

06

Экранирующие свойства композитных материалов на основе эпоксидных смол с графеновыми нанопластинками в СВЧ-диапазоне частот

© Н.И. Волынец¹, Д.С. Быченко¹, А.Г. Любимов^{1,2}, П.П. Кужир^{1,3},
С.А. Максименко^{1,3,4}, С.А. Батуркин⁴, А.Я. Клочков⁴,
M. Mastrucci⁵, F. Micciulla⁵, S. Bellucci⁵

¹ НИУ „Институт ядерных проблем“ БГУ, Минск, Беларусь

² Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

³ Томский государственный университет, Томск, Россия

⁴ Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань, Россия

⁵ INFN-Laboratori Nazionali di Frascati, Via Enrico Fermi, 40, 00044 Frascati, Rome, Italy

E-mail: nadezhda.volynets@gmail.com

Поступило в Редакцию 9 декабря 2015 г.

Проведен анализ электромагнитных свойств композитных материалов на основе эпоксидной смолы с добавлением 0.5 wt% графеновых нанопластинок в диапазоне частот 26–37 GHz. Определено влияние типа эпоксидной смолы, отличающейся вязкостью, и типа используемого растворителя (этанол, ацетон) на электромагнитный отклик в рассматриваемом диапазоне частот. Установлено, что наиболее эффективными для создания экранирующих покрытий в СВЧ-диапазоне являются наименее вязкая эпоксидная смола Epikote 828 и растворитель этанол. Композитные материалы оптимального состава обеспечивают ослабление электромагнитного сигнала по мощности на уровне не менее 10 dB при толщине пленки 1.1 mm.

В настоящее время наблюдается постоянный рост количества источников электромагнитного (ЭМ) излучения, 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, солнечных батарей, эффективных экранов электромагнитного излучения [1,2]. В таких условиях весьма актуальными являются задачи, связанные с разработкой материалов с контролируемыми электромагнитными характеристиками, позволяющими результативно использовать ЭМ-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 [1–3].

Уникальные свойства графена [4] и его производных (пиролитического и стекловидного углерода, терморасширенного графита) делают их весьма привлекательными для изготовления на их основе многофункциональных полимерных композитов. В настоящее время существует много работ [5], посвященных изучению основных свойств таких композиционных материалов, где в качестве проводящего наполнителя использовались графеновые нанопластины (ГНП). Известно также, что использование высоких концентраций углеродных включений может приводить к деградации свойств исходных полимеров (механических, тепловых и т.д.). По этой причине исключительно важно добиться высокой проводимости и эффективности ЭМ-экранировки введением в полимер небольших концентраций функционального наполнителя. Одним из наиболее технологичных полимеров являются эпоксидные смолы, которые демонстрируют высокую адгезию к металлам, стойки к действию галогенов, ряду кислот и щелочей. Задачей данной работы является оптимизация процесса создания эффективных материалов на основе ГНП, способных к ЭМ-экранировке на уровне не менее 10 dB в СВЧ-диапазоне (26–37 GHz) за счет выбора конкретной марки эпоксидной смолы (отличающейся вязкостью) и определения наиболее удачного растворителя, использование которого обеспечит лучшую дисперсацию частиц ГНП.

Частицы ГНП (рис. 1, *a*) были получены из интеркалированного графита Asbury методом термического расширения [6]. Для этого исходный материал облучался в течение 30 s микроволновым излучением с частотой 2.45 GHz и мощностью в единице объема 35 W/l. Полученные таким способом частицы ГНП имели линейные размеры 10 μm . При этом форма и положение 2D-пика в зависимости от количества слоев в спектре комбинационного рассеяния (КР) света, представленном на рис. 1, *b*, подтверждают, что частицы ГНП состоят из 2–10 графеновых слоев [7].

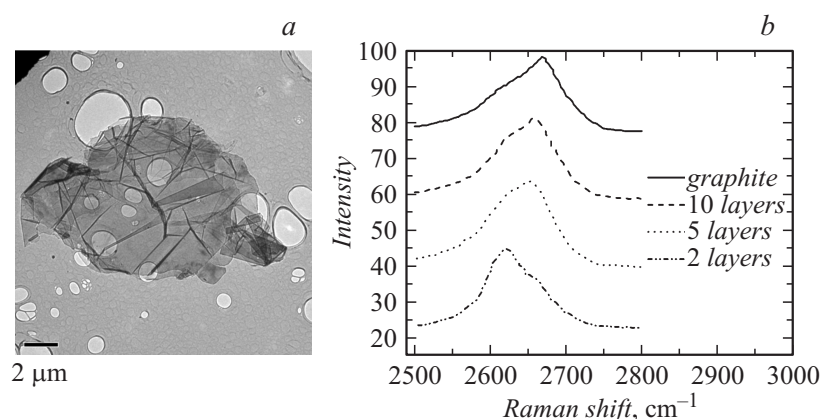


Рис. 1. *a* — ПЭМ-изображение пластинок ГНП, полученных методом термического расширения интеркалированного графита при воздействии СВЧ-излучения; *b* — 2D-мода в спектре КР частиц ГНП и исходного графита (длина волны возбуждения лазера 632 nm).

Для получения полимерных композитных материалов использовались три типа эпоксидных смол: ЭД-20, Epikote 828 и СНS-ЕРОХУ 531. Динамическая вязкость исследуемых эпоксидных смол равна 13–20 Па·с при $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ для ЭД-20, 12–14 Па·с для Epikote 828 и 1.0–3.0 Па·с для СНS-ЕРОХУ 531. Данные типы смол отличаются также содержанием эпоксидных групп и молекулярно-массовым распределением, что может привести к существенному отличию ЭМ-отклика композитов на основе данных смол.

Для равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице необходимо выполнение следующих условий: минимальная вязкость системы и максимальное смачивание поверхности наночастиц полимером. При этом для создания композита необходимо использовать растворитель, который должен одновременно хорошо растворять полимер и смачивать поверхность частиц ГНП. Основываясь на теории растворимости Хансена [8], в качестве растворителей полимера были выбраны ацетон (T_{boil} , 56.5°C) и этанол (T_{boil} , 78.4°C). Данные растворители хорошо испаряются из системы и могут смачивать поверхность ГНП за счет своей малой полярности. В качестве отвердителя был использован тетраэтиленпентамин (ТЕРА, Д.Е.Н.TM 26).

Таким образом, на первом этапе получения композитов на основе ГНП эпоксидная смола подвергается дегазации в вакууме (1–100 mBar) на протяжении 12 h при комнатной температуре. Давление на этапе дегазации подбирается таким, чтобы обеспечить максимальную интенсивность удаления воздуха из эпоксидной смолы, но не приводить к ее кипению. На следующем этапе наночастицы диспергируются в растворителе при помощи ультразвукового диспергатора УЗГ 5-1-22 (60 W/cm³) в течение 10 min. Далее полученная дисперсия смешивается при помощи магнитной мешалки (IKA C-MAG HS 7) с предварительно подогретой до температуры 80°C эпоксидной смолой и помещается в печь при температуре 130–150°C для удаления растворителя из смеси. При этом для подтверждения влияния используемого растворителя на электромагнитный отклик частицы ГНП также были напрямую диспергированы в эпоксидной смоле без растворителя. После испарения спирта смесь снова подвергается обработке ультразвуком в течение 10 min при температуре 80–85°C. На завершающем этапе полученная смесь смолы и ГНП охлаждается до комнатной температуры и механически перемешивается с отвердителем в течение нескольких минут. Затем смесь заливается в формы на 20 h при комнатной температуре, после чего для окончательной полимеризации композита и снятия внутренних напряжений формы помещаются на 4 h в печь при температуре 80°C.

Измерение электромагнитных свойств полученных образцов в диапазоне частот 26–37.5 GHz проводилось волноводным методом (сечение волновода 7.2 × 3.4 mm) с использованием панорамного измерителя коэффициента стоячей волны (КСВ) и ослабления P2-408 P (VSWR and Transmission Loss Meter R2-408R), который предназначен для измерения модуля коэффициентов отражения и передачи (элементов матрицы рассеяния S_{11} и S_{21} соответственно). Толщина образцов составляла 1.1 и 1.5 mm. Диэлектрическая проницаемость восстанавливалась из результатов измерений в соответствии с процедурой, описанной в [9].

Анализируя экспериментально полученные частотные зависимости элементов матрицы рассеяния композитных материалов на основе Epikote 828 с использованием различных растворителей, было установлено, что наиболее эффективным для диспергации графеновых наночастиц в матрице для создания экранирующих покрытий в СВЧ-диапазоне является растворитель — этанол. Необходимо отметить, что предварительная обработка ГНП в этаноле приводит к снижению прохождения (S_{21}) ЭМ-сигнала до уровня 10 dB на частоте 27 GHz.

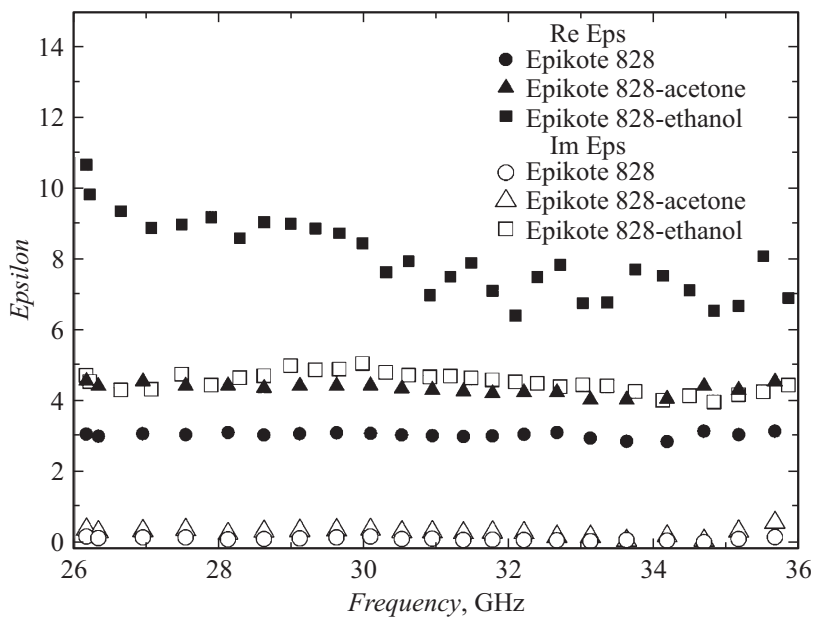


Рис. 2. Влияние растворителя на диэлектрическую проницаемость композитных материалов (толщина $t = 1.1$ mm) на основе Epikote 828 с содержанием 0.5 wt% ГНП.

Восстановленные частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых композитных материалов с использованием различных видов растворителей представлены на рис. 2. Можно отметить, что для композита 0.5 wt% ГНП/Epikote 828-ethanol наблюдается заметная частотная дисперсия ϵ' , величина которой существенно падает (в 1.5 раза) с ростом частоты. В то же время для данного образца наблюдается значительный рост мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' , а значит, увеличивается проводимость, а именно ее значение для композита 0.5 wt% ГНП/Epikote 828-ethanol составляет $1.77 \cdot 10^{-8}$ S/m, тогда как для композита Epikote 828 — $2.94 \cdot 10^{-10}$ S/m и Epikote 828-acetone — $1.51 \cdot 10^{-11}$ S/m.

ЭМ-свойства композитов с введенными ГНП также были исследованы в зависимости от типа используемой в качестве матрицы эпоксидной

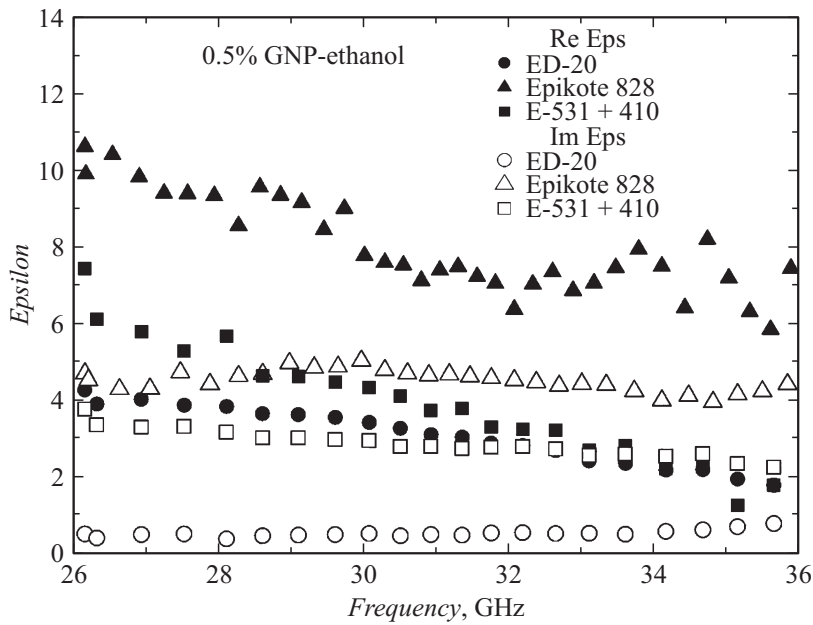


Рис. 3. Влияние вида эпоксидной смолы на диэлектрическую проницаемость композитных материалов ($t = 1.5$ mm), содержащих 0.5 wt% ГНП.

смолы. В этом случае перед введением в матрицу частицы ГНП были диспергированы в этаноле. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых композитных материалов на основе различных эпоксидных смол представлены на рис. 3. Установлено, что для композитных материалов, полученных на основе наименее вязкой эпоксидной смолы Epikote 828, наблюдается наиболее эффективная ЭМ-экранировка, что, по-видимому, связано с лучшим распределением частиц ГНП в матрице. При этом можно отметить, что для композита на основе эпоксидной смолы E-531+410 так же, как и для Epikote 828, наблюдается заметная частотная дисперсия величины ϵ' .

В заключение еще раз отметим, что наиболее эффективным для создания экранирующих покрытий на основе эпоксидной смолы в СВЧ-диапазоне является растворитель — этанол. ГНП, растворенные в этаноле, лучше диспергируются в эпоксидной матрице и за счет

меньшей агломерации более эффективно взаимодействуют с микроволновым излучением. При этом для композитных материалов на основе эпоксидной смолы Epikote 828 наблюдается наибольшая способность к эффективной ЭМ-экранировке, что обусловлено, в первую очередь, наименьшей вязкостью используемой эпоксидной смолы. Как следствие, композитные материалы оптимального состава (Epikote 828-ethanol) обеспечивают ослабление электромагнитного сигнала по мощности на уровне не менее 10 dB при толщине пленки 1.1 mm и рост проводимости до уровня $1.77 \cdot 10^{-8}$ S/m.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы РФ „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“, проект RFMEFI57715X0186. Авторы благодарят профессора Посторино из Университета г. Рима за измерение спектров комбинационного рассеяния света.

Список литературы

- [1] *Kuzhir P., Paddubskaya A., Bychanok D. et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 519 (12). P. 4114–4118.*
- [2] *Bychanok D., Kanygin M., Okotrub A. et al. // JETP Letters. 2011. V. 93 (10). P. 607–611.*
- [3] *Kuzhir P., Ksenevich V., Paddubskaya A. et al. // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2011. V. 3 (6). P. 889–894.*
- [4] *Geim A.K., Dubonos S.V., Grigorieva I.V. et al. // Nature Mater. 2003. V. 2 (7). P. 461.*
- [5] *Qin F, Brosseau C. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 061 301.*
- [6] *Agnieszka Dabrowska, Stefano Bellucci, Antonino Cataldo. // Phys. Status Solidi. B. 2014. V. 251. N 12. P. 2599–2602. 10.1002/pssb.201451175.*
- [7] *Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al. // PRL. 2006. V. 97. P. 187 401.*
- [8] *Charles M. Hansen // Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. Second Edition. Taylor & Francis Inc., 2007. 544 p.*
- [9] *Standard Test Method for Measuring Relative Complex Permittivity and Relative Magnetic Permeability of Solid Materials at Microwave Frequencies // ASTM D5568-08. 2009. Std.*