

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 542.86+537.8.029+544.22+543.42

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ОКСИДА ГРАФИТА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N- ВИНИЛПИРРОЛИДОНА РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ

© 2023 г. Г. В. Симбирцева^{а,*}, С. Д. Бабенко^а, Е. О. Перепелицина^б,
Р. И. Комендант^б, С. В. Курмаз^б

^аФилиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Черноголовка, Россия

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: sgvrural@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 07.06.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Исследованы диэлектрические свойства композиционных материалов оксида графита на основе биосовместимого сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом 1,6-гександиола разветвленного строения и сетчатого сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля. Проведены высокочастотные (9.8 ГГц) и низкочастотные измерения (25 Гц–1 МГц) комплексной диэлектрической проницаемости и электропроводности полимерных композитов и проанализированы их зависимости от топологии полимерной матрицы и условий формирования. Сополимеры и композиты на их основе охарактеризованы методами ИК-, УФ- и видимой спектроскопии, динамического рассеяния света, а морфология поверхности нанокомпозитных полимерных матриц — методом оптической микроскопии. Показано, что предложенный электрофизический подход позволяет дополнительно характеризовать полимерные матрицы с углеродными нанонаполнителями.

Ключевые слова: полимерные композиты, оксид графита, комплексная диэлектрическая проницаемость, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453723010302, EDN: BDGVJY

Имеющиеся на сегодняшний день данные о свойствах самого распространенного наноматериала — оксида графита (ОГ) — позволяют использовать его и в виде прекурсора в поисковых и прикладных исследованиях, в том числе в биомедицине [1–5]. Благодаря амфифильной природе, биосовместимости и пористой структуре сетчатые сополимеры N-винилпирролидона (ВП) представляют интерес для биомедицинских приложений [6]. Двух- и трехкомпонентные сополимеры на основе ВП и (ди)метакрилатов пригодны для получения полимерных матриц со стабильной нанопористой структурой [7]. На примере адсорбции и десорбции рибофлавина было показано, что мезопористые полимерные сетки ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) могут быть использованы как носители биологически активных веществ, обеспечивающие их пролонгированное действие [8].

Добавление в полимерные матрицы различных углеродных наноматериалов приводит к улучшению электропроводимости широкого

спектра непроводящих полимеров [9]. В свою очередь, полярные группы полимеров способствуют сродству между полимерными матрицами и частицами оксида графена [10]. Сочетание полезных свойств сополимеров, состоящих из полярных звеньев ВП, с электрофизическими свойствами ОГ может расширить область их практического применения.

Цель работы — получение полимерных композитов (ПК) ОГ на основе растворимого сополимера ВП с диметакрилатом 1,6-гександиола (ДМГД) разветвленного строения ВП-ДМГД и сетчатого сополимера ВП-ДМТЭГ и изучение их диэлектрических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер ВП-ДМГД синтезировали по методу [11] в присутствии передатчика цепи — 1-декантиола (ДТ), ограничивающего рост полимерных цепей, из мономерной смеси [ВП] : [ДМГД] : [ДТ] мольного состава 100 : 5 : 5. С помощью толуола

Таблица 1. Условия получения ПК на основе разветвленного сополимера ВП-ДМГД и сетчатого сополимера ВП-ДМТЭГ (C_1 и C_2 – концентрация сополимера в ИПС и ОГ)

Композит	Сополимер	C_1 , мг/мл	C_2 , мас. %	Условия получения ПК
0	ВП-ДМГД	–	0.0	–
1		5	0.1–0.2	ОГ диспергирован в растворе полимера
2		5	0.1–0.2	ОГ диспергирован в ИПС
3		15	1.0	То же
4		30	0.5	То же
5		30	1.0	То же
6		5	0.0	выделен из раствора ИПС
8	ВП-ДМТЭГ	–	0.0	без УЗ-обработки
9		–	0.0	УЗ-обработка, 3 мин
10		–	1.0	То же
11		–	0.5	То же
12		–	0.2	То же
13		–	0.5	УЗ-обработка, 30 мин
14		–	0.5	УЗ-обработка, 10 мин

из него экстрагировали фракцию, обогащенную ДМГД и ограниченно растворимую в воде. Абсолютную молекулярную массу сополимера ВП-ДМГД определяли методом эксклюзионной хроматографии с помощью жидкостного хроматографа Waters (2 колонки PL-gel, 5 мкм, MIXED-C, 300×7.5 мм) по методике [6].

В работе использовали ОГ, полученный по методу [12]. По результатам элементного анализа ОГ содержал 45.9 мас. % кислорода при расчетном атомном соотношении C/O = 1.5 [13].

Изучали две группы образцов – порошки полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМГД (**1–5**) и пленки полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМТЭГ (**10–14**) с ОГ в качестве наполнителя, а также соответствующие полимерные матрицы, не содержащие ОГ (**0, 6, 8, 9**).

Для полимерных композитов **1–5** готовили растворы сополимера ВП-ДМГД в изопропиловом спирте (ИПС) различной концентрации и суспензию ОГ в ИПС (1 мг/мл), которую получали ультразвуковой (УЗ) обработкой в течение 2 мин. Условия получения полимерных композитов **1–5** приведены в табл. 1. Содержание ОГ варьировали от 0 до 1 мас. %. Образцы **1** и **2** отличались способом введения ОГ. Образцы сушили от растворителя на воздухе и в вакууме и получали порошки полимерных композитов. Полимерные композиты ОГ легко растворялись в воде (1 мг/мл), образуя стабильные растворы.

Для получения образцов **8** и **9** готовили мономерную смесь ВП-ДМТЭГ состава 40 : 60 мас. %, вводили инициатор 2,2-диметокси-2-фенилацетон (2 мас. %). Одну часть полученной ком-

позиции подвергали воздействию ультразвука с помощью звуковой ванны ПСБ-Галс (Россия, модель 2835-05, мощность 100 Вт). Композиции разливали в стеклянные чашки Петри диаметром 50 мл и облучали лампой ДРТ 400. О завершении полимеризации судили по полному затвердеванию пленки. Для отделения от подложки полимерных пленок, имеющих высокую адгезию, в чашки Петри наливали 10 мл воды и оставляли до их полного отлипания. Полученные образцы высушивали от воды при комнатной температуре и 60°C до постоянного веса.

Полимерные композиты **10–14** также получали фотосополимеризацией смесей ВП-ДМТЭГ состава 40 : 60 мас. %, содержащих 2% фотоинициатора и ОГ, после обработки их ультразвуком (табл. 1).

ИК-спектры порошков сополимера ВП-ДМГД и полимерных композитов ОГ регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на приборе FTIR “Bruker α ”. Для анализа состава золь использовали их растворы в хлороформе и отливали пленки на стеклах KBr с последующей сушкой при 60°C от растворителя.

Спектры поглощения водных растворов полимерных композитов регистрировали с помощью сканирующего спектрофотометра “СПЕКС ССП-705-1” (Россия). Толщина кюветы – 1 см.

Изображения пленок полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМТЭГ получали с помощью гибридного лазерного микроскопа ORTELICS HYBRID⁺ фирмы Lasertec. Съемку полимерных пленок проводили в конфокальном режиме, объектив Nikon Apo 100 $\times$, в качестве осветителя использовали лазерный источник света с

длиной волны 405 нм. Площадь сканирования 75×75 мкм. Точность измерения ± 0.01 мкм (при увеличении $100\times$). При увеличении $\times 20$: объектив Nikon Apo 20 $\times$, осветитель: ксеноновая лампа (белый свет), площадь сканирования 750×750 мкм.

Водные растворы полимерных композитов ОГ на основе сополимера ВП-ДМГД изучали методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью установки Photocor Compact (Photocor Instruments Inc., USA), оснащенной диодным лазером ($\lambda = 654$ нм), угол детектирования 90° . Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программного обеспечения DynaLS, версия 2.8.3.

Комплексную диэлектрическую проницаемость (КДП) образцов измеряли резонаторным методом на частоте 9.8 ГГц [13, 14]. Образцы помещали в стеклянные ампулы с внутренним диаметром 2–2.5 мм. Полученные значения диэлектрической проницаемости (ϵ'), диэлектрических потерь (ϵ'') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$) усредняли по нескольким измерениям. Величину высокочастотной проводимости порошков определяли по формуле: $\sigma_{\text{hf}} = \epsilon_0 \omega \epsilon''$, где ω – частота. Все измерения проводили при комнатной температуре, их точность составляла 10 и 20% для ϵ' и ϵ'' , соответственно.

Низкочастотные измерения емкости C пленок **8–14** проводили в двухэлектродной системе с диаметром латунных электродов 5 мм при давлении 1 МПа в диапазоне частот 25 Гц–1 МГц с помощью измерителя иммитанса Е7-20 (Россия). Величины низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ определяли из измеренного значения емкости C по формуле: $\epsilon = Cd/S\epsilon_0$, а удельной низкочастотной электропроводности по формуле: $\sigma_{\text{lf}} = d/RS$ где d – толщина образца, м; S – площадь электрода, м²; $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость свободного пространства, R – электрическое сопротивление, Ом. Для корректности определения величин ϵ и σ_{lf} , зависящих от неоднородности образца, проводили измерения емкости C и R в различных участках образца и эти значения усредняли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полимерные композиты ОГ на основе разветвленных и сетчатых сополимеров ВП

Сополимер ВП-ДМГД получали радикальной сополимеризацией в толуоле в условиях ограничения реакций внутри- и межмолекулярного сшивания, что приводило к формированию полимерных цепей с боковыми ответвлениями [11]. Разветвленный сополимер растворим в полярных (спирты, вода, ДМСО и пр.) и малополярных (хлороформ, ТГФ, ацетон и пр.) средах. В водных

и спиртовых средах такие сополимеры в зависимости от концентрации существуют в виде 3Д-макромолекул и/или их агрегатов наноразмерного масштаба. По данным ПЭМ, сферические частицы таких сополимеров имеют диаметр ~ 10 – 12 нм [15].

Полимерные композиты **1–6** получали на основе амфифильного сополимера ВП-ДМГД, для которого относительные и абсолютные значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс, а также коэффициент полидисперсности сополимера равны соответственно $M_n = 11.8$ кДа, $M_w = 47.7$ кДа, $PD = 3.9$ и $M_n = 27.5$ кДа, $M_w = 47.8$ кДа, $PD = 1.7$.

В ИК-спектрах (рис. 1) порошков сополимера ВП-ДМГД и полимерных композитов **1** и **2** наиболее интенсивная полоса поглощения в ИК-спектрах соответствует полосе поглощения валентных колебаний С=О-связи ВП-звеньев в полимерных цепях при 1653 см^{-1} , слабая полоса при 1724 см^{-1} относится к валентным колебаниям С=О группы метакрилатных звеньев. Введение частиц ОГ в сополимер не оказывает влияния на микроструктуру цепей и колебания функциональных групп сополимера, очевидно, вследствие низкого содержания наполнителя в полимерном композите, и, как следствие, ИК-спектр полимерной матрицы не изменяется. В области 3600 – 3100 см^{-1} ИК-спектра сополимера и композитов имеется широкая полоса поглощения, которая соответствует валентным колебаниям ОН-группы воды и/или спирта, связанной водородной связью с полярными группами сополимера – донорами электронов [15]. Волновое число полосы поглощения валентных колебаний С=О-группы лактамного цикла ВП-звеньев при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ также указывает на присутствие связанной воды и/или остатков изопропилового спирта как в амфифильном сополимере, так и в композите на его основе. Экспериментальные и расчетные данные показали [15], что молекулы воды координируются кислородом связи С=О лактамного кольца. При этом возможно образование помимо первой гидратной оболочки и второй за счет цепного присоединения молекул воды. Таким образом, наличие в сополимерах ВП адсорбированной воды, молекул протонных растворителей – их характерная особенность. Это обстоятельство весьма существенно с учетом того, что вода может играть роль посредника во взаимодействии поверхностей сополимера и наполнителя [16–18].

Водный раствор сополимера оптически прозрачен в области выше 300 нм, и его поглощение в видимой области близко к поглощению растворителя (рис. 2). Полоса поглощения слабой интенсивности при длине волны ~ 280 нм может быть связана с образованием комплексов с переносом заряда между С=О-группами лактамного

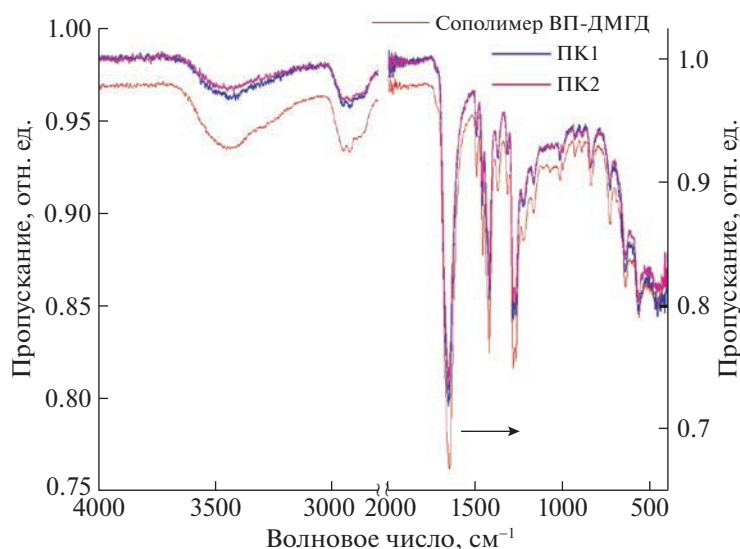


Рис. 1. ИК-спектры порошков сополимеров ВП-ДМГД и полимерных композитов 1 (ПК1) и 2 (ПК2).

цикла ВП-звеньев и водой [15]. Водные растворы полимерных композитов сильнее поглощают в видимой области, и при длине волны 370 нм фиксируется слабая полоса, появление которой можно связать с увеличением концентрации ОГ в растворе и его собственным поглощением, либо с межмолекулярными взаимодействиями между функциональными группами ОГ и полярными группами сополимера.

В пользу этого свидетельствуют данные ДРС водных растворов сополимера и его композитов (рис. 3). Для сополимера ВП-ДМГД распределение интенсивности рассеяния света по размерам рассеивающих центров полимодально, основной

вклад в него вносит пик, у которого значение гидродинамического радиуса R_h в растворе составляет ~ 90 нм, а значение средней интенсивности рассеяния света — 1.8×10^5 cps. Водный раствор полимерного композита 4, содержащий 0.5 мас. % ОГ, показывает близкое рассеяние (1.6×10^5 cps), однако распределение рассеивающих центров в водном растворе существенно изменяется: появляются три пика, близких по интенсивности со значениями R_h в максимуме, равными 42, 350 и $\sim 10^4$ нм. Дальнейшее увеличение концентрации ОГ до 1 мас. % в полимерных композитах 3 и 5 приводит к 3–4 кратному росту интенсивности рассеяния света и размера рассеивающих центров. В водном растворе полимерного композита 3 значения R_h в максимуме пиков равны 90, 475 и $\sim 10^4$ нм, а полимерного композита 5 составляют ~ 230 и 1.7×10^4 нм. Водные растворы как сополимера ВП-ДМГД, так и полимерной композиции 3 стабильны, и при увеличении температуры до 45°C значение интенсивности рассеяния света изменяется незначительно.

Таким образом, данные ДРС свидетельствуют о присутствии в растворе наноструктур ОГ и сополимера, которые образуются, вероятно, в результате адсорбции макромолекул сополимера или их агрегатов по поверхности частиц углеродного материала. Их стабильность в водных растворах обусловлена межмолекулярными взаимодействиями полярных групп на границе раздела двух фаз.

Сетчатый сополимер ВП-ДМТЭГ отличается от разветвленного сополимера ВП-ДМГД топологической структурой, которая формируется в результате реакций межмолекулярного сшивания “подвешенных” $\text{C}=\text{C}$ -связей ДМТЭГ и растущих

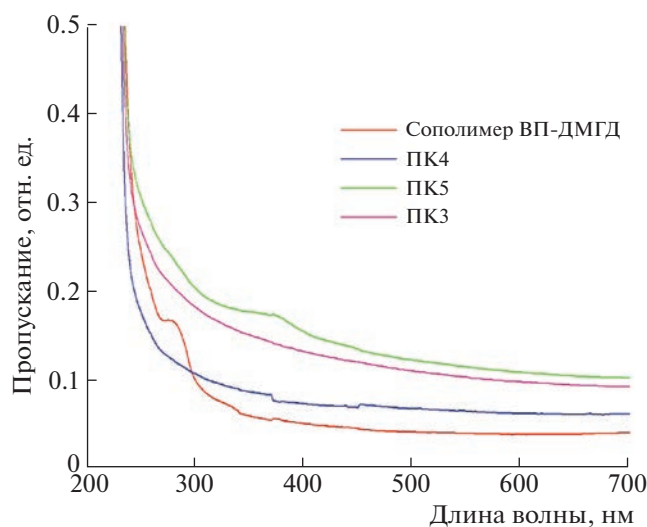


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов ВП-ДМГД и полимерных композитов 3 (ПК3)–5 (ПК5).

полимерных радикалов. Высокое содержание ДМТЭГ (60 мас. %) в мономерных смесях указывает на образование густо сшитых полимерных матриц. В процессе их формирования частицы ОГ могут агрегировать и выделяться в отдельные области в результате микрофазового разделения, индуцированного трехмерной радикальной фотополимеризацией.

На рис. 4а–4г приведены микрофотографии поверхности пленок ПК 10–12 с различным содержанием ОГ (1, 0.5 и 0.2 мас. %) при одинаковом времени УЗ-обработки. В полимерных матрицах видны частицы ОГ микронного размера. При концентрации ОГ, равной 1 мас. %, в пленке образца 10 наблюдаются более крупные частицы дисперсной фазы, чем в матрицах 12 и 11. Время УЗ-обработки исходных смесей (рис. 3в и 3д) оказывает влияние на размеры частиц ОГ и морфологию поверхности полимерной матрицы образца 13.

Анализ ИК-спектров зольей показал, что из полимерной матрицы водой экстрагируется олигомер ВП-ДМТЭГ. Об этом свидетельствуют характерные полосы поглощения при волновых числах 1638, 1716 и 1675 см^{-1} , относящиеся соответственно к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ звеньев ДМТЭГ и ВП. В ИК-спектрах полимерных матриц наблюдаются характерные полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ -групп обоих типов звеньев [15]; при этом отсутствуют полосы поглощения $\text{C}=\text{C}$ -связей непрореагировавших мономеров ДМТЭГ и ВП; более того, конверсия $\text{C}=\text{C}$ -связей ДМТЭГ-звеньев близка к 100%. Полимерные пленки содержат воду, которая образует с полярными группами сополимера водородную связь различной прочности и энергетики, о чем свидетельствует полоса поглощения ОН-групп в области 3600–3100 см^{-1} . По данным ТГА, содержание воды в амфифильных сополимерах ВП-ДМТЭГ может достигать 6 мас. % [15]. Образующая сетку водородных связей вода может, по-видимому, участвовать в формировании проводящих каналов и в исходном сополимере, и в полимерных композитах ОГ.

Электрофизические свойства полимерных композитов

Результаты высокочастотных измерений гранулированных образцов 0–6 представлены в табл. 2, а высокочастотных и низкочастотных измерений полимерных пленок 8–14 – в табл. 3. Полученные экспериментальные данные показали, что структура сополимера, содержание наполнителя и условия приготовления композитов влияют на их значения КДП и проводимости (табл. 2 и 3).

Для сополимера ВП–ДМГД и композитов 1–5 имеется индивидуальный набор высокочастот-

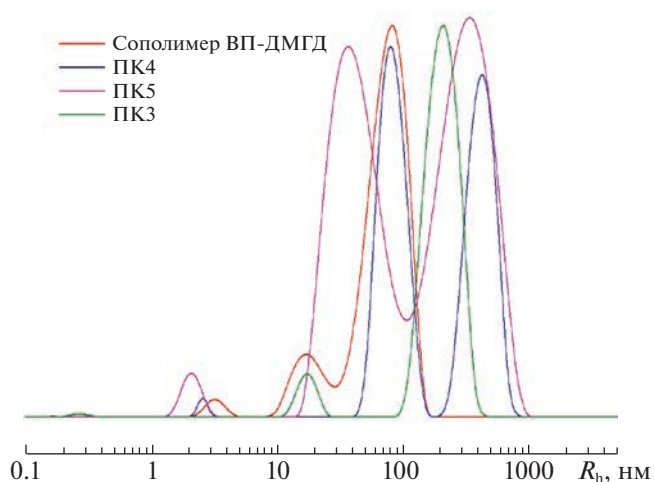


Рис. 3. Зависимости распределения интенсивности рассеяния света по размерам рассеивающих центров водными растворами сополимера ВП-ДМГД и его полимерных композитов 3 (ПК3)–5 (ПК5) при 25°C. Концентрации сополимера ВП-ДМГД и полимерных композиций 3–5 в воде – 1 мг/мл.

ных параметров (табл. 2). Это можно объяснить различной концентрацией ОГ в полимерной матрице, степенью его агрегации и способом формирования ПК, при котором полярный растворитель (изопропиловый спирт и вода) связываются прочной водородной связью с полярными группами сополимера – донорами электронов, образуя сетку водородных связей, и участвует в создании проводящих каналов. Сополимер (образец 6), выделенный из изопропилового спирта, и сформированные в нем полимерные композиты имеют высокочастотные параметры КДП ниже, чем у исходного сополимера (образец 0). Это обусловлено, возможно, снижением плотности водородных связей на поверхности раздела ОГ/полимер и адгезии к поверхности раздела в результате участия полярных групп сополимера в образовании этих связей между поли-

Таблица 2. Диэлектрические характеристики полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМГД на частоте 9.8 ГГц

Композит	Содержание ОГ, мас. %	ϵ'	ϵ''	$\text{tg } \delta$	$\sigma_{\text{нф}}, \text{ См/м}$
0	0.0	1.83	0.22	0.12	0.12
1	0.1–0.2	1.16	0.15	0.13	0.08
2	0.1–0.2	1.15	0.15	0.13	0.08
3	1.0	1.25	0.08	0.07	0.05
4	0.5	1.24	0.20	0.16	0.11
5	1.0	1.21	0.08	0.07	0.05
6	0.0	1.11	0.11	0.10	0.06

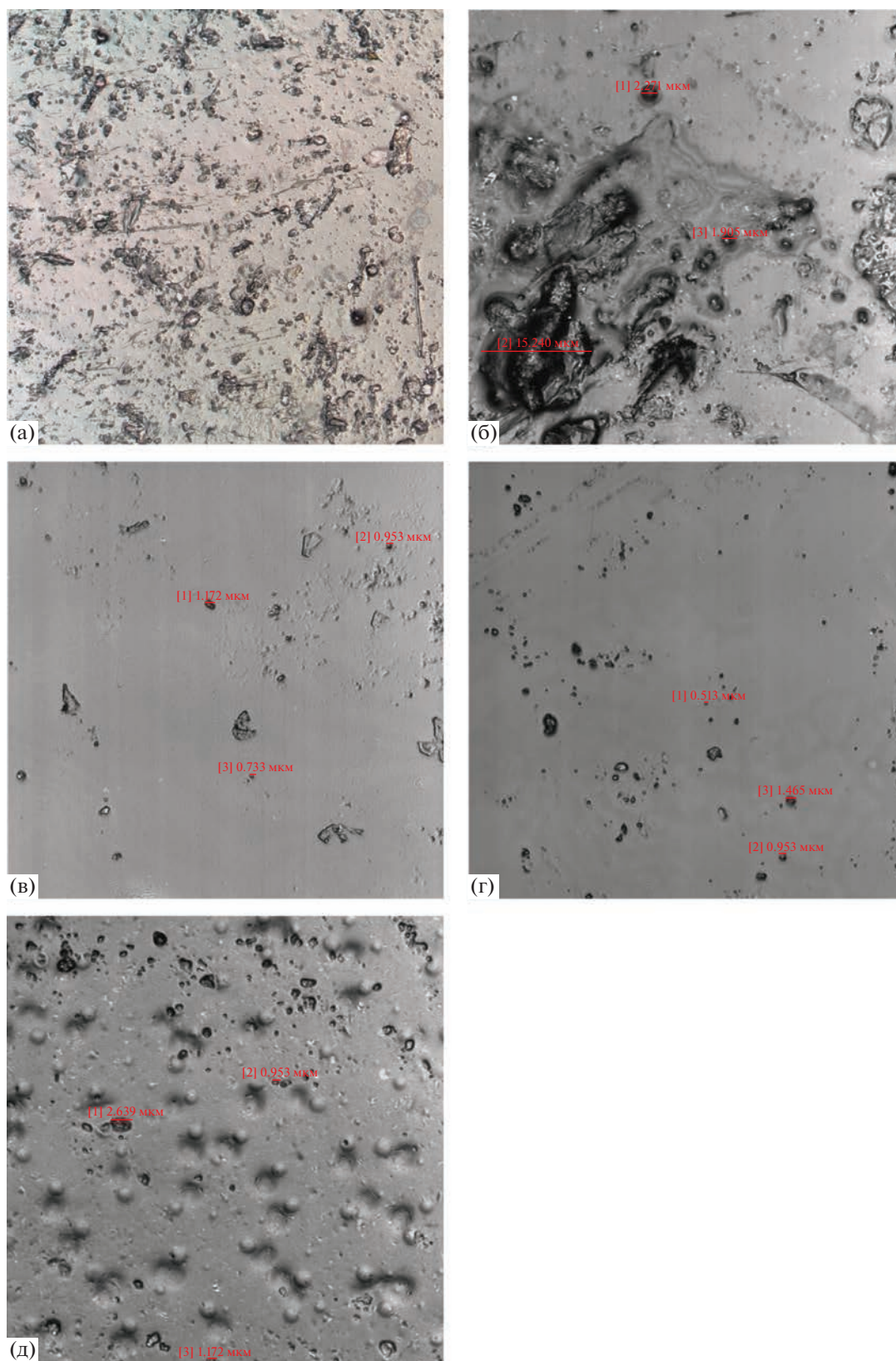


Рис. 4. Микрофотографии пленок полимерных композитов **10** (а, б), **11** (в), **12** (г) и **13** (д). Увеличение: $\times 20$ для (а) и $\times 100$ для (б–д).

мерными цепями. Между тем, среди композитов выделяется образец **4**. По-видимому, условия его формирования и концентрация ОГ оказались наиболее подходящими для образования проводящих путей в композите, что привело к увеличению его высокочастотной электропроводности.

Для высокочастотных измерений введение ОГ в полимерную матрицу ВП-ДМТЭГ (**8–14**) и ее ультразвуковая обработка привели к росту значений ϵ' и σ_{hf} по сравнению с величинами в исходной полимерной матрице (образцы **8** и **9**) (табл. 3).

Увеличение концентрации ОГ до 1 мас. % приводит к росту значения σ_{hf} композита практически в 2 раза. Увеличение времени УЗ-обработки от 10 до 30 мин для образцов **13** и **14** также сопровождается ростом значения σ_{hf} (табл. 3). В ряду образцов **11**, **13** и **14**, содержащих 0.5 мас. % ОГ, с увеличением времени УЗ-обработки от 3 до 30 мин наблюдается та же закономерность, что обусловлено, по-видимому, улучшением степени диспергирования ОГ в полимерной матрице. Можно предположить, что увеличение высокочастотных параметров полимерной матрицы при добавлении оксида графита происходит за счет увеличения контактов между частицами ОГ и полимерной матрицей и, как следствие, роста межмолекулярных взаимодействий (физических сшивок) между полярными группами ОГ и сополимером.

Для низкочастотных измерений тенденция оказалась обратной (табл. 3). Ультразвуковая обработка мономерной смеси приводит к снижению низкочастотных значений ϵ и σ_{lf} образца **9** по сравнению с их значениями для образца **8**. По-видимому, под действием УЗ изменяется система межмолекулярных взаимодействий в смеси ВП-ДМТЭГ, и образуется сетчатый сополимер с другими электрофизическими характеристиками. Более того, значения ϵ и σ_{lf} для образца **8** максимальны среди образцов **8–14** в случае низкочастотных измерений (табл. 3). Из приведенных данных выделяется группа образцов **11**, **13**, **14**. При одинаковом содержании ОГ (0.5 мас. %) в мономерной смеси увеличение длительности ее УЗ-воздействия привело к росту значений ϵ' , σ_{hf} и σ_{lf} полимерных композитов. При этом соотношение между значениями высокочастотной (σ_{hf}) и низкочастотной (σ_{lf}) проводимостей полимерных композитов носит линейный характер.

Диспергирование углеродных наноматериалов в водных и органических средах с помощью ультразвукового воздействия приводит к уменьшению размеров их агломератов и способствует более равномерному распределению наночастиц наполнителя в полимерной матрице [14, 19, 20]. Можно предположить, что увеличение длитель-

Таблица 3. Диэлектрические характеристики полимерных композитов оксида графита на основе сетчатого сополимера ВП-ДМТЭГ на частотах 9.8 ГГц и 10 кГц

Композит	ϵ'	ϵ''	$\text{tg } \delta$	σ_{hf} , См/м	ϵ	$\sigma_{lf} \times 10^8$, См/м
8	1.66	0.44	0.26	0.24	7.44	2.4
9	2.04	0.34	0.17	0.19	4.27	1.6
10	2.58	0.83	0.37	0.45	2.44	1.1
11	1.70	0.62	0.40	0.34	2.33	0.8
12	2.09	0.69	0.33	0.37	3.23	1.7
13	2.90	0.91	0.28	0.49	2.30	1.3
14	2.66	0.72	0.27	0.39	1.82	0.9

Примечание: соответствующие концентрации ОГ и длительность УЗ-обработки приведены в табл. 1.

ности УЗ-обработки смеси ВП-ДМТЭГ, содержащей 0.5 мас. % ОГ, и увеличение степени диспергирования наполнителя приводят к образованию большего числа проводящих контактов и соответственно увеличению значений электропроводности.

Сложность сопоставления высоко- и низкочастотных значений диэлектрической проницаемости для пленок **8–14** можно объяснить их неоднородностью, которая особенно сильно проявляется при проведении низкочастотных измерений. Неоднородность пленок по толщине и распределению ОГ в объеме образца, по-видимому, приводит к неоднозначности в определении низкочастотных значений.

Сравнение результатов высокочастотных измерений для обеих групп образцов (**0–6** и **8–14**) выявило превышение значений КДП и электропроводности для второй группы полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМТЭГ по сравнению с первой группой полимерных композитов на основе сополимера ВП-ДМГД более, чем в 2 раза. Комбинация ОГ с сополимером ВП-ДМТЭГ приводит к увеличению значений $\text{tg } \delta$ полимерных композитов в 2.2 раза и σ_{hf} в 4.6 раза. Такие значения электрофизических параметров могут быть обусловлены лучшей дисперсией наночастиц ОГ в матрице ВП-ДМТЭГ, имеющей сетчатую структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые композиционные материалы на основе биосовместимого сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом 1,6-гексанола разветвленного строения и сетчатого сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля с оксидом графита в качестве наполнителя. С помощью высокочастотного метода показано изменение комплексной диэлек-

трической проницаемости и электропроводности в зависимости от типа полимерной матрицы и способа формирования полимерного композита. Можно полагать, что сочетание полимеров разной архитектуры (разветвленных, сетчатых и пр.), обладающих специфическими свойствами, с различными формами графеноподобных материалов поможет в создании гибридных структур с новыми электрофизическими свойствами, а предложенный электрофизический подход позволит дополнительно характеризовать полимерные матрицы с углеродными нанонаполнителями.

Работа выполнена по теме государственного задания № 122040500074-1, АААА-А19-119032690060-9, АААА-А19-119101590029-0.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Y., Li J., Li T. et al. // Carbon. 2021. V. 180. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.091>
2. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 10. С. 1601. Kulakova I.I., Lisichkin G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 10. P. 1921.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220100151>
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20100157>
3. Huang X., Leng T., Georgiou T. // Scient. Rep. 2018. 8: 43.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-16886-1>
4. Shareena T.P.D., McShan D., Dasmahapatra A.K., Tchounwou P.B. // Nano-Micro Lett. 2018. 10: 53.
<https://doi.org/10.1007/s40820-018-0206-4>
5. Еремина Е.А., Каплин А.В., Елисеев А.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 3–4. С. 49. Eremina E.A., Kaplin A.V., Eliseev A.A. et al. // Nano-technol. Russ. 2018. V. 13. № 3–4. P. 152.
<https://doi.org/10.1134/S1995078018020027>
6. Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И. // Высокомолек. соед. Б. 2018. Т. 60. № 2. С. 147. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Knerel'man E.I., Davydova G.I. // Polymer Science. Ser. B. 2018. V. 60. № 2. P. 195.
<https://doi.org/10.1134/S1560090418020033>
<https://doi.org/10.7868/S2308113918020055>
7. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Gorshkova A.I. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 6757.
<https://doi.org/10.3390/ma14226757>
8. Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 1. С. 115. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Knerel'man E.I., Davydova G.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 1. P. 105–112.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218010172>
9. Wei C., Akinwolemiwa B., Yu L. et al. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles. Elsevier Inc., 2019. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/C2017-0-00517-7>
10. Zhang Y., Zhang Q., Hou D., Zhang J. // Applied Surface Science. 2020. V. 504. 144152.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144152>
11. Курмаз С.В., Пыряев А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 107. Kurmaz S.V., Pyryaev A.N. // Polymer Sci. B. 2010. V. 52. № 1–2. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S156009041001001X>
12. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 9. С. 1962. Arbuzov A.A., Muradyan V.E., Tarasov B.P. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62 № 9. P. 1962.
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0284-x>
13. Сибирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 60. Simbirtseva G.V., Piven' N.P., Babenko S.D. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 980.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120060287>
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20120146>
14. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 663. Arbuzov A.A., Muradyan V.E., Tarasov B.P. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. P. 907.
<https://doi.org/10.1134/S0036024416050071>
<https://doi.org/10.7868/S0044453716050071>
15. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Ignat'ev V.M. et al. // Molecules. 2020. V. 25. P. 6015.
<https://doi.org/10.3390/molecules25246015>
16. Compton O.C., Cranford S.W., Putz K.W. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 3. P. 2008.
<https://doi.org/10.1021/nn202928w>
17. Soler-Crespo R.A., Gao W., Mao L. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. № 6. P. 6089.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02373>
18. Zhang Y., Yang T., Jia Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 708 P. 177.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.023>
19. Шабанов Н.С., Ахмедов А.К., Муслимов А.Э. и др. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 17. Shabanov N.S., Akhmedov A.K., Muslimov A.E. et al. // Nanotechnologies in Russia. 2019. V. 14. № 3–4. P. 104.
<https://doi.org/10.1134/S1995078019020125>
<https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-3-4-17-20>
20. Alfonso M., Yuan J., Tardani F. et al. // J. Phys.: Mater. 2019. V. 2. 045002.
<https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab2666>