределах  $\sim 5$ –20% в зависимости от состава наполнителя. Наибольшие изменения наблюдаются в мнимой части диэлектрической проницаемости композита (увеличение почти в 1.5 раза) с наполнителем OGO (рис. 2, 3, кривая 5).



**Рис. 2.** Зависимость  $\epsilon'$  на частоте 2.9 GHz эпоксидного композита от содержания функционализированного OG: 1 — ROG, 2 — OGD, 3 — OGE, 4 — OGT, 5 — OGO (частота 1.7 GHz), 6 — OGO.

Меньшие значения диэлектрической проницаемости композита с добавками OG, функционализированного аминами для сравнимых концентраций с ROG, можно объяснить тремя причинами. 1. Уменьшение удельного содержания графеновой составляющей графенового материала. 2. Привитые функциональные группы препятствуют образованию как агломератов, так и проводящих цепочек, что приводит к снижению проводимости наполнителя и вызывает снижение  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Однако длина углеродной цепочки функциональной группы октадециламина примерно в 2 раза больше других функциональных групп и маловероятно, чтобы это сильно сказалось на электропроводности материала и, следовательно, на  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . 3. Вероятно, на значительное уменьшение композита  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  влияет аморфная часть наполнителя OGO, снизившая его проводимость. В нашем случае удельная электропроводность таблеток,



**Рис. 3.** Зависимость  $\epsilon''$  на частоте 2.9 GHz эпоксидного композита от содержания функционализованного OG: 1 — ROG, 2 — OGT, 3 — OGD, 4 — OGE, 5 — OGO (частота 1.7 GHz), 6 — OGO.

приготовленных из OGO ( $2.3 \cdot 10^{-2}$  S/m) и OGT ( $3.7 \cdot 10^{-1}$  S/m), полученных при давлении прессования  $4.5 \text{ kPa/m}^2$ , почти в 1800 и 110 раз меньше удельной электропроводности ROG.

Таким образом, функционализация OG позволяет получать эпоксидные композиты с тангенсом угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta = \epsilon' / \epsilon''$ , равным 0.8–1.5, в отличие от наполнителя ROG с  $\text{tg } \delta = 0.34$ . Отметим, что в работе [7] композит из нитрилбутадиеновой резины и термически восстановленного OG на частоте 4 GHz и концентрации наполнителя 2 wt.% показывает значение  $\text{tg } \delta = 0.2$  ( $\epsilon' \approx 5.5$ ) и только при концентрации 10 wt.% наполнителя  $\text{tg } \delta = 0.43$  ( $\epsilon' \approx 8.7$ ).

Проведенное исследование показывает, что полученные композиты являются перспективными радиопоглощающими материалами, имеющими высокие значения тангенса угла диэлектрических потерь при

сравнительно небольших значениях  $\epsilon'$ , малый вес и позволяющими в широких пределах менять комплексные диэлектрические характеристики за счет функционализации аминами малослойного оксида графена и варьирования его содержания в композите.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-01190а).

## Список литературы

- [1] Hashishoa Z., Rood M.J., Barot S., Bernhard J. // Carbon. 2009. V. 47. P. 1814–1823.
- [2] Tung T.T., Feller J.-F., Kim T.Y., Kim H., Yang W.S., Suh K.S. // J. Polym. Sci. A. 2012. V. 50. P. 927–935.
- [3] Muradyan V.E., Romanova V.S., Moravsky A.P., Parnes Z.N., Novikov Yu.N. // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 49. P. 1017–1019.
- [4] Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Пивень Н.П., Бабенко С.Д., Алаяров С.З. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 23. С. 106–110.
- [5] Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.T., Ruoff R.S. // Carbon. 2007. V. 45. P. 1558–1565.
- [6] Ferrari A.C. // Solid State Communications. 2007. V. 143. P. 47–57.
- [7] Singh V.K., Shukla A., Parta M.K., Saini L., Jani R.K., Vadera S.R., Kumar N. // Carbon. 2012. V. 50. P. 2202–2208.