

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Бутенко Оксана Олександрівна

УДК [678.061.046.2:614.8.086.5](043)

ДИСЕРТАЦІЯ

**ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ
ЗАХИСТУ ВІД ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА
ВОДНІЙ ТА БЕЗВОДНІЙ ОСНОВІ**

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О. О. Бутенко

Науковий керівник **Барсуков В'ячеслав Зіновійович**, д.х.н., професор

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Бутенко О.О. Технології одержання композиційних покриттів для захисту від електромагнітного випромінювання на водній та безводній основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія). – Київський національний університет технологій та дизайну Київ, 2021.

Дисертацію присвячено актуальній проблемі захисту навколишнього середовища від електромагнітного випромінювання (ЕМВ). Неминучість впливу ЕМВ на населення, живу природу та електроніку стало даниною сучасному технічному прогресу і все більш широкому застосуванню телебачення і радіомовлення, радіозв'язку, використанню надвисокочастотних випромінюючих приладів і технологій. Регламентація робіт випромінювальних пристроїв зменшує небажане опромінення населення, але подальший технічний прогрес все ж підвищує ймовірність впливу ЕМВ на людину.

У зв'язку з цим, розробляється комплекс заходів щодо зменшення негативного впливу ЕМВ на людський організм, а також локалізацію витоку інформації електромагнітними каналами і протистояння електромагнітному тероризму та зброї спрямованої енергії. Найбільш ефективним методом послаблення ЕМВ є підвищення ефективності електромагнітного екранування (ЕМЕ).

Сплави чорних та кольорових металів залишаються найпоширенішими матеріалами для екранування, проте вони мають ряд значних недоліків, основні з яких – висока собівартість, значна густина, погана корозійна стійкість, складність конструкційних рішень, а також майже повне відбивання, а не поглинання ЕМВ. Саме тому полімерні композити, наповнені вуглецевими матеріалами, є конкурентною альтернативою металам. Поєднання у композитах прозорих для ЕМВ полімерів та

електропровідних вуглецевих наповнювачів різної структури та морфології дозволяє створити матеріали, що частково або повністю перекривають недоліки металів. До переваг таких композитних матеріалів варто віднести низьку щільність, високу провідність, хорошу технологічність та нижчу вартість у порівнянні із багат шаровими захисними матеріалами та матеріалами з металовмісними наноструктурами.

В процесі розробки екранів враховуються явища поглинання і відбивання електромагнітної енергії.

Особливо актуальною є задача створення гнучких, технологічних і дешевих матеріалів, що забезпечують достатній ступінь ЕМЕ в широкому діапазоні частот.

Актуальність роботи обумовлена необхідністю раціоналізації технології одержання ефективних тонких полімерних композитних покриттів для захисту людини та обладнання від електромагнітного випромінювання радіочастотного діапазону. Дисертаційна робота направлена на підвищення ефективності екрануючих полімерних композицій та зниження їх собівартості.

Метою роботи є удосконалення складу та раціоналізація технології одержання полімерних композитних покриттів на основі графіту та інших функціональних компонентів різної морфології (графену, вуглецевих нанотрубок, графітизованої сажі, нано- і мікро-магнетиту та ін.) для ефективного захисту людини і електронного обладнання від дії ЕМВ в широкому частотному діапазоні (від 30 МГц до 30 ГГц).

Для досягнення мети вирішувались такі **завдання**:

- узагальнення отриманих результатів дослідження механізму взаємодії ЕМВ з нано- та мікродисперсними наповнювачами різної природи в полімерній матриці;
- детальне вивчення мікрохвильових характеристик композитів з розкладом розподілу мікрохвильових втрат випромінювання на поглинання, відбивання і пропускання;

- обґрунтування вибору полімерних матриць, які б забезпечували надійні адгезійні властивості до широкого кола корпусних матеріалів (поліарні пластики, метали та ін.) та основних будівельних матеріалів (бетон, деревина, кераміка тощо), а також відповідали нормам екологічної безпеки при роботі з такими покриттями;
- вивчення електрофізичних та адгезійних властивостей композиційних матеріалів, можливості їх регулювання за рахунок зміни дисперсності і структури наповнювачів та додаткових компонентів;
- дослідження впливу параметрів ультразвукової обробки на компоненти композиційних матеріалів та їхні кінцеві характеристики;
- розробка лабораторних технологій виготовлення екрануючих композиційних матеріалів у вигляді фарбових покриттів;
- проведення дослідних випробувань у відповідності з міжнародними стандартами ASTM D4935 та IEEE-STD-299 і розширення галузей впровадження розроблених покриттів і екранів.

Об'єктом дослідження є процеси взаємодії ЕМВ радіочастотного діапазону з вуглецевими та іншими матеріалами різного складу та структури (графіти, сажі, графени, вуглецеві нанотрубки та їхні композити, нано- і мікромагнетит та ін.) з метою забезпечення ефективного екранування електронної апаратури, приміщень та захисту людини.

Предметом дослідження є технології одержання тонкоплівочних полімерних композитних покриттів на основі графіту, сажі, графену, вуглецевих нанотрубок, нано- і мікромагнетиту та ін. для захисту людини і електронної апаратури від ЕМВ.

Наукова новизна роботи полягає у теоретичному і експериментальному обґрунтуванні вибору гібридних наповнювачів як комбінації мікро- і наноструктурованих матеріалів, а також відповідних полімерних матриць, з метою розробки технології одержання композиційних покриттів на водній та безводній основі для захисту від електромагнітного випромінювання.

При цьому встановлено:

- наявність кореляції між ефективністю екранування багатокомпонентного композитного покриття і його поверхневою електропровідністю, яка є необхідною, але не достатньою умовою високої ефективності екранування; додатковими факторами є висока магнітна проникність покриття, а також суттєвий внесок синергетичної взаємодії вуглецевих домішок різної структури і морфології;
- доцільність використання лускатих графітів поліморфного складу з середнім розміром частинок 130 мкм в якості електропровідного наповнювача на відміну від дрібнодисперсних колоїдних графітів в існуючих аналогах, що дозволило підвищити ефективність екранування на 63 %;
- показана ефективність використання магнетиту, отриманого природним окисненням сталі Ст. 3, в якості наповнювача для підвищення рівня поглинання і екранування;
- доведена ефективність використання ультразвуку як для диспергування окремих компонентів захисних покриттів (зокрема, сажі, графіту, магнетиту), так і для гомогенізації суміші полімера з наповнювачами в цілому.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що:

- розроблені склади полімерних композитних покриттів на основі графіту, сажі, графену, вуглецевих нанотрубок, нано- і мікромагнетиту та ін. та визначено сферу їх застосування в якості екрануючих матеріалів;
- раціоналізовано технологічні схеми і норми технологічного режиму одержання полімерних захисних композитних покриттів на водній і неводній основах;
- розроблене полімерне композитне покриття на спиртовій основі повністю забезпечує електромагнітну сумісність тепловізійних приладів з іншим електронним обладнанням, зокрема з радіостанцією,

- а також дозволяє частково знизити «помітність» обладнання в радіочастотному діапазоні і вже знайшло практичне застосування для виробництва більш ніж 3600 комплектів тепловізійних моно- та біноклярів, оптичних прицілів різних типів бренду ARCHER виробництва ТОВ «Термал Віжн Текнолоджис» (м. Київ) для потреб Збройних сил України, Національної гвардії України, Прикордонної служби та інших силових структур;
- розроблено широкосмуговий екрануючий композиційний матеріал у вигляді фарби на основі водної емульсії полімерів з використанням композитного вуглецевого наноматеріалу «графен-нанотрубки», що може забезпечити високу ефективність екранування на рівні -35...-40 ДБ в діапазоні частот від 30 МГц до принаймні 30 ГГц;
 - результати досліджень впроваджені в навчальний процес підготовки фахівців за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (освітня програма «Технічна електрохімія та електрохімічна енергетика») на кафедрі електрохімічної енергетики та хімії КНУТД, використовуються при підготовці курсових робіт та кваліфікаційних робіт магістрів.

У **вступі** встановлено актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та задачі дослідження. Зазначена наукова новизна і практична цінність отриманих результатів. Подано інформацію щодо апробації роботи, особистого внеску здобувача та наведено наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, темами, грантами.

У **першому** розділі наведено літературний огляд наукових праць за темою дисертаційного дослідження.

Основні положення роботи викладено у розділах 2 – 5.

У **другому** розділі описано вихідні матеріали та методи досліджень.

У **третьому** розділі викладено фундаментальні дослідження морфології вуглеграфітових матеріалів та деяких функціональних компонентів та

показано вплив цієї характеристики на поверхневу електропровідність полімерних композитних матеріалів. Обґрунтовано вибір полімерної матриці.

Четвертий розділ присвячений результатам експериментальних досліджень екрануючих властивостей композитних матеріалів. Показано шляхи раціоналізації складу захисних покриттів, наведено результати дослідження екрануючих властивостей фарбових покриттів на водній та безводній основі, досліджено вплив різних факторів на ефективність екранування, а саме морфології та природи вуглецевих наповнювачів, товщини (кількості шарів) екрануючого покриття, запропоновано використання ультразвуку в процесі виготовлення захисних полімерних покриттів на основі вуглецевих матеріалів.

П'ятий розділ присвячений розробці лабораторних технологій виготовлення екрануючих композиційних матеріалів, наведено схеми підготовчих операцій підготування сажі та графіту, представлені технологічні схеми виготовлення фарбових покриттів на водній та безводній основі.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 28 наукових робіт, в тому числі: 2 статті у зарубіжних виданнях, що індексуються в науково-метричній базі Scopus, 4 статті у наукових фахових виданнях, 5 статей в колективних монографіях, 17 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях. Наукові публікації відповідають вимогам п. 11 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167).

Ключові слова: композиційні покриття, вуглецеві матеріали, функціональні наповнювачі, полімерна матриця, електромагнітне екранування.

SUMMARY

Butenko O.O. Technologies for obtaining the aquatic- and nonaquatic-based composite coatings for protection against electromagnetic radiation. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The thesis for the Doctor of Philosophy academic degree with major in 161 Chemical technology and Engineering (field of knowledge 16 Chemical and bioengineering). – Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the actual problem of environmental protection against electromagnetic radiation (EMR). The inevitability of the EMR impact on the population, wildlife and electronics has become a tribute to modern technological progress and the increasing use of television and radio broadcasting, radio communication and radar, the use of ultra-high frequency (microwave) radiating devices and technologies. Regulation of radiation devices reduces unwanted exposure of the population, but further technical progress still increases the likelihood of EMR impact on humans.

In this regard, a set of measures is being developed to eliminate the negative impact of EMR on the human body, as well as the localization of information leakage through electromagnetic channels and countering the electromagnetic terrorism and directed-energy weapon. The most effective method of EMR attenuating is to increase the efficiency of electromagnetic shielding (EMS).

Ferrous and non-ferrous metal alloys remain the most common shielding materials, but they have some significant disadvantages, the main of which are high cost, high density, poor corrosion resistance, the complexity of design solutions, as well as almost complete reflection rather than EMR absorption. That is why polymer composites filled with carbon materials are a competitive alternative to metals. The combination in composites of EMR-transparent polymers and electroconductive carbon fillers of different structure and morphology allows the creation of materials that partially or completely cover the shortcomings of metals. The advantages of such composite materials include low density, high conductivity, good manufacturability, and lower cost compared to

multilayer protective materials and materials with metal-containing nanostructures..

In the process of developing screens, the phenomena of absorption and reflection of electromagnetic energy are taken into account. In reality, electromagnetic energy is partially attenuated in the thickness of the screen, partially reflected, and partially passes through the material.

The task of creating flexible, breathable, technological, and cheap materials that provide a sufficient degree of EMS in a wide range of frequencies is particularly relevant.

The timeliness of the work is determined by the need to optimize the technology of obtaining effective thin polymer composite coatings to protect people and equipment from electromagnetic radiation within the radio frequency range. The thesis is aimed at increasing the efficiency of shielding polymer compositions and reducing their cost.

The thesis aims to improve the composition and optimize the technology of obtaining polymer composite coatings based on graphite and other functional components of different morphology (graphene, carbon nanotubes, graphitized carbon black, nano- and micromagnetite, etc.) for the effective protection of human and electronic equipment from EMR within the VHF frequency range (from 30 MHz to 30 GHz).

To achieve the aim, the following tasks have been solved:

- compilation of the obtained results of the mechanism of EMR interaction with nano- and micro-disperse fillers of different nature in the polymer matrix;
- detailed study of microwave characteristics of composites with distributing microwave radiation losses on absorption, reflection, and transmission;
- substantiation of the choice of polymer matrices that would provide reliable adhesive properties to a wide range of body materials (polar plastics, metals, etc.) and basic building materials (concrete, wood, ceramics, etc.), as well as meet environmental safety standards when working with such coatings;

- study of electrophysical and adhesive properties of composite materials, the possibility of their regulation by changing the dispersion and structure of fillers and additional components;

- study of the influence of ultrasonic treatment parameters on the components of composite materials and their final characteristics;

- development of laboratory technologies for the manufacture of shielding composite materials in the form of paint coatings;

- conducting research tests keeping with international standards ASTM D4935 and IEEE-STD-299 and expanding the scope of implementation of the developed coatings and screens.

The object of the research is the process of interaction of EMR radio frequency band with carbon and other materials of different composition and structure (graphites, carbon black, graphene, carbon nanotubes, and their composites, nano- and micro-magnetite, etc.) to ensure effective shielding of electronic equipment, premises, and human protection.

The subject of the research is the technology of obtaining thin-film polymer composite coatings based on graphite, carbon black, graphene, carbon nanotubes, nano- and micro-magnetite, etc. for the protection of people and the electronic equipment against EMR.

The scientific novelty of the thesis lies in the theoretical and experimental grounding of choosing the hybrid fillers as a combination of micro- and nanostructured materials, as well as appropriate polymer matrices to develop technology for water-based and anhydrous composite coatings for protection against electromagnetic radiation.

The following have been established:

- the correlation between the shielding efficiency of the multi-component composite coating and its surface conductivity, which is a necessary but not sufficient condition for high shielding efficiency; additional factors are the high magnetic permeability of the coating, as well as a significant contribution to the synergistic interaction of carbon impurities of different structure and morphology;

- the feasibility of using scaly graphite of polymorphic composition with an average particle size of 130 μm as an electrically conductive filler in contrast to fine colloidal graphite in existing analogues, which increased the shielding efficiency by 63%;

- the efficiency of using magnetite obtained by natural oxidation of steel St3, as a filler to increase the level of absorption and shielding;

- the efficiency of using ultrasound both for dispersion of individual components of protective coatings (in particular, carbon black, graphite, magnetite) and for homogenization of a mixture of polymer with fillers as a whole.

The practical significance refers to:

- the compositions of polymer composite coatings based on graphite, carbon black, graphene, carbon nanotubes, nano- and micro-magnetite, etc. have been developed, and the scope of their application as shielding materials has been determined;

- the technological schemes and norms of a technological regime of obtaining polymeric protective composite water-based coatings and anhydrous polymer-based coatings have been streamlined;

- the developed polymer composite coating based on alcohol fully ensures electromagnetic compatibility of thermal imagers with other electronic equipment, in particular with the radio station, and also allows to partially reduce the "visibility" of equipment in the radio frequency range and has already found a practical application for producing more than 3600 sets of thermal imaging binoculars, optical sights of different types by ARCHER brand manufactured by Thermal Vision Technologies LLC (Kyiv) for the needs of the Armed Forces of Ukraine, the National Guard of Ukraine, the Border Guard Service and other law enforcement agencies;

- a broadband shielding composite material in the form of paint based on an aqueous emulsion of polymers has been developed with the use of the composite carbon nanomaterial "graphene nanotube", which can provide high shielding efficiency at -35... -40 dB in the frequency range from 30 MHz to at least 30 GHz;

- the research results have been introduced into the educational process of training specialists in the specialty 161 – Chemical Technology and Engineering (educational program "Technical Electrochemistry and Electrochemical Power Engineering") at the Department of Electrochemical Power Engineering and Chemistry of KNUTD, and the results are used in the preparation of term papers and master's theses.

The introduction establishes the relevance of the topic, defines the aim and objectives of the study. The scientific novelty and practical value of the obtained results have been specified. The information on the approbation of work and personal contribution of the applicant has been given, as well as the scientific works with the basic results of the thesis. The connection of the thesis with scientific programs, topics, and grants has been indicated.

The first section provides a review of scientific papers on the topic of research.

The main provisions of the work have been set out in sections 2 – 5.

The second section describes the sources and research methods.

The third section presents fundamental studies of the carbon-graphite materials morphology and some functional components, and the influence of this characteristic on the surface conductivity of polymer composite materials. The choice of polymer matrix has been substantiated.

The fourth section is devoted to the results of experimental studies of the shielding properties of composite materials. The ways to streamline the composition of protective coatings have been shown, the results of shielding properties research of water-based and anhydrous paint coatings have been given, the influence of various factors on shielding efficiency, namely morphology, and nature of carbon fillers, thickness (number of layers) of shielding coating, the use of ultrasonic in the production of protective polymer coatings based on carbon materials have been proposed.

The fifth section is devoted to the development of laboratory technologies for manufacturing shielding composite materials; the schemes of carbon black and

graphite preparation have been given as well as the technological schemes for manufacturing water-based coatings and anhydrous polymer-based coatings.

Publications. Based on the thesis, 28 scientific papers have been published, including 2 articles in foreign publications indexed in the scientometric database Scopus, 4 articles in scientific journals, 5 articles in collective monographs, 17 theses at international and national scientific conferences. Scientific publications meet the requirements of paragraph 11 of the Resolution of the Cabinet of Ministers of Ukraine dated March 6, 2019, № 167 "On conducting the experiment on awarding the Doctor of Philosophy Degree"

Keywords: composite coatings, carbon materials, functional fillers, polymer matrix, electromagnetic shielding.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ LIST OF THE APPLICANT'S PUBLICATIONS ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION

*Наукові праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:
Scientific works in which the main results of the dissertation are published:*

1. Barsukov V., Senyk I., Kryukova O., Butenko O. Composite carbon-polymer materials for electromagnetic radiation shielding . *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5, No 8(1). P. 15909-159014. (Scopus)
2. Senyk I., Kuryptia Ya., Barsukov V., Butenko O., Khomenko V. Development and application of thin wide-band screening composite materials. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No 4. P. 771-778. (Scopus)
3. Бутенко О. О., Місюра А. І., Мамуня Є. П., Барсуков В. З., Хоменко В. Г. Термомеханічний аналіз електропровідних композитних матеріалів на основі полівінілбутиралу. *Вісник КНУТД*. 2019. № 5(138). С. 141-149.
4. Будько О. В., Бутенко О. О., Хоменко В. Г., Короташ І. В., Твердохліб В. С., Барсуков В. З. Вплив морфології природніх графітів на екрануючі

властивості композитних матеріалів. *Вісник КНУТД*. 2019. № 6(140). С. 48-57.

5. Бутенко О. О., Черниш О. В., Хоменко В. Г., Твердохліб В. С., Барсуков В. З. Особливості впливу наноматеріалів на екранування електромагнітного випромінювання композитами. *Вісник КНУТД*. 2020. № 3(146). С.155-164.

6. Будько О. В., Бутенко О. О., Черниш О.В., Хоменко В. Г., Твердохліб В. С., Барсуков В. З. Використання ультразвуку в процесі виготовлення електропровідних покриттів на основі вуглецевих матеріалів. *Вісник КНУТД*. 2020. № 4(148). С.82.-93

7. Butenco O. O., Senyk I. V., Barsukov V. Z. Developing composite polymer shielding materials for the UHF range. *Promising materials and processes in applied electrochemistry: Monograph*. Kyiv: KNUTD, 2017. P. 253-259.

8. Budko O. V., Butenko O. O., Chernysh O. V., Khomenko V. G., Barsukov V. Z., Tverdokhlib V. S. The role of graphite morphology on the surface conductivity of polymer based composites. *Promising materials and processes in applied electrochemistry – 2020: Monograph*. Kyiv: KNUTD, 2020. P. 189-195.

9. Chernysh O.V., Zosimchuk O. M., Butenko O. O., Barsukov V. Z., Khomenko V. G. The optimization of coating material for electromagnetic interference (EMI) shielding. *Promising materials and processes in applied electrochemistry – 2020: Monograph*. Kyiv: KNUTD, 2020. P.198-203.

10. Butenko O. O., Godunko A. A., Chernysh O.V., Khomenko V.G., Barsukov V.Z. The role of iron in coating material for electromagnetic interference (EMI) shielding. *Promising materials and processes in applied electrochemistry – 2020: Monograph*. Kyiv: KNUTD, 2020. P. 219-223.

11. Senyk I., Butenko O., Khomenko V., Chernysh O., Barsukov V. Thin composite films based on carbon-graphite materials for protection against electromagnetic radiation. *Theoretical aspects of modern engineering: collective monograph / Hnes L., etc. International Science Group. Boston : Primedia eLaunch, 2020. P. 65-70.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

Scientific works that certify the approbation of the dissertation materials:

12. Бутенко О. О., Сенік І. В., Барсуков В. З. Фарба для електромагнітного екранування. *Актуальні проблеми сучасної хімії: матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції*: НУК, 2017. С.16.
13. Ільченко Я. С., Слободян В. В., Бутенко О. О. Дослідження електропровідних вуглеграфітових матеріалів. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі: збірник тез: XVI Всеукраїнська наукова конференція молодих учених та студентів*, 2017. С.539-540.
14. Слободян В. В., Ільченко Я. С., Бутенко О. О. Композитні матеріали як поглиначі електромагнітних хвиль. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі: збірник тез: XVI Всеукраїнська наукова конференція молодих учених та студентів*, 2017. С. 541-542.
15. Senyk I., Barsukov V., Krukova O., Butenco O.. SMART-composite for electromagnetic shielding. *Limits of Knowledge: book of abstracts: International scientific conference humboldt-kolleg, 22-25 June, Cracow, 2017*. P. 231-232.
16. Возненко І. І., Марченко Д. С., Бутенко О. О. Дослідження екрануючих властивостей деяких вуглеграфітових композитних матеріалів. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі: збірник тез: XVII Всеукраїнська наукова конференція молодих учених та студентів*, 2018. С. 621-622.
17. Круглик Ю. О., Каталіченко А. С., Бутенко О. О. Можливість використання саж теплових електростанцій в композиційних матеріалах спеціального призначення. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі: збірник тез: XVII Всеукраїнська наукова конференція молодих учених та студентів*, 2018. С. 647-648.
18. Barsukov V., Butenko O., Senyk I., Kryukova O. Synergetic effect on the interphase boundary for particles of different morphology during the interaction of nanostructured carbon composites with electro-magnetic radiation. *Surface*

Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquide Interface: book of abstracts: 5th International symposium on, June 6–8, Krakow, Poland, 2018. P. 28-29.

19. Barsukov V., Butenko O., Senyk I. Carbon-graphite polymer paints for electromagnetic shielding of electronic equipment. *Advanced Materials*: abstract: 12th International Conference on, September 22–28, Heraklion, Greece, 2018. P. 226-227.

20. Круглик Ю. О., Бутенко О. О. Активоване вугілля в матеріалах спеціального призначення. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі*: збірник тез: XVIII Всеукраїнська наукова конференція молодих учених та студентів, 2019. С. 514-515.

21. Barsukov V., Khomenko V., Butenko O. On the validity of using the diffusion coefficient in characterization of charge transfer reactions in systems with a solid-phase reagent. *Electrochemistry South-East Europe*: book of abstracts: 7th Regional Symposium and 8th Kurt Schwabe Symposium, May 27 – 30, Split, Croatia, 2019. P.24.

22. Barsukov V., Khomenko V., Butenko O., Senyk I. An interaction of nanostructured carbon based composites with electromagnetic waves in the wide frequency range. *Electrochemistry South-East Europe*: book of abstracts: 7th Regional Symposium and 8th Kurt Schwabe Symposium, May 27 – 30, Split, Croatia, 2019. P.164.

23. Khomenko V., Barsukov V., Butenko O. Electromagnetic shielding behavior of composite films prepared with carbon materials and conducting polymers. *Electrochemistry of Electroactive Materials*: book of abstracts: International Workshop, June 16–21, Borovets, Bulgaria, 2019. P.142.

24. Barsukov V., Butenko O., Khomenko V. Organic/inorganic composite films for electromagnetic shielding. *Flexible Organic Electronics*: book of abstracts: 12th International Symposium, 1–4 july, Thessaloniki, Greece, 2019. P. 8.

25. Barsukov V., Butenko O., Senyk I., Chernysh O., Khomenko V. Usage of magnetic materials in the polymer composite paints for electromagnetic shielding.

Magnetism and magnetic materials: proceedings of 3rd International Congress, 16-17 October, Spain, Barcelona, 2019. P. 18.

26. Бутенко О. О., Місюра А. І., Мамуня Є. П., Барсуков В. З. Термомеханічний аналіз електропровідних композитів на основі полівінілбутиралу. «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів»: збірник тез доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, 6–8 листопада, Львів, 2019. С.50.

27. Senyk I. V., Kuryptia Ya. A., Barsukov V. Z., Butenco O. O. Multi-carbon water-based paints for protection against electromagnetic radiation. *Eurasian scientific congress: Book of abstracts: V International of scientific and practical conference, 17–19 may, Barcelona, Spain, 2020. P. 263-272. ISBN 978-84-15927-31-0*

28. Senyk I., Butenko O., Barsukov V. Thin carbon-based composite films for microwave shielding. *Science and practice of today: book of abstracts: IX international scientific and practical conference, 16–19 November, Ankara, Turkey, 2020. P. 635-636.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	21
ВСТУП.....	22
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	29
1.1 Природа електромагнітного випромінювання	29
1.2 Екранування електромагнітних полей	29
1.3 Матеріали екранування.....	33
1.3.1 Метали	33
1.3.2 Композитні екрануючі матеріали	35
1.4 Вуглецеві матеріали	36
1.4.1 Природні графіти.....	36
1.4.2 Інтеркальований графіт [56]	40
1.4.3 Технічний вуглець (сажа)	41
1.4.4 Вуглецеві волокна	45
1.4.5 Графен.....	47
1.4.6 Вуглецеві нанотрубки	49
1.4.7 Фулерени.....	51
1.5 Неорганічні функціональні наповнювачі.....	52
1.6 Полімери в складі захисних композитів	54
2 ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	56
2.1 Вихідні матеріали.....	56
2.1.1 Полівінілбутираль	56
2.1.2 Карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) [134-136].....	57
2.1.3 Полівініловий спирт.....	58
2.1.4 Стирол-акрилова емульсія	58
2.1.5 Лігносульфонат	59
2.1.6 Графіти.....	60
2.1.7 Сажі.....	61
2.2 Методи та методики дослідження.....	62
2.2.1 Методика виготовлення дослідних зразків	62
2.2.2 Метод мікроскопії	64

2.2.3	Метод визначення фактора структуроутворення	65
2.2.4	Визначення насипної щільності дисперсних матеріалів	65
2.2.5	Визначення кута змочування	66
2.2.6	Визначення водневого показника (рН)	67
2.2.7	Визначення питомої магнітної сприйнятливості дисперсних матеріалів.....	67
2.2.8	Визначення адгезійної здатності	68
2.2.9	Методика вимірювання поверхневого електричного опору за чотириелектродним методом	68
2.2.10	Метод ультразвукового диспергування	68
2.2.11	Методика вимірювання електромагнітних втрат тонких фарбових композитів в широкому діапазоні частот	69
3	ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ТА ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	72
3.1	Обгрунтування вибору полімерної матриці.....	72
3.2	Вплив дисперсності графіту на поверхневу електропровідність полімерних композитних матеріалів.....	79
3.3	Дослідження морфології технічного вуглецю	84
3.4	Диспергування технічного вуглецю	90
3.5	Функціональні наповнювачі в екрануючих покриттях	100
4	ШЛЯХИ РАЦІОНАЛІЗАЦІЇ СКЛАДУ ЗАХИСНИХ КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЇХ ЕКРАНУЮЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	105
4.1	Залежність ефективності екранування від морфології графіту	105
4.2	Дослідження ефективності екранування в залежності від товщини (кількості шарів) екрануючого покриття	111
4.3	Вплив дисперсних часточок на термомеханічні властивості полімерної матриці.....	114
4.4	Шляхи удосконалення складу екрануючих композитних матеріалів на спиртовій основі.....	115
4.5	Шляхи удосконалення складу екрануючих композитних матеріалів на водній основі	118

4.6 Розподіл мікрохвильових втрат випромінювання на поглинання, відбивання і пропускання	122
5 РОЗРОБКА ЛАБОРАТОРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕКРАНУЮЧИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ЛАКОФАРБОВИМ МЕТОДОМ	127
5.1 Компоненти екрануючих композитів	127
5.2 Особливості технології виготовлення покриттів на водній та безводній основі	127
5.2.1 Технологія виготовлення покриттів на водній основі	127
5.2.2 Технологія виготовлення покриттів на спиртовій основі	128
5.3 Підготовчі операції	129
5.4 Розробка технологій виготовлення екрануючих композитних матеріалів на водній основі	130
5.5 Розробка технологій виготовлення екрануючих композитних матеріалів на неводній основі	132
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	133
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	135
ДОДАТОК А	152
ДОДАТОК Б	153

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

- ЕМВ – електромагнітне випромінювання
- ЕМП – електромагнітне поле
- ЕМЕ – електромагнітне екранування
- ЕМХ – електромагнітна хвиля
- дБ – децибел
- Гц - герц
- НВЧ – надвисокочастотний
- БВНТ - багатостінні вуглецеві нанотрубки
- ВНТ – вуглецеві нанотрубки
- ТРГ – терморозширений графіт
- МКГ – мікрокристалічний графіт
- ВВ – вуглецеві волокна
- ПАНі – поліанілін
- ПАР – поверхнево-активні речовини
- ПВС – полівініловий спирт
- ПУ – поліуретан
- ПВА – полівінілацетат
- КГП – колоїдно-графітовий препарат
- ГАК – графіт акумуляторний
- ГЛ – графіт ливарний
- ПВБ – полівінілбутираль
- РФА – рентгенівський флуоресцентний аналіз
- ТМА – термомеханічний аналіз

ВСТУП

В сучасному світі, коли всі, від дітей до дорослих, щоденно користуються мобільними телефонами, планшетами, мікрохвильовими печами, телевізорами і, навіть, фенами, люди постійно піддаються дії електромагнітного випромінювання (ЕМВ). Інтенсивність такого випромінювання суттєво підвищується за рахунок антен працюючих радіотелевізійних та радіолокаційних станцій, станцій сотового зв'язку, електрифікованих транспортних засобів, високовольтних ліній електропередач, трансформаторів, електроприладів виробничого призначення та інших об'єктів електроенергетики.

Рівень ЕМВ в сучасному світі в сотні тисяч разів перевищує природній рівень [1-3]. Науково доведено, що електромагнітні хвилі (ЕМХ) здійснюють згубний вплив на живі організми [4-5]. Найбільш чутливими до дії цих хвиль є нервова та серцево-судинна системи. Вони призводять до порушення роботи ендокринної системи, процесу кровотворення, появі онкологічних захворювань, погіршенню зору тощо.

Крім того, електромагнітні поля можуть суттєво впливати на роботу електронної апаратури, бути джерелом витoku конфіденційної інформації, перешкоджати маскуванню військової техніки тощо[6-10].

Проблема захисту від дії ЕМВ стає більш актуальною в порівнянні з проблемами захисту від дії хімічних та радіаційних факторів. Ще десятиріччя тому вчені США [11-12], Великобританії [13], Германії [14], Японії [15], Росії [16], України [17-18] почали і продовжують працювати над створення захисних екранів. Робляться спроби підвищити ефективність екранування за рахунок використання нових матеріалів, оптимізації складів композитів і технології їх виготовлення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота відповідає напрямку науково-дослідної роботи кафедри електрохімічної енергетики «Спеціальні композиційні матеріали для захисту від електромагнітного випромінювання» і виконана в рамках

науково-дослідної роботи 16.02.48 ДБ «Наукові основи створення полімерних композитних покриттів і екранів для захисту людини і обладнання від електромагнітного випромінювання» (№ державної реєстрації 0118U000234), гранту НАТО G 5477 Програми «Наука заради миру і безпеки» та госпдоговірних тем №900, № 1075 “ Вдосконалення і нанесення вуглець-полімерного покриття для захисту тепловізорів від електромагнітного випромінювання”.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – удосконалення складу та раціоналізація технології одержання полімерних композитних покриттів на основі графіту та інших функціональних компонентів різної морфології (графену, вуглецевих нанотрубок, графітизованої сажі, нано- і мікромагнетиту та ін.) для ефективного захисту людини і електронного обладнання від дії ЕМВ в широкому частотному діапазоні (від 30 МГц до 30 ГГц).

Для досягнення мети вирішувались такі завдання:

- узагальнення отриманих результатів дослідження механізму взаємодії ЕМВ з нано- та мікродисперсними наповнювачами різної природи в полімерній матриці;
- детальне вивчення мікрохвильових характеристик композитів з розкладом розподілу мікрохвильових втрат випромінювання на поглинання, відбивання і пропускання;
- здійснення вибору полімерних матриць, які б забезпечували надійні адгезійні властивості до широкого кола корпусних матеріалів (полярні пластики, кераміка, метали та ін.) та основних будівельних матеріалів (бетон, деревина, кераміка тощо), а також відповідали нормам екологічної безпеки при роботі з такими покриттями;
- вивчення електрофізичних та адгезійних властивостей композиційних матеріалів, можливості їх регулювання за рахунок зміни дисперсності і структури наповнювачів та додаткових компонентів;

- дослідження впливу параметрів ультразвукової обробки на компоненти композиційних матеріалів та їхні кінцеві характеристики;
- розробка лабораторних технологій виготовлення екрануючих композиційних матеріалів у вигляді фарбових покриттів;
- проведення дослідних випробувань у відповідності з міжнародними стандартами ASTM D4935 та IEEE-STD-299 і розширення галузей впровадження розроблених покриттів і екранів.

Об'єкт дослідження: є процеси взаємодії ЕМВ радіочастотного діапазону з вуглецевими та іншими матеріалами різного складу та структури (графіти, сажі, графени, вуглецеві нанотрубки та їхні композити, нано- і мікро-магнетит та ін.) з метою забезпечення ефективного екранування електронної апаратури, приміщень та захисту людини.

Предмет дослідження: технології одержання тонкоплівочних полімерних композитних покриттів на основі графіту, сажі, графену, вуглецевих нанотрубок, нано- і мікромагнетиту та ін. для захисту людини і електронної апаратури від ЕМВ.

Методи дослідження. Хімічний склад створених композитів досліджено за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу з метою підтвердження якості сировини та виключення негативного впливу небажаних домішок на кінцеві характеристики композитів.

За допомогою методу оптичної та скануючої електронної мікроскопії досліджено ефективність змішування компонентів та структуроутворення композиту з метою переконатися в рівномірному розподілі компонентів в системі. Міцність зчеплення між окремими компонентами системи та композиту до субстрату оцінено відповідно до державних та міжнародних стандартів.

Питомий поверхневий електричний опір визначено стандартним методом вимірювання опору або провідності при постійному струмі провідних матеріалів згідно з ASTM D4496.

Для оцінки електромагнітних втрат в матеріалах використано неруйнівний метод «вільного простору» згідно зі стандартами ASTM D4935 та IEEE-STD-299.

Для реалізації оновленої методології досліджень залучене новітнє обладнання відомих світових виробників, зокрема рентгено-флуоресцентний спектрометр (виробництва Oxford Instruments Analytical, Велика Британія); двопробеневий автоматичний атомно-адсорбційний спектрометр (виробництва ThermoElectron Co., США); комплекс для вимірювання електромагнітних параметрів екранування матеріалів фірми Keusom Corp. (Японія), ультразвуковий диспергатор, автоматичне обладнання для нанесення тонких плівок та ін.

Наукова новизна роботи полягає у теоретичному і експериментальному обґрунтуванні вибору гібридних наповнювачів як комбінації мікро- і наноструктурованих матеріалів, а також відповідних полімерних матриць, з метою розробки технології одержання композиційних покриттів на водній та безводній основі для захисту від електромагнітного випромінювання.

При цьому встановлено:

- наявність кореляції між ефективністю екранування багатокомпонентного композитного покриття і його поверхневою електропровідністю, яка є необхідною, але не достатньою умовою високої ефективності екранування; додатковими факторами є висока магнітна проникність покриття, а також суттєвий внесок синергетичної взаємодії вуглецевих домішок різної структури і морфології;
- доцільність використання лускатих графітів поліморфного складу з середнім розміром частинок 130 мкм в якості електропровідного наповнювача на відміну від дрібнодисперсних колоїдних графітів в існуючих аналогах, що дозволило підвищити ефективність екранування на 63 %;

- показана ефективність використання магнетиту, отриманого природним окисненням сталі Ст. 3, в якості наповнювача для підвищення рівня поглинання і екранування;
- доведена ефективність використання ультразвуку як для диспергування окремих компонентів захисних покриттів (зокрема, сажі, графіту, магнетиту), так і для гомогенізації суміші полімера з наповнювачами в цілому.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблені склади полімерних композитних покриттів на основі графіту, сажі, графену, вуглецевих нанотрубок, нано- і мікромагнетиту та ін. та визначено сферу їх застосування в якості екрануючих матеріалів;
- раціоналізовано технологічні схеми і норми технологічного режиму одержання полімерних захисних композитних покриттів на водній і неводній основах;
- розроблене полімерне композитне покриття на спиртовій основі повністю забезпечує електромагнітну сумісність тепловізійних приладів з іншим електронним обладнанням, зокрема з радіостанцією, а також дозволяє частково знизити «помітність» обладнання в радіочастотному діапазоні і вже знайшло практичне застосування для виробництва більш ніж 3600 комплектів тепловізійних моно- та біноклярів, оптичних прицілів різних типів бренду ARCHER виробництва ТОВ «Термал Віжн Текнолоджис» (м. Київ) для потреб Збройних сил України, Національної гвардії України, Прикордонної служби та інших силових структур;
- розроблено широкосмуговий екрануючий композиційний матеріал у вигляді фарби на основі водної емульсії полімерів з використанням композитного вуглецевого наноматеріалу «графен-нанотрубки», що може забезпечити високу ефективність екранування на рівні -35...-40 ДБ в діапазоні частот від 30 МГц до принаймні 30 ГГц;

- результати досліджень впроваджені в навчальний процес підготовки фахівців за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (освітня програма «Технічна електрохімія та електрохімічна енергетика») на кафедрі електрохімічної енергетики та хімії КНУТД, використовуються при підготовці курсових робіт.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі науково-технічної і патентної літератури за темою роботи, опрацюванні методики експерименту, виконанні експериментальних досліджень, обробці та аналізі одержаних результатів, у формулюванні в співавторстві з науковим керівником мети, задач і висновків по роботі. Здобувач брала безпосередню участь в отриманні дослідних зразків, аналізі їх структури та проведенні випробувань в ННЛ «Новітні матеріали і процеси в електрохімічній енергетиці» КНУТД під керівництвом наукового керівника проф. В.З.Барсукова. Постановку завдань досліджень та обговорення результатів проведено разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати роботи доповідались, обговорювались та здобули позитивну оцінку на науково-практичних конференціях: XVII, XVII Всеукраїнські наукові конференції молодих учених та студентів "Наукові розробки молоді на сучасному етапі", м. Київ, КНУТД (2018–2019 pp.); III, IV, V Студентські сателітні регіональні симпозіуми Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії», м. Київ, КНУТД (2018–2020 pp.); 7th Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe and 8th Kurt Schwabe Symposium, Split, Croatia (May 27 – 30, 2019); 12th International Symposium on Flexible Organic Electronics, Thessaloniki, Greece (1–4 July 2019); 3rd International Congress on MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, Spain, Barcelona (16–17 October, 2019); II Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”, м. Львів (6–8 листопада 2019 p.); The 5th International scientific

and practical conference “Eurasian scientific congress” Barca Academy Publishing, Barcelona, Spain (May 17–19, 2020); IX international scientific and practical conference “Science and practice of today”, Ankara, Turkey (16–19 November 2020).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 28 наукових робіт, в тому числі: 2 статті у зарубіжних виданнях, що індексуються в науково-метричній базі Scopus, 4 статті у наукових фахових виданнях, 5 статей в колективних монографіях, 17 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали дисертації викладені на 153 сторінках і містять 62 рисунки, 24 таблиць, 2 додатки, 157 посилання на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів на 17 сторінках.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Природа електромагнітного випромінювання

Електромагнітне поле (ЕМП), окремим випадком якого є електромагнітне випромінювання (ЕМВ), можна вважати особливою формою матерії, за допомогою якої здійснюється взаємодія між зарядженими частинками. Це взаємопов'язані між собою змінні електричне і магнітне поля. Цей взаємний зв'язок полягає в тому, що будь-яка зміна одного приводить до появи іншого: змінне електричне поле, яке індукується рухомими зарядами (джерелом поля), збуджує в суміжних областях простору змінне магнітне поле, яке, в свою чергу, збуджує в прилеглих до нього областях простору змінне електричне поле, і т. ін. [19]. Таким чином, ЕМП поширюється від точки до точки простору у вигляді електромагнітних хвиль (ЕМХ) [20]. Через скінченну швидкість поширення, що залежить від властивостей середовища, ЕМП може існувати автономно від джерела випромінювання і не зникає з усуненням джерела. ЕМВ являє собою змінне в часі ЕМП, що розповсюджується в просторі з кінцевою швидкістю [19]. ЕМП характеризується чотирма векторними величинами: напруженість електричного поля (\vec{E}); електрична проникність ($\vec{\epsilon}$); напруженість магнітного поля (\vec{H}); магнітна проникність ($\vec{\mu}$).

При падінні ЕМХ на межу розділу двох середовищ значення діелектричної і магнітної проникності яких відрізняються, вони частково втрачають енергію.

1.2 Екранування електромагнітних полей

Екранування високочастотних полів ґрунтується на двох основних фізичних властивостях – відбиванні і поглинанні електромагнітних хвиль при переході з одного середовища в інше [21]. Обидва ці ефекти знижують енергію електромагнітної хвилі, що пройшла крізь екран (рис. 1.1).

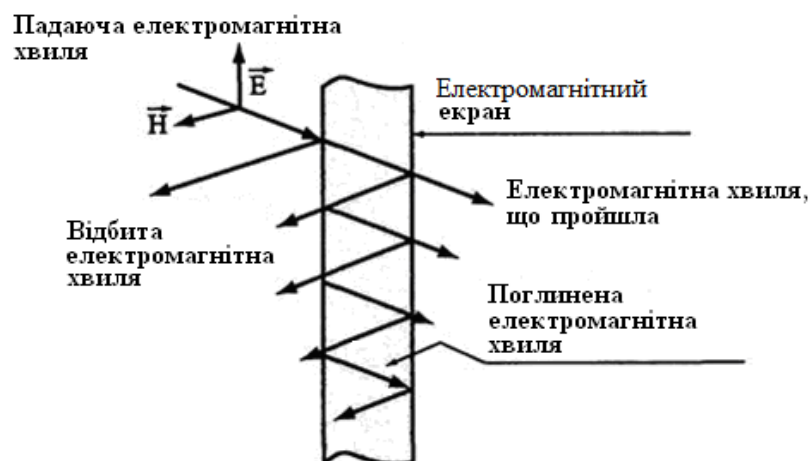


Рисунок 1.1 – Екранування ЕМХ пласким екраном

Електромагнітна хвиля при взаємодії з екраном частково відбивається від його поверхні, частково проникає крізь стінку екрана, зазнає там поглинання, багато разів відбивається від його стінок і, в кінцевому підсумку, частково проникає в екрануючу область. При цьому всі перераховані вище процеси супроводжуються втратами енергії електромагнітної хвилі, а отже послаблюють її дію. Безумовно, що ефективність екранування залежить від фізичних властивостей екрана. Рельєфна поверхня твердого екрана сприяє зменшенню відбиття ЕМХ (рис. 1.2, 1.3) [22].

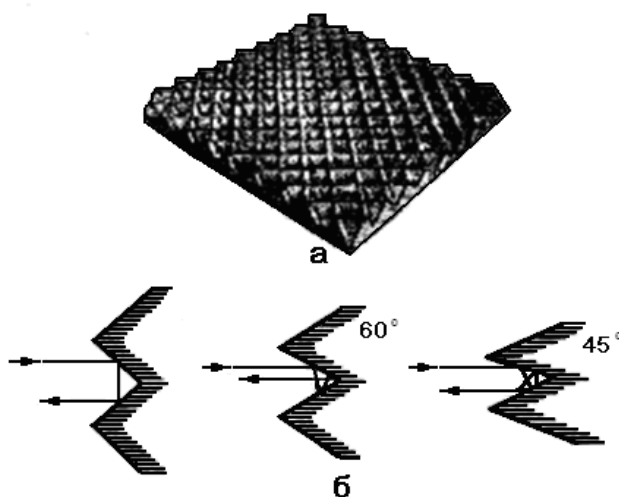


Рисунок 1.2 – Зразок форми поверхні екрану поглинаючого типу: а – зовнішній вигляд; б – розсіювання ЕМХ

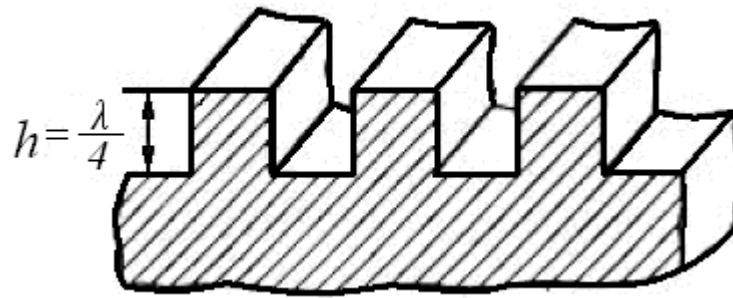


Рис. 1.3 – Конструкція невідбиваючого покриття з вирізними канавками

Екранування низькочастотних полів має свої особливості. Тут головну роль відіграють процеси поляризації і намагніченості матеріалу екрана. Поляризація зарядів в металевій стінці екрана створює поле, що компенсує зовнішнє низькочастотне електричне поле. Оскільки рухливість електронів у металі дуже висока, то товщина стінок екрана може бути малою. Аналогічно і для магнітного поля. У металевому екрані з високою провідністю магнітне поле викликає вихрові струми, які в свою чергу створюють магнітне поле, спрямоване назустріч зовнішньому та частково компенсує його. Тут важлива в першу чергу висока провідність матеріалу екрана [23]. Для екранування низькочастотних полів використовують, як правило, феромагнетики з магнітною проникністю $\mu \geq 1$. У випадку екранування високочастотного поля основною вимогою є висока електропровідність [24].

Для оцінки ефективності дії екрануючого матеріалу використовується такий параметр як ефективність екранування (або екранне згасання) – це ступінь послаблення складових поля (електричної або магнітної), що визначається як відношення діючих значень напруженості полів в даній точці простору при відсутності і наявності екрану. Оскільки таке відношення може набувати великих значень, то зручніше користуватися логарифмічним представленням цієї величини. Вимірюється екранне згасання в децибелах (дБ) [25].

Властивість ЕМЕ поглинати енергію НВЧ випромінювання характеризують такими найбільш часто вживаними кількісними параметрами [26]:

- модулем коефіцієнта відбиття R при падінні плоскої ЕМХ на поверхню ЕМЕ (при різних кутах падіння в широкій смузі частот);

- питомою поглинаючою потужністю ЕМВ P (Вт/см²);

- рівнем послаблення енергії ЕМВ при її проходженні через ЕМЕ (ефективністю екранування $E_{\text{екр}}$) по електричному (E_E) та магнітному (E_H) полях:

$$E_E = 201g(E_1/E_2) \text{ (дБ)}$$

$$E_H = 201g(H_1/H_2) \text{ (дБ)}$$

де E_1 , H_1 і E_2 , H_2 – напруженості електричного і магнітного полів в даній точці простору при відсутності радіопоглинаючого екрану і при його наявності відповідно.

На ефективність екранування суттєво впливають частота електромагнітного поля, електропровідність і магнітна проникність матеріалу, конфігурація, розміри та товщина екрану.

По принципу дії екрани поділяються на [27]:

- відбиваючі;
- інтерференційні, що використовують принцип взаємного гасіння електромагнітних хвиль шляхом накладення в протифазі падаючої і відбитої хвилі;
- розсіюючі, в яких зменшення відбитої енергії в одному напрямку обернене її розсіюванню в інших напрямках під різними кутами;
- поглинаючі, що використовують перетворення електромагнітної хвилі в інші види енергії, як правило, в теплову, за рахунок діелектричних і магнітних втрат матеріалу;
- комбіновані, що поєднують різні принципи дії в одному екрані.

1.3 Матеріали екранування

В даний час в якості екрануючих матеріалів широко застосовуються метали [28] і композитні матеріали на полімерній основі [29-34].

1.3.1 Метали

Традиційним матеріалом захисних екранів є метали. Їхня екрануюча ефективність збільшується при підвищенні частоти ЕМВ і може перевищувати 100 дБ.

Завдяки електропровідності металеві екрани володіють високим коефіцієнтом відбиття ЕМХ. Для значного поглинання випромінювання екран повинен мати електричні чи магнітні диполі, що здатні взаємодіяти із ЕМВ [35]. Втрати енергії ЕМХ за рахунок поглинання визначають функцією $f(\delta, \mu)$, в той час як втрати на відбиття – функцією відношення $f(\delta/\mu)$, де δ – електропровідність, μ – відносна магнітна проникність. Срібло, мідь, золото і алюміній відмінно підходять для відбиття, так як мають високу провідність. Зі збільшенням частоти втрати відбиття зменшуються, в той час як втрати поглинання зростають. Втрати поглинання прямопропорційні товщині екрана і частоті електромагнітного поля. Електромагнітне випромінювання на високих частотах проникає тільки в тонкий поверхневий шар електричного провідника. Об'ємна щільність струму біля поверхні провідника максимальна. При віддаленні від поверхні вона експоненціально зменшується і на глибині δ стає меншою в кілька разів. Цю глибину називають товщиною скін-шару та обчислюють за формулою:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \sigma \mu}},$$

де f – частота; μ – магнітна проникність; σ – електропровідність.

Позначені показники для міді: $\mu = 1$, $\sigma = 5,8 \cdot 10^{-7}$ См/м, $\delta = 2,09$ мкм на частоті 1 ГГц; для нікелю: $\mu = 100$, $\sigma = 1,15 \cdot 10^{-7}$ См/м, $\delta = 0,47$ мкм на частоті 1 ГГц. Таке невелике значення товщини скін-шару нікелю, в порівнянні з міддю, обумовлено його феромагнітними властивостями.

На практиці використовують як листові метали, так і металічні сітки [36-37].

Металеві сітки значно легші листових матеріалів, простіші у виготовленні, зручні при збірці і експлуатації, світлопроникні, забезпечують достатній обмін повітря, мають достатню ефективність екранування у широкому діапазоні радіочастот. Екрануючі властивості металевих сіток проявляються головним чином в результаті відбивання електромагнітних хвиль від їхньої поверхні. Параметрами сітки, які визначають її екрануючі властивості, є крок сітки (дорівнює відстані між центрами сусідніх дротів), радіус дроту і питома провідність матеріалу сітки. До недоліків металевих екрануючих сіток можна віднести їх невисоку механічну міцність і здатність до корозії.

Фольгові матеріали. До них відносяться електрично тонкі матеріали товщиною 0,01...0,05 мм. До асортименту фольгових матеріалів входять в основному діамагнітні матеріали – мідь, алюміній, латунь, цинк. Стальні фольгові матеріали промисловість не випускає. Ефективність екранування фольговими матеріалами достатньо висока для електромагнітного поля та електричної складової.

Однак цей ефект знижується зі збільшенням частоти випромінювання [38], Так, мідна фольга товщиною 50 мкм послаблює ЕМВ на частоті 1 ГГц на 85 дБ, а на частоті 10 ГГц – на 75 дБ. Аналогічна залежність спостерігається і при дослідженні алюмінієвої фольги (на частоті 1 ГГц послаблення складає 80 дБ, а на частоті 10 ГГц – 70 дБ).

Гарною альтернативою листовим і сітчастим металевим екранам могли б стати тонкі гнучкі плівки, які створені методом напилення металів на гнучку полімерну основу. Проте дуже важко забезпечити рівномірне

покриття із заданими розмірами крапель металу по всій площі, оскільки в місцях налипання крапель одна на одну порушується періодичність металічної структури і між зернами утворюється потенціальний бар'єр, що ускладнює протікання струму крізь нього [36]. Це приводить до погіршення провідності плівки та знижує ефективність її екранування в цілому.

Суттєвим недоліком металевих екранів є їхня низька здатність поглинати енергію електромагнітних хвиль.

Останнім часом все більше уваги стали приділяти розробці захисних екранів на основі графіту, який має електропровідність близьку до металів. Дослідження електромагнітних захисних матеріалів на основі вуглецю бурхливо розвиваються, загалом в 2019 році отримано 1286 результатів пошуку, що набагато більше, ніж у захисних матеріалів з металу [34]. Такі екрани мають ряд суттєвих переваг перед металічними: вони легші, дешевші, не кородують, мають значно вищий коефіцієнт поглинання, їм легше надати необхідної форми тощо [39-40]. До недоліків таких екранів можна віднести їх низьку стійкість до високих температур.

1.3.2 Композитні екрануючі матеріали

Найпростіший за складом екрануючий композит складається із трьох компонентів: графіту, технічного вуглецю та полімерного зв'язувального [41]. Для підвищення ефективності екранування в такі композити часто додають дрібнодисперсні електропровідні, напівпровідникові і навіть діелектричні функціональні наповнювачі.

Типовими наповнювачами є:

- електропровідні порошкоподібні вуглецеві матеріали і метали зі сферичною, циліндричною, лускатою та іншою формою часток;
- провідні вуглецеві, металічні та металовуглецеві волокна, металевий дріт;
- металізовані вуглецеві та полімерні волокна;

- магнітні наповнювачі;
- дисперсні напівпровідники – оксиди, карбіди та сульфідні металів.

Найбільш ефективні широкодіапазонні НВЧ-поглиначі, як правило, містять змішані наповнювачі, які забезпечують різні механізми втрат енергії електромагнітних хвиль.

Згідно літературним джерелам найчастіше в композитних екранах використовують вуглецеві матеріали.

1.4 Вуглецеві матеріали

Відомо, що такі вуглецеві матеріали як графіт, технічний вуглець (сажа), вуглецеві волокна (ВВ), графени, вуглецеві нанотрубки (ВНТ) мають високу електропровідність. Це дає їм можливість конкурувати з металом в захисних екранах, а полідисперсність їхніх часточок сприяє послабленню енергії ЕМХ за рахунок їх розсіювання. Вуглець є найбільш економічним наповнювачем і дуже добре підходить для екранування і заземлення [42].

1.4.1 Природні графіти

Графіт (нім. Graphit, від грецьк. Gráphō – пишу), алотропна модифікація вуглецю, яка найбільш стійка при звичайних умовах [43].

Із трьох типів природного графіту (кристалічний – лускатий, аморфний, щільнокристалічний) лише лускатий за характеристиками наближається до властивостей ідеального. Кристалічна решітка графіту (рис.1.4) існує у 2 модифікаціях: гексагональній (α -графіт) і ромбоєдричній (β -графіт). Фізичні і хімічні властивості цих модифікацій дуже близькі [44].

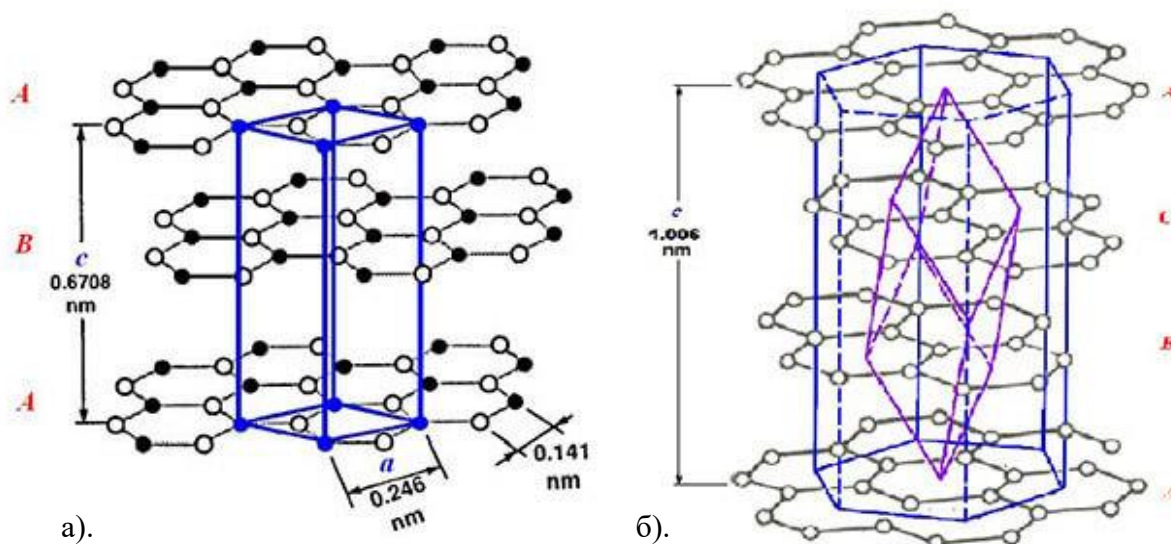


Рисунок 1.4 – Кристалічна решітка графіту: а) гексагональна;
б) ромбоєдрична

В природних графітах вміст ромбоєдричної структури близько 30 %. Решітка складається із паралельних шарів (базисних площин), утворених правильними шестикутниками з атомів вуглецю. В гексагональній модифікації атоми кожного шару розташовані навпроти центрів шестикутника верхнього і нижнього шарів. Положення графенових шарів в ромбоєдричній решітці повторюється не через один шар, а через два. Всередині шарів зв'язки між атомами ковалентні. Взаємодія між шарами здійснюється Ван-дер-Ваальсовими силами. Енергія зв'язку між атомами вуглецю в площині шарів складає 340 – 420 кДж/моль·еквівалент, а між сусідніми шарами – 42 – 84 кДж/моль·еквівалент. В міжшарові щілини розміром 0,3354 нм мають можливість проникати протони або відносно малорозмірні катіони і аніони (інтеркаляція). Явище інтеркаляції широко використовується в катодних активних масах літій-йонних акумуляторів і при отриманні терморозширених графітів [45-46].

Така будова кристалів графіту обумовлює анізотропію його фізичних властивостей: електричних, механічних, теплових та ін. [47]. В напрямку базисних площин теплове розширення монокристалів графіту до 427 °С

від'ємне (тобто графіт стискається), вище цієї температури теплове розширення стає додатнім. В напрямку перпендикулярному базисним площинам теплове розширення додатне. Температурний коефіцієнт лінійного розширення перевищує більше ніж у 20 разів середнє абсолютне значення цього коефіцієнту для базисних площин. Для монокристалів графіту відношення значень теплопровідності в напрямку, паралельному до перпендикулярних базисних площин, може досягати 5 і більше. Анізотропія відноситься і до електропровідності монокристалів. Так, в напрямку, паралельному базисним площинам, вона близька до металевої, а в перпендикулярному – в сотні разів менше, ніж у металів. По електропровідності він поступається міді і алюмінію, але в 2,5 рази перевищує електропровідність ртуті.

В кристалічній решітці можуть спостерігатись здуття і викривлення вуглецевих сіток. Дефекти можуть виникати і при впроваджені в решітку як вуглецевих атомів, так і гетероатомів. В природних графітах завжди присутні домішки, основними з яких являються кальцит, алюмосилікати, оксиди і сульфід заліза та ін. [44, 48-49]. До домішок також відносяться адсорбовані гази і вода [48, 50]. Відокремлення природного графіту від мінеральної породи починається флотаційним методом. Для очистки графітів використовують багатостадійну очистку комбінованими методами (хімічними і термічними) [51].

Природній графіт – це жирна на дотик речовина чорного або сіро-чорного кольору. Володіє металічним блиском. Має надзвичайно високі вогнетривкі властивості (температура плавлення 3850 ± 50 °С, температура кипіння 4200 °С). Для нього характерна висока хімічна стійкість. Киснем повітря окиснюється до CO_2 вище 500 °С. Відносно інших неорганічних тіл щільність графіту порівняно низька (теоретична щільність $2,267$ г/см³). Розчиняється виключно в розплавлених металах, утворюючи на границі розділу фаз карбіди. Коефіцієнт теплопровідності в нього в 5 разів більший ніж у будівельної цегли. Чистий графіт має низький коефіцієнт поглинання

нейтронів і самий високий коефіцієнт їх уповільнення. У цього природного матеріалу надзвичайно високі антифрикційні властивості, він легко обробляється. Монокристали графіту діамагнітні, магнітна сприйнятливість велика в напрямку перпендикулярному базисним площинам ($-22 \cdot 10^{-3}$) і незначна в паралельному напрямку ($-0,5 \cdot 10^{-3}$). Під дією малих зсувних напруг в напрямку базисних площин проходить легке ковзання одного вуглецевого шару відносно іншого. Його властивості залежать від походження, способу отримання і щільності упаковки, яка в свою чергу залежить від форми і шорсткості часточок графіту і їх полідисперсності [52]. Встановлено, що поверхня графітової часточки кисла [53], що обумовлено наявністю на ній різноманітних кисневмісних груп. Диспергований у вакуумі графіт, стикаючись з повітрям, починає активно адсорбувати кисень радикалами, які утворились на торцях графенових шарів. Співвідношення карбоксильних (-COOH), гідроксильних (-OH), перекисних (-C-O-O-) і альдегідних (-C≡O) груп оцінюється як 12 : 4 : 1 : 2 [52]. У свою чергу ці групи сприяють адсорбції води та інших низькомолекулярних речовин, що приводить до зниження електропровідності системи. Крім того, ті ж групи покращують взаємодію макромолекул полімерного зв'язувального з часточками графіту, сприяючи їх електричній ізоляції.

Важливою властивістю графітів є їхня здатність до інтеркаляції, в процесі якої невеликі іони проникають в міжбазисний простір часточок і накопичуються там [54-55].

Слід відмітити, що на властивості графітових матеріалів, крім присутніх в них домішок, суттєвий вплив має і морфологія часточок (розмір, форма, полідисперсність, їх шорсткість і т. д.). Однією із його морфологічних форм є терморозширений графіт (ТРГ), який отримують шляхом інтеркаляції.

1.4.2 Інтеркальований графіт [56]

В якості інтеркалянтів застосовують суміш кислот з окислювачами. Частіше за все для цього використовують сульфатну або нітратну кислоти з біхроматом або перманганатом калію. Інтеркальований (окиснений) графіт ретельно промивається водою, висушується і піддається термоудару, при якому температура підвищується до 1000 °С зі швидкістю 400 – 600 °С/с. Такий нагрів приводить до різкого виділення газоподібних продуктів розкладу впровадженої кислоти. При цьому в міжшаровому просторі виникає великий розклинюючий тиск, який може досягати декількох сотень і навіть тисячі атмосфер. Це приводить до направленого розширення часточок графіту з утворенням червоподібних пористих структур, довжина яких в 100 – 500 раз перевищує товщину вихідної часточки при зберіганні її поперечних розмірів. Матеріал ТРГ характеризується невеликою товщиною пачок графенових шарів (20 – 70 нм) і великою кількістю пор розміром 2 – 5 нм. В залежності від морфологічних особливостей вихідного графіту, отриманий таким чином ТРГ має насипну щільність 2 – 8 г/дм³ і питому поверхню 30 – 200 м²/г.

В процесі терморозширення в графіті в декілька разів зменшується вміст кальцію і заліза (зольність зменшується в 1,5 – 2 рази).

Червоподібна форма часточок ТРГ дає можливість отримувати вироби без застосування зв'язувальних матеріалів. Шляхом прокатки з нього отримують фольгу і плівки різної товщини з високими механічними властивостями, мінімальною газопроникністю і електропровідністю порядку 10⁵ (Ом·м)⁻¹, яка залежить від розміру часточок і ступеня їх ущільнення.

Проведені дослідження показали можливості отримання електропровідних полімерних композитів на основі терморозширеного графіту з використанням розплавної технології [57]. Диспергований ТРГ має досить високу електропровідність в полімерних композитах [58-59].

Композитний матеріал на основі терморозширеного графіту та фенол-формальдегідної смоли має діелектричну проникність $\epsilon > 1$ та послаблює ЕМВ на ~ 10 дБ в діапазоні частот 8 – 12 ГГц [60].

В роботі [61] було досліджено композит на основі з поліетилену низького тиску, наповнений мікрокристалічним графітом (МКГ), в діапазоні частот від 2 до 18 ГГц. Зразок товщиною 2,0 – 2,1 мм показав найкращі результати екранування (переважно завдяки відбиванню) близько 20,46 дБ при 3,02 ГГц.

В роботі [62] проведено порівняльний аналіз екрануючих властивостей дрібодисперсного графіту АВГ і колоїдного графітового препарату КГП С-1, зв'язаних полівінілбуліральною матрицею, при 40 % наповненні матриці електромагнітні втрати в діапазоні частот 16 – 26 ГГц відповідно були 6 дБ та 21 дБ, при цьому зразок з КГП показав відбивання 77 %, а зразок з АВГ – 18 %.

Електромагнітні втрати композиту на основі природного графіту з розміром часток 50 мкм на частоті 1,8 ГГц склали 23 дБ (вміст графіту 45 мас.%, товщина зразка ~ 2 мм). В той же час композит, що містить ~ 12 мас.% ТРГ послабив ЕМВ на 26,3 дБ [63].

В електропровідних композитах для підвищення електропровідності графітових матеріалів додають технічний вуглець.

1.4.3 Технічний вуглець (сажа)

Елементарною структурною одиницею часточки є кристаліт розміром 2 – 6,5 нм, в якому міститься від 100 – 200 атомів вуглецю. Згідно рентгеноструктурному аналізу кожен кристаліт складається з кількох паралельних шарів вуглецевих атомів, подібних шарам графіту. Відстань між площинами неоднакова для різних саж, Вона більше ніж у графітів.

Безладно, але компактно розташовані кристаліти утворюють первинну часточку сажі, яка складається з десятків тисяч до мільйонів кристалітів.

Форма часточок переважно сферична. В процесі росту часточки з ненасиченими валентними зв'язками зіштовхуються, в результаті чого вони можуть зростатися, утворюючи міцні агрегати, які називаються первинними. Кількість первинних часточок в агрегатах від кількох одиниць до сотень. Вони мають різні розміри і різноманітні форми – від ланцюгових до гроноподібних.

Завдяки хімічним (валентним) зв'язкам між часточками агрегати мають високу міцність. Розмір і форма агрегатів є головними параметрами, від яких залежать властивості технічного вуглецю. Сукупність декількох агрегатів, які втримуються разом фізичними силами, являють собою агломерат, який може бути легко зруйнований на більш дрібні агломерати або навіть на окремі первинні агрегати. Міцність вторинної структури (агломератів) залежить від міцності зв'язків між агрегатами – від слабких Ван-дер-Ваальсових до порівняно міцних водневих. Вона, як правило, тим більша, чим менше розмір часточок, чим більші їх шорсткість і вміст кисневих груп на їх поверхні.

Основні характеристики технічного вуглецю визначаються якістю сировини і способом його отримання [64].

При термічному способі ($T = 1100 - 1500$ °C) проводять піроліз природного газу в спеціальних реакторах без доступу повітря. Отриманий з природного газу технічний вуглець характеризується крупним розміром часточок (150 – 500 нм) та низькою структурністю (маслоємність 0,3 – 0,5 мл/г), питома поверхня (6 – 15 м²/г).

Канальний (дифузійний) спосіб дає можливість отримувати сажу при неповному згорянні природного газу чи його суміші з маслом в камерах, які забезпечені щілинними пальниками. Сажа володіє високою дисперсністю (розмір часточок 10 – 30 нм), низькою структурністю, підвищеним ступенем шорсткості і окисненням часточок (рН водної витяжки 3 – 6), зольність 3,0 – 17,0 %.

При пічному способі відбувається неповне згоряння і термічний розклад розпиленних рідких ароматичних вуглеводів (масел) або їх суміші з

природнім газом в спеціальних реакторах (печах). Цей спосіб є найбільш прогресивним, він дозволяє отримати технічний вуглець із різними розмірами часточок і різною структурністю. Марки таких саж характеризуються низьким окисненням і лужним значенням рН водної суспензії (7 – 9).

При ламповому методі пари рідкої вуглеводневої сировини разом з повітрям пропускають через спеціальний реактор. Розмір часточок 50 – 100 нм, маслоємність 1,0 – 1,7 мл/г.

Найкращою електропровідністю володіє ацетиленова сажа із розміром часточок 35 – 50 нм і маслоємністю 3,0 – 3,5 мл/г. Сажа найменш окиснена (рН водної витяжки 6 – 7).

Високопровідні вуглецеві сажі характеризуються високою структурністю (маслоємністю), значною пористістю, малими розмірами часток і хімічно чистою поверхнею (відсутністю зв'язаного кисню та адсорбованих низькомолекулярних сполук).

Отже, різноманітність методів отримання і вихідної сировини дає можливість синтезувати сажі з різними технічними характеристиками.

Опосередкована характеристика технічного вуглецю:

- провідність електропровідних саж варіюється в інтервалі від 10^{-4} до 10^{-1} См/м;
- щільність часточок 1,76 – 1,95 г/см³;
- завдяки розгалуженості первинні структури характеризуються значною питомою поверхнею (до 1000 м²/г) ;
- структурність знаходиться в інтервалі 0,2 – 4,0 г/см³.

Елементний склад:

- вуглець – не менше 90 %;
- кисень – до 5 %;
- гідроген – до 0,8 %;
- сульфур – до 1,1 %;
- мінеральні домішки – до 3,1 %.

Домішки рівномірно розподілені в об'ємі часток. Кисень, входячи до складу функціональних груп (-COOH, -OH, -O-O-), розташовується переважно на поверхні часточок.

Чим вища структурність сажі, тим менша її насипна щільність, яка може складати всього лише 0,05 г/см³. Для зручності зберігання і транспортування сажу гранулюють. Найбільш поширені два способи гранулювання: мокрий та сухий. Переваги сухого методу в простоті апаратури, її високій продуктивності і достатній міцності гранул, що отримують (об'ємне число сажі 5 – 6 см³/г). Однак не всі сажі піддаються гранулюванню таким способом. На практиці частіше використовують більш універсальний – мокрий спосіб гранулювання (об'ємне число сажі 14 – 18 см³/г). Не виключається, що при такому ущільненні часточок між ними за рахунок залишкових радикалів можуть утворюватися міцні хімічні зв'язки.

При виготовленні електропровідних полімерних композицій, промислові гранульовані сажі піддають диспергуванню для надання необхідної дисперсності. Для цієї мети використовують різноманітні кулькові млини, фарботерки, ультразвук.

На електропровідність технічного вуглецю суттєво впливає не тільки дисперсність часточок, але і стан їхньої поверхні. Кисневмісні поверхневі групи часточок сажі сприяють зміцненню полімерних композитів, але зменшують їх електропровідність. Сильнокислі поверхні часток підвищують ефективність їх диспергування і надають меншу в'язкість суміші. Побічним показником вмісту адсорбованих летючих компонентів, які негативно впливають на електропровідність, являється рН водної витяжки. Низькі рН характеризують концентрацію кисневмісних летючих речовин. Прямий метод визначення летючих речовин визначають за втратою маси технічного вуглецю прогрітого при температурі 950 ± 20 °С.

Деякі закордонні фірми (Superior Graphite Co USA, American Energy Technologies Company, USA) випускають спеціалізовані, високочисті, дрібнодисперсні електропровідні сажі. В Україні основним виробником саж

являється Кременчуцький завод технічного вуглецю. Головним споживачем продукції заводу є шинна і гумова промисловість.

Використання різних видів саж в якості наповнювача підвищує мікрохвильове поглинання в композиційних матеріалах [65-66].

Композит наповнений сажою з середнім розміром частинок 45 нм на основі фенольної смоли резолевого типу характеризувався ефективністю екранування від 30 до 40 дБ в X-діапазоні частот (8-12 ГГц), а також підвищеною термічною стійкістю композитів [67], що розширяє сферу застосування таких екрануючих покриттів.

Вплив концентрації сажі в композиті на коефіцієнт відбивання і пропускання ЕМВ в діапазоні частот 17 – 27 ГГц досліджено в роботі [68]. При збільшенні концентрації з 5 % до 25 % коефіцієнт відбивання збільшився з 5 % до 44 %, а коефіцієнт поглинання мало змінюється в інтервалі 40 – 50 %.

1.4.4 Вуглецеві волокна

В якості провідного компонента електропровідних композиційних покриттів привертають увагу вуглецеві волокна, які до того ж володіють армуючими властивостями.

В наш час вуглецеві волокна в основному отримують із трьох матеріалів – поліакрилонітрильного волокна, віскозного корду і пеку [69]. В залежності від структури їхній питомий електричний опір знаходиться в діапазоні від 10^{-5} до 10^4 Ом·м. Не дивлячись на низький електричний опір вздовж волокна, опір між волокнами може бути високим. За вмістом вуглецю волокна поділяють на карбонізовані (не більше ніж 90 %), вугільні (від 91 до 98 %) і графітові (вище 98%). Молекулярна структура вуглецевих волокон включає в основному ароматичні конденсовані карбо- та гетероциклічні фрагменти, а також вуглецеві ланцюги з подвійними зв'язками. На поверхні

волокон є різні функціональні групи: гідроксильні, карбонільні, карбоксильні та ін. Діаметр волокон від 6 до 10 мкм.

Композити на основі нейлон-6,6- і полікарбонатних матриць, що містять електропровідну сажу, синтетичний графіт та подрібнені вуглецеві волокна виготовлялися методом екструзії та лиття під тиском і досліджувалися в діапазоні частот від 30 МГц до 1,5 ГГц. Такі композити давали ефективність екранування від 40 до 42 дБ. Такі хороші показники автори [70] пояснюють тривимірною структурою, яка утворюється шляхом поєднання трьох типів вуглецевих наповнювачів.

Ефективність екранування композитним матеріалом товщиною ~ 2 мм, виготовленим на основі вуглецевого волокна ($\sim 12\%$) та епоксидної смоли, на частоті 1,8 ГГц була 24,8 дБ [63].

Якщо графіти, технічний вуглець та вуглецеві волокна є традиційними компонентами електропровідних композитів, то такі вуглецеві матеріали як графен, вуглецеві нанотрубки і фулерени знаходяться на стадії досліджень.

В роботі [71] автори порівнювали композити зі вмістом ВВ різної довжини в полімерній матриці з нейлон-6,6 із метою оцінки вкладу довжини та кількості вуглецевих волокон на екрануючі властивості композиту. Відповідно до результатів випробувань автори дійшли висновку, що кращого екранування можна досягти, використовуючи довгі ВВ. Такі композити показали кращі результати електропровідності та демонстрували ефективність екранування від -45 до -75 дБ в діапазоні частот 1 – 1500 МГц при вмісті ВВ в композиті 30 мас.%, у той час, як такий самий композит з короткими ВВ досягав тільки -30 дБ ефективності екранування.

Додавання вуглецевих волокон до сажі приводить до виникнення синергетичного ефекту та зниження порогу перколяції [72-73].

Подовжена форма ВВ підвищує ймовірність контакту між сферичними часточками електропровідного наповнювача в полімерній матриці [74-75].

1.4.5 Графен

Графен представляє собою двовимірну гексагональну кристалічну решітку товщиною в 1 атом вуглецю [76].

Він є базовим двовимірним блоком 2D, із якого будуються інші вуглецеві структури: графіт 3D (двовимірні блоки, накладені один на інший), нанотрубки 1D (блок, згорнутий в трубку), фулерени 0D (блок, згорнутий в сферу) (рис. 1.5) [77].

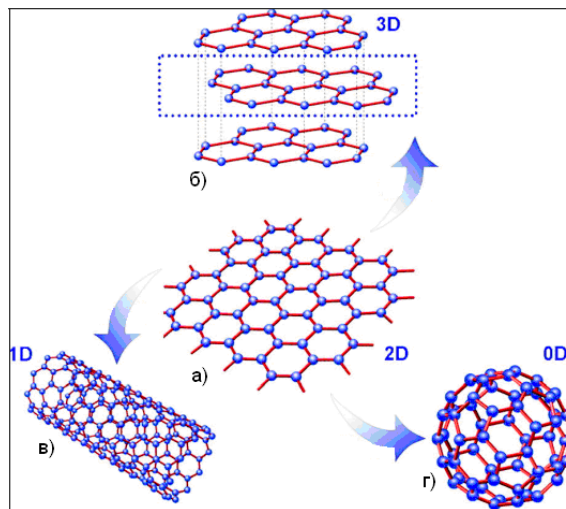


Рисунок 1.5 – Види вуглецевих матеріалів: а) базовий двовимірний блок; б) графіт; в) нанотрубки; г) фулерени

Унікальність властивостей графенів:

- найтонший із відомих матеріалів;
- найкращий провідник електричного струму ($200000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) та тепла ($5000 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$) при кімнатній температурі;
- один із найміцніших матеріалів (модуль Юнга 1100 ГПа , в 100 разів міцніше сталі);
- гнучкий матеріал із високим розтягом;
- хімічно інертний;
- прозорий (оптична прозорість $97,7 \%$);
- має велику питому поверхню ($2630 \text{ мг}/\text{г}$);
- не пропускає рідини та газу.

Однак слід мати на увазі, що графен володіє токсичними властивостями. Його гострі крихти можуть легко проникати крізь мембрани клітин, тим самим порушуючи їхню діяльність.

Існує більше десятка методів отримання графенів, основні з яких:

- макромеханічне розчеплення графіту;
- хімічне розчеплення графіту;
- хімічне осадження із парової фази;
- епітаксіальне вирощування.

Кожен із методів має свої переваги та недоліки, пов'язані в основному із чистотою і собівартістю отриманого графену.

Найбільш поширеним в теперішній час спосіб отримання графенів заснований на інтеркаляції окисників (сульфатної і нітратної кислот та інших окисників) в графіт з наступним термічним ударом. Потім в терморозширений графіт інтеркалюють олеум і тетрабутиламонію. Отримана суспензія, оброблена ультразвуком (УЗ), містить як пластинки графену, так і блоки графенових шарів. Відділяють графени методом центрифугування.

Передбачається, що найменш витратним є хімічний спосіб отримання графенів.

Один із хімічних способів отримання графенів заключається у перетворенні природного графіту в окиснений графіт. При цьому базисні площини графіту покриваються ковалентно-зв'язаними функціональними групами кисню. Такий окиснений графіт стає гідрофільним і легко розшаровується на окремі графенові пластинки під дією УЗ. Отриманий графен володіє високими механічними та оптичними властивостями, але його електропровідність на декілька порядків нижче, ніж провідність графену, отриманого за допомогою «скотч-методу». Для підвищення електропровідності окиснений графен піддають хімічному відновленню.

Однак, поки що не вдається досягнути повного розшарування графіту, а відшарований графен згортається і злипається.

Можливості застосування графенів в екрануючих полімерних композитах присвячена значна кількість публікацій [78-83]. Однак дуже високої ефективності цей матеріал не продемонстрував. Так, суміш графену з епоксидною смолою в діапазоні частот 8,2 – 12,4 ГГц сприяла максимальному екрануванню -21 дБ при вмісті графену 15 мас.% [84]

Аналіз наукових публікацій показує, що електрична провідність реальних промислових графенів суттєво нижча ідеальних. Навіть при лазерній та дуговій обробці не вдається отримати чистий графен [85-88].

1.4.6 Вуглецеві нанотрубки

Ідеальна ВНТ являє собою згорнуту в циліндр графенову пластинку. Від напрямку згортання залежить хіральність, що впливає на електропровідність цього матеріалу. Основним методом отримання ВНТ є термічне розщеплення графітового електроду в плазмі дугового розряду в середовищі гелію. При цьому утворюються фулерени, сажа, наночастки і декілька відсотків ВНТ. Суміш, що утворилася, спочатку диспергують ультразвуком в метанолі, додають воду та центрифугують. В процесі центрифугування всі складові переміщуються до стінок, а ВНТ залишаються в суспензії [89-90]

Існує група методів, заснованих на вирощуванні ВНТ на спеціальних каталізаторах при високотемпературному піролізі вуглеводнів, спиртів або металорганічних сполук. Ріст ВНТ відбувається на поверхні каталізатора. В залежності від природи вихідної сировини в продуктах реакції крім ВНТ можуть бути присутні сажа, високомолекулярні смоли, залишки каталізатора. Більш чисті ВНТ отримують диспропорціюванням монооксиду вуглецю (CO).

В залежності від кристалографічних параметрів ВНТ можуть володіти напівпровідниковими, металічними чи одночасно і тими, і іншими властивостями.

В залежності від числа шарів ВНТ поділяють на одношарові, двошарові та багатошарові. ВНТ бувають прямими, зигзагоподібними, спіральними чи у вигляді «крісла». В результаті синтезу зазвичай виходить суміш трубок, дві треті яких мають напівпровідникові, а одна третя – металічні властивості (ВНТ крісельної структури). Переважаючий напрямок провідності – вздовж трубки [91].

ВНТ можуть бути з відкритими та закритими кінцями. Нанотрубки з відкритими кінцями проявляють капілярний ефект та здатні втягувати в себе рідину і розплавлені метали.

Канцерогенність ВНТ аналогічна асбестовим волокнам. ГДК для них в повітрі робочої зони складає 1 мкг/м^3 .

ВНТ мають відмінні електричні властивості, що відкриває їм можливість використання при виробництві захисних екранів [92-96].

У роботі [97] зазначено, що коефіцієнти відбиття складають від 10 до 30 дБ для композитів епоксидної смоли на основі багатошарових ВНТ MWCNT. Науковці Чой та Юнг [98] виготовили багатошаровий композитний матеріал із використанням скловолокна, епоксидної смоли та ВНТ для поглинання електромагнітного випромінювання у широкочастотному діапазоні. Такий композит мав резистивний шар (шар 2 з 6,6 мас.% ВНТ) та два діелектричні шари (шар 1 з 0,15 мас.% та шар 3 з 0,5% мас.% ВНТ відповідно). Автори дійшли висновку, що цей композитний матеріал може бути перспективним поглинаючим матеріалом у широкочастотному діапазоні (від діапазону S до діапазону Ku) з максимальними втратами відбивання 22,3 дБ на частоті 11,8 ГГц.

В роботі [99] поєднання багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) 4 мас.% з мікрволокнами діоксиду кремнію забезпечує ефективність екранування -40 дБ при товщині зразка 2 мм в діапазоні частот 8 – 12 ГГц. Наукові групи працюють над новітніми легкими екрануючими матеріалами, серед яких спінені полімерні матриці з вмістом графену всього 0,8 мас.% забезпечують ефективність екранування до -23 дБ при товщині 1,6 мм [78].

При такій самій товщині (1,6 мм) доволі високим коефіцієнтом екранування характеризується композиційний матеріал виготовлений зі вмістом вуглецевих нанотрубок та багат шарового графену, який дозволяє отримати -48 дБ [100].

Хоча ВНТ мають високу електропровідність у напрямку видовжених осей, комерційно доступні ВНТ синтезуються як порошкоподібний матеріал, і тому їх потрібно розпорошити в рідкому середовищі, що приводить до обмежених характеристик макроскопічних матеріалів.

В роботі [101] розглянута взаємодія електромагнітного випромінювання з масивом ВНТ, заповнених при синтезі феромагнетиком Fe_3C . При їх ортогональній орієнтації послаблення складає 25 дБ, при паралельній орієнтації послаблення ЕМВ збільшується на порядок і складає 38 дБ при товщині зразка 1 мм. Для епоксидного композиту послаблення не залежить від орієнтації зразка відносно напрямку розповсюдження ЕМВ і складає ~ 32 дБ.

Композит ВНТ/ епоксидна смола, що містить ~ 12 мас.% ВНТ, сприяв послабленню вхідного сигналу на 12,8 дБ. Автори зазначають, що ВНТ не були ретельно очищені [63].

1.4.7 Фулерени

Фулерени – сферичні порожнисті кластери вуглецю з числом атомів $n = 30 - 120$. Фулерени характеризуються малою теплопровідністю, а за електричними властивостями відносяться до напівпровідників [76, 102]. У молекулі C_{60} , що нагадує форму футбольного м'яча і має структуру правильного усіченого ікосаедра, атоми вуглецю розташовуються на сферичній поверхні у вершинах 20 правильних шестикутників і 12 правильних п'ятикутників. Кристалічні фулерени та плівки мають фотопровідність. Електричні, оптичні і механічні властивості фулеренів у конденсованому стані вказують як на різні явища, що проходять за участі

фулеренів, так і на значні перспективи використання цих матеріалів в електроніці (виготовлення електричних дротів, надпровідних з'єднань або цілих пристроїв). Молекули фулерену можуть бути застосовані для нових акумуляторних батарей [103].

Фулерени відносяться до унікальних матеріалів для створення захисних екранів. В силу особливих електрофізичних властивостей, легкості, високої міцності, термостабільності нановуглецю може бути використаний для розробки нових композиційних матеріалів з більшою поглинальною здатністю та з поліпшеними експлуатаційними властивостями [104]. Синтез термічною обробкою ультрадисперсних алмазів, які випаляють при 1100 – 2000 °С у вакуумі при тиску не вище 10^{-2} Па або в інертному середовищі [105]. На даний час в промислових масштабах синтез фулеренів є досить затратним.

1.5 Неорганічні функціональні наповнювачі

В захисних екранах часто використовують металічні елементи, що сприяють додатковому розсіюванню електромагнітних сигналів, підвищують механічну міцність та покращують тепловідвід. В ряді робіт для підвищення електропровідності успішно використовуються порошкові метали та дрібні шматочки мідного дроту [106-107].

Завдяки великій питомій площі поверхні вуглецевих матеріалів висока концентрація вуглецю знижують міцність, еластичність та адгезію композиційного матеріалу, а ріст поверхневого відбиття зменшує поширення електромагнітних хвиль у внутрішній структурі поглинача. Покращення мікрохвильової адсорбції вуглецевих композитів [108] реалізується шляхом введення в них додаткових сполук, таких як SiC і BaTiO₃ [109], BaFe₁₂O₁₉ [110], феритові матеріали [111], Al₂O₃ [112], ZnO [113] тощо.

Використання таких сполук сприяє створенню широкопasmових екрануючих матеріалів. Оксиди d-елементів (Fe, Cr, Mn, Co, Ni) мають

неспарені електрони («вільні спіни»), а оксид Zn (II), легко утворює тетраедричні комплекси, де координаційне число дорівнює 4, що обумовлює широкий спектр поглинання ЕМХ.

Перспективними поглинаючими матеріалами є суміші цих оксидів, що можуть утворювати щіпінелі та мають «надлишкову» додаткову енергію атомів і груп, що знаходяться на поверхні.

В роботі [114] досліджено вплив феритів NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 та ZnFe_2O_4 на мікрохвильові характеристики композитів. Наночасточки розміром 45 нм, отримані золь-гель методом, піддавали термообробці при $400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год до утворення феритної структури. Зразки готували змішуванням феритного порошку з порошком поліаніліну (ПАНі) у співвідношенні 1 : 1 товщиною 2,5 мм та досліджували екрануючі властивості в діапазоні частот 8,2 – 12,4 ГГц. Композити показали відмінну ефективність екранування практично у всьому діапазоні частот: 48 – 50 дБ для NiFe_2O_4 -ПАНі та 46 – 52 дБ для CoFe_2O_4 /ПАНі, 32 – 40 дБ для ZnFe_2O_4 /ПАНі. Особливістю цих композитів є те, що практично 80 % ефективності екранування приходить на абсорцію ЕМВ зразком.

В роботі [115] ПАНі виступає в якості струмопровідного наповнювача в композиті, що виготовлений на основі полістирольної матриці, а в якості екрануючого наповнювача використано NiFe. Зразки виготовлені у вигляді плівки товщиною 250 – 300 мкм. Дослідження проводились в діапазоні частот 0,1 – 20 ГГц. Для зразка з масовим наповненням 40 % ефективність екранування складає до -35 дБ. В ближньому інфрачервоному діапазоні (700 – 2500 нм) зафіксовано зниження видимості об'єктів до 0,5 %.

Досліджено вплив оксидів Fe_2O_3 , ZnO, SiO_2 , ZrO_2 та TiO_2 у матриці полівінілового спирту (ПВС) [116] на предмет їх придатності як захисних матеріалів від ЕМВ в діапазоні частот 4 – 8 ГГц та 8 – 12 ГГц. Наноккомпозити містили 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 та 10,0 мас.% оксидів у матриці, та були виготовлені методом лиття. В результаті досліджень було встановлено, що мінімальні значення відбиття для композитів, що містять Fe_2O_3 , ZnO,

SiO_2 , ZrO_2 та TiO_2 в матриці ПВС при вмісті 10 мас.% оксидів, становлять -38,85 дБ (10,4 ГГц), -33,65 дБ (10,4 ГГц), -41,90 дБ (10,4 ГГц), -24,90 дБ (на частоті 11,0 ГГц) та -32,90 дБ (на частоті 9,76 ГГц) відповідно. На основі цих результатів також виявлено, що композити із вмістом SiO_2 та Fe_2O_3 , володіють підвищеною термостійкістю та механічною міцністю,

Використання шпінельних феритів дозволяє створювати різноманітні гібридні полімерні композити. Поєднання нікелевого фериту шпінельного типу (15 – 30 мас.%) з графенами в кількості 3 мас.% в матриці полівініліденфториду дозволяє розширити ефективність екранування в області частот 1 – 12 ГГц до 25 – 53 дБ, в той час як чистий полімер є прозорим до ЕМВ [117]. Автори відмічають погіршення екрануючих характеристик до 12 – 43 дБ при високому наповненні (30 мас.%), що вірогідно, зв'язане із агломерацією порошкового наповнювача в полімерній матриці. Такі композити можуть знайти широке застосування в сфері виробництва комбінованих, градієнтних, поглинаючих захисних композитів за рахунок того, що домінантним механізмом екранування в композиті виступає поглинання енергії ЕМХ.

1.6 Полімери в складі захисних композитів

Основна роль полімеру в композиті – бути зв'язувальним дисперсних активних матеріалів. Крім того, вони мають володіти хорошою адгезією до субстрату, мати високі фізико-механічні властивості, бути хімічно- та атмосферностійкими, мати порівняно низький питомий опір.

По електропровідності полімери діляться на діелектрики (основна частина), напівпровідники і провідні полімери [64].

У експериментах по створенню екрануючих композитів іноді використовують такі провідні полімери, як поліацетилен [118], поліпарафеніленбензобістіазол [119-120], політіофен [121], полі (p-фенілен-вінілен) [121], поліпірол [122-123], фторид полівінілідену [124], поліанілін [125]. Їх

використовують як в якості полімерної матриці, так і в якості струмопровідної добавки до композитів.

Є публікації, в яких в якості зв'язувального використовуються рідко вживані на практиці полімери: поліетерсульфон [126], фталазиновий ефірсульфон – кетон [127], поліімідесілоксан [128]. Однак в 75 % всіх електропровідних полімерних композитах зв'язувальними є ударостійкий полістирол, полівінілхлорид, полікарбонат, поліпропілен оксид, поліетилентерефталат [129], поліпропілен [130].

Найчастіше в експериментах використовують термопластичні полімери, використовуючи методи екструзії, гарячого пресування, лиття під тиском. Значно менше публікацій, в яких екрануюче покриття виготовлялося по лакофарбовій технології.

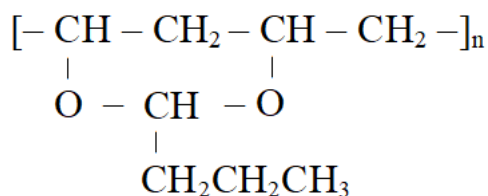
2 ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні матеріали

Аналіз екрануючих властивостей полімерних композицій на основі як вуглецевих матеріалів, так і вуглецевих матеріалів з функціональними добавками показав, що середнє послаблення ЕМВ таких композитів лежить, в основному, в межах від 15 дБ до 25 дБ. Зразком для порівняння результатів дослідження обрано композитний матеріал [18], основними компонентами якого є колоїдний графіт КГП С-1, високочиста графітізована сажа PureBlack (PB) та полівінілбутираль в якості зв'язувального. Крім цих компонентів в роботі для підвищення ефективності екранування, зменшення собівартості захисних покриттів та розширення сфери їх застосування було досліджено широковживані водорозчинні полімерні матеріали, різнодисперсні вітчизняні графіти, деякі марки технічного вуглецю та нано- і мікродисперсні функціональні добавки.

2.1.1 Полівінілбутираль

Полівінілбутираль (ПВБ) [131-133] – ацеталь полівінілового спирту і масляного альдегіду загальною формулою:



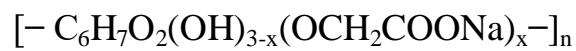
У макромолекулі містяться вінілбутиральні, вінілспиртові і вінілацетатні ланки. Добре розчиняється в низьких спиртах. Водопоглинання при 20 °С за 24 години до 1 %. ПВБ має високі оптичні властивості (прозорість, світлостійкість), високу адгезію до металів, пластмас, скла та дерева, характеризується хорошими фізико-механічними властивостями.

Завдяки наявності у макромолекулі гідроксильних груп полімер здатний зшиватися. Полімер широко застосовують для отримання лаків і емалей, що володіють бензо- і маслостійкістю. Поверхневий натяг ПВБ $25,0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

В даній роботі обрано полівінілбутираль лаковий марки SDW-1A (виробник: PRC, Китай). Вміст основної речовини, не менше 98,0 %.

2.1.2 Карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) [134-136]

Найбільше значення має натрієва сіль (NaКМЦ), загальною формулою:



Це біла порошкоподібна або волокниста речовина розчинна у воді та в 50 % розчині етилового спирту.

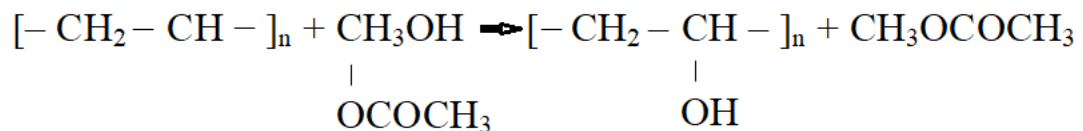
NaКМЦ є сіллю слабкої карбонової кислоти і тому у водних розчинах проявляє властивості поліелектролітів. В'язкість її розчинів, як будь-якого електроліту, сильно залежить від рН середовища. При низьких значеннях рН, де дисоціація карбоксильних груп пригнічується, макромолекули згорнуті в клубки. У міру зростання рН макромолекулярні клубки набухають і збільшуються в розмірах завдяки електростатичного відштовхування іонізованих груп, що супроводжується відповідним підвищенням в'язкості розчинів. Максимальна в'язкість розчинів NaКМЦ спостерігається при рН 6 – 9.

NaКМЦ володіє хорошими плівко- і волокноутворюючими властивостями. Завдяки наявності гідроксильних груп макромолекули здатні зшиватися з багатоосновними кислотами і солями багатовалентних металів. Полімер добре поєднується з різними водорозчинними високомолекулярними сполуками.

При контакті зі шкірою, слизовими оболонками і навіть при прийомі всередину NaКМЦ фізіологічно інертна.

2.1.3 Полівініловий спирт

Полівініловий спирт (ПВС) [137-139] – лінійний з невеликою розгалуженістю термопластичний полімер із високим ступенем кристалічності. У промисловості зазвичай отримують алкоголізом полівінілацетата:



У промисловому ПВС зазвичай містяться залишкові ацетатні групи (від 0,05 до 5 %), які впливають на властивості. Завдяки наявності гідроксильних груп полімер має високу полярність, що забезпечує його водорозчинність. Повністю розчиняється в гарячій воді (80 – 100 °С) протягом 2 – 4 годин при перемішуванні. Розчинність в холодній воді значно збільшується при додаванні інших водорозчинних полімерів (Na-карбоксиметилцелюлози, поліетиленоксиду та ін.).

ПВС має гарну плівкоутворюючу здатність. Прозорі, високоміцні і еластичні покриття мають високу адгезію і абразивостійкість. Покриття мають інертність до дії жирів (масел) і органічних розчинників. Великий практичний інтерес представляє зшивання ПВС, яке здійснюють як хімічним, так і фізичним способом.

Тривале зберігання розчинів ПВС приводить до підвищення їх в'язкості, що усувається нагріванням з перемішуванням. Чистий ПВС не має смаку і запаху і фізіологічно нешкідливий ($\sigma = 37,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$).

2.1.4 Стирол-акрилова емульсія

Акрилова емульсія – це суспензія пігментів і наповнювачів у водній дисперсії акрилової смоли з додаванням допоміжних засобів. Такі емульсії

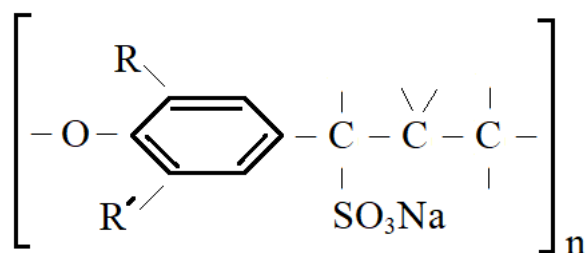
виготовляються на основі поліакрилатів (переважно полімерів метил-, етил- і бутилакрилатів) та їх кополімерів у якості плівкоутворювачів.

Перевагами таких емульсій є те, що в них міститься незначна кількість або взагалі відсутні легколетючі органічні розчинники і вони мають низький рівень токсичності. Акрилові емульсії відрізняються високою адгезією до багатьох типів поверхонь. Також покриття з цих полімерів паропроникні, завдяки чому поверхня може «дихати» і вони є довговічними.

В даній роботі обрано стирол-акрилову емульсію, модифіковану кремнієм марки НМР – 3202 (виробник: Guangdong Haisun New Material Technology Co., Ltd, Китай). Вміст сухого залишку $50 \pm 2\%$.

2.1.5 Лігносульфонат

Лігносульфонат (ЛСТ) [140] – натрієві солі лігносульфонових кислот. Ці водорозчинні полімери отримують як побічний продукт сульфітного способу виробництва целюлози з деревини. Будову макромолекул остаточно не встановлено. Фрагмент макромолекули наводиться формулою:



ЛСТ представляє собою аніоноактивний полімер, що містить метоксильні, фенольні, гідроксильні, карбонільні і сульфогрупи в натрієвій формі. При досягненні граничної концентрації у водному розчині утворюються міцели. ЛСТ здатні формувати плівки, які розчиняються у воді. У малих концентраціях розчини застосовуються в якості диспергаторів.

2.1.6 Графіти

У роботі використано вітчизняні графіти (виробництва «Заваллівський графіт», Україна). Було обрано колоїдно-графітовий препарат сухий (КГП) марки С1. Дана марка КГП застосовується як компонент для приготування графітових сумішей та технологічних мастил, виготовлення хімічностійких і антикорозійних покриттів в якості добавки-пластифікатора при таблетуванні, як компонент клею для прогумованих тканин, для контактів і резисторів в радіотехніці. Основні характеристики КГП наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристики КГП марки С-1

Показник, одиниця вимірювання		Значення
Вуглець, %		> 99
Зола, %		< 1
Вологість, %		< 0,5
Середній розмір, %	15 мкм	90
	6,5 мкм	50
	2,6 мкм	10

Було також використано грубодисперсні графіти: акумуляторний ГАК-1, електровугільний ЕУЗ-М, ливарний ГЛ-1, їх основні характеристики наведено у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Характеристики грубодисперсних графітів

Показник, одиниця вимірювання	ГАК-1	ЕУЗ-М	ГЛ-1
Вуглець, %	> 99,5	> 99,5	> 86
Зола, %	< 0,5	< 0,5	< 13
Леткі сполуки, %	-	-	< 1
Вологість, %	< 1	< 0,5	< 1
Середній розмір, %	80 %: 100 – 130 мкм	90 % (50 мкм) 50 % (30 мкм) 10 % (16 мкм)	80 %: 250 мкм

2.1.7 Сажі

Графітізована сажа (ГС) – новий клас вуглецевих наноструктурованих матеріалів ультрависокої чистоти, який ефективно поєднує переваги сажі (високу внутрішню поверхню) і графіту (високу електропровідність) [141].

В даній роботі використовували графітізовані сажі:

- сажу марки PureBlack SCD-205 (фірми Superior Graphite Co., США), основні властивості якої наведено нижче (табл. 2.3);
- С65 (фірми Timcal Ltd., Швейцарія).

Таблиця 2.3 – Властивості сажі PureBlack SCD-205

Назва показника	Значення
Середній розмір частинок, нм	42
Питома площа поверхні за азотом, м ² /г	50
Питома площа поверхні за статичною товщиною, м ² /г	50
Насипна щільність, г/см ³	0,12
Леткість, %	0
Індекс чорноти	115
Сила відтінку	54

Графітізовані сажі виготовляються із різними розмірами частинок і морфологією. Вони використовуються в харчовій промисловості, енергетичних системах, кабелях і проводах, фрикційних матеріалах, вуглецевих частинах корпусів, полімерних та гумових виробках.

Дослідження проводилися також із гранульованими сажими. Це ацетиленова сажа «VULCAN P» (фірми Cabot Corporation, США). А також вітчизняні гранульовані сажі № 220 та № 330 (виробник: «Кременчуцький завод технічного вуглецю», Україна). Основні їх характеристики наведено в таблиці 3.5 розділу 3.3.

2.2 Методи та методики дослідження

2.2.1 Методика виготовлення дослідних зразків

Одержані композитні полімерні покриття наносилися ракельним методом аплікатором із зазором 300 мкм за допомогою приладу компанії TMAXCN (рис. 2.1) на папір щільністю 120 г/см². Товщина шару нанесеного композиту складала 80 – 150 мкм.

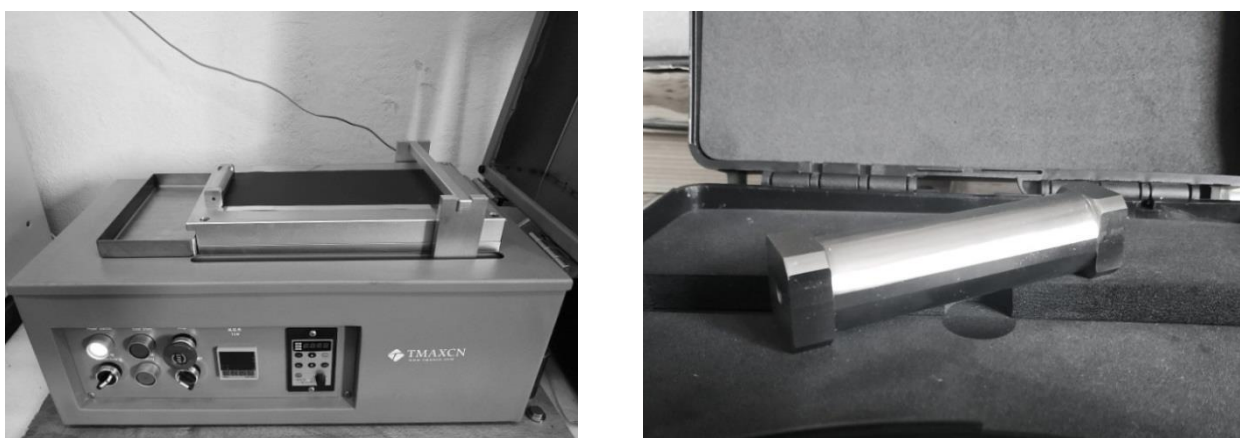


Рисунок 2.1 – Прилад для нанесення покриття марки TMAXCN
(Японія)

Нанесені на папір композити висушували до постійної маси. Товщину покриття визначали за допомогою мікрометра (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 – Мікрометр

Для дослідження екрануючої здатності виготовлених плівок вирізали серію зразків різної форми на спеціальному приладі (рис. 2.3).

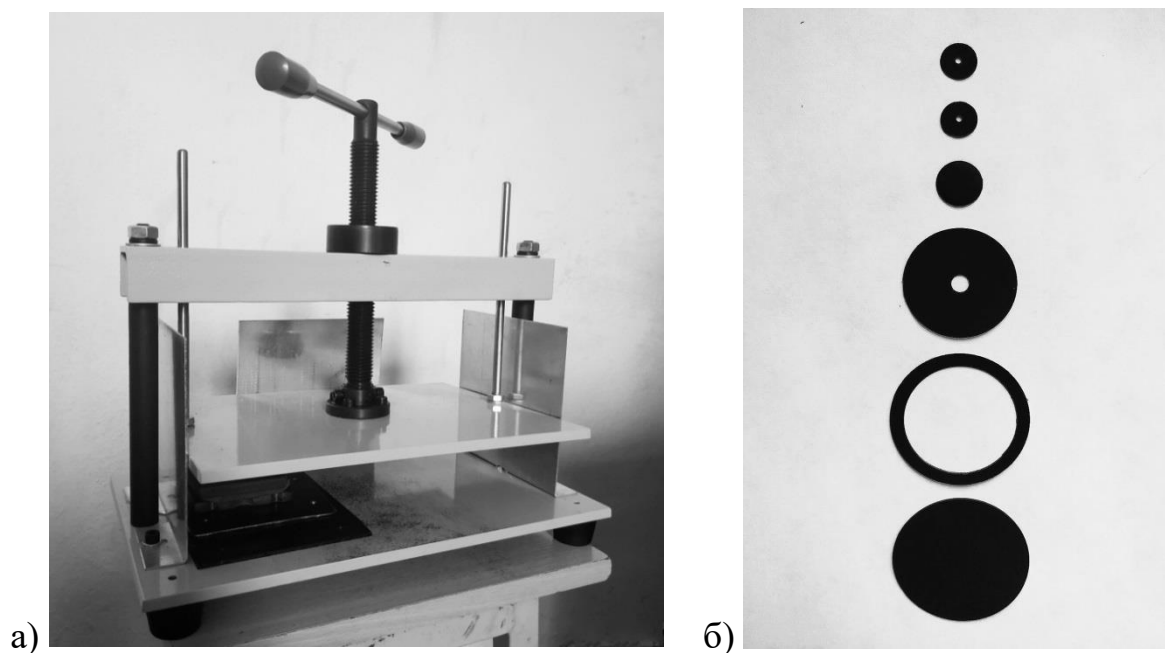


Рисунок 2.3 – а) прилад для виготовлення серії зразків різної форми для дослідження ефективності екранування; б) комплект зразків для дослідження

За необхідності, ущільнення зразків здійснювали за допомогою приладу для вальцювання марки TMAXCN (Японія) (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 – Прилад для вальцювання зразків

2.2.2 Метод мікроскопії

Структурні дослідження вихідних компонентів та виготовлених композитів досліджувались методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії. При малих збільшеннях використовувався мікроскоп МБС-9 (рис. 2.5 а), а при великих – мікроскоп МБІ-15-У42 (рис. 2.5 б), який дозволяє проводити досліди як у відбитому, так і в прохідному світлі. Для визначення збільшення використовувались окуляр зі шкалою та об'єкт-мікрометр (рис. 2.5 в).



а



б



в

Рисунок 2.5 – а) мікроскоп МБС-9; б) мікроскоп МБІ-15-У42;
в) об'єкт-мікрометр

Оскільки у мікроскопі МБІ-15-У42 використовуються різні об'єктиви і проміжні лінзи, то попередньо було визначено збільшення для різних їх комбінацій (табл. 2.4).

Більш тонка структура досліджувалась за допомогою скануючого мікроскопа РЕММА 102-02 з рентгенівським флуоресцентним аналізом, що дозволяє проводити елементний аналіз зразків.

Таблиця 2.4 – Технічні характеристики мікроскопа МБІ-15-У42

Об'єктив	ДЗЗ'	Збільшення		Ціна поділки лінійки
		розмір лінійки	Кратність	
9*	1,0 ^x	1мм=56под.	(~5,6х)	1под=17,86≈18мкм
	1,6 ^x	1мм=91под.	(~9,0х)	1под=10,99≈11мкм
	2,5 ^x	1мм=143под.	(~14,5х)	1под=6,99≈7,0мкм
21*	1,0 ^x	1мм=128под.	(~13,0х)	1под=7,81≈8,0мкм
	1,6 ^x	1мм=210под.	(~20,0х)	1под=4,76≈5,0мкм
	2,5 ^x	1мм=330под.	(~30,0х)	1под=3,03≈3,0мкм
40*	1,0 ^x	1мм=240под.	(~25,0х)	1под=4,17≈4,0мкм
	1,6 ^x	1мм=388под.	(~40,0х)	1под=2,58≈2,6мкм
	2,5 ^x	1мм=610под.	(~60,0х)	1под=1,64≈1,6мкм

ДЗЗ – диск зміни збільшення

2.2.3 Метод визначення фактора структуроутворення

Фактор структуроутворення, який характеризує структурну будову часточок, визначався за різким зменшенням в'язкості при додаванні лляного масла до відповідної сажі за ГОСТом 21119.8-75 [142].

2.2.4 Визначення насипної щільності дисперсних матеріалів

Насипну щільність матеріалів визначають, вимірюючи їх об'єм мірним циліндричним посудом ємкістю від 1 до 50 л. Дрібнозернисті матеріали насипають у мірний посуд (попередньо зважений мірний циліндр) ємкістю 1 л за допомогою стандартного конусу. Циліндр заповнюють з надлишком, який зрізають лінійкою і повторно зважують.

$$\text{Об'єм циліндра } V = 1\text{л} = 1000 \text{ см}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Насипну щільність знаходять за формулою (2.1):

$$\rho_{\text{нас}} = (T_2 - T_1) / V \quad (2.1)$$

де T_1 – маса пустого циліндра, г;

T_2 – маса циліндра з матеріалом, г;

V – об'єм циліндра, см³.

2.2.5 Визначення кута змочування

Ступінь змочування характеризується крайовим кутом змочування (θ), що утворюється між поверхнею рідини (площина, дотична до поверхні) та поверхнею твердого тіла у точці дотику поверхонь. Коли $\theta < 90^\circ$ – рідина змочує тверде тіло; якщо $\theta > 90^\circ$ – має випадок незмочування [143]. Крайовий кут визначається сукупністю поверхневих енергій границь розділу рідина – газ, рідина – тверде тіло, тверде тіло – газ (рис. 2.6).

Зв'язок кута змочування з поверхневим натягом описується законом Юнга (2.2):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{тв.}} - \sigma_{\text{тв.ж}}}{\sigma_{\text{ж}}} \quad (2.2)$$

де $\sigma_{\text{тв.}}$, $\sigma_{\text{тр.}}$, $\sigma_{\text{р.г.}}$ – поверхневі енергії на межах розділу тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина, рідина – газ відповідно.

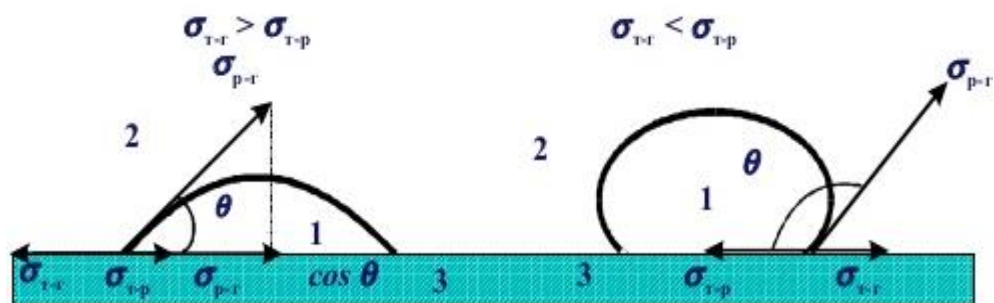


Рисунок 2.6 – Крайові кути змочування для тіл різного ступення гідрофобності (1 – рідина; 2 – газ; 3 – тверде тіло)

Як і слідувало очікувати, полярна вода погано змочує малополярний вуглецевий матеріал. Якщо помістити дисперсний порошок сажі на тверду поверхню, то крапля води не буде взаємодіяти із досліджуваним зразком, а розтечеться по змочуваній поверхні.

Для визначення крайового кута змочування була зроблена спроба спресувати зразки під великим тиском (до 20 г/см³), при якому виходить досить гладка поверхня. Однак нанесена на неї крапля води з різною швидкістю, але вбиралася досліджуваним зразком. Було прийнято рішення на скла наносити тонкий шар неполярної речовини (масла), на яку й поміщався досліджуваний зразок технічного вуглецю.

2.2.6 Визначення водневого показника (рН)

Одним із основних факторів, які впливають на електропровідність композиційного матеріалу являється стан поверхні часточок. Цей стан можна оцінити методом рН-метрії.

Для цього досліджуваний вуглецевий матеріал кип'ятили протягом декількох хвилин, після охолодження фільтрували. Вимірювання водневого показника в одержаному фільтраті проводили за допомогою рН-метра. Кисле середовище витяжки характеризує окисненість поверхні часточок, а лужне – вказує на кількість адсорбованих поверхнею летючих речовин і води.

2.2.7 Визначення питомої магнітної сприйнятливості дисперсних матеріалів

Визначення питомої магнітної сприйнятливості дисперсних матеріалів проводилося за методикою визначення питомої магнітної сприйнятливості порошків надтвердих матеріалів (СТМ) М88 України 90.256-2004 [144].

2.2.8 Визначення адгезійної здатності

Адгезія композитних полімерних матеріалів до субстрату оцінювалася методом нанесення решітчастих надрізів за ГОСТом 31149-2014 (ISO 2409:2013) [145].

2.2.9 Методика вимірювання поверхневого електричного опору за чотириелектродним методом

Поверхневий опір зразків виготовлених композитних матеріалів визначався чотириелектродним методом за допомогою комірки ST2558B-F01 при постійному електричному струмі (рис. 2.7).

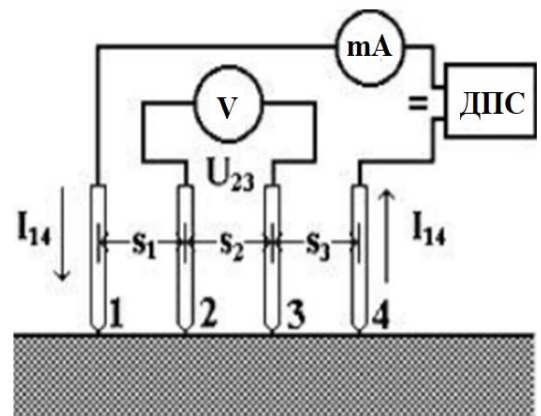


Рисунок 2.7 – Установа для вимірювання електропровідності чотириелектродним методом

2.2.10 Метод ультразвукового диспергування

Диспергування компонентів проводилось із застосуванням ультразвукового диспергатора (УЗД) марки УЗДН-А1200Т (рис. 2.8) з використанням наконечника діаметром 20 мм в товстостінному скляному циліндрі діаметром 4,5 см з параболічним дном [146]. В якості робочої рідини використаний етиловий спирт або дистильована вода об'ємом 40 мл.

В процесі ультразвукової обробки диспергування циліндр охолоджувався водою. Максимальна потужність ультразвукового генератора становила 1200 Вт.

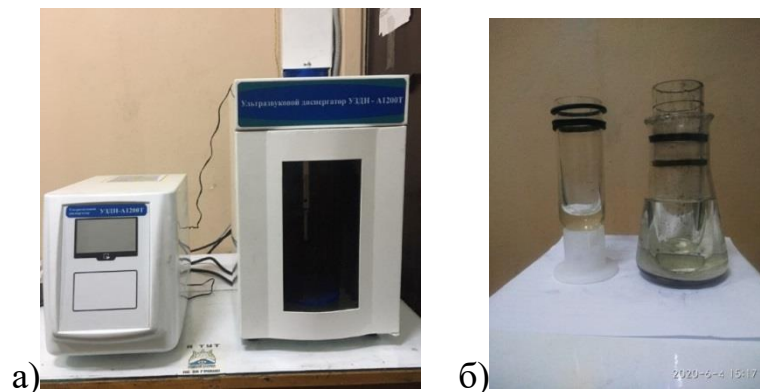


Рисунок 2.8 – а) ультразвуковий диспергатор УЗДН-А1200Т;
б) ємність для диспергування.

2.2.11 Методика вимірювання електромагнітних втрат тонких фарбових композитів в широкому діапазоні частот

Для вимірювання електромагнітних втрат композитних покриттів в широкому діапазоні частот використовували метод вимірювання ефективності екранування тонких зразків (до 1 мм). Вимірювання за даним методом проводять із використанням векторного аналізатора електричних ланцюгів і компактних ТЕМ-комірок (Transversal ElectroMagnetic Cell) [147]. Методику вимірювання регламентують два стандарти: ASTM ES7 [148] і ASTM D4935. Слід відмітити, що стандарт ASTM ES7-83 був основою вказаного метода. ТЕМ-комірки відповідають вимогам цього стандарту, мають безперервний провідник, а тестований зразок повинен бути круглої форми з круглим отвором в центрі. На сьогоднішній день відповідно до цього стандарту розроблена велика кількість моделей ТЕМ-комірок, що дозволяють проводити вимірювання в діапазоні до 3 ГГц. Згодом був прийнятий інший стандарт: ASTM D4935-99, який двічі перевидавався в 2010 та 2018 роках і є

чинним в даний час. Особливість стандарту в тому, що TEM-комірки мають поперечний розріз, в якому закріплюється тестований зразок. Зразок може бути круглої або прямокутної форми, в залежності від форми поперечного перерізу TEM-комірки. Незважаючи на кілька редакцій документа ASTM D4935, він стандартизує досить вузький діапазон частот: від 30 МГц до 1,5 ГГц. Пов'язано це з тим, що в TEM-комірках, що мають конструкцію описану в стандарті, з ростом частоти спостерігаються різні паразитні процеси, які унеможливають точні вимірювання ефективності екранування. У роботі використані удосконалені TEM-комірки (рис. 2.9) компанії KEYCOM Corp. (Японія). Компанії KEYCOM Corp. вдалося шляхом модифікації конструкцій TEM-комірки розширити частотний діапазон до 18 ГГц.*

*Вимірювання проводилися разом з п.н.с., к.т.н. Хоменком В.Г.



a)



б)

Рисунок 2.9 – TEM-комірки компанії KEYCOM Corp. (Японія): а) TEM-комірка для проведення вимірювання в діапазоні частот 45 МГц – 3 ГГц відповідно до стандарту ASTM D4935, б) TEM-комірка для проведення вимірювання в діапазоні частот 500 МГц 18 ГГц відповідно до стандартів ASTM D4935 та ASTM ES7

Вимірювальний комплекс базується на векторному аналізаторі Anritsu MS46122A-020. Цей векторний аналізатор працює в частотному діапазоні від 1 МГц до 20 ГГц і забезпечує динамічний діапазон більше 100 дБ. Структурна схема підключення TEM-комірки до векторного аналізатору показана на рисунку 2.10. Тестований зразок круглої форми затискається між двома половинами TEM-комірки.

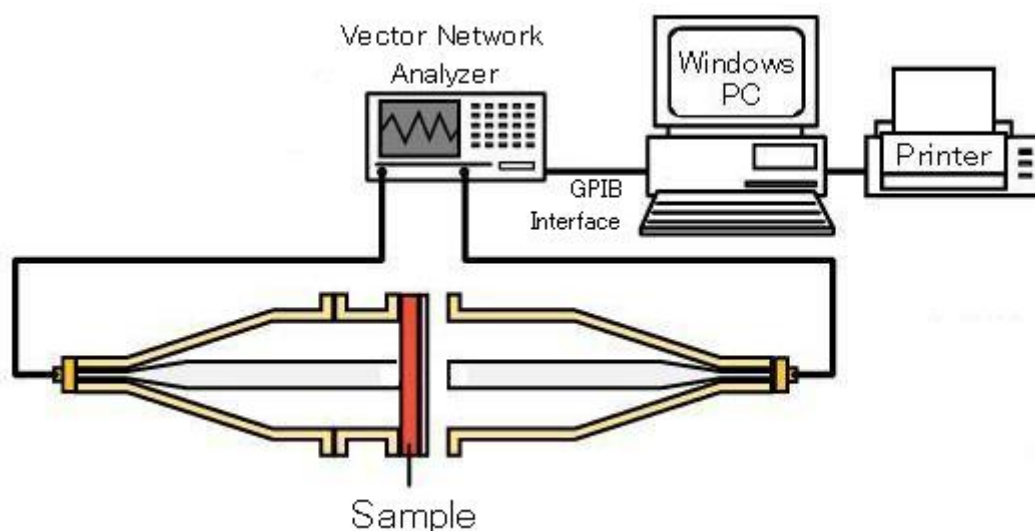


Рисунок 2.10 – Структурна схема підключення TEM-комірки до векторного аналізатору [149]

Для управління векторним аналізатором і розрахунку ефективності екранування матеріалів використане спеціалізоване програмне забезпечення DMP-11 компанії KEYCOM Corp. Основні завдання програми DMP-11 полягають в управлінні векторним аналізатором ланцюгів, реєстрації результатів вимірювань та первинної обробки результатів за спеціальними формулами, що враховують параметри використаної TEM-комірки.

Ефективність екранування матеріалу була досліджена шляхом вимірювання рівня передачі сигналу на еталонному та досліджуваному зразках та розрахована як різниця передачі сигналу між ними. Еталонні та досліджувані зразки були з одного матеріалу і товщини. Такий метод забезпечує високу точність результатів вимірювань.

Дослідження ефективності екранування композитних матеріалів діапазоні частот 17 – 27 ГГц проводились при використанні панорамного вимірювача коефіцієнта стоячої хвилі P-2-66.

В основі роботи приладу P-2-66 лежить рефлектометричний принцип вимірювання, що використовує виділення падаючої і відбитої від вимірюваного об'єкта хвиль та визначення коефіцієнта відбиття за значенням відношення їх амплітуд.

3 ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ТА ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Обґрунтування вибору полімерної матриці

На кафедрі електрохімічної енергетики та хімії розроблені і запатентовані [18] захисні покриття на основі колоїдного графіту КГП С-1, високочистої графітізованої сажі Pureblack та полівінілбутиралу. Такі екрани виготовляються за лакофарбовою технологією, яка передбачає використання розчинного полімерного зв'язувального.

У роботі [64] розглянута взаємодія між макромолекулами і частками вуглецевого наповнювача. Розглянуті три варіанти:

- якщо енергія взаємодії між макромолекулами і енергія взаємодії між часточками наповнювача більша за енергію взаємодії між макромолекулою і часточкою, то після перемішування цих компонентів утворюються агломерати, що перешкоджають отриманню безперервної провідної структури;
- якщо взаємодія між макромолекулою і часточкою більша, ніж енергія взаємодії між макромолекулами і енергія взаємодії між часточками, то утворюються міцні зв'язки між полімером та наповнювачем, що приводить до утворення на часточках ізолюючої оболонки;
- умова утворення провідної структури: на частині поверхні часточки взаємодія між макромолекулою і часточкою повинна бути більшою за взаємодію між макромолекулами, але при цьому на поверхні є ділянки, де взаємодія між часточками більше взаємодії між макромолекулою і часточкою.

Виконанню цих умов сприяють максимальна різниця поверхневих натягів між полімером і вуглецевими часточками, а також використання полімеру з низькою в'язкістю. Ці умови сприяють зменшенню кількості

зв'язків між макромолекулами і часточками, але збільшенню кількості зв'язків між часточками.

Таким чином, природа полімерного зв'язувального впливає не тільки на діелектричні властивості, а і на формування електропровідної сітки з вуглецевих часточок.

При широкому використанні екрануючих композитів, отриманих по лакофарбовій технології, важливе значення мають їхня екологічна та пожежна безпеки, пов'язані в основному з полімерними зв'язувальними та їхніми розчинниками. Особливості деяких розчинників полімерів наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Властивості найбільш розповсюджених розчинників

Розчинник	ГДК, мг/м ³	Температура спалахування, °С	Температура кипіння, °С	Поверхневий натяг Б, Дж/м ²
Толуол	50	-4,4	110,6	$28,58 \cdot 10^{-3}$
Бензол	5	-11,0	80,1	$28,88 \cdot 10^{-3}$
Пропан-1-ол	10	24	97,4	$21,78 \cdot 10^{-3}$
Пропан-2-ол	980	17	82,4	$23,78 \cdot 10^{-3}$
Бензин	100	-	-	-
Ацетон	200	6	56,1	$23,70 \cdot 10^{-3}$
Гексан	300	-23	68,4	$18,43 \cdot 10^{-3}$
Етанол	1000	12,2	78,3	$22,75 \cdot 10^{-3}$
Метанол	5	10	64,7	$22,99 \cdot 10^{-3}$
Чотирьоххлористий вуглець	20	-	76,7	$25,68 \cdot 10^{-3}$

Наведені в таблиці 3.1 значення поверхневих натягів суттєво впливають на розчинність полімерів та змочування твердої поверхні. Для порівняння поверхневий натяг води $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Очевидно, що для широкого використання екрануючих композитів найбільш прийнятні спирто- та водорозчинні полімери. Із невеликого кола спирторозчинних полімерів, в першу чергу, привертає увагу міцний та еластичний полівінілбутираль з високою адгезією та спирторозчинна сіль КМЦ. Із водорозчинних полімерів для експерименту були відібрані порівняно дешеві та широковживані полівініловий спирт та NaКМЦ. На практиці широке практичне застосування в лакофарбових покриттях знаходять водні полімерні емульсії. Основні характеристики найбільш застосованих емульсій наведено на рисунку 3.1 [42].

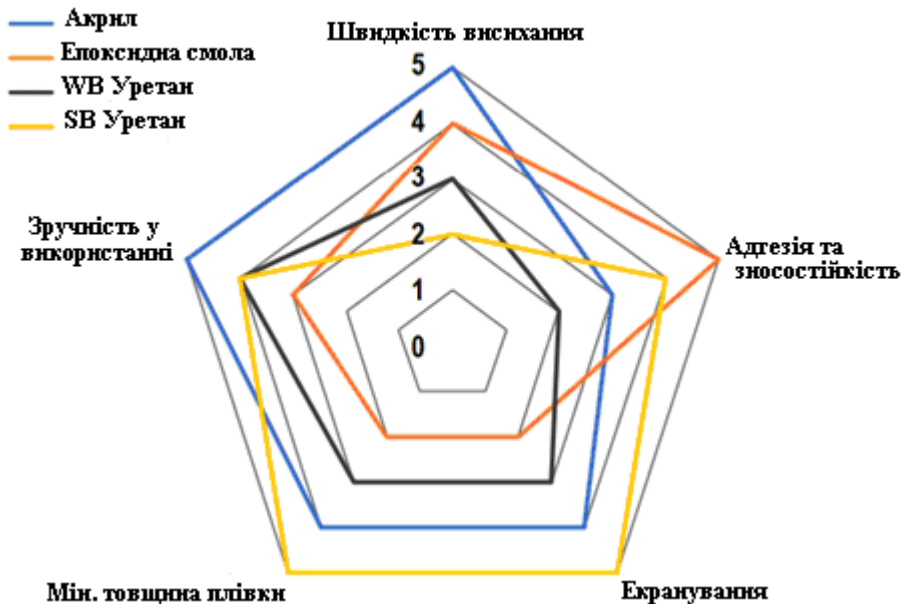


Рисунок 3.1 – Основні вимоги до полімерної матриці в захисних покриттях

Для проведення експерименту були відібрані стирол-акрилова, поліуретанова (ПУ) та полівінілацетатна (ПВА) емульсії.

На основі ряду полімерів по запатентованій технології [18] були виготовлені та досліджені зразки композитних матеріалів (60 % КГП С-1, 20 % PureBlack, 20 % полімеру) (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Параметри композитних матеріалів із різними полімерними зв'язувальними

Зв'язувальне	Послаблення ЕМХ, дБ	Електропровідність, См/м	Товщина, мкм	Щільність, г/см ³
ПВБ (спирт.)	-22,4	$5,22 \cdot 10^{-4}$	113	0,714
Сіль КМЦ (спирт.)	-19,2	$5,11 \cdot 10^{-4}$	83	0,613
NaКМЦ (водн.)	-9,9	$1,31 \cdot 10^{-4}$	84	0,339
ПВС (водн.)	-14,7	$3,13 \cdot 10^{-4}$	137	0,426
Na силікат (водн.)	-13,4	$2,13 \cdot 10^{-4}$	78	0,450
ПВА емульсія	-10,5	$1,08 \cdot 10^{-4}$	126	0,287
Емульсія ПУ	-6,3	$0,53 \cdot 10^{-4}$	161	0,429
Стирол- акрилова емульсія	-11,3	$1,67 \cdot 10^{-4}$	133	0,507

Аналіз отриманих результатів вказує на те, що не тільки природа полімерного зв'язувального, але й природа його розчинника суттєво впливає на властивості екрануючого покриття.

Можна зробити висновок, що спирторозчинні полімери більш ефективні в якості полімерної матриці у порівнянні з водорозчинними в екрануючих покриттях.

Різна ефективність емульсій може бути пояснена як природою полімеру, так і природою ПАРів, які стабілізують ці емульсії. Звертає на себе увагу той факт, що композити на спиртовій основі мають більш високу щільність. Вірогідно, це пов'язано із різною взаємодією вуглецевих часток зі спиртом та водою.

Мікроскопічні дослідження поверхневої структури деяких композитів наведено на рисунку 3.2.

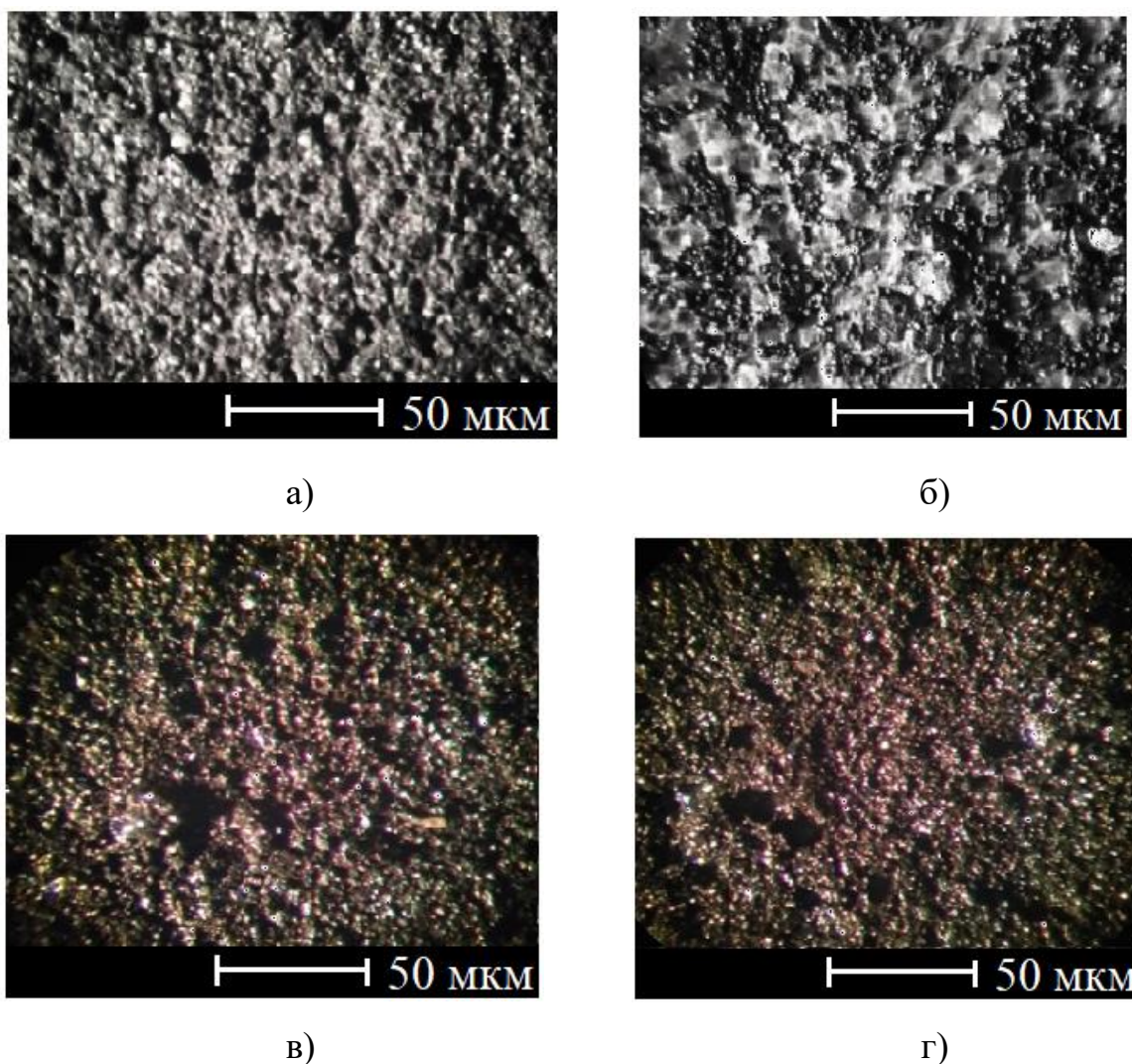


Рисунок 3.2 – Поверхня композитів із різною полімерною матрицею
(а – ПВБ, б – ПУ, в – NaKMЦ, г – ПВА)

Поверхнева структура зразка з ПВБ дрібнодисперсна із невеликою кількістю сферичних часток. Тріщини та пустоти не виявлені. На поверхні зразків, які виготовлялися з використанням води, як розчинника, присутня велика кількість блискучих сферичних часток. Зв'язувальне між часточками цілковито прозоре. Часточки КГП С-1 визначити важко. Щоб зрозуміти природу сферичних часток були виготовлені зразки, в яких дрібнодисперсний графіт замінено на крупнодисперсний (рис. 3.3).

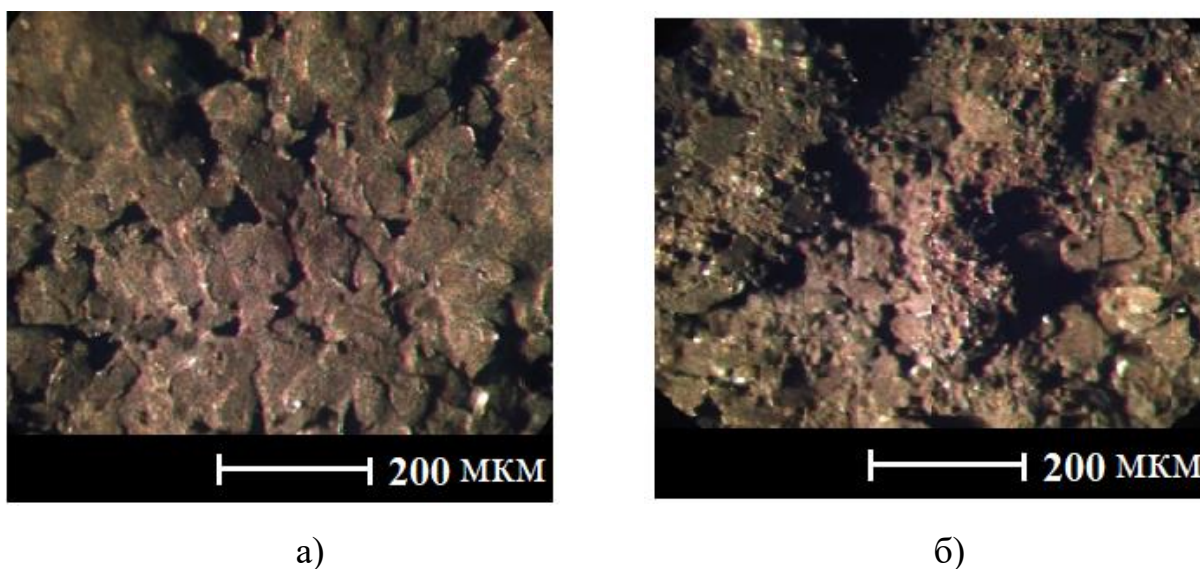


Рисунок 3.3 – Поверхня композитів з крупнодисперсним графітом ГАК-1 з різними зв'язувальними (а – ПВБ; б – NaКМЦ (водний розчин))

Вірогідно, що глобули – це агрегати погано диспергованої сажі через її низьку змочуваність водою. Менш полярний етанол, змочуючи часточки сажі, перешкоджає їх агрегації. До речі, рухливі молекули етанолу, виграючи боротьбу у макромолекул за активні центри на вуглецевих часточках, здатні утворювати з ними водневі зв'язки, що заважає адсорбції макромолекул. Очевидно, що ще краще змочує сажу бензол. Його змочувальна здатність графітів у 10 – 14 разів краща, ніж водою.

Підтвердженням даного припущення є вивчення процесу диспергування сажі в рідинах із різною полярністю (рис. 3.4).

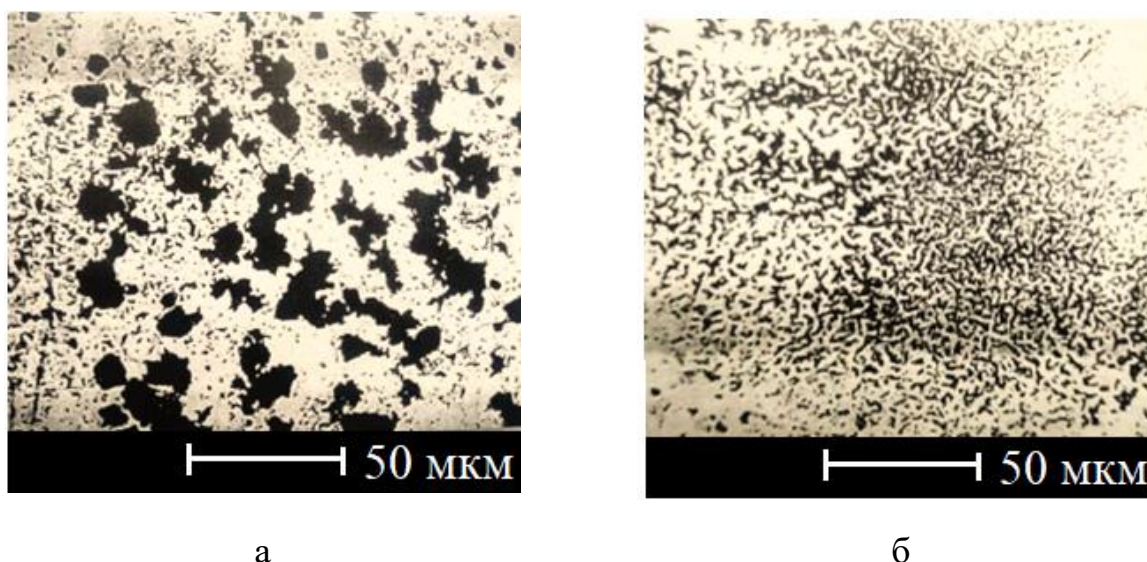


Рисунок 3.4 – Мікрофотографії диспергованої сажі в рідинах з різною полярністю (а – у воді, б – в етанолі)

Адгезійні та когезійні властивості композиційних покриттів на основі ПВБ до багатьох субстратів оцінено за методом решітчастих надрізів найвищою оцінкою 5 (рис. 3.5).

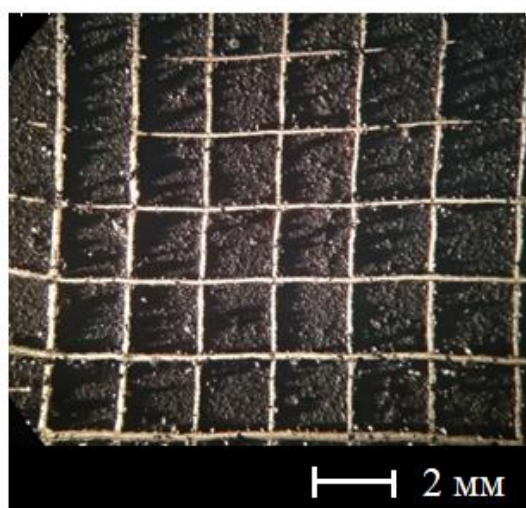


Рисунок 3.5 – Оцінка адгезійної здатності композиту на основі ПВБ за методом решітчастих надрізів

Значно нижчу адгезію до неполярних пластиків, скла та металу показали композити на основі водних емульсій (рис. 3.6).

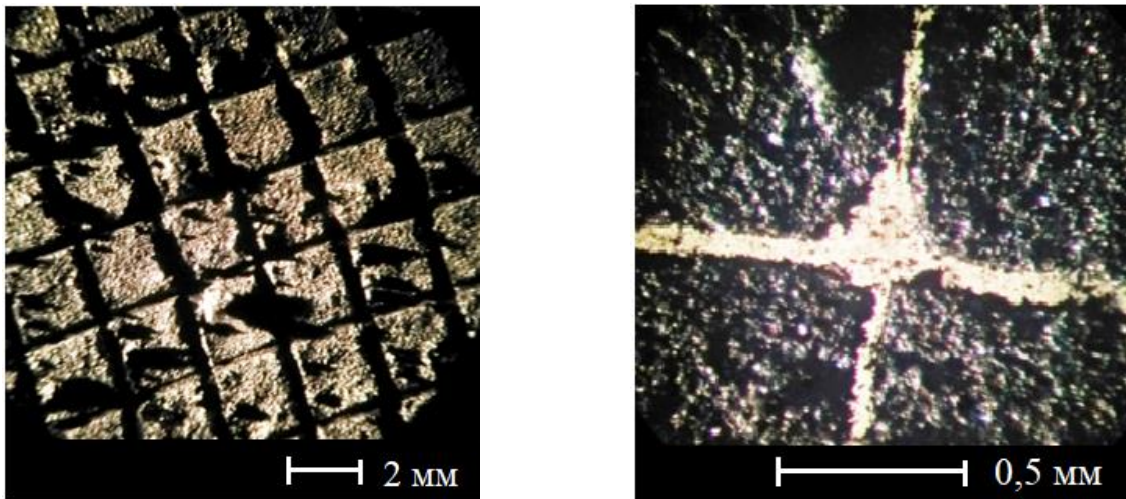


Рисунок 3.6 – Оцінка адгезійної здатності композиту на основі водної емульсії за методом решітчастих надрізів

При виготовленні композиційних покриттів необхідно враховувати особливості технології їх одержання. Так, при концентраціях ПВС до 10 – 12 % його макромолекули в розчині мають форму сфери, що заповнена водою, а при більш низьких концентраціях вони розвертаються та переплутуються. Від просторової форми макромолекул залежить взаємодія з адсорбатом. Особливістю водного розчину NaКМЦ є підвищена в'язкість при $\text{pH} = 6 - 7$. Що стосується спиртового розчину ПВБ, то при присутності в ньому невеликої кількості води макромолекули звертаються в глобули та ущільнюються. Зі зменшенням розмірів глобул зменшується їх взаємодія з розчинником, що сприяє їх адсорбції на поверхні твердих часточок.

3.2 Вплив дисперсності графіту на поверхневу електропровідність полімерних композитних матеріалів

Отримані результати та аналіз літературних джерел практично однозначно вказують на пряму залежність ефективності екранування від електропровідності екрануючих покриттів. Основним електропровідним компонентом у них, як правило, використовується графіт, а для максимальної реалізації електропровідності до цієї анізотропної за властивостями

речовини додають технічний вуглець, який через недосконалість структури за цією властивістю поступається графіту.

Оскільки основна увага приділялася екранам масового застосування, безумовно заслуговують уваги графіти та сажі вітчизняного виробництва.

Із достатньо широкого асортименту графітів Заваллівського комбінату (Україна) для дослідження було вибрано графіти різної дисперсності та зольності:

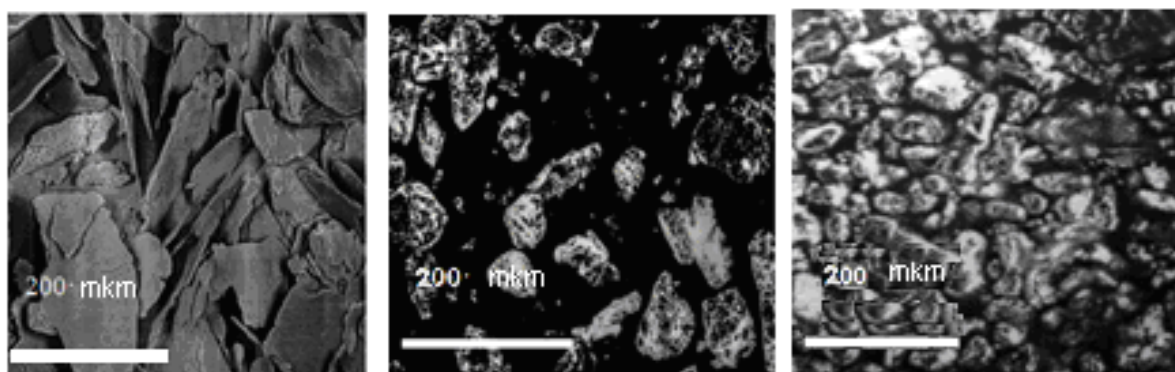
- ГАК-1 – графіт для виготовлення активних мас лужних акумуляторів;
- ЕУЗ-М – дрібнодисперсний графіт для виготовлення електровуглецевих виробів;
- ГЛ-1 – графіт ливарний;
- КГП С-1 – колоїдно-графітовий препарат.

Середній розмір часточок вибраних для дослідження графітів наведений в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Параметри досліджених вітчизняних графітів

Марка графіту	ГАК-1	ЕУЗ-М	ГЛ-1	КГП С-1
Насипна густина, г/см ³	0,417	0,278	0,443	0,141
Середній розмір частинок, мкм	132	28	123	8,5
Зольність, %	0,5	0,5	13	0,5

Як можна побачити з таблиці, розміри часточок різних марок графітів можуть суттєво відрізнятися. Графіти ЕУЗ-М і КГП отримують шляхом диспергування акумуляторних графітів. Фотографії цих графітів наведені на рисунку 3.7.



а

б

в

Рисунок 3.7 – Мікрофотографії часточок графіту
(а – ГАН, б – ЕУЗ-М, в – КГП С-1)

В залежності від призначення графіту відрізняються між собою за кількістю мінеральних домішок.

Електропровідність графітів була оцінена при дослідженні композитів складу: 80 % графіту та 20 % ПВБ (табл.3.4).

Таблиця 3.4 – Поверхнева електропровідність композитів на основі досліджених графітів

Марка графіту	ГАН-1	ЕУЗ-М	КГП С-1	ГЛ-1
Поверхнева електропровідність, См/м	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$0,45 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

Із таблиці видно, що зі зменшенням розміру часточок графіту електропровідність композитів на їх основі зменшується. Характерно, що крупнодисперсний графіт з великою зольністю показав кращі результати електропровідності у порівнянні з дрібнодисперсним КГП С-1.

Проаналізовані наукові публікації свідчать про позитивний вплив деяких оксидів на ефективність екранування. Проведений рентгенівський

флуоресцентний аналіз (РФА) графіту ГЛ-1 показав вміст основних елементів (рис. 3.8), вміст яких може сприяти підвищенню ефективності.

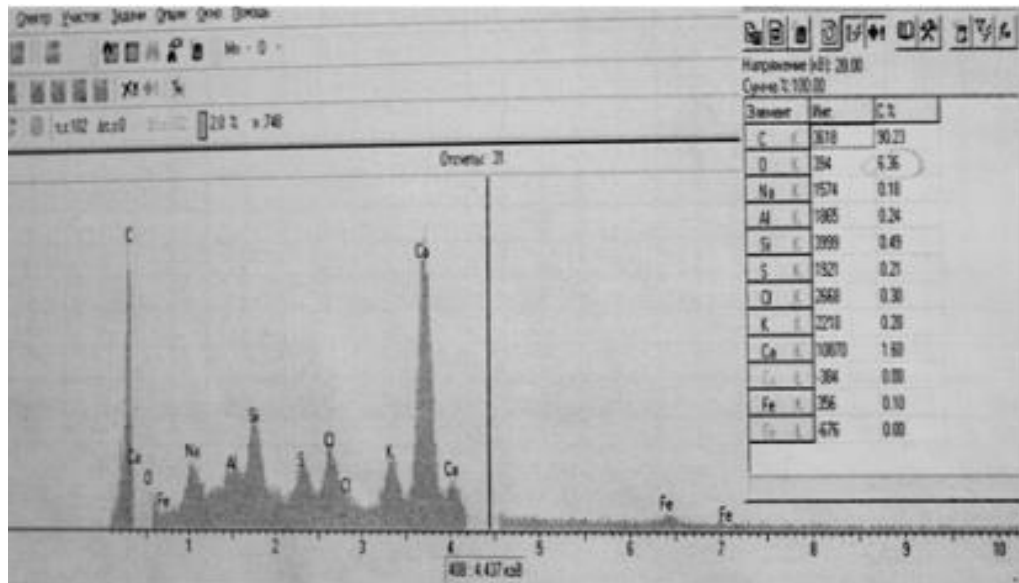


Рисунок 3.8 – Типовий спектр РФА графіту ГЛ-1

Серед різних елементів найбільший вміст мають Ca, Si, Al.

В переважній більшості електропровідних композитних матеріалах графіт використовується разом із технічним вуглецем. В роботах [18, 106] показано наявність явно вираженого синергетичного ефекту при використанні у композиті суміші електропровідних компонентів різної природи і морфології, що приводить до значного збільшення електропровідності та ефективності екранування.

Явище синергізму можна спостерігали при дослідженні композитів з різними вуглецевими наповнювачами (рис. 3.9). Як приклад, були досліджені зразки з однаковим вмістом вуглецевих матеріалів: сажі, графіту та їх суміші.

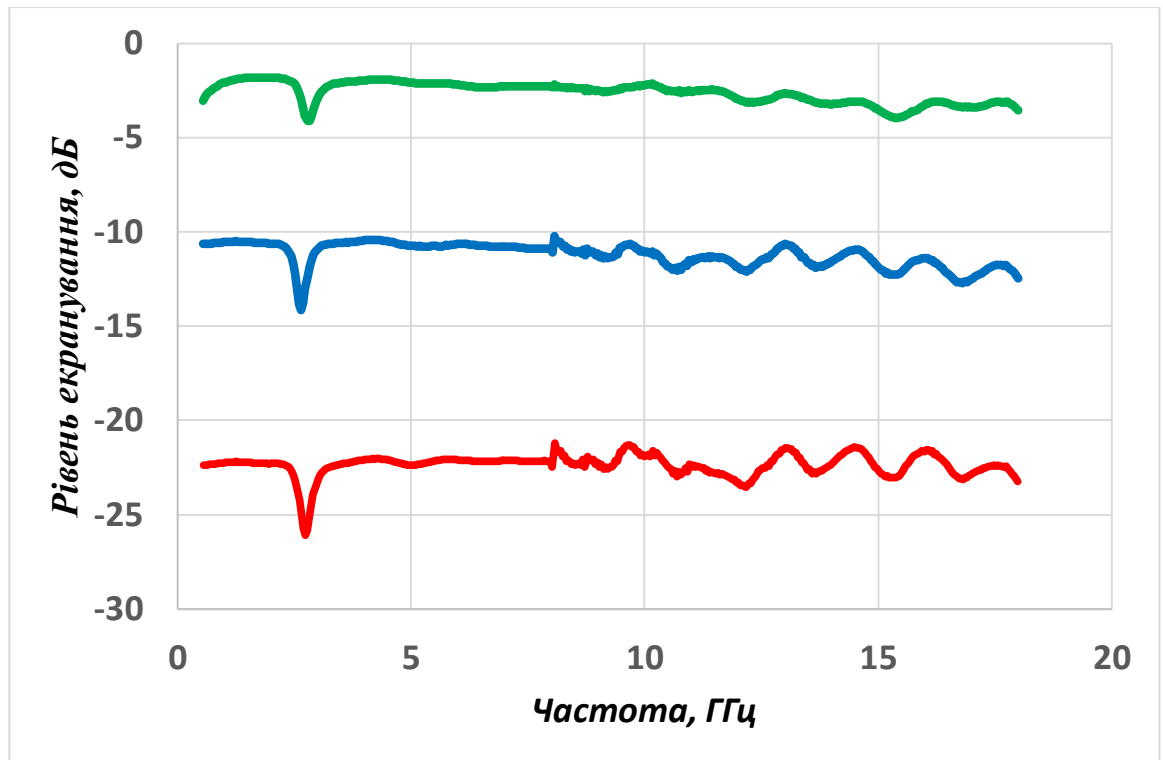


Рисунок 3.9 – Ефективність екранування композитів на основі вуглецевих матеріалів: КГП С-1(синя лінія); PureBlack (зелена лінія); КГП С-1 + PureBlack (червона лінія)

Із графіків залежності рівня екранування від частоти (рис. 3.9) видно, що композит на основі лише сажі (80 % PureBlack, 20 % ПВБ) забезпечує середню ефективність екранування в діапазоні частот 0,3 – 18 ГГц на рівні -2,6 дБ, композит на основі лише графіту (80 % КГП С-1, 20 % ПВБ) на рівні -11,1 дБ, а композит на основі комбінації сажі та графіту (20 % PureBlack, 60 % КГП С-1, 20 % ПВБ) – на рівні -22,4 дБ, що перевищує (на 52,4 %) сумарний вклад, що вносять окремо графіт та сажа при відсутності синергетичного ефекту.

Очевидно, цей ефект можна пояснити з одного боку застосуванням різних компонентів, що, вірогідно, сприяє відбиттю на границі поділу фаз, а з іншого боку – анізотропією електропровідності графітів. Анізотропія обумовлює два типи контактів: «ефективні» і «пасивні». До перших

Продовження таблиці 3.5

8	Коефіцієнт пропускання толуольного екстракту, %, не менше	75	75	85	85	70	80	70	85	85	80	75	80
9	Міцність окремих гранул, г	10÷50	7÷10	7÷10	7÷10	7÷10	7÷10	7÷10	7÷10	7÷10	7÷10	7÷10	7÷10
10	Насипна щільність, кг/м ³ , не менше	330	310	410	350	320	310	330	340	330	340	390	480

Виходячи із технічних характеристик (йодного числа, структурності) та доступності, для виконання експериментів були обрані марки саж №220 та №330. Експериментально були визначені основні технічні характеристики цих саж у порівнянні зі спеціальними електропровідними сажми PureBlack (PB), C65, «VULCAN P» іноземних виробників (табл. 3.6)

Таблиця 3.6 – Основні характеристики досліджуваних зразків саж

№	Параметри	PB	C65	«VULCAN P»	№220	№330	«ТЕЦ»*	АП**
1	Насипна щільність г/см ³	0,110	0,160	0,273	0,367	0,382	0,940	0,289
2	Малоемність мл/г	3,8	9,4	4,2	3,0	2,3	0,6	0,9
3	pH	7,5	7,1	5,8	8,0	7,3	8,0	7,4
4	Втрата маси 400 °С (3 години), %	0,72	0,15	1,3	14	2,7	0,74	34
5	Втрата маси 900 °С (3 години), %	100	100	98,5	56	47	20	63
6	Електропровідність, См/м	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
7	Кут змочування, °	141	110	117	55	67	70	104
8	Середній розмір гранул, мкм	27	126	180	108	162	-	-

В цій же таблиці представлені дві сажі, утилізація яких може сприяти вирішенню деяких екологічних проблем:

*«ТЕЦ» – сажа вугільних теплоелектростанцій;

**«АП» – сажа, отримана піролізом відпрацьованих автомобільних покришок.

Найбільш чистими (незначна втрата маси при нагріванні до 400 °С і зольність менше 0,05 %) виявились графітізовані сажі PureBlack та С65, які широко використовуються в електродах літій-йонних джерел струму. Ці високоструктурні сажі мають гроноподібну первинну структуру (рис. 3.10).

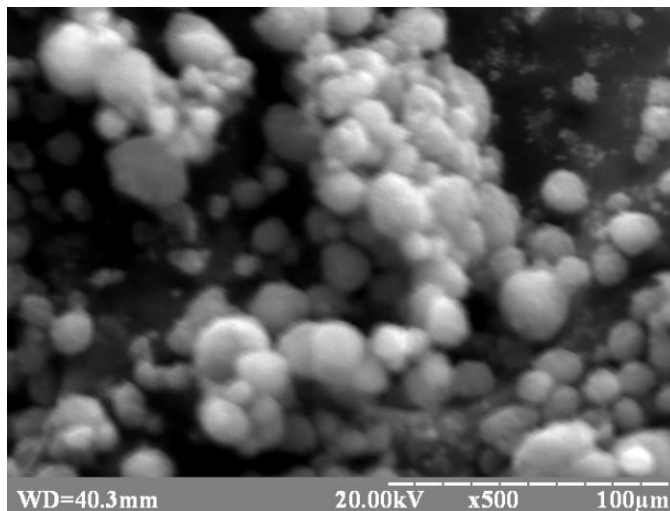


Рисунок 3.10 – Структура сажі PureBlack

Часточки з середнім розміром ~ 45 нм утворюють різноманітні ланцюжки. Такі первинні структури об'єднуються між собою у достатньо пухкі агрегати. Маслоємність (структурність) саж досить висока. Практично нейтральне значення рН водних витяжок побічно свідчить про низьку адсорбцію летких низькомолекулярних сполук. Близька і електропровідність цих саж. Відрізняються вони розміром і міцністю гранул. Не поступається за структурністю цим графітізованим сажам ацетиленова сажа «VULCAN P». Її водна витяжна близька до нейтральної. Але слід відмітити, що після термічної обробки цієї сажі при температурі 1050 °С протягом 3 годин виявлено бурий залишок (~ 1 %) оксидів заліза (рис. 3.11).

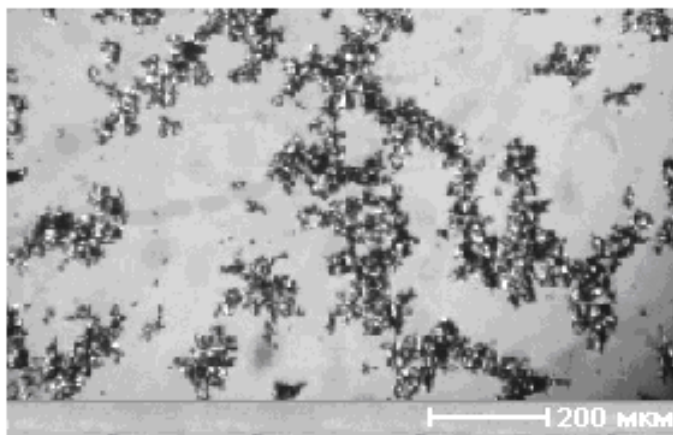


Рисунок 3.11 – Мікрофотографія зольного залишку після термічного розкладу сажі «VULCAN P»

Вітчизняні сажі за технічними характеристиками поступаються дослідженим сажам закордонних фірм. Їх процес термічної деструкції відбувається значно повільніше, що, ймовірно, пов'язано з їх меншою структурністю та значною щільністю гранул. Зольний залишок цих саж (> 1 %) рудого кольору. Результати рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) залишків досліджених саж наведено на рисунках 3.12 – 3.13.

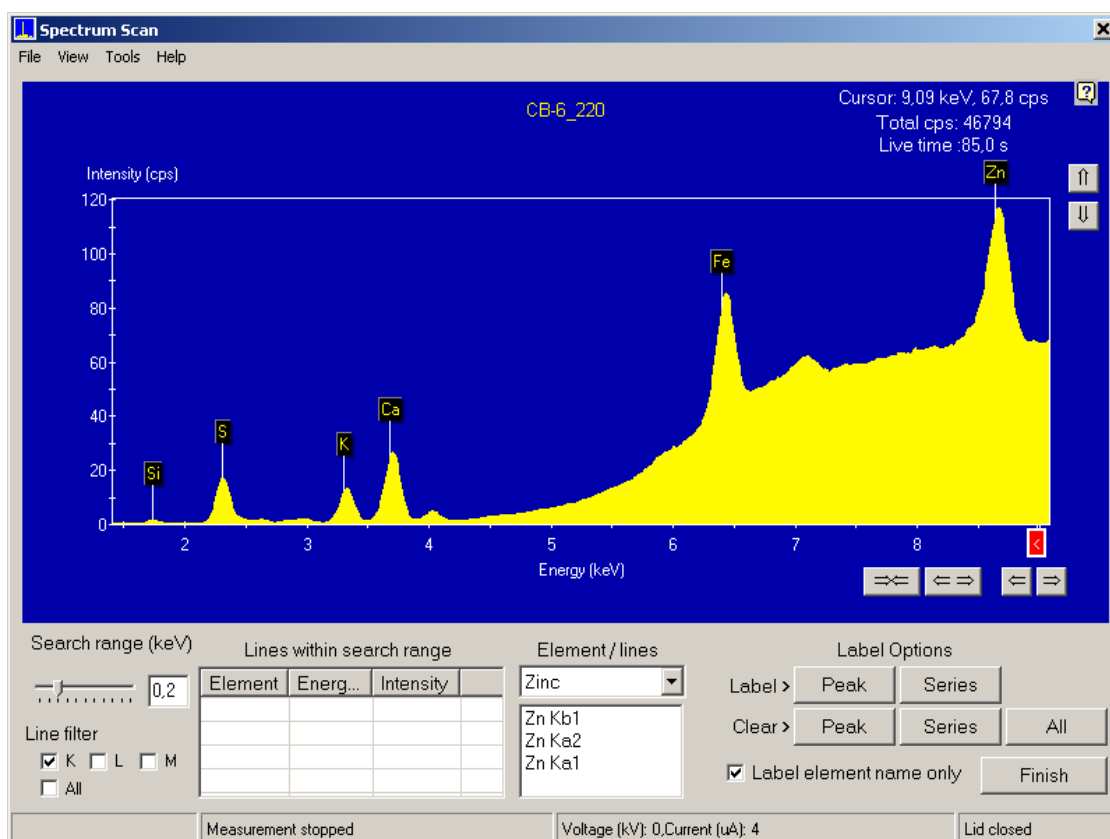


Рисунок 3.12 – Спектр РФА зольного залишку сажі № 220

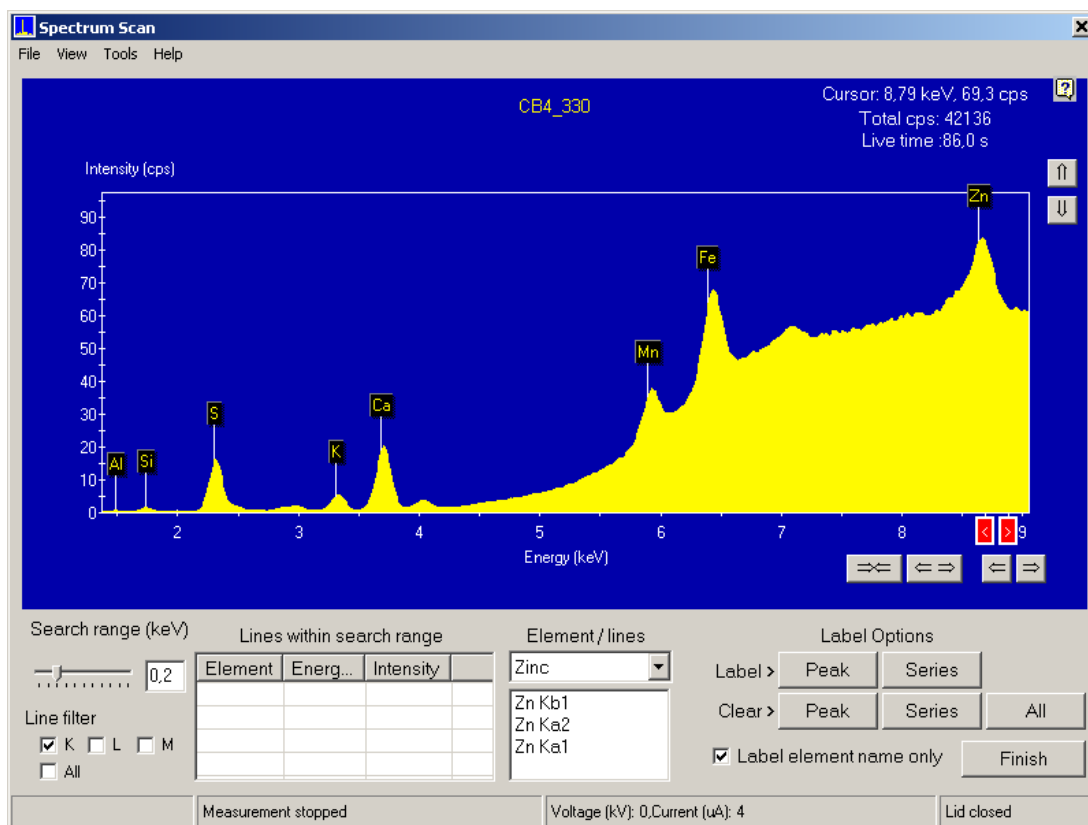


Рисунок 3.13 – Спектр РФА зольного залишку сажі № 330

Елементний склад залишків таких саж практично однаковий. Основними компонентами їх є оксиди заліза, цинку і кальцію. Відомо, що оксиди заліза та цинку здатні поглинати ЕМХ.

Практичний інтерес представляє, на наш погляд, сажа, яка утворюється при згоранні вугілля на теплоелектростанціях. При прожарюванні такої сажі за температури 1100 °С протягом 3 годин втрата маси склала лише 26,6 %. Проведені рентгенофлуоресцентні дослідження залишку (рис. 3.14) Елементний склад його наведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Елементний склад зольного залишку сажі «ТЕЦ»

Оксиди	Fe ₃ O ₄	CaO	SiO ₂	MnO ₂	Al ₂ SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Інші
Вміст, %	54,21	19,44	4,05	3,11	0,51	6,22	8,03	4,43

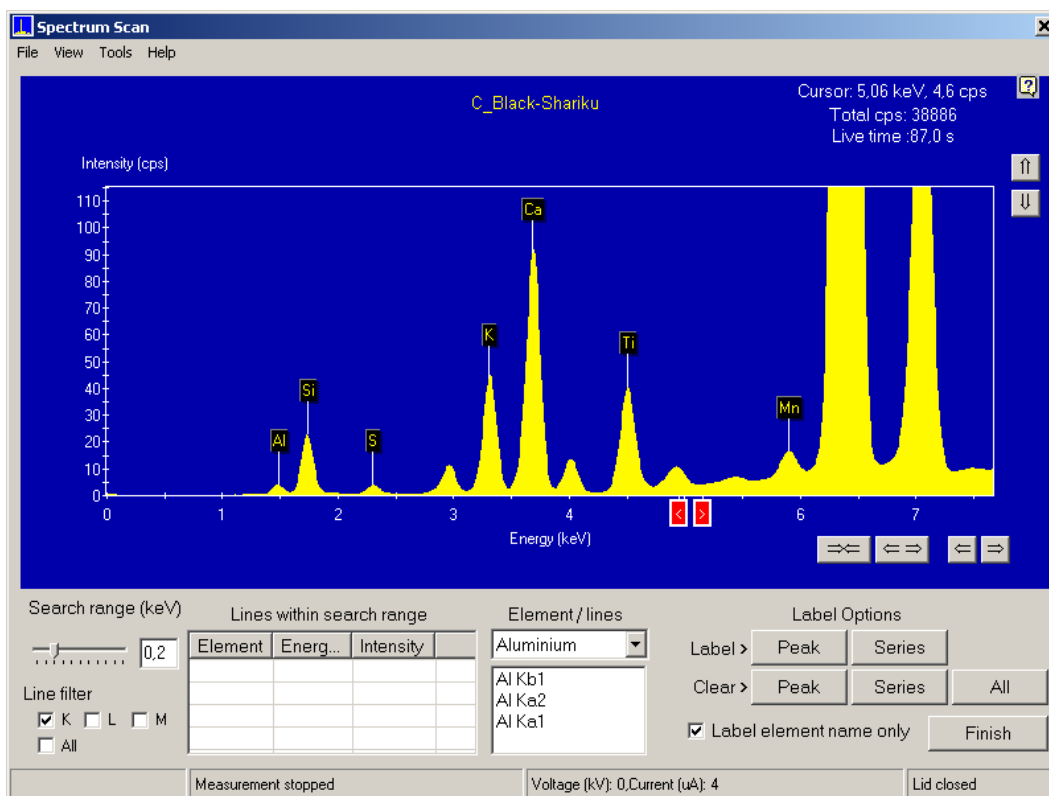


Рисунок 3.14 – Спектр РФА зольного залишку сажі ТЕЦ

Основним компонентом цього залишку є магнетит. Представляють практичний інтерес, як поглиначі ЕМХ, і інші оксиди. Ці оксиди в сукупності відповідають складу феритів. Оптичні дослідження показують різноманітність структурних елементів у цьому зразку сажі (рис. 3.15).

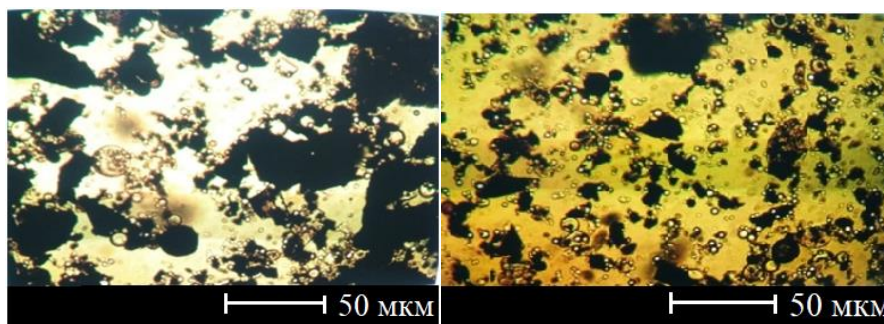


Рисунок 3.15 – Структура дослідженої сажі «ТЕЦ»

Поряд із часточками магнетиту різної величини у структурі присутні блискучі сферичні часточки різного кольору (сині, жовті, фіолетові тощо) та різного розміру (від мікрону до сотні мікронів). До речі, елементний склад

сажі «ТЕЦ» близький до складу кульок, запропонованих для використання в радіопоглинаючих покриттях [6].

Нещодавно в пошуку вирішення однієї із екологічних проблем, пов'язаної з утилізацією відпрацьованих автомобільних покришок, був промислово освоєний метод отримання сажі із них шляхом піролізу. Визначаються можливі області застосування цієї найбільш дешевої сажі, В результаті проведених досліджень шляхом термічного розкладу піролізної сажі визначено її зольний залишок, який складає $\sim 7\%$. Метод РФА показав основні його складові (рис. 3.16).

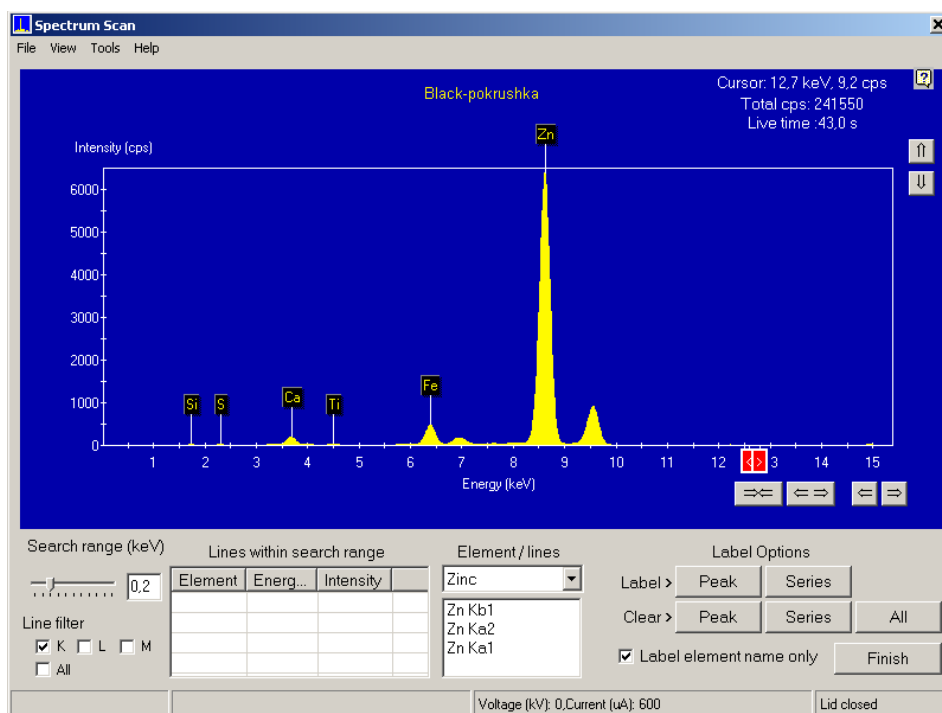


Рисунок 3.16 – Спектр РФА зольного залишку сажі, отриманої шляхом піролізу покришок

Головний компонент зольного залишку – оксид цинку. В значно меншій кількості у ньому присутні оксиди заліза та кальцію. Очевидно, що ця сажа не може бути застосована в якості електропровідної добавки до графіту, але в певних кількостях в екрануючих покриттях вона може виконувати роль поглинаючого компоненту.

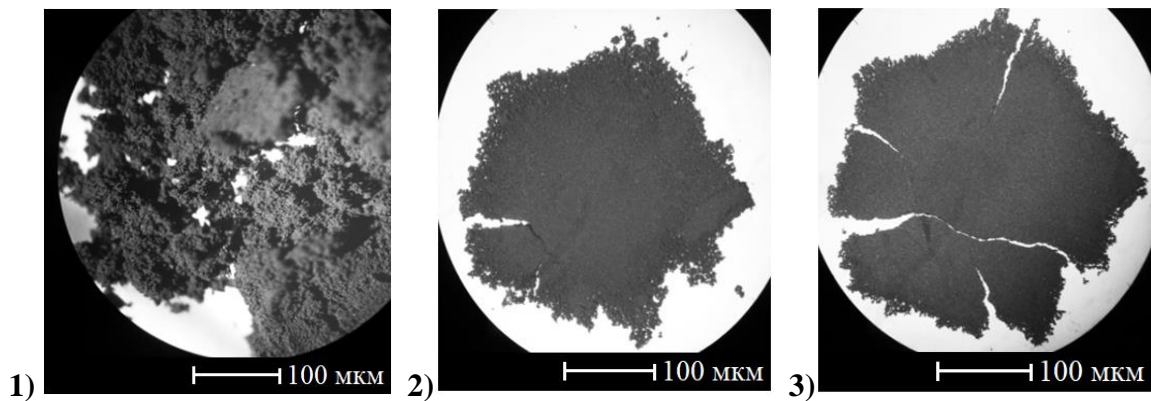
3.4 Диспергування технічного вуглецю

Для зручності зберігання та транспортування промислові сажі, як правило, гранулюють. Щоб створити в полімерній матриці електропровідну сітку гранули потрібно диспергувати. Від ступеня диспергування сажі залежить поріг перколяції – її мінімальна кількість в композиті, при якій він набуває електропровідності.

Очевидно, що ефективність диспергування малополярної сажі залежить від міцності її гранул, її структурності, природи диспергуючої рідини та методу диспергування.

Найменш міцними виявилися гранули сажі РВ та С65, а найбільш міцною сажа №330 (рис. 3.17а – 3.17.б).

а) сажа РВ:



б) сажа №220:

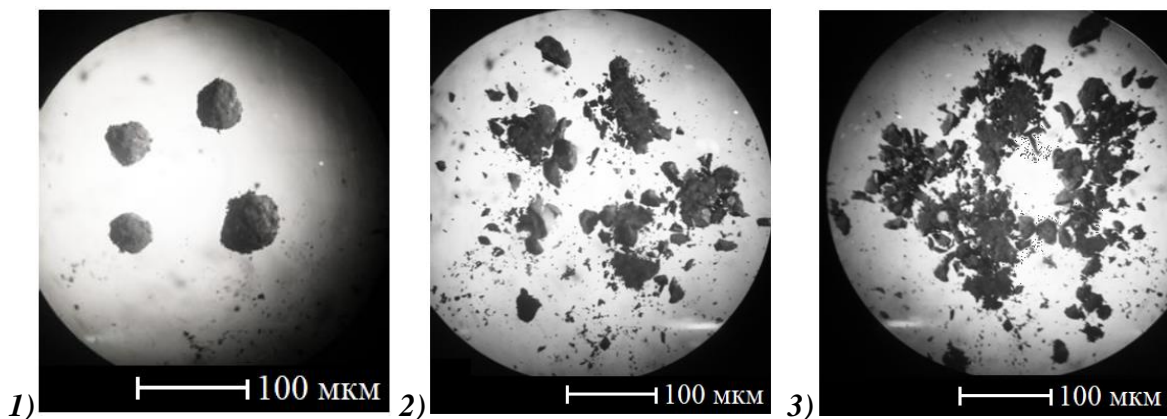


Рисунок 3.17а – Руйнування гранул саж РВ (а) і № 220 (б) під дією навантаження (1– вихідні гранули; 2 – навантаження 200 г; 3 – навантаження 400 г)

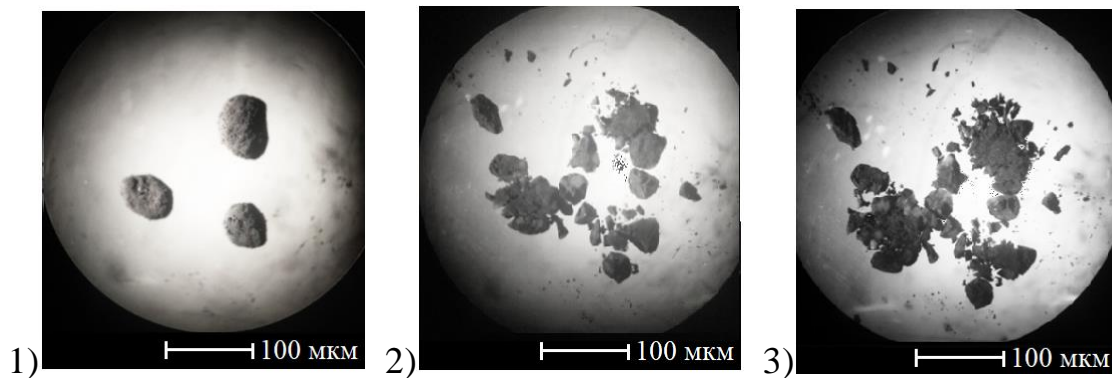


Рисунок 3.176 – Руйнування гранул сажі №330 під дією навантаження (1– вихідні гранули; 2 – навантаження 200 г; 3 – навантаження 400 г)

Під дією механічного навантаження гранульовані сажі (№220, №330, «VULCAN P») розкришуюються на частини, які мають плоскі поверхні та гострі кути. На практиці сажі PureBlack (PB) та С65 легко диспергуються навіть в процесі гомогенізації компонентів суміші за допомогою механічного змішувача. Інші гранульовані сажі перед виготовленням композитів потребують попереднього диспергування. На початку експерименту диспергування проводилося в кульовому млині (діаметр керамічних кульок 12 мм) протягом однієї години. Основні результати проведених досліджень композитів, виготовлених за однією технологією із застосуванням різних саж (60 % КГП, 20 % сажі, 20 % ПВБ) наведено в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Параметри захисних покриттів з різними сажми

Марка сажі	PB	С65	«VULCAN P»	№220	№330
Послаблення ЕМХ, дБ	-22,4	-20,2	-16,2	-11,2	-10,7
Електропровідність, См/м	$5,22 \cdot 10^{-4}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$
Товщина, мкм	113	95	148	168	211
Щільність, г/см ³	0,714	0,663	0,601	0,564	0,414

Очевидно, що на технічні характеристики покриттів впливають не тільки природа, але й розміри та полідисперсність часточок сажі. Непрямим

підтвердженням різної дисперсності саж, диспергованих в рівних умовах, на наш погляд, є товщина та щільність висохлих зразків, нанесеним ракельним методом аплікатором із зазором 300 мкм. Відомо, що зі зменшенням розмірів часток збільшується щільність композиту. Підтвердженням цього припущення є, на наш погляд, і результати мікроскопічних досліджень (рис. 3.18).

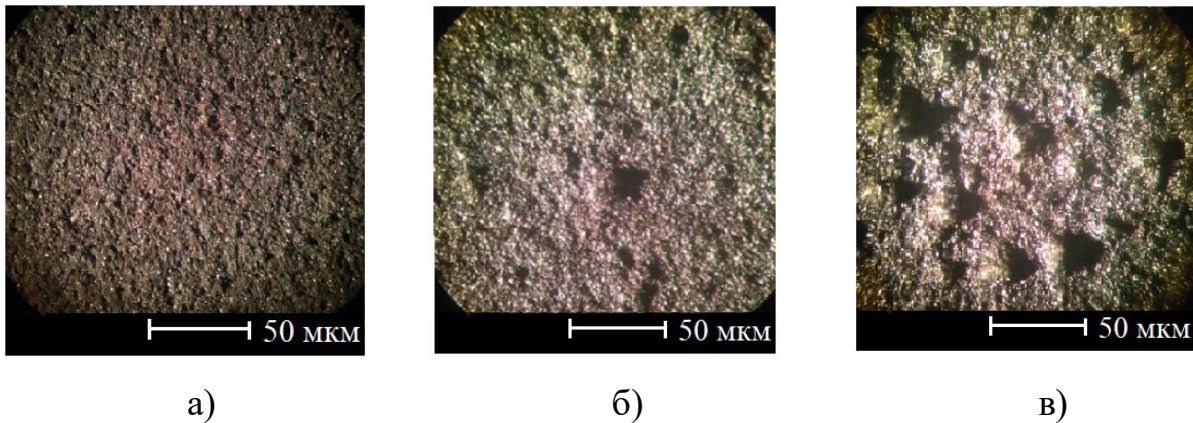


Рисунок 3.18 – Поверхні композитів з диспергованими сажками (а – РВ, б – №220, в – №330)

Звертає на себе увагу графітизована сажа С65, яка по структурності значно перевищує сажу PureBlack. Зазвичай структурність сприяє диспергуванню сажі та утворенню електропровідної сітки в полімерній матриці. Однак, цей же фактор, пов'язаний із пористістю матеріалу, потребує збільшеного об'єму розчинника полімерного зв'язувального для отримання суспензії компонентів технічної в'язкості. Було проведено експеримент. Із саж PureBlack, С65 та диспергової ацетиленової сажі були виготовлені пасти із двох компонентів (60 % сажі та 40 % зв'язувального) приблизно однакової в'язкості. Фотографії висохлих покриттів наведені на рисунку 3.19.

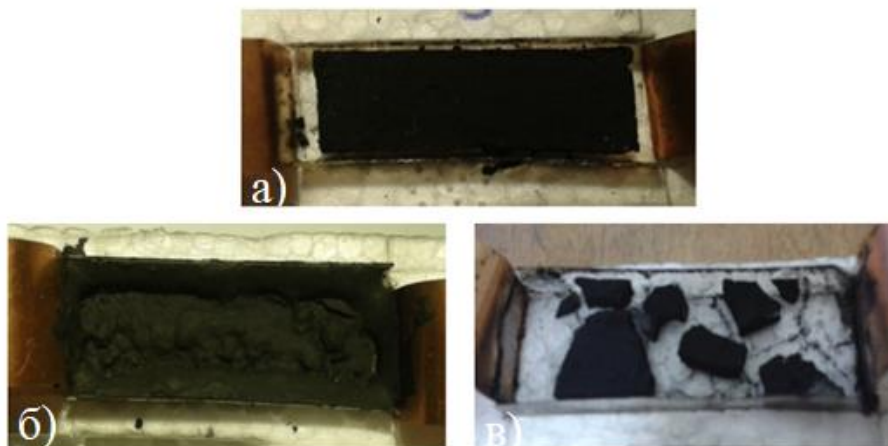
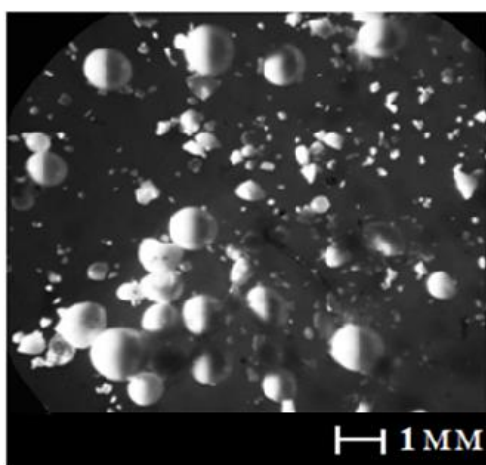


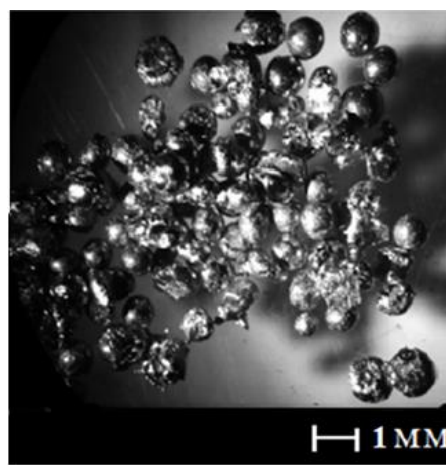
Рисунок 3.19 – Сажеві покриття після висихання (а – PureBlack, б – «VULCAN P», в –С65)

Видалення великого об'єму рідини приводить до значної усадки матеріалу з утворенням тріщин. Очевидно, що ця обставина обмежує кількість дрібнодисперсного наповнювача в полімерній матриці.

Враховуючи, що ступінь диспергування залежить і від розмірів кульок у млині, були на замовлення виготовлені цирконієві кульки діаметром ~ 1 мм. На жаль, систематичних досліджень із сажими, диспергованими з використанням цих кульок виконати не вдалося. В процесі диспергування сажі так звані «цирконієві» кульки крихко руйнувались (рис. 3.20 а). Не виправдали себе і виготовлені за спеціальним замовленням кульки із нержавіючої сталі (рис. 3.20 б).



а



б

Рисунок 3.20 – Кульки після диспергування в бісерному млині: а – «цирконієві»; б – «сталеві»

На практиці для подрібнення крихких речовин часто застосовують пристрої під назвою «фарботерка». В проведеному експерименті диспергування сажі № 220 виконували у вигляді суспензії в етанолі (рис. 3.21).

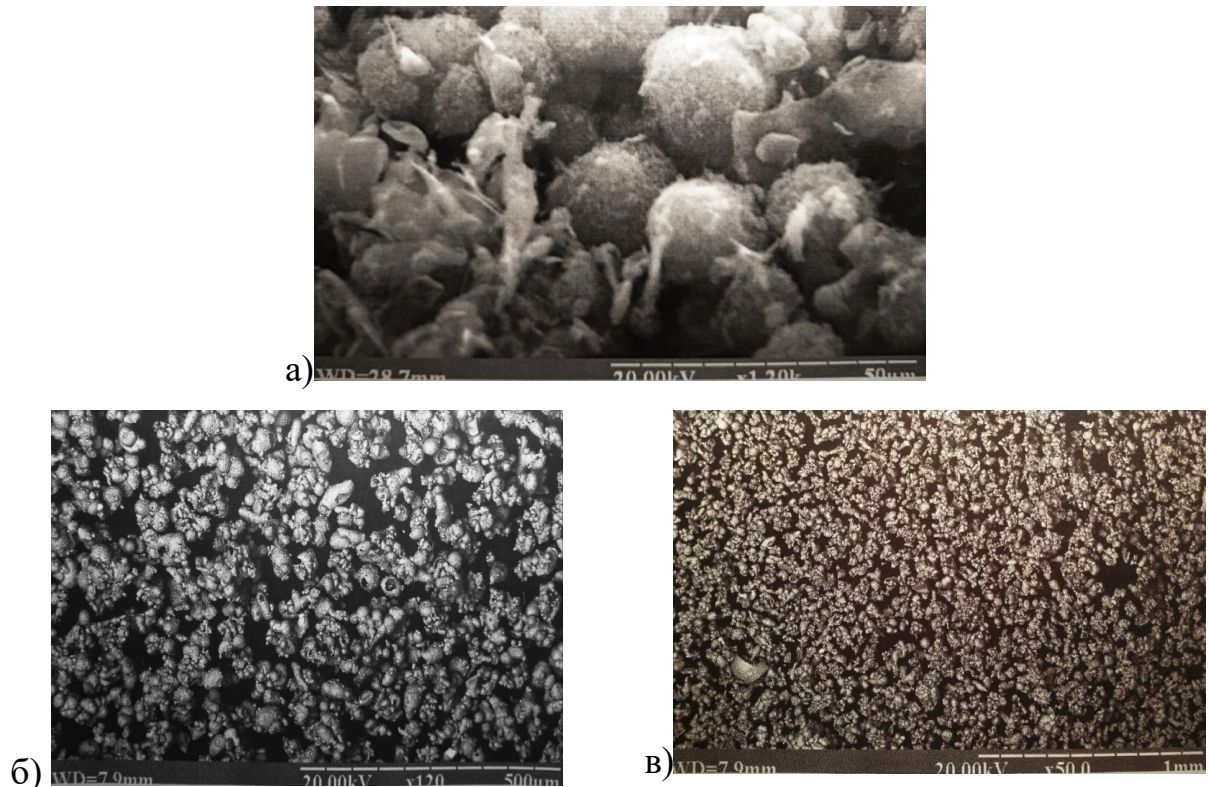


Рисунок 3.21 – Часточки сажі № 220 до і після диспергування: а – вихідна сажа; б – одноразове перетирання; в – триразове перетирання

На жаль, зразки захисних покриттів, в яких використовувалася сажа навіть після триразового перетирання, мали низькі технічні показники: електропровідність $5 \cdot 10^{-5}$ См/м, а екранування ЕМХ – 9,1 дБ. Товщина покриття (~ 180 мкм) та його незначна щільність ($0,419$ г/см³) свідчать про недостатню дисперсність сажі.

Найбільш ефективним, на наш погляд, є ультразвукове диспергування, яке відбувається в рідкому середовищі без контакту з киснем повітря. Ефективність диспергування залежить від багатьох факторів:

потужності генератора, часу диспергування, природи рідкого середовища, в'язкості суспензії, температури, об'єму робочої посудини, глибини занурення УЗ головки в суспензію та ін.

Складність роботи також була ще в тому, що для кількісної оцінки ефективності диспергування сажі не існує певної методики. Була спроба застосувати метод седиментації як з використанням фотоколориметра, так і седиментаційно-ваговим методом, коли через певний час після диспергування суспензія поділяється навпіл і висушується. На практиці таким методом можна визначити маси крупних та дрібних часточок тільки на початкових станах диспергування, оскільки дисперговані часточки, починаючи з певного розміру, майже не осідають, а утворюють гелеподібну масу. Із часом відбувається повільне розшарування системи з утворенням чіткої межі між гелем та рідиною (рис. 3.22).

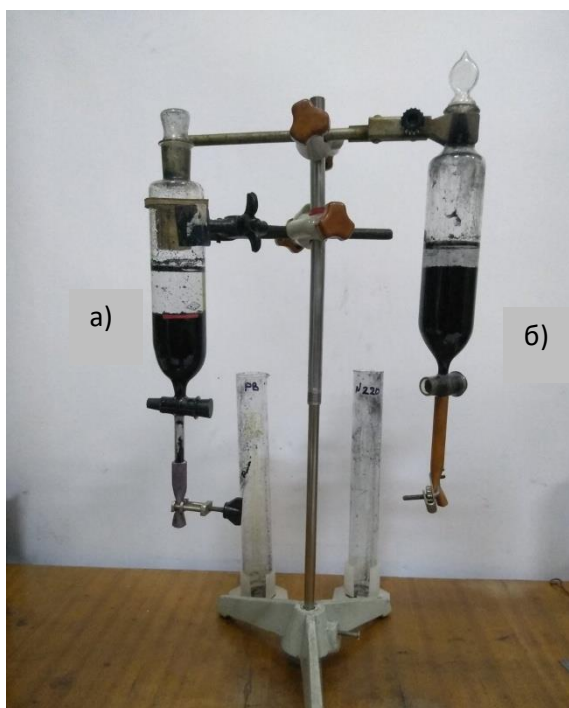


Рисунок 3.22– Розшарування суспензії сажі в спирті після диспергування
(а – №220, б – «PureBlack»)

Процес розшарування проходить доволі повільно. Швидкість розшарування, на наш погляд, характеризує ефективність диспергування.

Оцінюючи швидкість розшарування через строго визначений час, на наш погляд, можна оцінити ефективність диспергування по співвідношенню об'єму вихідної сажі і об'єму гелю.

Для визначення природи утворення гелю, диспергована суспензія сажі за допомогою піпетки краплями переносилася на увігнуту поверхню оптичного скла. Перевага такого скла перед плоским заключається в тому, що з часом концентрація часточок в ньому збільшується за рахунок випаровування рідини і часткового осідання часточок. Спочатку спостерігається інтенсивний хаотичний броунівський рух елементарних часточок, які при зіткненні одна з одною можуть утворювати нестабільні мікроагрегати. По мірі росту агрегати поступово перетворюються в ланцюжки з елементарних частинок, які в подальшому починають розгалужуватися з утворенням трьохмірної сітки. При надлишку часточок трьохмірна сітка поступово заповнює весь об'єм (рис.3.33).

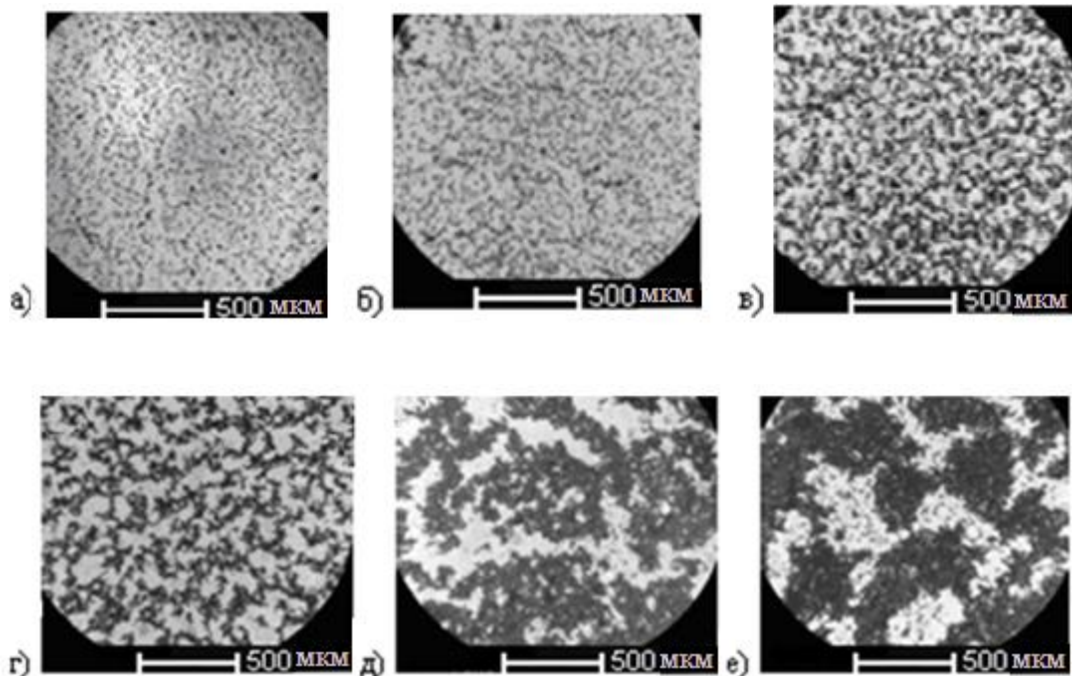


Рисунок 3.23 – Кінетика процесоутворення гелевої структури в суспензії диспергованої сажі: а – початок експерименту; б – через 7 с; в – через 12 с; г – через 17 с; д – через 22 с; е – через 30 с

Таким чином можна припустити, що в процесі руйнування гранул, в яких між вихідними елементарними часточками у процесі гранулювання утворилися хімічні зв'язки, відбувається розрив хімічних зв'язків з утворенням радикалів. При зіткненні радикалів, що утворилися, можливе спочатку утворення слабких фізичних зв'язків за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, а при подальшому зближенні утворюються стійкі хімічні ковалентні зв'язки. В'язкість утвореного гелю з часом збільшується.

При повному видаленні розчинника гель перетворюється в тверду крихку речовину (рис. 3.24).

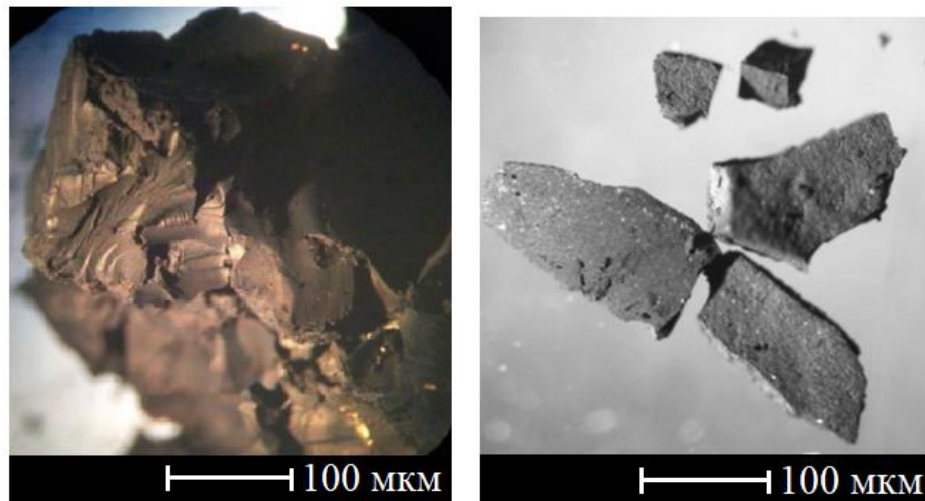


Рисунок 3.24 – Висохлий гель

Очевидно, що процес утворення гелю і подальше його ущільнення при висушуванні необхідно враховувати в технології виготовлення електропровідних полімерних композицій.

Виходячи із міцності глобул та робочої рідини, для кожної сажі необхідно підбирати раціональний режим диспергування. Наприклад, вибір потужності генератора УЗ при обробці суспензії сажі «VULCAN P»: час диспергування 30 хв, імпульс 2 с, інтервал між імпульсами 2 с. Змінюючи потужність генератора, диспергували сажу та із диспергованих саж у

співвідношенні 1 : 1 з ПВБ зв'язувальним виготовляли зразки покриттів та досліджували їх електропровідність (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – Електропровідність зразків з сажею, диспергованою при різній потужності УЗ генератора

Потужність УЗД*, Вт	120	240	480	720	840	960	1080
Електропровідність, См/м	–	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$3,94 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$10,6 \cdot 10^{-2}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$

*- Потужність ультразвукового генератора (УЗД)

Найбільш ефективна дисперсність часток даної марки сажі у вказаних часових умовах диспергування припадає на потужність генератора ~ 840 Вт.

Із таблиці видно, що у досліджених часових умовах диспергування поріг перколяції з'являється у зразках із сажею, диспергованою приблизно при 200 Вт потужності генератора, коли часточки зруйнованих гранул сажі завершили створення найпростішої електропровідної сітки в полімерній матриці. Зменшення електропровідності диспергової сажі при підвищенні потужності генератора більше 900 Вт, вірогідно, пов'язано із руйнуванням ланцюгової первинної структури саж, що веде до збільшення контактного опору між часточками і збільшенню об'єму розчинника полімера для досягнення технологічної в'язкості підготовленої суспензії компонентів, а, отже, й утворенню усадочних мікротріщин при висиханні покриття.

Аналогічним чином підбирають і час диспергування сажі при певній потужності УЗ генератора. Оскільки сажі різняться між собою природою походження, розміром і міцністю гранул, для кожної марки сажі необхідно експериментально визначити її режими диспергування.

З метою порівняльного оцінювання електропровідних властивостей досліджуваних саж і ефективності екранів, виготовлених із їхнім використанням, були досліджені зразки складу: 65 % графіту ГАК-1, 20 % сажі та 15 % зв'язувального. Результати досліджень наведені в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 – Характеристики зразків покриттів з різними сажами

Властивості \ Сажа	PB	C65	«VULCAN P»	№ 220	№ 330
Електропровідність, См/м	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Екранування, дБ	-29,0	-28,0	-27,8	-27,4	-25,1
Товщина, мкм	194	171	221	246	252

Отримані експериментальні результати свідчать про несуттєву різницю електропровідності і ефективності екранування композитів з високочистими графітизованими сажами спеціального призначення і композитів із вітчизняними сажами. Сажа № 220 в досліджах показала дещо кращий результат в порівнянні із сажею № 330.

3.5 Функціональні наповнювачі в екрануючих покриттях

З метою підвищення ефективності екранування в полімерні електропровідні композити до графітів і технічного вуглецю додають графени, вуглецеві нанотрубки, вуглецеві волокна. В таблиці 3.11 наведено результати послаблення ЕМВ зразками, що виготовлені по стандартній технології, у яких графіт КГП С-1 на 10 % замінено вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

Таблиця 3.11 – Характеристики захисних покриттів з ВНТ

№ п/п	Наноматеріал	Рівень екранування, дБ	Електропровідність, См/м	Щільність, г/см ³
1	Базовий зразок	-22,4	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,714
2	Вуглецеві нанотрубки С100 (Компанія ARKEMA, Франція)	-7,4	$7,6 \cdot 10^{-6}$	0,263
3	Вуглецеві нанотрубки С150 Р (Компанія Bayer, Німеччина)	-18,6	$7,4 \cdot 10^{-4}$	0,282

Результати експерименту показали суттєве зниження ефективності екранування при частковій заміні графіту ВНТ даних марок. На жаль, не відома природа цих ВНТ і, в першу чергу, їх хіральність, оскільки ВНТ можуть мати властивості металів, напівпровідників і навіть діелектриків. Оптична мікроскопія не виявила в них ні до, ні після диспергування подовжених часток мікронного розміру. Тим не менш можна констатувати, що природа цих наноматеріалів різна. На електропровідність композитів з ВНТ, очевидно, впливає і незначна щільність матеріалу в порівнянні зі стандартним зразком.

В наступних експериментах вуглецеві компоненти частково були замінені на неорганічні. Виготовлені і досліджені зразки складу: КГП С-1 – 50 %, PureBlack – 16,7 %, функціональна добавка – 16,7 %, ПВБ – 16,7 % (табл. 3.12).

Таблиця 3.12 – Властивості композитів з добавками неорганічних наповнювачів

№ п/п	Функціональний наповнювач	Щільність, г/см ³	Електропровідність, См/м	Рівень екранування, дБ
1	Мідний дріт	0,789	$6,25 \cdot 10^{-4}$	-20,3
2	Порошок алюмінію	0,727	$10,53 \cdot 10^{-4}$	-19,0
3	Порошок міді	0,905	$7,69 \cdot 10^{-4}$	-20,7
4	Порошок нікелю	0,898	$5,13 \cdot 10^{-4}$	-19,9
5	нанозаліза оксид Fe-1	0,726	$6,25 \cdot 10^{-4}$	-21,5
6	нанозаліза оксид Fe-2	0,434	$5,26 \cdot 10^{-4}$	-19,7
7	нанозаліза оксид Fe-3	0,442	$4,65 \cdot 10^{-4}$	-19,2
8	Ферит цинку	0,791	$3,85 \cdot 10^{-4}$	-17,8
9	Диоксид титану	0,800	$5,88 \cdot 10^{-4}$	-20,1
10	Карбід кремнію	0,692	$5,41 \cdot 10^{-4}$	-20,0
11	Оксид бору В ₆ О №8,9/1	0,396	$3,64 \cdot 10^{-4}$	-18,6
12	Карбід бору В ₄ С(1/0)	0,713	$3,70 \cdot 10^{-4}$	-18,0
13	Карбід бору В ₄ С(10/5)	0,773	$5,56 \cdot 10^{-4}$	-20,0
14	Карбід бору В ₄ С(20/7)	0,778	$4,26 \cdot 10^{-4}$	-20,5

Часткова заміна вуглецевого матеріалу на подрібнений мідний дріт діаметром 0,3 мм не сприяла підвищенню електропровідності композиту і ефективності екранування. Враховуючи густину міді (8,92 г/см³), дріт

практично в 5 разів зменшив об'єм вуглецю тієї ж маси в композиті. До того ж скривлена форма шматочків дроту та їх прискорена седиментація у рідкому композиті перешкоджають рівномірному розподілу цих часточок в покритті.

Досліджені структура і властивості серії зразків наноксиду заліза (рис. 3.25), наданих Східноукраїнським національним університетом ім. В. Даля (м. Сєвєродонецьк).

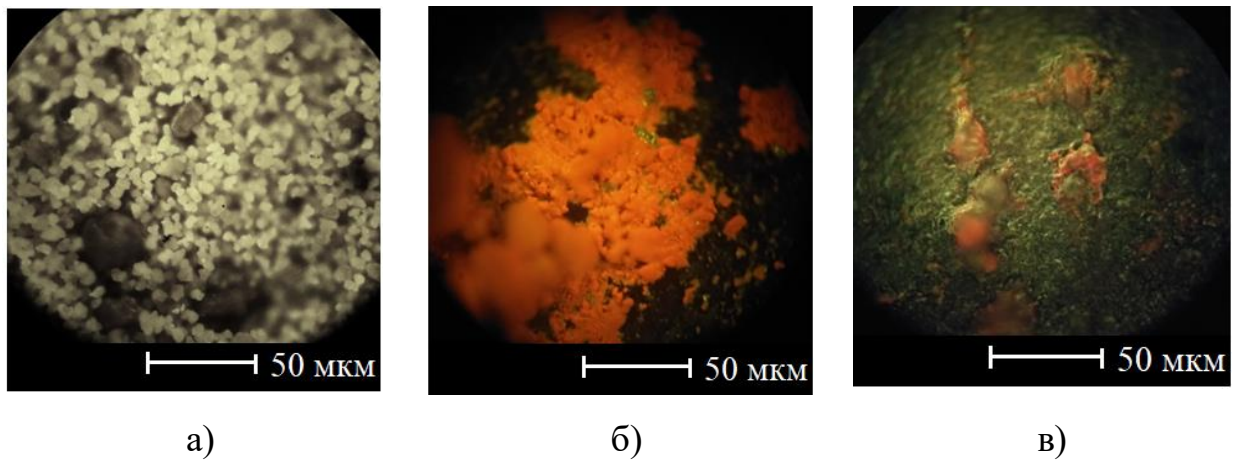


Рисунок 3.25 – Структура зразків наноксиду заліза
(а – №1, б – №2, в – №3)

В структурі зразка №1 переважають однорідні за розміром частки жовтого кольору з формою близькою до кубічної (рис. 3.25 а). Глобулоподібні червоні утворення зразка №2 складаються із дуже дрібних часточок. Серед основної маси оксиду можна побачити достатньо крупні блискучі частки сірого кольору (можливо, це залізо). Основна маса зразка №3 складається із сірих кулеподібних часток, на фоні яких видно більш крупні кольорові частки. На периферії висохлої краплі суспензії оксиду можна бачити кристали формою, типовою тій, яка утворюється при висиханні розчинів солей.

Згідно [43] карбід бору B_4C застосовують в якості напівпровідників та діелектриків.

Єдиним із досліджених в даній серії матеріалів, здатних підвищити ефективність екранування, виявились вуглецеві волокна. Заміна КГП С-1 на 20% таких волокон підвищила ефективність покриття до 25,4 дБ (на 11%), що, вірогідно, пов'язано зі збільшенням електропровідності композиту на 11,7 %.

Враховуючи, що екранування залежить як від електропровідності, так і від розмірів та форми часток, на наступному етапі експериментальної роботи досліджувалися заваллівські графіти з більшим розміром часток ніж у КГП С-1.

4 ШЛЯХИ РАЦІОНАЛІЗАЦІЇ СКЛАДУ ЗАХИСНИХ КОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЇХ ЕКРАНУЮЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

4.1 Залежність ефективності екранування від морфології графіту

При проведенні експериментів використовувались графіти Заваллівського родовища.

Заваллівські графіти відносяться до графітів лускатої форми. Їх частки можуть бути як двовимірні з плоскими базисними гранями (рис. 4.1 а), так і тривимірні (рис. 4.1 б), які часто представляють собою агломерати, що складаються із дрібних безладно орієнтованих частинок.

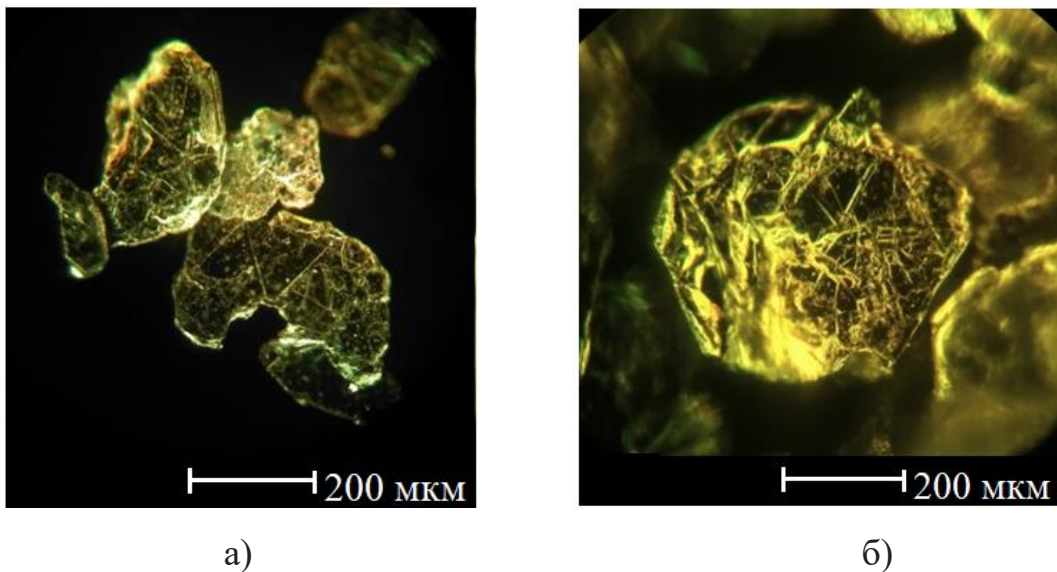


Рисунок 4.1 – Частки графіту ГАК (а – двовимірні; б – тривимірні)

Із великого асортименту заваллівських графітів для досліджень були відібрані графіти марок ЕУЗ-М та ГАК-1 із більш крупними ніж у КГП С-1 часточками. Якщо у колоїдного графітового препарату середній розмір часточок складає ~ 10 мкм, то у графіту ЕУЗ-М ~ 30 мкм, а у графіту ГАК-1 ~ 130 мкм.

Ефективність екранування покриттів із дослідженими графітами, виготовленими по стандартній технології (60 % графіту, 20 % сажі PureBlack, 20 % ПВБ) наведено в таблиці 4.1

Таблиця 4.1 – Характеристика покриттів на основі різних графітів

Графіт	КГП С-1	ЕУЗ-М	ГАК-1
Властивості			
Електропровідність, См/м	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Екранування, дБ	-22,4	-25,6	-34,0

Якщо враховувати, що на комбінаті графіти ЕУЗ-М та КГП С-1 отримують диспергуванням високочистого графіту ГАК-1 (зольність $\sim 0,5\%$), то можна зробити висновок про те, що екрануючі властивості покриттів залежать від розмірів графітових часточок. Очевидно, що при отриманні покриття за допомогою аплікатора більш крупні двовимірні частки легше орієнтуються відносно твердої поверхні, збільшуючи тим самим поверхневу електропровідність.

Щоб оцінити вплив присутніх у графітах мінеральних домішок на властивості покриттів, були досліджені зразки, в яких акумуляторний графіт ГАК-1 був замінений на крупнодисперсний (середній розмір часток ~ 125 мкм) ливарний графіт ГЛ-1 із зольністю $\sim 13\%$. Екрануюча ефективність такого покриття (-27,5 дБ) виявилася нижчою ніж покриття з графітом ГАК-1, але вищою, ніж із більш дорогим колоїдно-графітовим препаратом.

При дослідженні структури покриттів із крупнодисперсними графітами звертає на себе увагу «грубий» рельєф їхньої поверхні, що, вірогідно, обумовлено не достатньо щільною упаковкою часток. Щоб оцінити характер такої упаковки, був виготовлений і протестований зразок складу: 60 % ГАК-1 та 40 % ПВБ (рис. 4.2).

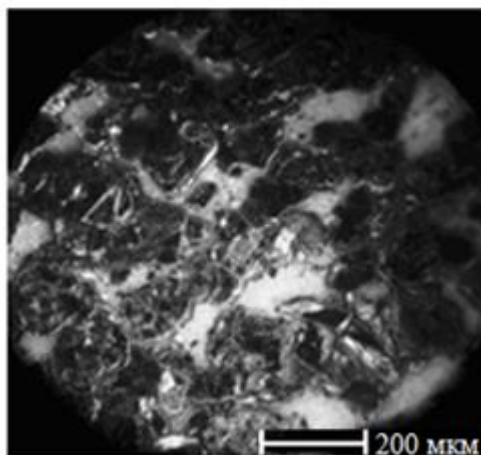


Рисунок 4.2 – Структура покриття з графітом ГАК-1 без використання сажі

Між часточками графіту чітко проглядаються світлі ділянки, які при виготовленні покриття були заповнені розчином полімера. При випаровуванні розчинника (його об'єм практично в 12 разів перевищує об'єм полімеру) у цих місцях утворюється тонка плівка.

Припускаючи, що заповнення цих пустот дрібнодисперсним вуглецевим матеріалом може привести до збільшення електропровідності покриття, в композит на основі графіту ГАК-1 було додано у невеликій кількості дрібнодисперсні вуглецеві матеріали (табл. 4.2).

На жаль, проведені експерименти не підтвердили очікування.

Всі досліджені часткові заміни крупнодисперсного графіту в композитах привели до зниження середнього значення ефективності екранування. Можливо, що будь-які добавки в такий графіт збільшують перехідний опір між його часточками та знижують їх просторову орієнтацію.

Таблиця 4.2 – Порівняльна характеристика покриттів із частковою заміною графіту ГАК-1 на дрібнодисперсні вуглецеві частки

Добавка	Кількість, мас.%	Електропровідність, См/м	Ефективність екранування, дБ
ГАК-1	60	$3,3 \cdot 10^{-3}$	-34
ТРГ*	5	$3,1 \cdot 10^{-3}$	-31,9
ТРГ	10	$2,8 \cdot 10^{-3}$	-26,2
ВВ**	10	$2,2 \cdot 10^{-3}$	-25,8
Графен*** xGnP-C-750	10	$5,6 \cdot 10^{-4}$	-20,4
Графен**** G250-Н	2,22	$6,1 \cdot 10^{-4}$	-21,7
Графен**** G100-Н	2,22	$8,3 \cdot 10^{-4}$	-23,0

*ТРГ – дрібнодисперсний терморозширений графіт

**ВВ – вуглецеві волокна

*** Компанія XG sciences, Китай

****Компанія Sinocarbon, Китай

Ущільнення покриття вдалося досягти за рахунок нанесення другого шару композиту (без часткової заміни основного графіту). Нанесення другого шару покриття лише на 42 % збільшило товщину покриття, але на 21 % підвищило щільність матеріалу. При цьому електропровідність покриття збільшилася на ~ 30 %, а ефективність екранування збільшилася на 24,4 % та досягла -42,3 дБ. За результатами мікроскопічних досліджень можна зробити висновок про те, що матеріал другого шару максимально заповнив поверхневі порожнини першого шару.

При мікроскопічних дослідженнях звертає на себе увагу переважно заокруглена форма крупних часточок графіту. Вірогідно, що така форма утворюється ще в процесі перетирання графітової руди. Не виключено, що деформовані призматичні грані впливають на контактний опір між часточками. Була здійснена спроба очистити ці грані від найдрібніших часточок за допомогою УЗ. Така обробка графіту ГАК-1 дозволила

підвищити електропровідність композитів на його основі на $\sim 17\%$. Безумовно, що від режиму ультразвукової обробки залежить не тільки очистка графіту від дрібних часточок [150-151], але і розшарування його часток по графеновим площинам і навіть руйнування графенових шарів (рис. 4.3).

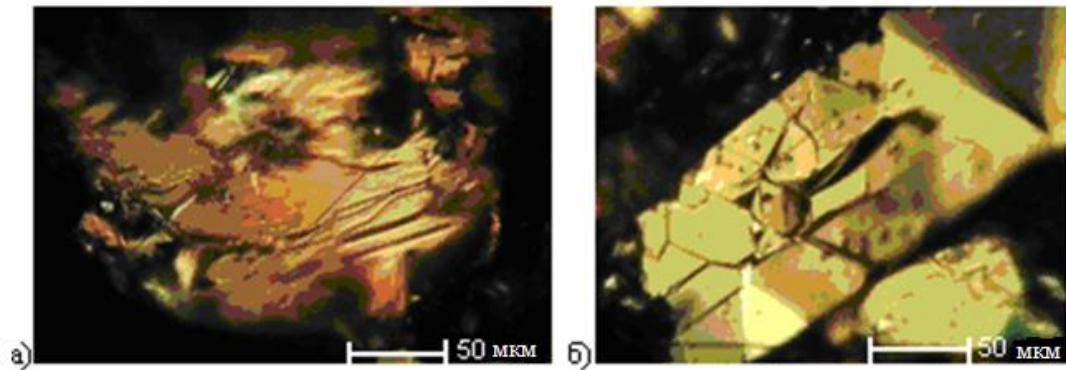


Рисунок 4.3 – Часточки обробленого ультразвуком графіту ГАК-1

Таке розшарування крупних часточок сприяє, на наш погляд, ущільненню композитного матеріалу.

Попередній експеримент показав, що використання в композиті обробленого УЗ графіту ГАК-1 (режим УЗД: потужність 840 Вт, час обробки 15 хв) привело до послаблення ЕМВ до -36,5 дБ, що на 63 % вище ніж в існуючому аналозі на основі КГП С-1 (-22,4 дБ).

Для видалення найдрібніших часток із обробленого графіту пропонується використовувати метод декантації.

Заміна в композиті спирторозчинного полівінілбутиралу на спирторозчинний ефір целюлози привело до зниження ефективності екранування до -24,6 дБ, а електропровідності до $1,5 \cdot 10^{-3}$ См/м.

Очевидно, це пов'язано з природою полімеру. Менш ефективними з графітом ГАК-1 виявились і композити з водорозчинними зв'язувальними (табл. 4.3), однак за рівнем екранування ці зразки не поступаються базовому композиту на основі КГП С-1.

Таблиця 4.3 – Характеристика композитів на основі графіту ГАК-1 із водорозчинними зв'язувальними

Параметри	NaКМЦ	Na силікат	ПВА (емульсія)
Електропровідність, См/м	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Ефективність екранування, дБ	-27,1	-23,4	-21,2

Звертає на себе увагу той факт, що всі досліджені зразки мають густину меншу $1 \cdot 10^3$ кг/м³, що, очевидно, обумовлено наявністю внутрішніх пустот. Методом прокатки полімерного композиту, витовленого на основі ПВБ (16,7% ПВБ, 16,7 % PureBlack, 50 % КГП С-1, 16,7 % Fe₃O₄), вдалося зменшити його товщину практично в 2 рази [152]. При цьому поверхнева електропровідність зразка збільшилася практично в 3 рази, що суттєво підвищило ефективність екранування покриття в діапазоні частот 17 – 27 ГГц (рис. 4.3 а).

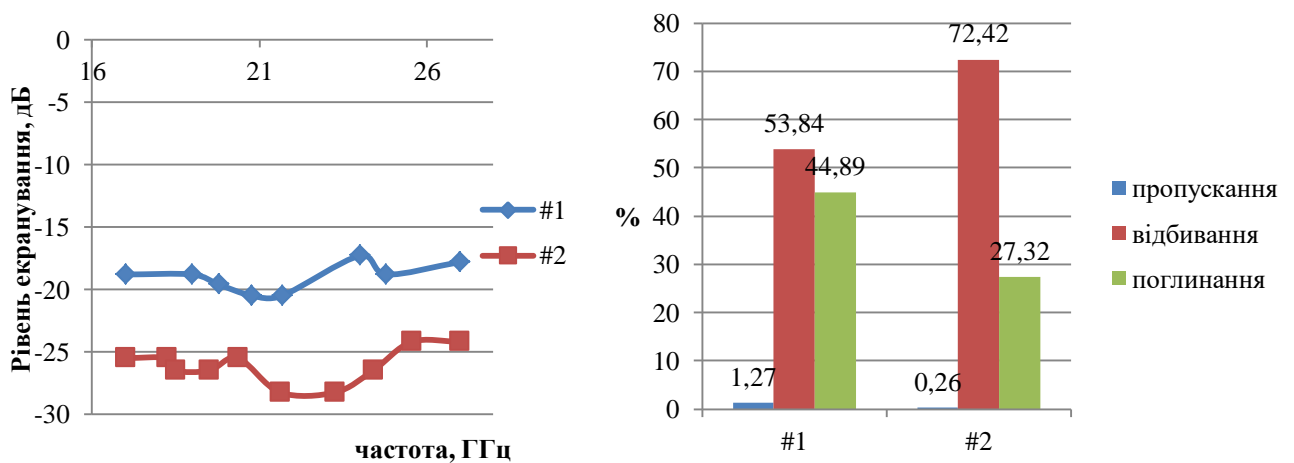


Рисунок 4.3 – Ефективність екранування покриття до (#1) і після (#2) прокатки (а) та співвідношення коефіцієнтів пропускання, поглинання, відбиття ЕМВ відповідних зразків (б)

Як і очікувалося, поліпшення контактів між провідними часточками привело до суттєвого збільшення відбивання ЕМХ, але дещо зменшило їх поглинання (рис.4.3 б).

В подальших дослідженнях для підвищення електропровідності композитного матеріалу та для оцінки впливу на процес диспергування речовин, що здатні виконувати функцію комплексу з переносом заряду, було застосовано лігносульфонат в різних концентраціях. Проводилося сумісне диспергування суміші графіту ГАК-1, сажі «VULCAN P» та лігносульфонату в етиловому спирті. Основні характеристики композитів наведено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Характеристика композитів із різним вмістом лігносульфонату

Склад композиту	Електропровідність, См/м	Ефективність екранування, дБ
64* ГАК-1 + 1 лігносульфонат	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-26,4
63 ГАК-1 + 2 лігносульфонат	$1,25 \cdot 10^{-3}$	-25,0
60 ГАК-1 + 5 лігносульфонат	$8,3 \cdot 10^{-4}$	-19,7
55 ГАК-1 + 10 лігносульфонат	$8,3 \cdot 10^{-4}$	-13,4

* – цифри відображають вміст матеріалу в масових відсотках (решта 20 % «VULCAN P» та 15 % ПВБ)

Оцінюючи електропровідність та ефективність екранування композитів із різним вмістом лігносульфонату, можна зробити висновок, що лігносульфонат не сприяє підвищенню електропровідності полімерних покриттів. Натомість використання лігносульфонату в малих кількостях в якості ПАР сприяє диспергуванню.

4.2 Дослідження ефективності екранування в залежності від товщини (кількості шарів) екрануючого покриття

Покращити ефективність поглинання ЕМХ покриттям можна за рахунок матеріалів з високою діелектричною та магнітною проникністю.

До таких матеріалів можна віднести магнетит (Fe_3O_4) [29].

В проведених дослідах [152] був використаний магнетит, подрібнений за допомогою фарботерки (рис. 4.4 а) та ультразвукового (УЗ) диспергування (рис. 4.4 б).

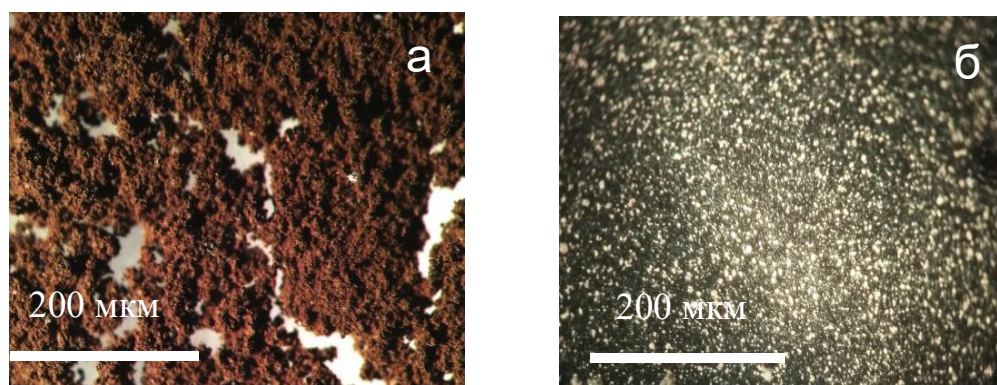


Рисунок 4.4 – Частиці подрібненого магнетиту
(а – фарботеркою, б – ультразвуком)

Сухі суміші порошків компонентів композиційних матеріалів з магнетитом (17 % за масою) та без нього були досліджені на магнітну сприйнятливість методом Фарадея, який базується на зміні маси порошку в магнітному полі. Питома магнітна сприйнятливості зразка з вмістом магнетиту виявилась на два порядки вищою, ніж у стандартного (відповідно $1115 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ та $11,2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$).

Враховуючи, що поглинання електромагнітної енергії залежить від товщини матеріалу, досліджувались зразки з різною кількістю шарів захисного покриття, що містили магнетит (рис. 4.5). Товщину та електропровідність виготовлених зразків наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Характеристика композитів із з різною кількістю шарів нанесення

Кількість шарів	Товщина, мкм	Електропровідність, См/м
1	34	$6,3 \cdot 10^{-5}$
2	124	$6,45 \cdot 10^{-4}$
3	138	$8,0 \cdot 10^{-4}$
4	145	$8,7 \cdot 10^{-4}$
5	151	$1,7 \cdot 10^{-3}$
6	169	$1,7 \cdot 10^{-3}$
7	189	$2 \cdot 10^{-3}$
8	212	$2,5 \cdot 10^{-3}$
9	234	$2,9 \cdot 10^{-3}$
10	259	$5 \cdot 10^{-3}$

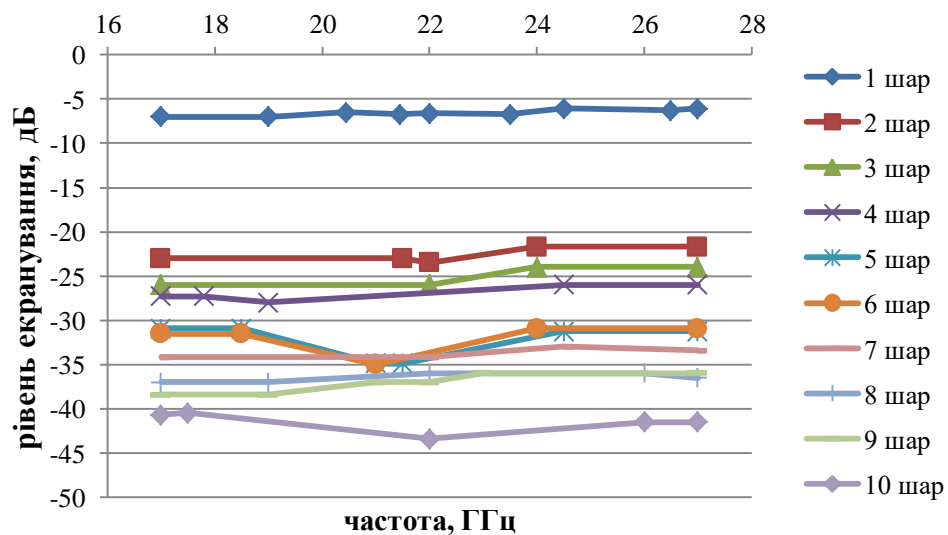


Рисунок 4.5 – Ефективність послаблення енергії ЕМВ в залежності від товщини (кількості шарів) екрануючого покриття на частоті 17 – 27 ГГц

Як видно з рисунку 4.5, по мірі збільшення кількості шарів покриття спостерігається спочатку дуже різке (1 – 2 шари), а потім – поступове (3 – 10 шари) послаблення вихідного сигналу ЕМХ, що, на наш погляд, свідчить про зростання саме поглинання ЕМХ покриттям. Мікроскопічні дослідження показали, що в тонких (одношарових) покриттях присутня значна кількість дрібних наскрізних пустот, які послаблюють ефективність екранування.

4.3 Вплив дисперсних часточок на термомеханічні властивості полімерної матриці

Важливим для захисних покриттів із полімерною матрицею є їх термомеханічна стійкість, оскільки, не виключено, що будучи застосовуваними в електронних приладах вони можуть значно нагріватися в процесі роботи апаратури. Одним із методів для досліджень деформаційних властивостей полімерів в залежності від температури є термомеханічний аналіз (ТМА) [153]. Принцип даного методу базується на надточному вимірюванні деформації зразка під дією температури і навантаження або під дією навантаження в часі.

В роботі досліджувалась термомеханічна стійкість захисних покриттів, виготовлених на основі ПВБ з різними наповнювачами: сажою PureBlack (PB), колоїдним графітовим препаратом (КГП) і оксидом заліза (Fe_3O_4). Після гомогенізації суміші компонентів композити наносилися на алюмінієву фольгу. Склад отриманих плівок наведений в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – Склад досліджуваних зразків

№ зразка	СКЛАД КОМПОЗИТІВ
ПВБ-0	100* ПВБ
ПВБ -1	20 ПВБ + 20 PB + 60 КГП
ПВБ -2	16,7 ПВБ + 16,7 PB + 50 КГП + 16,7 Fe_3O_4
	* – цифри відображають вміст матеріалу в масових відсотках

Термомеханічні вимірювання [154] проводилися за допомогою термомеханічного аналізатора Q400 EM (TA Instruments, США). Дослідження виконувались в температурному інтервалі від 20 до 180 °C зі швидкістю нагріву зразку 5 °C/хв при навантаженні ~ 0,5 МПа.

На рисунку 4.6 наведені термомеханічні криві, отримані при дослідженні цих зразків. Термомеханічна крива чистого ПВБ відрізняється

від кривих, отриманих від композитів на його основі, більшим значенням деформації при підвищених температурах.

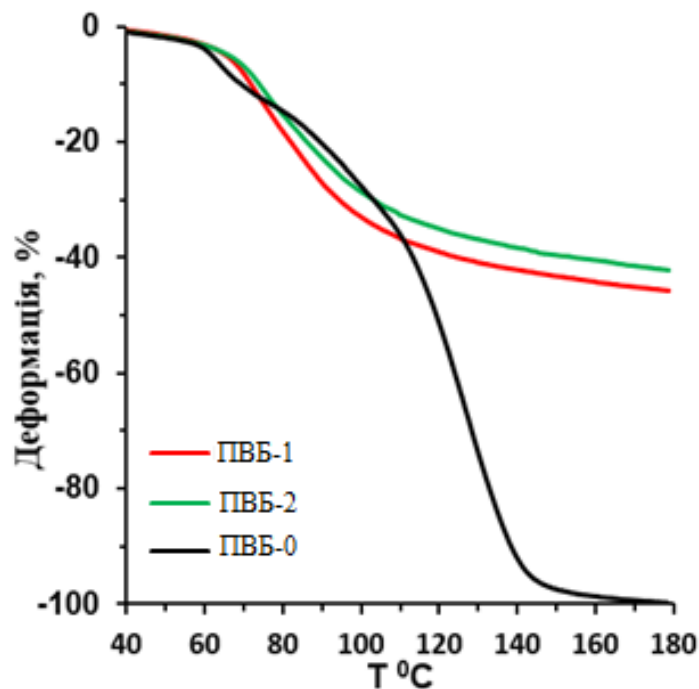


Рисунок 4.6 – Температурна залежність деформації від складу досліджених зразків

Таким чином, наповнення ПВБ часточками досліджених концентрацій знижує його деформацію при підвищених температурах.

4.4 Шляхи удосконалення складу екрануючих композитних матеріалів на спиртовій основі

Відомо, що одновимірні часточки підвищують електропровідність композитів. В експерименті у композиті КГП С-1 був частково замінений на вуглецеві волокна DVX-010 (рис. 4.7). При цьому ефективність екранування збільшилася на 13,4 %. Природно, що виникло питання дослідити властивості композиту на основі цього вуглецевого матеріалу без КГП. Такий композит покращив екрануючі властивості на 25 % в порівнянні з

композитом на основі лише КГП. Результати експерименту наведено в таблиці 4.7.



Рисунок 4.7 – Структура вуглецевих волокон DBX-010

Таблиця 4.7 – Характеристика композитів на основі КГП та DBX-010

Вуглецева добавка	Електропровідність, См/м	Ефективність екранування, дБ
60* КГП	$5,22 \cdot 10^{-4}$	-22,4
40 КГП + 20 DBX-010	$6,67 \cdot 10^{-4}$	-25,4
60 DBX-010	$1,43 \cdot 10^{-3}$	-28,0

* – цифри відображають вміст матеріалу в масових відсотках

Крім того, присутність у композиті вуглецевих волокон значно покращує когезію, проявляючи армуючі властивості, але, можливо, дещо знижує адгезію до гладкої поверхні при використанні методу решітчастих надрізів (рис. 4.8).

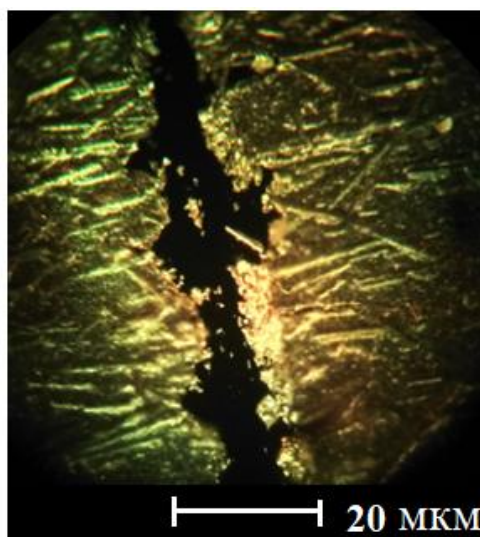


Рисунок 4.8 – Оцінка адгезійної здатності композиту зі вмістом вуглецевих волокон за методом решітчастих надрізів

На певному етапі роботи з'явилася можливість дослідити екрануючі властивості графенів, наданих Еллінським Середземноморським Університетом (м.Геракліон, Греція) у співпраці по гранту НАТО G 5477 Програми «Наука заради миру і безпеки». У таблиці 4.8 наведено основні характеристики наданих графенів.

Таблиця 4.8 – Основні характеристики графенів (Греція)

№	Вміст вуглецю, %	Середній розмір часточок, мкм
1	97	2
2	99	5

Було досліджено ефективність екранування композитів складу: 20 % PureBlack, 30 % КГП С-1, 30 % графену, 20 % ПВБ в діапазоні частот 17 – 27 ГГц. Результати екранування наведено на графіку (рис. 4.9).

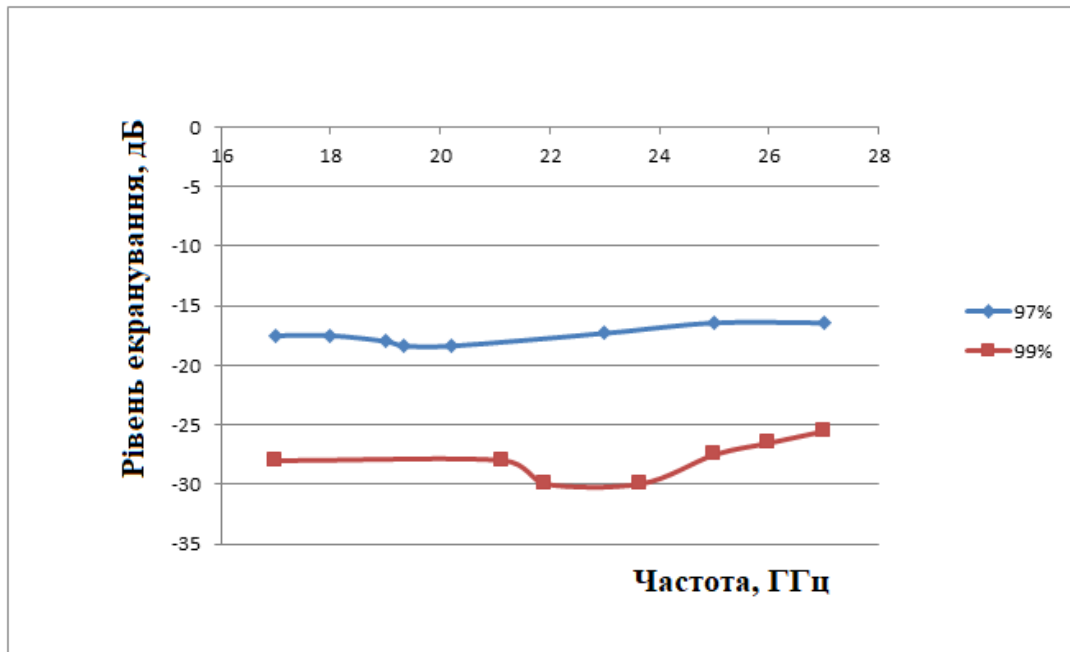


Рисунок 4.9 – Ефективність послаблення енергії ЕМВ композитами зі вмістом графенів на частоті 17 – 27 ГГц

Як можна побачити із графіку, результати екранування графену із більшими часточками вища на 59,4 %, що можна пояснити різним контактним опором між електропровідними частинками.

4.5 Шляхи удосконалення складу екрануючих композитних матеріалів на водній основі

Заслуговує уваги виготовлення захисних композитів із заміною органічних розчинників на воду. При проведенні експериментальних досліджень була можливість застосувати в якості наповнювача композитний вуглецевий наноматеріал типу «графен/нанотрубки» марки SQG-CNT-90 (Китай).

Співвідношення наповнювачів підбиралося відповідно до структури і морфології матеріалів. Сажа та нанорозмірні композитні наповнювачі графени/нанотрубки (SQG-CNT) характеризуються невеликою насипною щільністю та великою питомою площею поверхні, тому найбільш

раціональним, з точки зору ефективності електрофізичних показників та реології, буде вміст сухого залишку не більше 48 %, а у випадку нанорозмірних наповнювачів цей показник можна знизити до 30 – 35 % (табл. 4.9) [155].

Таблиця 4.9 – Склад та властивості основних вуглецевих композитів на основі водорозчинної полімерної матриці

Назва компоненту	Композит № 1	Композит № 2
Графіт колоїдний, мас. %	13	26
Сажа, мас. %	7	-
Вуглецеві волокна, мас. %	20	-
SQG-CNT-90, мас. %	-	9
Полімерна емульсія та добавки, мас. %	15	15
Вода, мас. %	45	50
Питомий поверхневий електричний опір, Ω/\square	6,3	6,3
Адгезія до скла, бали (від 0 до 5 балів)	5	5

У композитах вуглецеві волокна сприяють утворенню струмопровідного каркасу та зміцнення: підвищують міцність та твердість композитної плівки. Графіт та сажа формують навколо волокон розгалужені агреговані структури, збільшуючи кількість границь розділу фаз, підвищують когезію та адгезію композитного матеріалу. Основна взаємодія електромагнітних хвиль з немагнітними матеріалами відбувається на границі розділу фаз. Вона полягає в багаторазовому відбиванні від поверхні часток всередині і на поверхні композиту та взаємодією електромагнітного поля з молекулярною і електронною структурою такого матеріалу, в результаті чого енергія падаючої хвилі зменшується з кожною наступною взаємодією хвилі з матеріалом.

Результати вимірювань екрануючих властивостей на частоті від 30 МГц до 30 ГГц (за абсолютною величиною) композиту №1 зображено на рисунку 4.10 при нанесенні одного і двох шарів відповідно.

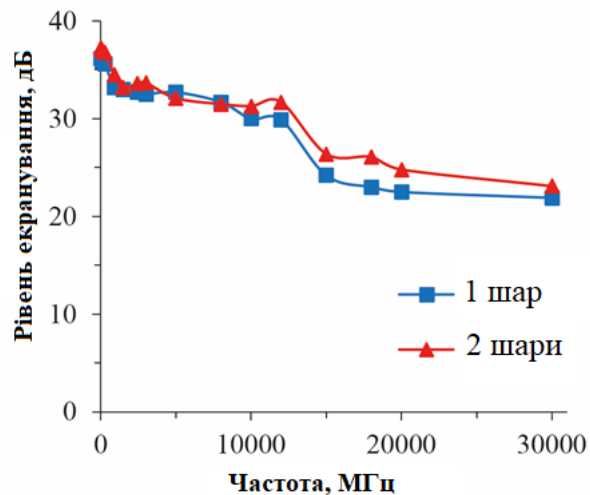


Рисунок 4.10 – Ефективність екранування в частотному діапазоні від 30 МГц до 30 ГГц композиту №1

На рисунку 4.10 чітко видно, що композит №1 в діапазоні частот 1,5 – 12 ГГц показує стабільні характеристики і забезпечує ефективність екранування не менше -23 дБ, при товщині зразка 100 мкм (2 шари). В діапазоні частот 12 – 15 ГГц (Ku зона) відбувається стрімке зменшення величини електромагнітних втрат та відновлення лінійного характеру в діапазоні 15 – 30 ГГц. Цей ефект потребує подальшого дослідження, адже може бути викликаним як особливостями роботи приладу, так і особливостями взаємодії електромагнітних хвиль з компонентами композиту в даному діапазоні частот.

В роботах [31, 156, 157] відмічається висока ефективність використання графену для екранування. Разом з цим, отримання тонкошарових покриттів з використанням графену або нанотрубок викликає великі труднощі. Тому вирішено спробувати створити композит з використанням гібридного композитного вуглецевого наноматеріалу графен/нанотрубки марки SQG-CNT-90. Матеріал є цікавим для застосування в екрануючих композитах через свою структуру. Він синтезується з графену та багатостіночних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) в певному співвідношенні та поєднує в собі властивості обох матеріалів. Варто

відмітити, що використання даного композиту спрощує технологію виготовлення композиційного матеріалу, бо не потребує попередньої підготовки дисперсії сажі та класифікації волокон, оскільки повністю замінює їх. Це, в свою чергу, приводить до економії витрат на матеріали та енергозатрат при виготовленні композиційного матеріалу № 2. Композиційний матеріал № 2 також характеризувався нижчою в'язкістю та нижчим ступенем наповнення, що теж є важливим економічним показником.

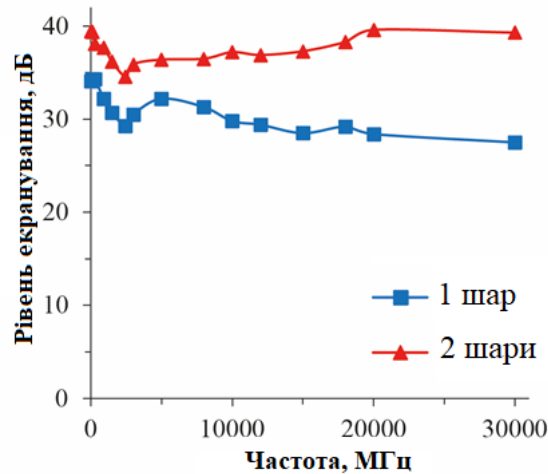


Рисунок 4.11 – Ефективність екранування в частотному діапазоні від 30 МГц до 30 ГГц композиту №2

Застосування графен/БВНТ нанокompозиту разом з іншими вуглецевими матеріалами дозволяє знизити загальний вміст вуглецевих матеріалів (рис. 4.11). Поєднання графен/БВНТ нанокompозиту з колоїдним графітом забезпечує ефективність екранування -35...-40 дБ в усьому діапазоні частот від 30 МГц до 30 ГГц при товщині зразка ~ 60 мкм (2 шари).

4.6 Розподіл мікрохвильових втрат випромінювання на поглинання, відбивання і пропускання

У наведених вище дослідженнях показані результати загального екранування. Однак, на практиці часто має велике значення не лише сумарний ефект екранування, але коефіцієнти поглинання та відбиття.

Результати розподілу електромагнітних втрат в залежності від розміру часточок графену (табл. 4.7) в композитах (20 % PureBlack, 30 % КГП С-1, 30 % графену, 20 % ПВБ) наведено на діаграмі (рис. 4.12).

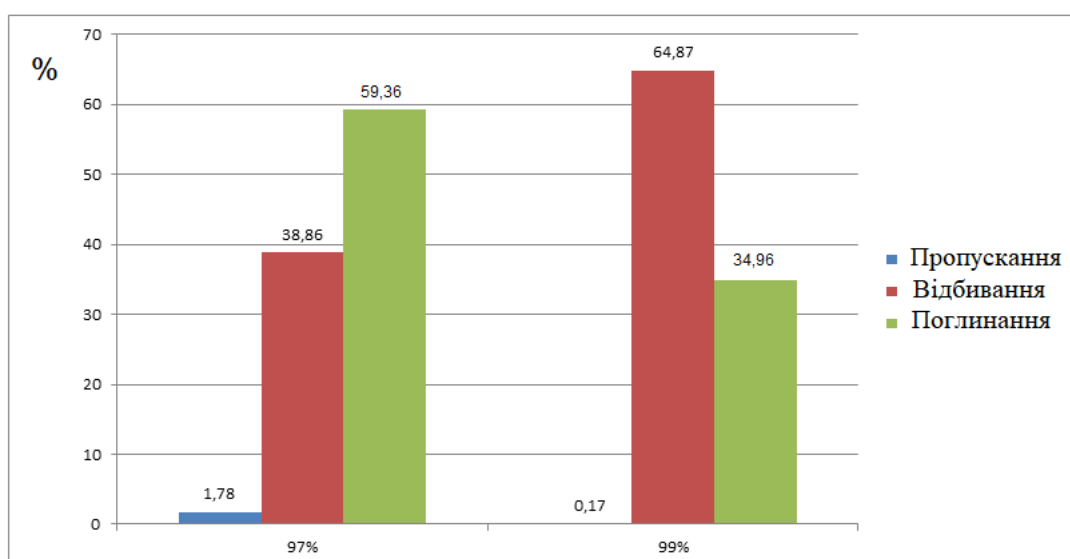


Рисунок 4.12 – Співвідношення коефіцієнтів пропускання, поглинання, відбиття ЕМВ відповідних зразків на основі графена

Зі збільшенням розміром часточок зростає коефіцієнт відбиття, що, очевидно, пов'язано з підвищенням електропровідності композитів.

На подальших графіках наведено рівень сумарного екранування та розподіл втрат на поглинання і відбиття деяких досліджених композитних покриттів при використанні TEM-комірок (відповідно до стандартів ASTM E57 і ASTM D4935) у діапазоні частот від 30 МГц до 18 ГГц.

Рисунок 4.13 демонструє оцінку електромагнітних втрат композиту складу: 20 % PureBlack, 60 % КГП, 20 % ПВБ.

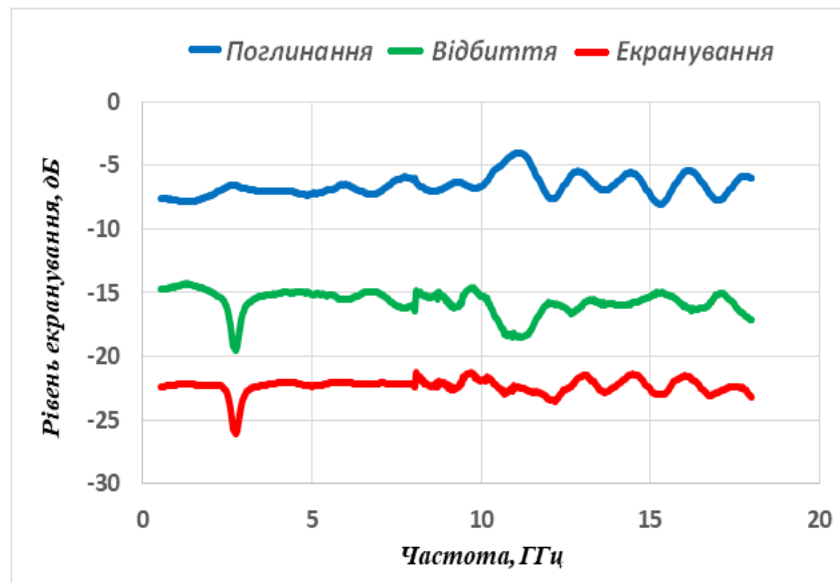


Рисунок 4.13 – Розподіл електромагнітних втрат композиту складу:
20 % PureBlack, 60 % КГП, 20 % ПVB

Із графіку видно, що середнє значення електромагнітних втрат, які вносить композит складає -22,4 дБ, при цьому коефіцієнт поглинання – 29,6 %, а коефіцієнт відбиття – 70,42 %.

На рисунку 4.14 наведено оцінку електромагнітних втрат композиту складу: 20 % PureBlack, 60 % ГAK-1, 20 % ПVB.

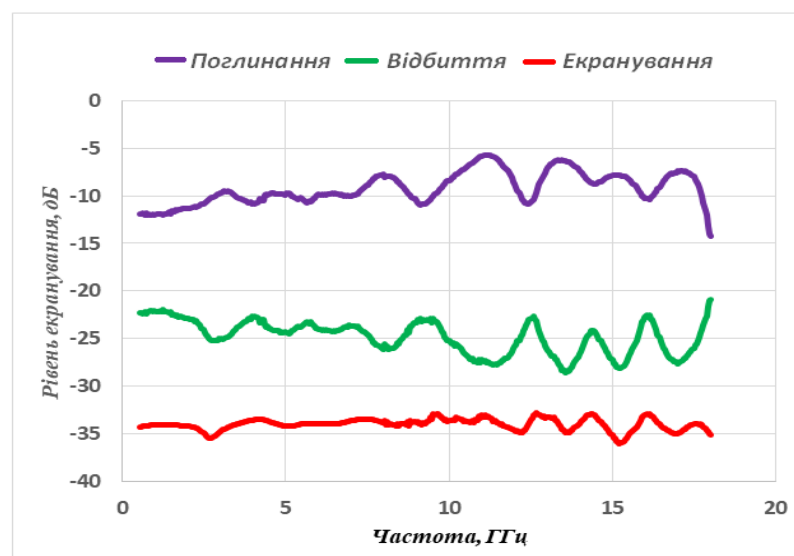


Рисунок 4.14 – Розподіл електромагнітних втрат композиту складу:
20 % PureBlack, 60 % ГAK-1, 20 % ПVB

Із графіку видно, що середнє значення електромагнітних втрат, які вносить композит складає -34 дБ, при цьому коефіцієнт поглинання – 27,1 %, а коефіцієнт відбиття – 72,9 %. Максимальне значення рівня екранування даного композиту складає -37,57 дБ на частоті 12 ГГц (коефіцієнт поглинання – 23,5 %, а коефіцієнт відбиття – 76,5 %).

На рисунку 4.15 наведено оцінку електромагнітних втрат композиту складу: 20 % PureBlack, 65 % ГАК-1, 15 % ПВБ.

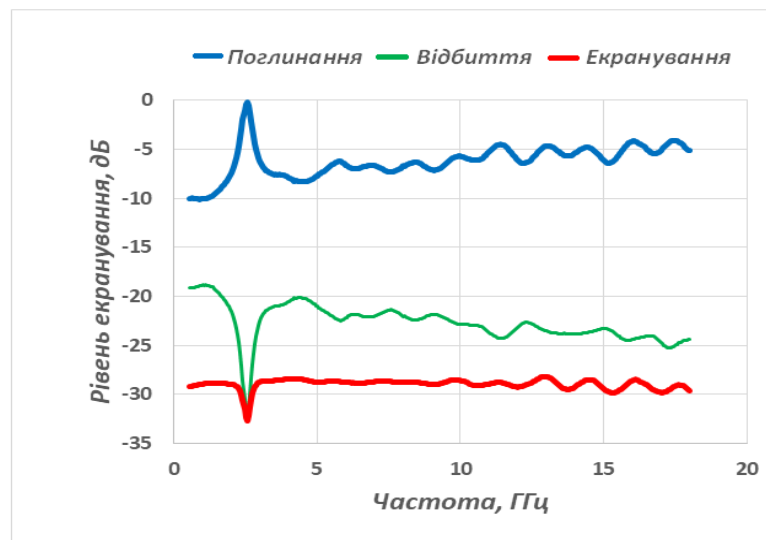


Рисунок 4.15 – Розподіл електромагнітних втрат композиту складу:
20 % PureBlack, 65 % ГАК-1, 15 % ПВБ

Із графіку видно, що середнє значення електромагнітних втрат даного композиту складає -29 дБ, при цьому коефіцієнт поглинання – 21,6 %, а коефіцієнт відбиття – 78,4 %.

На рисунку 4.16 наведено оцінку електромагнітних втрат композиту складу: 16,7% ПВБ, 16,7 % PureBlack, 50 % КГП С-1, 16,7 % Fe₃O₄.

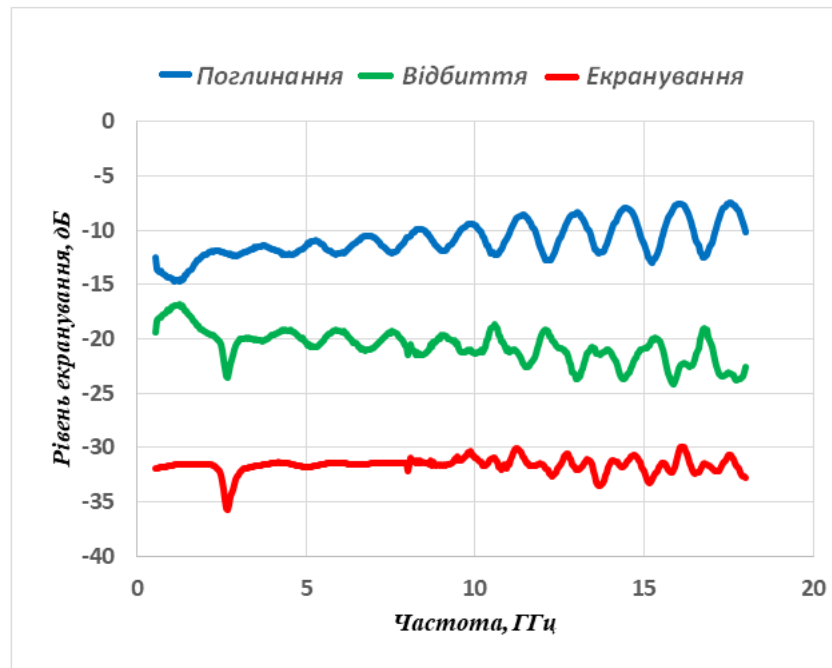


Рисунок 4.16 – Розподіл електромагнітних втрат композиту складу:
16,7% ПВБ, 16,7 % PureBlack, 50 % ГАК-1, 16,7 % Fe_3O_4

Оцінюючи графік, видно, що середнє значення електромагнітних втрат даного композиту складає -31,7 дБ, при цьому коефіцієнт поглинання – 34,7 %, а коефіцієнт відбиття – 65,3 %. Максимальнє значення рівня екранування даного композиту складає -35,54 дБ на частоті 15,2 ГГц (коефіцієнт поглинання – 37,5 %, а коефіцієнт відбиття – 62,5 %). Дане дослідження підтверджує, що додавання до композиту діелектричного магнетиту (в даному випадку, отриманого природнім окисненням сталі Ст. 3) підвищує рівень поглинання (від 28 % до 74 % в залежності від частоти) у порівнянні зі зразком, що його не містить.

На рисунку 4.17 наведено оцінку електромагнітних втрат композиту складу: 20 % PureBlack, 60 % ГАК-1, 20 % ПВБ при двошаровому нанесенні.

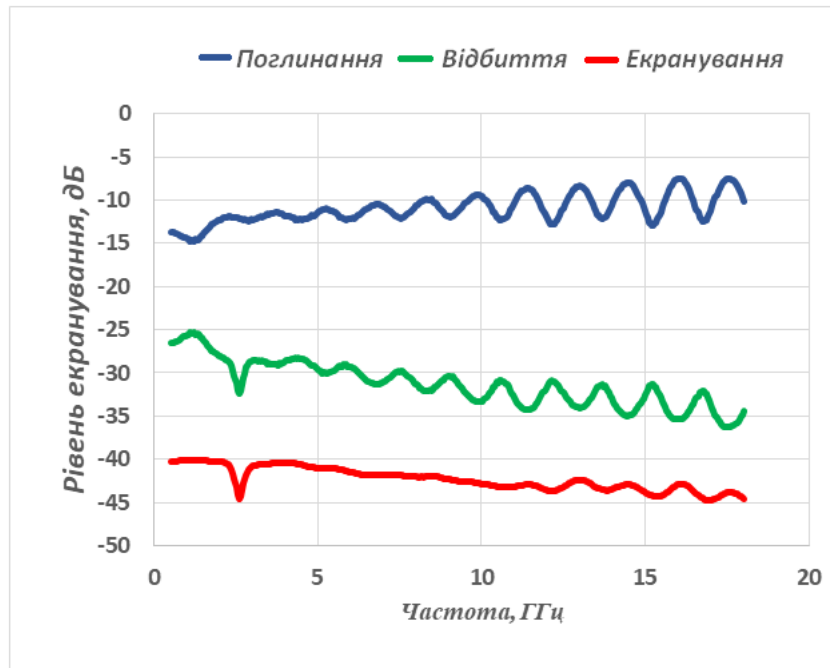


Рисунок 4.17 – Розподіл електромагнітних втрат композиту складу: 20 % Pureblack, 60 % ГАК-1, 20 % ПВБ при двошаровому нанесенні

Із графіку видно, що середнє значення електромагнітних втрат, які вносить композит складає -42,3 дБ, при цьому коефіцієнт поглинання – 26 %, а коефіцієнт відбиття – 74 %. Максимальне значення рівня екранування даного композиту складає -44,87 дБ на частоті 6,9 ГГц (коефіцієнт поглинання – 25,8 %, а коефіцієнт відбиття – 74,2 %).

В основному, проаналізовані композитні покриття забезпечують ефективне екранування від ЕМВ за механізмом відбиття. Коефіцієнт поглинання збільшується при додаванні діелектричних компонентів.

5 РОЗРОБКА ЛАБОРАТОРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕКРАНУЮЧИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ЛАКОФАРБОВИМ МЕТОДОМ

5.1 Компоненти екрануючих композитів

В якості компонентів захисних екранів, що виготовляється за лакофарбовою технологією застосовують дисперсні речовини, що здатні поглинати, відбивати або розсіювати енергію ЕМВ. Відбиваючими властивостями володіють в першу чергу електропровідні матеріали (графіт, сажа, вуглецеві волокна, графен, ВНТ, а також металічні часточки в вигляді порошків, шматочків дроту, лусочок тощо). Основна роль діелектриків (ферити, магнетити, оксиди) – поглинання ЕМЕ за рахунок її перетворення в теплову. Розсіювання ЕМХ пов'язано, як правило, з розміром часток. Враховуючи, що ефективність матеріалу залежить від частоти електромагнітної хвилі, при виготовленні широсмугових екранів застосовують суміш компонентів з різними властивостями. Всі дисперсні компоненти заключаються в полімерну матрицю. Для цього використовують полімери, розчинні у воді або органічному розчиннику, а також водні полімерні емульсії. Полярна природа розчинника вносить свої особливості в технологічний процес.

5.2 Особливості технології виготовлення покриттів на водній та безводній основі

5.2.1 Технологія виготовлення покриттів на водній основі

Перед тим, як матеріали поступають на технологічну лінію, вони проходять попередню підготовку. Тверді матеріали висушують до постійної

маси. У випадку застосування полімерної емульсії визначається її сухий залишок. Методом просіювання видаляються у дрібнодисперсних графітів найкрупніші часточки, а у крупнодисперсних – найдрібніша фракція. При застосуванні в якості зв'язувального розчинного полімеру готується його розчин необхідної концентрації. Режим розчинення (температура, швидкість та час змішування) для кожного полімеру підбирається експериментально в залежності від природи та молекулярної маси полімеру, а також природи розчинника. Тверді функціональні добавки піддають диспергуванню. Серед методів диспергування ультразвуковий метод має ряд переваг: а) очищує часточки від адсорбованих низькомолекулярних речовин; б) очищує деформовані торці графенових часток (призматичні грані); в) рідке робоче середовище перешкоджає окисненню диспергованих часток киснем повітря. Окрім того, застосування ультразвуку в «м'якому режимі» сприяє хорошій гомогенізації компонентів суміші. Режим диспергування, що залежить від багатьох факторів (потужність генератора, час диспергування, природа диспергованої речовини, в'язкості суспензії тощо) підбирається експериментально. При диспергуванні вуглецевих матеріалів у водному середовищі можливе застосування поверхнево-активних речовин, що сприяють диспергуванню. Отримана в результаті диспергування водна суспензія подається у відстійник, де поступово розшаровується з чіткою межею між гелем, що утворюється, та робочою рідиною. З часом гель ущільнюється. Через експериментально визначений час, рідина видаляється, а в пробі гелю визначається сухий залишок, знання величини якого необхідно при визначенні складу композиту. *Попередження:* пересихання гелю може потребувати додаткового його диспергування.

5.2.2 Технологія виготовлення покриттів на спиртовій основі

Технологічний підхід при виготовленні композитів на основі полімерів, розчинних в органічних розчинниках (наприклад, етанолі) в основному

подібний описаному вище, але має ряд особливостей: а) немає необхідності застосування диспергатора, оскільки спирт добре змочує часточки компонентів, в тому числі вуглецеві частки; б) робота з органічними розчинниками потребує герметизації апаратури; в) на відміну від води органічні розчинники потребують рекуперації.

5.3 Підготовчі операції

На рисунках 5.1 – 5.2 наведено схеми підготовчих операцій приготування сажі та графіту.

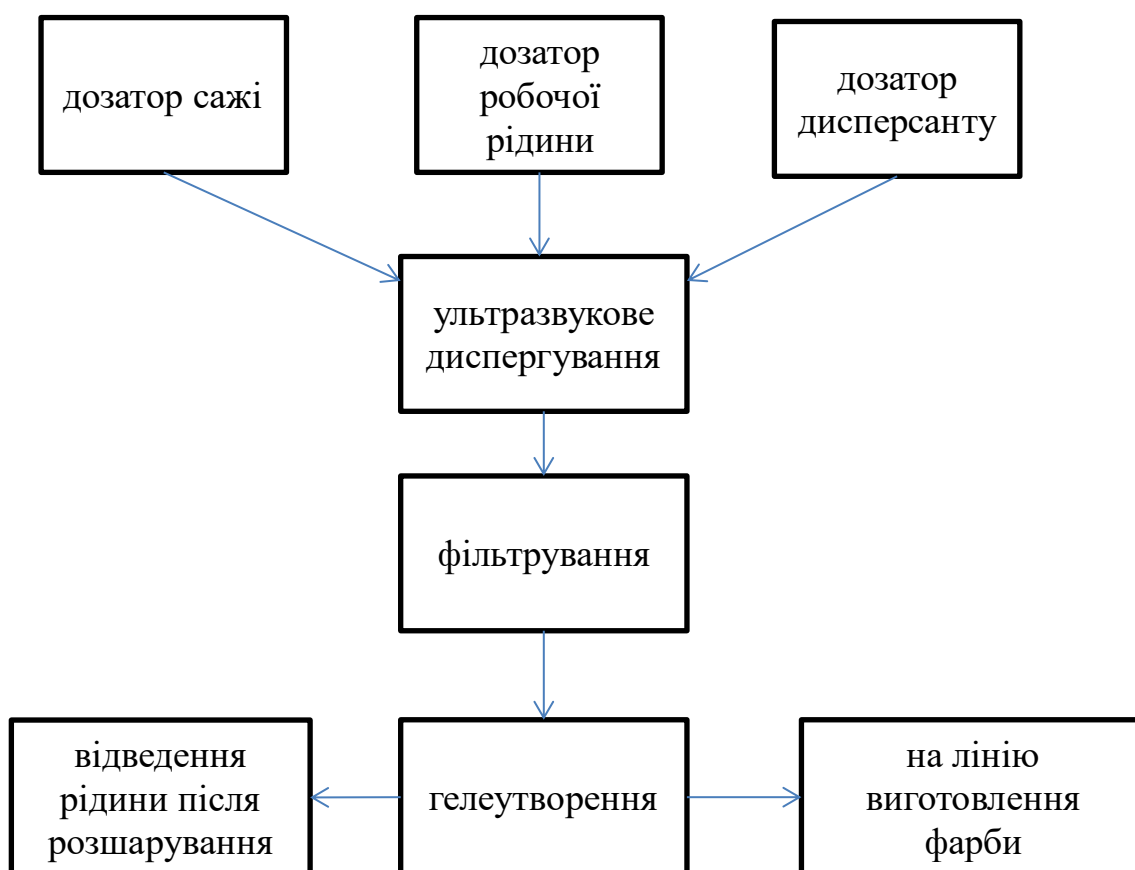


Рисунок 5.1 – Схема підготовки сажі

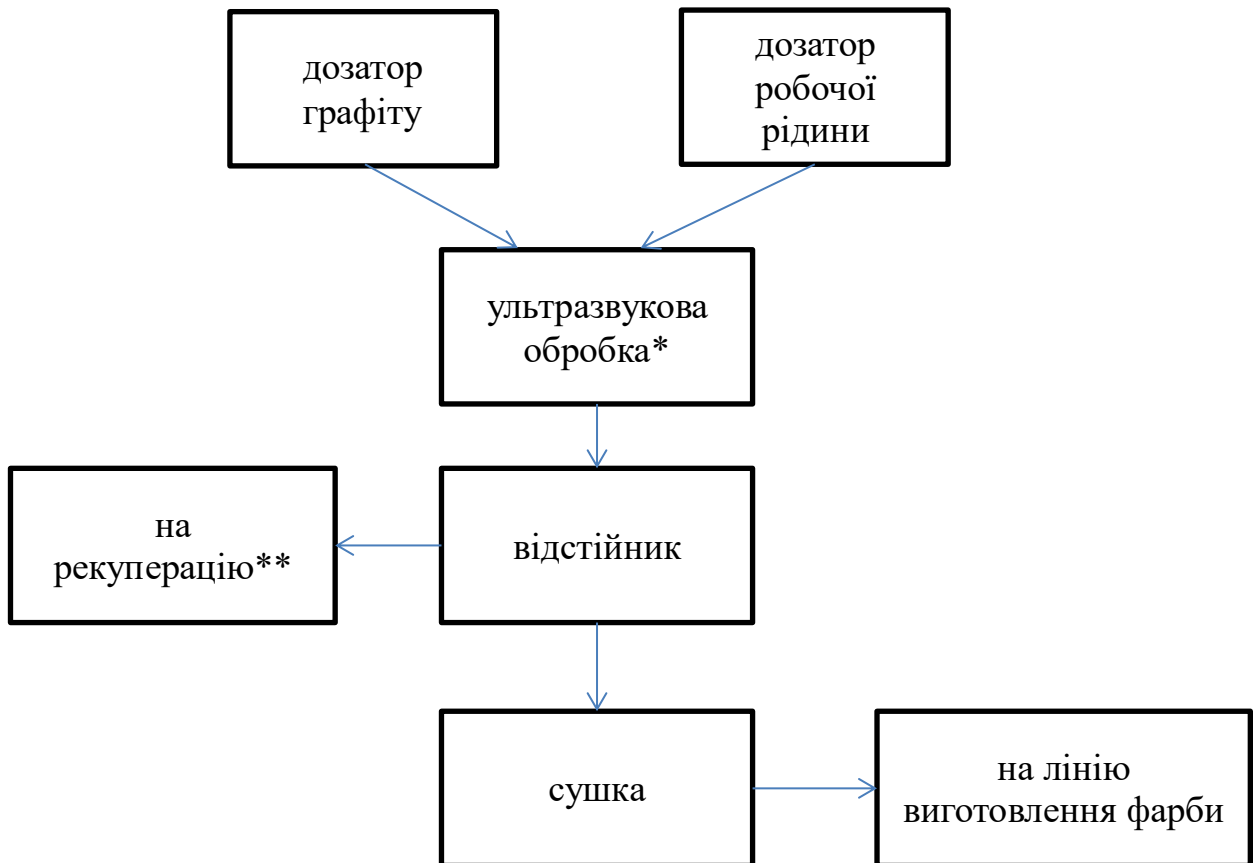


Рисунок 5.2 – Схема підготовки графіту

* відщеплення дрібних часток та розшарування крупних

**рекуперація дає можливість не лише повторного використання робочої рідини, але й сприяє очищенню графіту від найдрібніших часточок, що можна здійснити також методом фільтрування

5.4 Розробка технологій виготовлення екрануючих композитних матеріалів на водній основі

Технологічну схему одержання композитних матеріалів на водній основі наведено на рисунку 5.3. Після підготовчої операції вуглецеві наповнювачі доставляють до дозаторів 1 – 3. У дозатори 4 – 7 завантажують інші необхідні за рецептурою компоненти. У дисольвер 11 з накопичувальної ємності 9 через дозатор 10 після станції дистиляції води 8 за допомогою насоса 12 подається вода згідно рецептури. У працюючий дисольвер, згідно

рецептури, поступово з дозаторів 5, 6 додаються дисперсант та піногасник відповідно, де відбувається перемішування. Потім у дисольвер 11 по черзі додаються з дозаторів 1 – 3 функціональні наповнювачі. Зі зменшенням швидкості дисольвера 11 дозується полімерна емульсія 4, відповідно до рецептури, після гомогенізації розчину додають згущувач із дозатору 7, повторно суміш перемішують до повної гомогенізації. Далі розчин фільтрують в установці 13 і подають в накопичувальну ємність 14, де перевіряють в'язкість для подальшої розфасовки готової продукції 15.

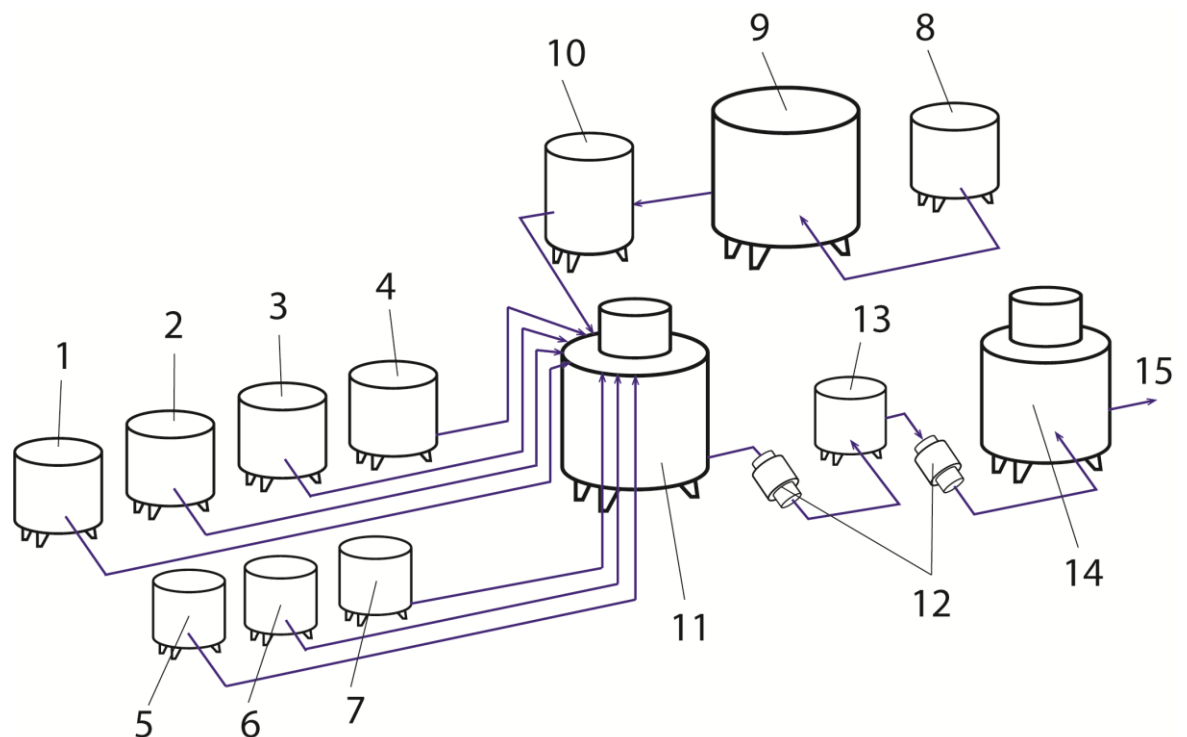


Рисунок 5.3 – Технологічна схема виготовлення композитів на водній основі: 1 – дозатор сажі, 2 – дозатор графіту, 3 – дозатор функціональних компонентів, 4 – дозатор полімерної емульсії, 5 – дозатор дисперсанту, 6 – дозатор піногасника, 7 – дозатор згущувача, 8 – дистилятор, 9 – накопичувальна ємність для дистильованої води, 10 – дозатор подачі води, 11 – дисольвер, 12 – насоси, 13 – фільтрувальна установка, 14 – накопичувальна ємність для готової фарби, 15 – на лінію фасування

5.5 Розробка технологій виготовлення екрануючих композитних матеріалів на неводній основі

Технологічну схему одержання композитних матеріалів на неводній основі наведено на рисунку 5.4. Після підготовчих операцій графіт направляється в дозатор 1, який по системі трубосполучень транспортують до гомогенізатора 4, куди з бункерів 2 та 3 поступають сажа та функціональні компоненти відповідно. Далі гомогенізована суміш направляється в дисольвер 8, куди із бункера 7 поступає приготовлений полімерний розчин. Полімерний розчин готують шляхом розчинення в етиловому спирті наважки порошку ПВБ в окремому бункері 7. Розчинення проводять при постійному перемішуванні. Рекомендується при перемішуванні забезпечити підігрів до 50 °С, пришвидшуючи таким чином розчинення полімеру. У дисольвері 8 забезпечується поєднання складових у композитний матеріал при ретельному перемішуванні і контролі в'язкості. Далі через насос 9 готовий розчин надходить в накопичувальна ємність 10 для подальшої розфасовки готової продукції 11.

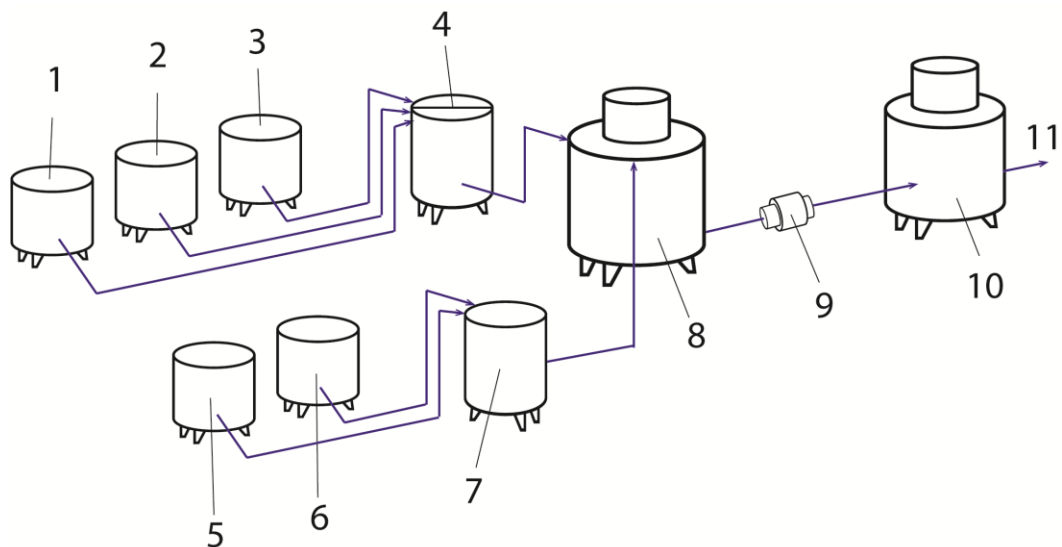


Рисунок 5.4 – Технологічна схема виготовлення композитів на неводній основі: 1 – дозатор графіту, 2 – дозатор сажі, 3 – дозатор функціональних компонентів, 4 – гомогенізатор, 5 – дозатор полімеру, 6 – дозатор розчинника, 7 – ємність для приготування розчину полімеру, 8 – дисольвер, 9 – насос, 10 – накопичувальна ємність для готової фарби, 11 – на лінію фасування

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Експериментально підтверджена пряма залежність ефективності екранування композитних матеріалів від їх електропровідності, а також суттєвий внесок синергетичної взаємодії вуглецевих складових різної структури і морфології (збільшення рівня екранування на 52,4 % проти сумарного ефекту, що вносять окремо компоненти при відсутності синергетичного ефекту).

2. Запропонована заміна дрібнодисперсного графіту КГП С-1 в існуючих аналогах на крупнодисперсний лускатий графіт ГАК-1, що дозволило підвищити електропровідність композиту, при цьому ефект екранування збільшився на 63 % (від -22,4 дБ до -36,5 дБ). Нанесення другого шару покриття підвищує ефективність екранування ще на 15,8 % до -42,3 дБ.

3. Часткова заміна КГП С-1 в існуючих аналогах захисних композитів на вуглецеві волокна дозволила підвищити ефект екранування на 13,4 % (від -22,4 дБ до -25,4 дБ).

4. Навіть застосування відносно недорогого вітчизняного графіту ГЛ-1 (зольність ~ 13 %) замість КГП С-1 (зольність ~ 0,5 %) сприяло підвищенню ефекту екранування на 22,8 % (від -22,4 дБ до -27,5 дБ).

5. Експериментально показана можливість заміни в композитах дороговартісної графітізованої сажі PureBlack (зольність ~ 0,01 %) на вітчизняну сажу № 220 (зольність ~ 0,45 %) при умові відповідної її дисперсності.

6. Показана ефективність застосування ультразвукового методу диспергування, що дозволяє очищувати вуглецевий матеріал від адсорбованих низькомолекулярних сполук. Запропоновано використовувати диспергований технічний вуглець не в сухому вигляді, а у формі гелю, що утруднює фіксацію кисню на радикалах, які утворилися при руйнуванні гранул. Використання ультразвуку в «м'якому» режимі сприяє гомогенізації робочої суміші. Для більш ефективного диспергування технічного вуглецю у

водному середовищі запропоновано використовувати дешевий плівкоутворюючий аніонний ПАР – лігносульфонат.

7. Експериментально показано механізм утворення часточками сажі електропровідної сітки в рідкому середовищі.

8. Експериментально підтверджено, що додавання до композиту діелектричного магнетиту (в даному випадку, отриманого природнім окисненням сталі Ст. 3) підвищує рівень поглинання (від 28 % до 74 % в залежності від частоти випромінювання) у порівнянні зі зразком, що його не містив. Разом з тим, на наш погляд, раціональне використання поглинаючих матеріалів (в тому числі і магнетиту) може бути лише при їх введенні у другий шар покриття.

9. Проведені дослідження показали, що введення в композит дороговартісних і відносно токсичних графенів та нанотрубок у чистому вигляді при виготовленні захисних покриттів широкого призначення, на наш погляд, виявилось нераціональним. Однак результати, отримані при їх сумісному використанні, є достатньо оптимістичними.

10. Розроблено широкосмуговий екрануючий композит на основі водної полімерної емульсії з використанням вуглецевого наноматеріалу «графен-нанотрубки», що може забезпечити значну ефективність екранування (до - 40 ДБ) в діапазоні частот від 30 МГц до принаймні 30 ГГц.

11. Розроблене композитне покриття на спиртовій основі повністю забезпечує електромагнітну сумісність тепловізійних приладів з іншим електронним обладнанням, зокрема з радіостанцією, а також дозволяє частково знизити «помітність» обладнання в радіочастотному діапазоні і вже знайшло практичне застосування для виробництва більш ніж 3600 комплектів тепловізійних моно- та бінокулярів, оптичних прицілів різних типів бренду ARCHER виробництва ТОВ «Термал Віжн Текнолоджис» (м. Київ) для потреб Збройних сил України, Національної гвардії України, Прикордонної служби та інших силових структур (Додаток А).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Brauner Christian, D-Freiburg. Electrosmog – a phantom risk. Switzerland: Copyright by swiss reinsurance company, 1996. 33 p.
2. Банний В. А., Игнатенко В. А. Применения полимерных радиопоглощающих материалов в решении проблемы электромагнитной безопасности. *Проблемы здоровья и экологии*. 2016. № 3(49). С. 9-13
3. Григорев Ю. Г., Степанов В. С., Григорьев О. А., Меркулов А. В. Электромагнитная безопасность человека: Справочно-информационное издание: Российский национальной комитет по защите от неонизирующего излучения. Москва, 1992. 152 с.
4. Никифоров Л. Л., Персиянов В. В. Безопасность жизнедеятельности : учебное пособие. Москва: Дашков и К, 2013. 494 с.
5. Слукин В. М. Техногенные электромагнитные излучения как фактор экологии населенных пространств. *Академический Вестник Урал НИИ Проект РААСН*. 2010. № 4. С. 120-124.
6. Радиопоглощающий материал и способ получения радиопоглощающего покрытия: пат. RU 2502766 С1; Андрющенко М. С., Козырев С. В., Кудрявцев В. П.; опубл. 27.12.2013, Бюл. № 36.
7. Звонко А. А. Можливості зниження радіолокаційної помітності об'єктів та застосування їх до бойових частин ракет. *Військово-технічний збірник*. Львів: АСВ. 2012. № 1(6). С. 199-202.
8. Кравченко Ю. В., Дубас Т. І. Аналіз основних способів зниження радіолокаційної помітності та можливості їх застосування до наземних та повітряних об'єктів. *Телекомунікаційні та інформаційні технології*. 2014. № 2. С. 19-25.
9. Rea S., Linton D., Orr E., Mcconnell J. Electromagnetic shielding properties of carbon fibre composites in avionic systems. *Microw. Rev.* Vol. 29, 2005. P. 29-32.

10. Kemkemian S., Nouvel-Fiani M., Chamouard E. Radar and electronic warfare cooperation: How to improve the system efficiency. *IEEE aerospace and electronic systems magazine*. 2011. Vol. 26, No 8. P. 32–38.
11. Электромагнитное экранированное здание: пат. №87304616; США, МКИ4 E04B 1/92, H04B 15/00; опубл. 23.11.88.
12. Стальная фольга с высококачественными характеристиками по экранированию электромагнитных волн: пат. 4810589; США, МКИ4 H05K 9/00, C21D 9/46; опубл. 07.03.89.
13. Радиочастотное экранирование. Radio frequency shielding: заявка 2234636 Великобритания, МКИ5 H05K 9/00, НКИ H1K. Kings Frand David, № 90165648; заявл. 27. 07. 90; опубл. 06. 02. 91.
14. Экранирующая оболочка из электропроводных элементов: заявка № OS 3620172 ФРГ, МКИ4 H05K 9/00, H01R 4/62, H01R 11/09; E04B 1/92; заявл. 14. 06. 86; опубл. 17. 12. 87.
15. Магнитный экранирующий материал: заявл. 1134999 Япония МКИ4 H05K 9/00, B05D 5/12 «Сумитомо дэнки когё К.К.» № 62–293837; заявл. 19. 11. 87; опубл. 26. 05. 89. Какой кокхё кохо. Сер. 7(2). 1989. 125. С. 527–530.
16. Устройства для поглощения излучаемых антенной волн; комбинированные конструкции из таких устройств с активными антенными элементами или системами: пат. H01Q17/00; Вирник А. М., Глазачева М. В., Суслов Л. М.; опубл. 20.11.1998.
17. Спосіб маскування стаціонарних і рухомих об'єктів складної форми за допомогою радіопоглинаючих матеріалів: пат. № u201800452, 125605, F41H 3/00. Україна.; заявл. 17.01.2018; опубл. 10.05.2018. Бюл. № 9/2018. 8 с.
18. Композиція для формування композиційного матеріалу для захисту від електромагнітного випромінювання та спосіб одержання композиційного матеріалу на субстраті: пат. UA 117949 C2; Барсуков В. З., Сенік І. В., Хоменко В. Г.; опубл. 25.10.2018, Бюл. № 20.

19. Богуш В. Л., Борботько Т. В., Гусинский А. В. Электромагнитные излучения. Методы и средства защиты : монография / Под ред. Л. М. Лынькова. Мн.: Бестпринт, 2003. 406 с.
20. Zhang H., Qiu Z., Wang H. Study on material of polymer-based electromagnetic shielding composites. *Materials physics and chemistry*. 2018. Vol. 1, No 28. P. 13–19.
21. Wu Z., Xu Y., Wang M. Electromagnetic interference shielding properties of solid-state polymerization conducting polymer. *RSC Adv*. 2014. Vol. 4, No 73. P. 38797–38803
22. Звонко А. А. Можливості застосування існуючих радіопоглинаючих покриттів до бойових частин ракет. *Військово-технічний збірник*. 2012. № 2. С. 29-32
23. Асаенок И. С., Валенко В. С., Лыньков Л. М. Влияние СПЕ-эффекта на экранирующие свойства поглотителей электромагнитного излучения. "Медэлектроника-2002": труды Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 2002. С. 68–70.
24. Харвей А. Ф. Техника сверхвысоких частот: у 2-х т. Москва : Советское радио, 1965. Т. 1. 784 с.
25. Chung D. D. L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. *Carbon*. 2001. Vol. 39, P. 279 –285.
26. Банний В. А., Игнатенко В. А., Азаренок А. С., Евтухова Л. А. Современные материалы и способы защиты биологических объектов от воздействия электромагнитных полей и излучений. *Проблемы здоровья и экологии*. 2018. Vol. 2, P. 4-10.
27. Казанцева Н. Е., Рывкина Н. Г., Чмутин И. А. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона. *Радиотехника и электроника*. 2003. Т. 48, № 2. С.196-209.
28. Панова О. В. Екранування електромагнітних полів для електромагнітної безпеки та електромагнітної сумісності обладнання.

- Управління розвитком складних систем: зб. наук. праць / гол. ред. П. П. Лізунов. Нац. ун-т буд-ва і архіт.; Київ : КНУБА, 2015. № 22. С. 207-213.
- 29.Ю. К. Конверистый. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. Москва : Наука, 1982. 164 с.
- 30.Банний, В. А. Взаимодействие радиоволн СВЧ диапазона с полимерными гетерогенными системами и разработка электромагнитных экранов на основе полиэтилена : дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07. Гомель, 2005. 132 с.
- 31.Drakakis E., Kymakisa E., Tzagkarakis G. A study of the electromagnetic shielding mechanisms in the GHz frequency range of graphene based composite layers. *Applied surface science*. 2017. No 398. P. 15–18.
- 32.Afilipoaei, C., Teodorescu-Draghicescu, H. A Review over electromagnetic shielding effectiveness of composite materials. *Proceedings*. 2020. Vol. 63 (1), No 23. P. 1-9. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020063023>
- 33.Wang C., Murugadoss V., Kong J., He Z., Mai X., Shao Q., Guo Z. Overview of carbon nanostructures and nanocomposites for electromagnetic wave shielding. *Carbon*. Vol. 140, 2018. P. 696-733/
- 34.Zhong, L., Yu, R., & Hong, X. Review of carbon-based electromagnetic shielding materials: film, composite, foam, textile. *Textile Research Journal*. 2020. P. 1-17
- 35.Абасов Р. К. Применения углеродных материалов в экранировании электромагнитных полей. *Политехнический молодежный журнал (МГТУ им Н.Э.Баумана)*. 2016. № 5. С. 1-7.
- 36.Островский О. С., Одаренко Е. Н., Шматько А. А. Защитные экраны и поглотители электромагнитных волн. *Фізична інженерія поверхні*. 2003. Т. 1, № 2. С. 161-173
- 37.Celozzi S., Araneo R., Lova G. *Electromagnetic Shielding*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008. 361 p

38. Крылов В. А., Юченкова Т. В. Защита от электромагнитных излучений. Москва : Сов.радио, 1976. 216 с.
39. Xing D., Lu L., Xie Y. Highly flexible and ultra-thin carbon-fabric/Ag/waterborne polyurethane film for ultra-efficient EMI shielding. *Mater Des.* 2020. Vol. 185, P. 108227.
40. Kumar P., Shahzad F., Yu S. Large-area reduced graphene oxide thin film with excellent thermal conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness. *Carbon.* 2015. Vol. 94, P. 494–500.
41. Thimmappa B., Karthik A. Recent advances in carbon-based polymer composites for effective electromagnetic interference (EMI) shielding. *International journal of advanced science and technology.* 2020. Vol. 29, No 5. P. 6207-6234.
42. EMI and RFI shielding. URL: <http://www.mgchemicals.com/products/emi-and-rfi-shielding/> (дата звернення 20.11.2020).
43. Кнунянца И. Л. Химическая энциклопедия. Москва : «Советская энциклопедия», 1988. Т. 1. 625 с.
44. Черниш И. Г., Карпов И. И., Приходько Г. П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. Київ : Наукова думка, 1990. 200 с.
45. Кошель М. Д. Теоретичні основи електрохімічної енергетики: підручник. Дніпропетровськ : УДХТУ, 2002. 430 с.
46. Кузмінський Є. В. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Київ : Академперіодика, 2002. 187 с.
47. Лутков А. И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов. Москва : Металлургия, 1970. 176 с.
48. Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Москва : Мир, 1965. 256 с.
49. Черниш И. Г., Нікітін Ю. О., Черниш С. І., Лобода П. І. Про вплив методів диспергування на мікроструктуру і морфологію дисперсних

- частинок природного графіту та термографеніту. *Наукові вісті НТУУ. «КПІ»*. 2008. № 1. С. 76-80.
50. Минералы. Справочник. Москва : Изд. АН СССР, 1960. Т. 1. 620 с.
51. Заяц М. М. Виробництво графіту Заваллівського. *Хімічна промисловість України*. 1994. № 4. С. 9-18.
52. Черныш И. Г. Физико-химические свойства графита и его соединений. Київ : Наукова думка, 1990. 200 с.
53. Боэм Х. П. Химическая идентификация поверхностных групп. Москва : Мир, 1968. С. 186-221.
54. Сорокина Н. Е. Композиционные материалы на основе интеркалированного графита. Москва : МГУ, 2010. 80 с.
55. Бурая Н. Влияние условий термохимической обработки природного графита на его кристаллическую структуру и электрофизические свойства. *Химия твердого тела*. 1990. № 6. С. 34-47.
56. Белова М. Ю. Графит, ИГ и ТРГ (краткий обзор). URL: <http://docplayer.ru/26062756-Grafit-ig-i-trg-kratkiy-obzor.html> (дата звернення: 02.05.2018).
57. Стельмах О. І. Електроопір композиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007. Т. 8, № 2. С. 408-413.
58. Семко Л. С., Черныш И. Г., Вовченко Л. Л., Мацуй Л. Ю. Электрофизические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита. *Пластические массы*. 1991. № 8. С. 20-23.
59. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедев Є. В., Левченко В. В., Черваков О. В., Матковська О. К., Свердліковська О. С. Електроактивні полімерні матеріали : монографія. Київ : Альфа Реклама, 2013. 397 с.
60. Kittel C. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. *Physical Review*. 1948. Vol. 73, No 2. P. 155-161.

61. Xie W., Zhu X., Yi S. Electromagnetic absorption properties of natural microcrystalline graphite. *Mater. Des.* 2016. Vol. 90, P. 38–46.
62. Сенік І. В., Короташ І. В., Барсуков В. З. Вуглеграфітові матеріали для захисту від електромагнітного випромінювання. *Вісник КНУТД*. 2016. №4 (100). С. 93-98.
63. Matzui L., Vovchenko L., Prylutskyu Y., Korotash I., Matzui V., Eklund P., Scharff P. Electromagnetic losses in carbon–epoxy composites. *Materials Science and Engineering C*. 2007. Vol. 27, P. 1007-1009. doi:10.1016/j.msec.2006.06.017
64. Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. Ленинград : Химия, 1977. 250 с. Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. Ленинград : Химия, 1977. 250 с.
65. Khastgir D., Rahaman M., Chaki T. K. Development of high performance EMI shielding material from EVA, NBR, and their blends : effect of carbon black structure. *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46, No 11. P. 3989-3999.
66. Ren D., Zheng S., Wu F., Yang W., Liu Z., Yang M. Formation and evolution of the carbon black network in polyethylene/carbon black composites: rheology and conductivity properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. Vol. 131, No 7. P. 39953(1-9). <https://doi.org/10.1002/app.39953> (2014).
67. Tantawy F. E., Ghamdi A. A., Heniti S., Aal N. A. A novel conducting nanocomposites containing phenolic resin/carbon nanoparticles for electromagnetic wave shielding effectiveness at microwave frequency. *Int. J. Nanomanuf.* 2009. Vol. 4, P. 51-59.
68. Сенік І. В., Барсуков В. З., Короташ І. В. Вуглеграфітові матеріали для захисту від електромагнітного випромінювання. *Вісник КНУТД*. 2016. № 4. С. 93–99.
69. Мелешко А. И., Половников С. П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. Москва: Саянс-Прес, 2007. 102 с.

70. Krueger Q. J., King J. A. Synergistic effects of carbon fillers on shielding effectiveness in conductive nylon 6,6- and polycarbonate-based resins. *Adv. Polym. Technol.* 2003. Vol. 22, P. 96-111.
71. Jou W. S., Wu T. L., W H J S.K. Chiu Electromagnetic shielding of nylon-66 composites applied to laser modules. *Cheng Electron. Mater.* 2001. Vol. 30, P. 1287-1293.
72. Куриптя Я. А., Савченко Б. М., Шостак Т. С., Новак Д. С., Іскандаров Р. Ш. Електропровідні полімерні гібридні композити на основі полівінілхлориду. *Вісник КНУТД*. 2016. №3 (98). С. 166-172.
73. Ma P. C., Liu M., Zhang H. Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hibrid fillers of carbon nanotubes and carbon black. *Applied Materials and Interfaces*. 2009. Vol. 1, No 5. P.1090-1096
74. Benedek G., Milani P., Ralchenko V. G. Nanostructured carbon for advanced applications. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Nanostructured Carbon for Advanced Applications. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. 365 p.
75. Mondal S., Nayak L., Rahaman M., Aldalbahi A., Chaki T. K., Khastgir D., Das N. C. An effective strategy to enhance mechanical, electrical, and electromagnetic shielding effectiveness of chlorinated polyethylene-carbon nanofiber nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*. 2017. Vol. 109, P.155-169. doi:10.1016/j.compositesb.2016.10.049
76. Технологія функціональних і нанопокриттів (Ч2): навч. посібник. Краматорськ, 2019. 126 с. URL: http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/tiup/metod/nm2020/%D0%A2%D0%A4%D0%9D%D0%9F_2_%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D1%81%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82.pdf (дата звернення 11.11.2020).
77. Bhaskar Garg, Tanuja Bisht, Yong-Chien Ling. Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: a comprehensive perspective. *Molecules*. 2014. Vol. 19, No 9. P. 14582-14614.

- 78.Chen Z., Xu C., Ma C. Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding. *Advanced materials*. 2013. Vol. 25, No 9. P.1296.
- 79.Zhang H. B., Yan Q., Zheng W. G., He Z. X., Yu Z. Z. Tough graphene-polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2011. Vol. 3, P. 918-924.
- 80.Eswaraiah V., Sankaranarayanan V., Ramaprabhu S. Functionalized Graphene– PVDF Foam Composites for EMI Shielding. *Macromol. Mater. Eng.* 2011. Vol. 296, No 10. P. 894-898.
- 81.Kim S., Oh J. S., Kim M. G., Jang W., Wang M. M., Kim Y., Seo H. W., Kim Y. C., Lee J. H., Lee Y., Do Nam J. Electromagnetic interference (EMI) transparent shielding of reduced graphene oxide (RGO) interleaved structure fabricated by electrophoretic deposition. *ACS Appl. Mater.* 2014. Vol. 6, P. 17647–17653. <https://doi.org/10.1021/am503893v>.
- 82.Liang J., Wang Y., Huang Y., Ma Y., Liu Z., Cai J., Zhang C., Gao H., Chen Y. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*. 2009. Vol. 47, No 3. P. 922-925.
- 83.Joseph J., Sharma A., Sahoo B., Paul J., Sidpara A.M. PVA/ MLG/ MWCNT hybrid composites for X band EMI shielding – study of mechanical, electrical, thermal and tribological properties. *Mater. Today Commun.* 2020. Vol. 23, P. 100941.
- 84.Mondal S., Ganguly S., Rahaman M. A strategy to achieve enhanced electromagnetic interference shielding at low concentration with a new generation of conductive carbon black in a chlorinated polyethylene elastomeric matrix. *Phys. Chem.* 2016. Vol. 18, P. 24591-24599.
- 85.Губин С. П., Грачев С. В. Графен и родственные наноформы углерода. Москва: Либроком, 2012. 104 с.
- 86.Geim A. K., Novosebov K. S. The rise of graphene. *Nature materials*. 2007. Vol. 6, P. 183-191.

87. Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y. S. Graphene and its applications a review. *Git. Rev. Solid state mater. Sci.* 2010. Vol. 35, P. 52-71.
88. Мищенко В. В., Ткачев А. Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. Москва: Машиностроение, 2008. 320 с.
89. Шебаков С. М., Стребков Д. С., Кожевников Ю. А., Шебаков М. С. Структура, технология и свойства углеродных нанотрубок. *Достижения науки и техники АПК.* 2011. № 7. С. 63-65.
90. Trastenson E. T., Ren Z., Tsu-Wei Choi. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: review. *Composites science and Technology.* 2001. Vol. 61, P. 1899-1912.
91. Харрис С. П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Москва: Техносфера, 2003. 336 с.
92. Silva V. A., Folgueras L. de C., Candido G. M., Paula A. L., Rezende M. C., Costa M. L. Nanostructured composites based on carbon nanotubes and epoxy resin for use as radar absorbing materials. *Mater. Res.* 2013. Vol. 16, P. 1299-1308.
93. Kato Y., Horibe M., Ata S., Yamada T., Hata K. Stretchable electromagnetic inter refence shielding materials made of a long single-walled carbon-nanotube elastomer composite. *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, P. 10841-10847.
94. Liu Z., Bai G., Huang Y., Ma Y., Du F., Li F., Guo T., Chen Y. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites. *Carbon N. Y.* 2007. Vol. 45, P. 821-827.
95. Mondal S., Das P., Ganguly S., Ravindren R., Remanan S. Thermal-air ageing treatment on mechanical, electrical, and electromagnetic interference shielding properties of lightweight carbon nanotube based polymer nanocomposites. *Compos. Part A.* 2018. Vol. 107, P. 447-460.
96. Zeng Z., Chen M., Jin H., Li W., Xue X., Zhou L., Pei Y., Zhang H., Zhang Z. Thin and flexible multi-walled carbon nanotube/waterborne polyurethane

- composites with high-performance electromagnetic interference shielding. *Carbon N. Y.* 2016. Vol. 96, P. 768-777.
97. Micheli D., Pastore R., Apollo C., Marchetti M., Gradoni G., Primiani V. M., Moglie F. Broadband electromagnetic absorbers using carbon nanostructurebased composites. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 2011. Vol. 59, P. 2633-26646.
98. Choi J., Jung H. T. A new triple-layered composite for high-performance broadband microwave absorption. *Compos. Struct.* 2015. Vol. 122, P. 166-171.
99. Park S. H., Ha J. H. Improved electromagnetic interference shielding properties through the use of segregate carbon nanotube networks. *Materials.* 2019. Vol. 12, No 9. P. 1395.
100. Song Q., Ye F., Yin X. Carbon nanotube–multilayered graphene edge plane core–shell hybrid foams for ultrahigh-performance electromagnetic-interference shielding. *Advanced Materials.* 2017. Vol. 29, No 31. P. 1701583
101. Вовченко Л. Л., Мацуй Л. Ю., Олейник В. В., Лаунец В. Л., Загородний В.В., Ле Норманд Ф. Резонансний характер взаємодії многослойних углеродних нанотрубок з випромінюванням міліметрового діапазону хвиль. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: Зб. наук. пр. Київ: РВВ ІМФ, 2011. Т. 9. № 4. С. 759-769.*
102. Проценко І. Ю. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці П57: підручник. Суми: Сумський державний університет, 2017. 155 с.
103. Кушнір А. І., Волошина І. М., Зінченко О. А. Наноматеріали: різноманітність і можливості застосування. *Наукові праці НУХТ.* 2016. Т. 22, № 2. С. 46-53.
104. Елецкий А. В., Смирнов В. М. Фуллерены. *Успехи физических наук.* 1993. № 2. С. 33-58.

105. Способ получения частиц углерода луковичной структуры : пат. 2094370 РФ, МПК6 С 01 В 031/00, С 01 В 031/02 / В.М. Титов, И.Ю. Мальков, В.Л. Кузнецов, А.Л. Чувилин; заявитель Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. № 93048521; заявл. 19.10.1993; опубл. 27.10.1997.
106. Kurytya Y., Sova N., Savchenko B., Slietsov A., Plavan V. Design of electrically conducting polymer hybrid composites based on polyvinyl chloride and polyethylene. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 3, No 6(81). P. 26-32.
107. Банний В. А., Царенко И. В. Радиопоглощающие материалы на основе наполненного полиэтилена. *Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого*. 2009. №4(39).
108. Stewart W. Mobile phones and health : report of c/o national radiological protection board. Chilton : Independent expert group on mobile phones, 2000. 168 p.
109. Dawson T. W., Caputa K., Stuchly M. A. Pacemaker interference by magnetic fields at power line frequencies. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*. 2002. Vol. 49, No 3. P. 254-262.
110. Soloman M. A., Kurian P., Anantharaman M. R., Joy P. A. Effect of carbon black on the mechanical and dielectric properties of rubber ferrite composites containing barium ferrite. *Journal of applied polymer science*. 2003. Vol. 89, No 3. P. 7697-78.
111. Pozar D. M. Microwave engineering. University of Massachusetts at Amherst. Hoboken : John Wiley & Sons, 2005. 756 p.
112. Аль-Дилами А. А. Экраны электромагнитного излучения на основе алюминия и его пористых оксидов для пассивных технических средств защиты информации : автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. тех. наук : 05.13.19 М-во образования Республики Беларусь, Минск : БГУИР, 2015. 22 с.

113. Ковальчук Н. В., Насонова Н. В., Али Альхамруни М., Позняк А. А. Экранирующие характеристики текстильных раствородержащих матриц. *Доклады БГУИР*. 2011. № 8. С. 27-33.
114. Sumit Kumar, Anil Ohlan, Prashant Kumar, Vivek Verma. Improved electromagnetic interference shielding response of polyaniline containing magnetic nano-ferrites. *Journal of superconductivity and novel magnetism*. 2020. Vol. 33, P. 1187-1198.
115. Fayzan Shakir M., Asra Tariq, Rehan Z. A., Yasir Nawab. Effect of Nickel-spinal-Ferrites on EMI shielding properties of polystyrene/polyaniline blend. *SN Applied Sciences*. 2020. Vol. 2, No 4. P. 1-13.
116. Singh Ranjana, Suresh G. Kulkarni. Nanocomposites based on transition metal oxides in polyvinyl alcohol for EMI shielding application. *Polym. Bull*. 2014. Vol. 71, P. 497-513. DOI 10.1007/s00289-013-1073-2
117. Ibrar Ahmed, Rahim Jan, Ahmad Nawaz Khan. Graphene-ferrites interaction for enhanced EMI shielding effectiveness of hybrid polymer composites. *Mater. Res. Express*. 2020. Vol. 7, P.1-8.
118. Naishadham K. Shielding effectiveness of conductive polymers. *IEEE Trans Electromag Compat*. 1992. Vol. 34, No 1. P. 47-50.
119. Naishadham K. Microwave characterization of polymeric materials with potential applications in electromagnetic interference shielding proceedings. *SAMPE* : abstract of 7th International electronics conference. 1994. Vol. 7, P. 252-265.
120. Naishadham K., Kadaba P. K. Measurement of the microwave conductivity of a polymeric material with potential applications in absorbers and shielding. *IEEE Trans Microw Theory Tech*. 1991. Vol. 39, No 7. P.1158-1164.
121. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *Synth Met*. 2001. Vol. 105, No 36. P. 8475-8491.

122. Yoshino K., Tabata M., Kaneto K., Ohsawa T. Application and characteristics of conducting polymer as radiation shielding material. *Japanese J Appl Phys Lett.* 1985. Vol. 2, No 24. P.693-699.
123. Kanyak A., Unsworth J., Clout R. Study of microwave transmission, reflection, absorption, and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films. *J Appl Polym Sci.* 1994. Vol. 54, No 3. P.269-278.
124. Eswaraiah V., Sankaranarayanan V., Ramaprabhu S. Inorganic nanotubes reinforced polyvinylidene fluoride composites as low-cost electromagnetic interference shielding materials. *Nanoscale Res Lett.* 2011. Vol. 6, No 137. P. 1-11.
125. Wei Y., Tian J., MacDiarmid A. G. Preparation and conductivities of fullerene doped polyaniline. *J Chem Soc Chem Commun.* 1993. Vol. 7, P. 603-604.
126. Li L., Chung D. D. L. Electrical and mechanical properties of electrically conductive polyethersulfone composite. *Composites.* 1994. Vol. 25, No 3. P. 215-224.
127. Feng X., Liao G., Du J. Electrical conductivity and microwave absorbing properties of nickel-coated multiwalled carbon nanotubes/poly(phthalazinone ether sulfone ketones composites. *Polym Eng Sci.* 2008. Vol. 48, No 5. P.1007-1014.
128. Li L., Chung D. D. L. Electrically conducting powder filled polyimidesiloxane. *Composites.* 1991. Vol. 22, No 3. P. 211-218.
129. Fan Z. J., Luo G. H., Zhang Z. F. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites. *Mater Sci Eng.* 2006. Vol. 132, P. 85-89.
130. Kaynak A., Polat A., Yilmazer U. Some microwave and mechanical properties of carbon fiberpolypropylene and carbon black-polypropylene composites. *Mater Res Bull.* 1996. Vol. 31, No 10. P.1195-1206.
131. Розенберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. Ленинград : Химия, 1983. 280 с.

132. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. Академия наук СССР: Москва, 1982. Т. 1. 262 с.
133. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. Академия наук СССР: Москва, 1982. Т. 2. 306 с.
134. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Ленинград : Химия, 1979. 144 с.
135. Байклз Н., Сегаль Л. Целлюлоза и ее производные / под ред. Роговина З. А. Москва : Издательство Мир, 1974. Т. 1. 500 с.
136. Байклз Н., Сегаль Л. Целлюлоза и ее производные / под ред. Роговина З. А. Москва : Издательство Мир, 1974. Т. 2. 510 с.
137. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт. Академия наук СССР: Москва, 1960. 282 с
138. Котенко Н. П. Полимеры со специальными свойствами. Учебно-методическое пособие к практическим занятиям и лабораторным работам для студентов магистратуры направления подготовки «Химическая технология»: Новочеркасск, ЮРГПУ (НПИ), 2017. 41 с
139. Хасбиуллин Р. Р., Костина Ю. В., Петрова Т. Ф. Остаточная вода в поливиниловом спирте. *ПВМС. Сер. А*. 2014. Т. 58, № 5. С. 491-500.
140. Афанасьева Н. И., Тельтевская С. Е., Макаревич Н. А., Парфенова Л. Н. Структура и физико-химические свойства лигносульфанатов. Екатеринбург, 2005. 162 с.
141. Barsukov I. V., Gallego M. A., Doninger J. E. Novel materials for electrochemical power sources – introduction of PUREBLACK[®] Carbons. *J. Power Sources*. 2006. Vol 2, P. 288-299.
142. ГОСТ 21119.8-75. Межгосударственный стандарт. Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение маслостойкости (ИСО 787-5-80). [Дата введения 28.08.75].
143. Габ І., Стецюк Т. В., Костюк Б. Д. Методично-апаратурна розробка для дослідження змочування твердих тіл низькотемпературними рідинами в земних умовах та при дії

- мікрогравітації на борту МКС. *Ж. Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2012. Вып. 45. С. 41-47.
144. ГОСТ 31149-2014. Межгосударственный стандарт. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза (ISO 2409:2013) [Введен от 25 июня 2014 г.].
145. М88 Украины 90.256–2004. Методика определения удельной магнитной восприимчивости порошков сверхтвердых материалов (СТМ). Киев. ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. 9 с.
146. Буди́ко О. В., Бутенко О. О., Черниш О.В., Хоменко В. Г., Твердохліб В. С., Барсуков В. З. Використання ультразвуку в процесі виготовлення електропровідних покриттів на основі вуглецевих матеріалів. *Вісник КНУТД*. 2020. № 4(148). С.82.-93
147. Бутенко О. О., Черниш О. В., Хоменко В. Г., Твердохліб В. С., Барсуков В. З. Особливості впливу наноматеріалів на екранування електромагнітного випромінювання композитами . *Вісник КНУТД*. 2020. № 3(146). С.155-164.
148. ASTM-ES7. Test method for measuring the electromagnetic shielding effectiveness of planar materials [withdrawn in 1983]. Published By: ASTM International (ASTM) 1983.
149. <https://www.keycom.co.jp/eproducts/sem/sem01/page.html>
150. Kang W., Li H. Enhancement of flaky graphite cleaning by ultrasonic treatment. *Royal Society Open Science*. 2019. Vol. 6, No 12. P. 1-11.
151. Guittonneau F., Abdelouas A., Grambow B., Huclier S. The effect of high power ultrasound on an aqueous suspension of graphite. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010. Vol. 17, No 2. P. 391-398.
152. Буди́ко О. В., Бутенко О. О., Хоменко В. Г., Короташ І. В., Твердохліб В. С., Барсуков В. З. Вплив морфології природніх графітів на екрануючі властивості композитних матеріалів. *Вісник КНУТД*. 2019. № 6(140). С. 48-57.

153. Wilburn F. Handbook of thermal analysis of construction materials. *Thermochimica acta*. Vol. 406, No 1-2. P. 249.
154. Бутенко О. О., Місюра А. І., Мамуня Є. П., Барсуков В. З., Хоменко В. Г. Термомеханічний аналіз електропровідних композитних матеріалів на основі полівінілбутирально. *Вісник КНУТД*. 2019. № 5(138). С. 141-149.
155. Senyk I., Kuryptia Ya., Barsukov V., Butenko O., Khomenko V. Development and application of thin wide-band screening composite materials. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, No 4. P. 771-778.
156. Yan D. X., Pang H., Li B. Structured reduced graphene oxide/polymer composites for ultra-efficient electromagnetic interference shielding. *Advanced functional materials*. 2015. Vol. 25, No 4. P. 559-566. (DOI: 10.1002/adfm.201403809)
157. Drakakis K., Sucheа M., Tudose V. Zinc oxide-graphene based composite layers for electromagnetic interference shielding in the GHz frequency range. *Thin solid films*. 2018. Vol. 65, P. 152-157.

ДОДАТОК А

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор КНУТД з наукової
та інноваційної діяльності
Людмила ГАНУЩАК-ЄФІМЕНКО
« 10 » 02 2021 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «ТЕРМАЛ ВІЖН
ТЕХНОЛОДЖИС»
Петро ЛЕСКОВ
« 10 » 02 2021 р.




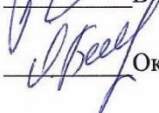
АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи Бутенко Оксани Олександрівни «Технології одержання композиційних покриттів для захисту від електромагнітного випромінювання на водній та безводній основі» в продукцію ТОВ «Термал Віжн Текнолоджис»



Комісія Товариства з обмеженою відповідальністю «ТЕРМАЛ ВІЖН ТЕХНОЛОДЖИС» в складі директора Лескова Петра, начальника виробництва Волкова Максима, головного бухгалтера Гурик Марини з одного боку і Київського національного університету технологій та дизайну (КНУТД) в складі виконавиці дисертаційної роботи Бутенко Оксани, наукового керівника роботи Барсукова В'ячеслава та проректора з наукової та інноваційної діяльності КНУТД Ганущак-Єфіменко Людмили з іншого боку склала цей Акт в тому, що станом на 1 лютого 2021 року Товариством виготовлено більше 3600 тепловізійних моно- та біноклярів, оптичних прицілів різних типів для потреб Збройних сил України, Національної гвардії України, Прикордонної служби та інших силових структур з використанням розроблених в дисертаційній роботі Бутенко О. О. складу і технології одержання композиційних покриттів для захисту від електромагнітного випромінювання.

Розроблене захисне вуглецево-полімерне покриття, яке використовує ефект синергетичної дії вуглецевих компонентів різної морфології, наноситься на внутрішню поверхню корпусних деталей тепловізійних моно- та біноклярів, оптичних прицілів виробництва «Термал Віжн Текнолоджис» торгівельної марки Archer, повністю забезпечує «електромагнітну сумісність» тепловізійних приладів з іншим електронним обладнанням, зокрема, з радіостанцією, а також дозволяє частково знизити «помітність» обладнання. При цьому забезпечується достатнє екранування в радіочастотному діапазоні, висока адгезія покриття, не змінюються конфігурація обладнання та габаритні показники. В діапазоні частот випромінювання від 500 МГц до 18 ГГц ефективність екранування електромагнітного випромінювання складає -20...-25 дБ (по вимірам згідно стандарту ASTM D4935) при товщині нанесення до 150 мкм і прийнятній собівартості покриття,

Від КНУТД

 В'ячеслав БАРСУКОВ
 Оксана БУТЕНКО

Від ТОВ «Термал Віжн Текнолоджис»

 Максим ВОЛКОВ
 Марина ГУРИК

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової та інноваційної
діяльності Київського національного
університету технологій та дизайну



Людмила ГАНУЦАК-СФІМЕНКО

« 11 » 02 2021 р.

АКТ

про впровадження в навчальний процес результатів дисертаційної роботи Бутенко Оксани Олександрівни «Технології одержання композиційних покриттів для захисту від електромагнітного випромінювання на водній та безводній основі»

Даний акт складений про те, що результати дисертаційної роботи Бутенко Оксани Олександрівни на тему: «Технології одержання композиційних покриттів для захисту від електромагнітного випромінювання на водній та безводній основі» впроваджені в освітню діяльність, зокрема одержані і використані при підготовці курсових та магістерських дипломних робіт студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія освітньої програми «Технічна електрохімія та електрохімічна енергетика»:

1. Круглик Ю.О. «Технічний вуглець – компонент полімерних композиційних матеріалів», 2020 (науковий керівник д.х.н., проф. Барсуков В.З.)
2. Бугайова К.С. «Вплив природи полімерного зв'язуючого на електропровідність композиційних матеріалів», 2020 (науковий керівник д.х.н., проф. Барсуков В.З.)
3. Будько О.В. «Можливості застосування графітів українського виробництва в електропровідних композиційних матеріалах спеціального призначення», 2020 (науковий керівник д.х.н., проф. Барсуков В.З.)

Зав. кафедри електрохімічної
енергетики та хімії

В'ячеслав БАРСУКОВ