

І.В. Сенік, Я.А. Куриптя, В.З. Барсуков, О.О. Бутенко, В.Г. Хоменко

Розробка і застосування тонких широкополосних екрануючих композиційних матеріалів

Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, knutd@knutd.edu.ua

Робота присвячена розробці ефективних композиційних матеріалів з використанням вуглецевих наповнювачів різної морфології, їх дослідженню та застосуванню в широкодіапазонному діапазоні частот.

Дослідження електромагнітних втрат проводили за міжнародними стандартами ASTM D4935, IEEE-STD-299 та стандартом Міноборони США MIL-STD 461F.

Проаналізовано вплив гібридного вуглецевого наноматеріалу «графен/нанотрубки» на електрофізичні властивості композиційного матеріалу. В результаті досліджень розроблені лабораторні технології виготовлення композиційних покриттів у формі фарби на водній і неводній (спиртової) основі з використанням вуглецевих наповнювачів різної морфології, а також магнетиту. Екрануючі властивості більшості створених композитів оцінені в діапазоні частот від 50 МГц до 30 ГГц.

Державним підприємством «Всеукраїнський центр стандартизації, метрології, сертифікації і захисту прав споживачів» (тут і далі «Укрметртестстандарт») проведені порівняльні випробування розробленого покриття (фарби) з захисним покриттям #842 MG Chemicals (Burlington, Ontario, Canada) на основі мікрочастинок срібла. Зроблений висновок, що розроблене захисне покриття не поступається канадському еталонному зразку в усьому дослідженому діапазоні частот, маючи при цьому значно нижчу собівартість і спрощену технологію нанесення.

Проведені дослідження по застосуванню композитної фарби для покриття складових деталей деяких приладів радіаційного контролю бренду Ecotest, зокрема багатоцільового дозиметру-радіометру типу МКС-УМ.

Розроблені композити на неводній основі вже знайшли широке практичне застосування для вирішення проблеми електронної сумісності шляхом нанесення шару 150–200 мкм на внутрішню поверхню тепловізорів і оптичних прицілів бренду ARCHER.

Розроблені композити на водній основі можна використовувати для внутрішньої обробки приміщень, при формуванні електромагнітних екранів, тонких градієнтних покриттів для захисту людини від електромагнітного випромінювання в НВЧ-діапазоні.

Ключові слова: гібридний вуглецевий наноматеріал, полімерна матриця, електромагнітне екранування, широкодіапазонний екрануючий композит.

Подано до редакції 8.12.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

Вступ

Швидкий розвиток електронних пристроїв і гаджетів бездротового зв'язку, та їх постійне використання у повсякденному житті неминуче створює в оточуючому середовищі сильне електромагнітне випромінювання (ЕМВ) [1]. Через

інтенсивне зростання розповсюдження електроніки, засобів мовлення та телезв'язку, неможливо уникнути впливу всіляких видів ЕМВ [2]. На сьогоднішній день людина з усіх сторін оточена ЕМВ, що виникають від різноманітних електронних пристроїв (рис. 1).

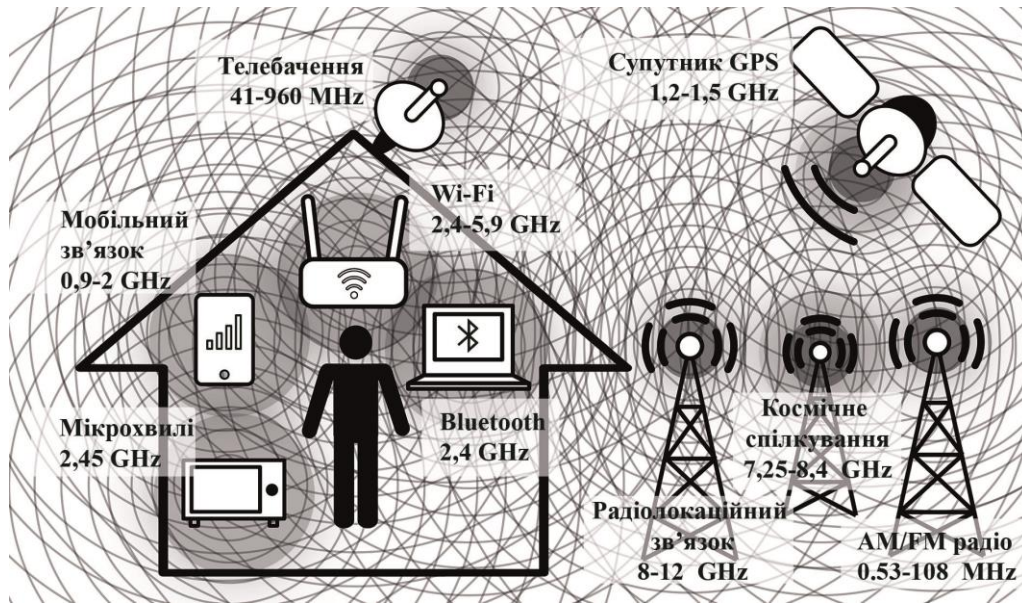


Рис. 1. Основні джерела ЕМР у повсякденному житті.

ЕМВ впливає не тільки на роботу електронних приладів (так звана проблема «сумісності»), але також значно шкодить навколишньому середовищу [3-6] та впливає на здоров'я людини [7], спричиняючи при певних умовах такі серйозні захворювання, як пухлина мозку [8] та лейкемія [9, 10]. Разом з цим, дуже суттєвим є питання інформаційної безпеки, яке потребує не тільки екранування, але і комплексного технічного рішення.

Сьогодні основним способом по зменшенню негативного впливу ЕМВ є розробка засобів захисту для електронних приладів, людини та оточуючого середовища, а саме створення різного роду екрануючих [11] та поглинаючих [12, 13] матеріалів. Такі матеріали мають широкий спектр застосування, включаючи комерційну та наукову електроніку, антенні системи, дослідження космосу та медичні прилади [14], широкий спектр військових програм [15-18]. Станом на сьогодні, метали залишаються найкращими матеріалами для електромагнітного екранування, але вони мають ряд значних недоліків: висока собівартість, велика густина, більшість з них мають погану корозійну стійкість, складність монтажних робіт конструкцій з них, дуже низький коефіцієнт поглинання ЕМВ [19, 20]. Саме тому ще більш перспективними у використанні можуть бути полімерні композити, наповнені вуглецевими матеріалами. Поєднання у композитах прозорих для ЕМВ полімерів та вуглецевих наповнювачів різної структури та морфології дозволяє створити матеріали, що частково або повністю перекривають недоліки металів [21]. Такі композитні матеріали мають низьку щільність, високу провідність, хорошу технологічність та нижчу вартість у порівнянні із захисними матеріалами, наповнених металами [22-24]. З полімерних композиційних матеріалів можуть виготовлятися листові матеріали, корпуси електронного обладнання, фарбові покриття. Останні виявляють до себе особливу цікавість через їхню перспективність: з ними легко працювати в складно-

профільних конструкціях, можливо забезпечити цілісне безшовне покриття, що зменшує ризики витоку енергії, можливо сформувати надійний тонкий електромагнітний екран.

Зазвичай, для електромагнітного екранування в електронному обладнанні часто використовують фарбові покриття з металевими наповнювачами нікелю, міді та срібла. Такі композитні матеріали за рівнем екранування близькі до тонких металевих екранів і забезпечують ефективність екранування до -70...-80 дБ. Проте вони мають ряд суттєвих недоліків, пов'язаних з металевими наповнювачами: застосування токсичних органічних розчинників, окиснення металевого наповнювача, швидке осідання наповнювача, швидкий час отвердження, а також суттєвий вклад в кінцеву вагу приладу та його собівартість. Тому фарбові покриття, які наповнені металевими наповнювачами, складно застосовувати для захисту великих (безехові камери, житлові приміщення, великі панелі електроприладів) та складно-профільних об'єктів (наприклад, корпуси тепловізорів, дозиметрів радіаційної розвідки та ін.). В якості альтернативи металевим наповнювачам широко застосовуються вуглецеві матеріали.

На кафедрі електрохімічної енергетики і хімії КНУТД традиційно ведуться дослідження різноманітних вуглеграфітових матеріалів, електропровідних полімерів, вуглецевих наноматеріалів, гібридних полімерних композитів в якості активних матеріалів, головним чином, для хімічних джерел струму (<http://www.en.knutd.com.ua/university/faculties/fcht/hteheh/>). З початком військових дій на сході України (2014 рік) на кафедрі почалися дослідження по захисту електронного обладнання і людини від впливу ЕМВ, враховуючи важливість проблеми і наявний досвід роботи з вуглецевими, полімерними і композитними матеріалами.

Науковцями різних країн показана певна ефективність застосування таких вуглецевих

матеріалів як графіт [25], сажа [26, 27], вуглецеві нанотрубки [28], вуглецеві волокна [29], графені [30] та їх суміші в вуглець-полімерних композитах для електромагнітного екранування.

Зокрема, в роботі [31] поєднання багат шарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ) 4 мас.% з мікро волокнами 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 [32]. Гарні результати дає поєднання наноструктур «вуглецеві нанотрубки/багат шаровий графен», які дозволяють отримати -48 дБ при товщині 1,6 мм та густині 8,9 мг/см³ [33]. Електричні властивості одношарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) істотно залежать від їх геометричної будови, зокрема – від діаметру та хіральності. Необхідно відмітити, що вказана ефективність екранування сильно залежить від методики виміру (яка не завжди відповідає існуючим стандартам, оскільки стандартизоване обладнання дуже коштовне), а також від частотного діапазону і товщини шару (які не завжди наводяться). Тому до наведених в літературі кількісних даних треба ставитись досить обережно.

Проблема використання ВНТ полягає в складності їх диспергування у водному середовищі. Існує багато відомих методів створення дисперсій ВНТ, до них відносять методи функціоналізації поверхні, які детально описані в [34, 35], ультразвукове диспергування, в тому числі з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР) [36] та інші методи [37]. При виробництві фарбових покриттів це вносить додаткові операції та енерговитрати, а ПАРи негативно впливають на технологічний процес (підвищують піноутворення) та погіршують експлуатаційні характеристики (зменшують величину адгезії до субстрату та підвищують гідрофільність пліткових матеріалів). Через це найбільш технологічними серед вуглецевих матеріалів залишаються графіти, сажі, вуглецеві волокна та готові дисперсії нанорозмірних вуглецевих матеріалів без використання ПАР.

Підсумовуючи вищесказане, можна відмітити, що переважна більшість наукових робіт спрямована на створення та дослідження екрануючих матеріалів, які дають хороші показники екранування, але при відносно великих товщинах (2 мм і більше). Робіт, присвячених розробці тонких пліткових матеріалів (до 1 мм), особливо на основі водних емульсій полімерів, які б забезпечували екранування -30 дБ і більше, практично не існує. Саме тому основною метою даної роботи було розробити мульті-вуглецеві композитні матеріали типу фарб на водній і неводній основі, які б забезпечували ефективність екранування не гірше -30 дБ в широкому частотному діапазоні -50 МГц – 30 ГГц при товщині шару не більше 500 μм для подальшого його застосування в різноманітних технічних рішеннях проблеми електромагнітного екранування (ЕМЕ).

I. Матеріали і методи

В якості основних досліджуваних матеріалів було використано колоїдний графіт з середнім розміром часток 5 μм, лусковий акумуляторний графіт ГАК-2 з середнім розміром часток 25 - 30 μм (виробництва «Заваллівський графіт», Україна); пластинчатий графіт з середнім розміром часток 70 - 100 μм; вуглецеві волокна з розмірами часток: діаметр $d = 7 \mu\text{m}$, довжина $l = 50 - 100 \mu\text{m}$; високодисперсну сажу марки N330, графітізовану сажу марки Pureblack (США); стирол-акрилову емульсію, дисперсант для вуглецевих наповнювачів у водних системах та піногасник на основі модифікованого силікону; полівінілбутираль; композитний вуглецевий наноматеріал типу «графен/нанотрубки» марки SQG-CNT-90 (Китай).

Для виготовлення зразків полімерних композитів було використано наступне обладнання: лабораторне вібросто з багаторівневими наборними ситами, з частотою 1400 вібрацій на хв.; лабораторний швидкісний змішувач до 5000 об/хв з чашою об'ємом 2 л та фрезою діаметром 50мм; рамковий аплікатор для нанесення покриттів заданої товщини 0 - 2 мм, кроком 1 μм, та робочою шириною 100 мм.

Технологія виготовлення зразків включає наступні етапи: 1) класифікація (просіювання) колоїдно-графітового препарату та пластинчатого графіту за допомогою вібросто, для відсіву з графіту частинок розміром більше 40 μм та 100 μм відповідно; класифікація вуглецевих волокон, для відсіву довгих волокон та клубків розміром більше 100 μм, що можуть погіршувати однорідність композиту; 2) приготування дисперсії сажі: у швидкісний змішувач завантажують необхідну кількість води, дисперсанту та піногасника – суміш перемішують 5 хв, після чого в отриманий розчин поступово вводиться необхідна кількість високодисперсної гранульованої сажі; 3) змішування готової дисперсії сажі з іншими вуглецевими наповнювачами та функціональними добавками протягом 30 - 60 хвилин до утворення гомогенного стану. В'язкість фарби вимірювали та контролювали по віскозиметру ВЗ-4 ГОСТ 9070-75, час протікання через калібрований капіляр 4 мм має не перевищувати 100 с. Плівки композитних матеріалів формували на ізоляційній основі зі скла за допомогою ручного рамкового аплікатору при кімнатній температурі, висушували за нормальних умов протягом 30 хв, та при температурі 55 °С протягом 60 хв. Отримані плівки характеризувалися рівномірною та цілісною поверхнею та товщиною приблизно 30-60 μм.

Адгезія зразків до субстрату вимірювалася методом нанесення решітчастих надрізів ASTM D3359.

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

Для вимірювання ефективності екранування матеріалів тонких зразків (до 2 мм) в роботі були використані стандартизовані методи і обладнання

згідно з стандартами ASTM D4935 та IEEE-STD-299. Суть методу за стандартом ASTM D4935 полягає у використанні компактних TEM-комірок (Transversal ElectroMagnetic Cell). ASTM D4935 стандартизує досить вузький діапазон частот: від 30 МГц до 1,5 ГГц. Пов'язано це з тим, що в TEM-комірках, що мають описану в стандарті конструкцію, з ростом частоти спостерігаються різні паразитні процеси, які унеможливають точні вимірювання ефективності екранування. У роботі нами використані удосконалені TEM-комірки компанії KEYCOM Corp. (Японія). Компанія KEYCOM Corp. розширила частотний діапазон вимірювань до 18 ГГц. Для дослідження діапазону частот понад 18 ГГц, були проведені дослідження відповідно до стандарту IEEE-STD-299. Ефективність екранування зразків відповідно до стандарту IEEE-STD-299 розраховується за різницею рівня сигналу між антенами. Приймальна антена розташована в середині екранованої кімнати навпроти отвору. Ефективність екранування визначалась за результатами вимірювання сигналу з відкритим отвором та при його закритті досліджуваним зразком.

Вимірювання за стандартом Міноборони США MIL-STD 461F стосувалося не окремих матеріалів, а приладів в цілому, внутрішня поверхня яких була покрита тим чи іншим покриттям. Ці вимірювання здійснювалися на відповідному обладнанні в Державному підприємстві «Укрметртестстандарт», м. Київ.

II. Результати та обговорення

На початковому етапі дослідження ставилася задача удосконалення першого покоління фарби КНУТД, розробленої на основі колоїдного графіту, графітизованої сажі і полівінілбутиралу (ПВБ) [38]. Наукові дослідження показали наявність явно вираженого синергетичного ефекту при використанні в композиті суміші вуглецевих наповнювачів з різною структурою і морфологією (в даному випадку - графіту і сажі), що призводить до значного

збільшення ефективності екранування (SE), ніж вносила б проста арифметична сума SE_i від кожного окремого компоненту. Природа такого синергізму може бути пояснена тим, що поглинання і відбиття ЕМВ здійснюється, головним чином, на межі розділу фаз частинок, площа поверхні якої збільшується при використанні певних комбінацій наповнювачів. Тому використання в композиті певних комбінацій різномірних матеріалів з різноманітною структурою і морфологією частинок, особливо комбінацій мікро- і наноматеріалів, повинно, забезпечити достатнє для практичних цілей значення SE = -30 дБ (що еквівалентно послабленню інтенсивності ЕМВ в 1 000 разів). В якості електропровідного мікро-матеріалу в даному варіанті слугував колоїдний графіт, в якості іншого наноструктурованого матеріалу – графітизована сажа, в якій мікроскопія чітко фіксує графенові нано-розмірні області.

Певного покращення екрануючих властивостей першого покоління фарби (до -30 дБ і більше) і адгезії (до 4 – 5 балів для скла, кераміки, металів, полярних пластиків) вдалося досягнути за рахунок наступних факторів:

- 1) введення домішки магнетиту, який частково компенсує магнітну складову електромагнітної хвилі;
- 2) заміни високодисперсного колоїдного графіту на більш крупний, але разом з цим значно більш електропровідний графіт ГАК-2; це суттєво впливає на електричну складову електромагнітної хвилі;
- 3) використання ультразвукового диспергування суміші компонентів в спиртовому розчині, що сприяє дезінтеграції агломерованих частинок, створенню надійного електричного контакту та більш однорідному перемішуванню компонентів.

Необхідно відмітити, що не зважаючи на введення в суміш такого погано-електропровідного компоненту як магнетит, за рахунок оптимального вмісту компонентів і способу перемішування вдається отримати зразки (№ 5, 6) із значно меншим опором, ніж без магнетиту при такій самій товщині (№ 3, 4) – Таблиця 1.

Таблиця 1

Склад і деякі властивості зразків фарби на основі ПВБ

Компонент/Параметр	Одиниці вимірювання	Номер зразка					
		1	2	3	4	5	6
Графіт “Завалівський графіт”, UA	мас.%	80	-	60	60	50	50
сажа PUREBLACK “Superior Graphite Co.”, USA	мас.%	-	80	20	20	17	17
Магнетит КНУТД, UA	мас.%	-	-	-	-	17	17
ПВБ та розчинник	мас.%	20	20	20	20	16	16
Товщина шару	мікрон	60	60	60	125	60	125
Питомий поверхневий електричний опір	Ом на квадрат	15333	6667	400	128	133	24

Склад та властивості основних вуглецевих композитів на основі водорозчинної полімерної матриці

Компонент/Параметр	Одиниці вимірювання	Номер зразка			
		7	8	9	10
Графіт колоїдний	мас.%	13	-	26	-
Графіт пластинчатий	мас.%	-	17	-	-
Сажа	мас.%	7	9	-	-
Вуглецеві волокна	мас.%	20	26	-	26
SQG-CNT-90	мас.%	-	-	9	9
Полімерна емульсія та функціональні добавки	мас.%	15	15	15	15
Вода	мас.%	45	33	50	50
Питомий поверхневий електричний опір	Ом на квадрат	6,3	7	6,3	16,2
Адгезія до скла	бали (від 0 до 5 балів)	5	3	5	3

Розроблена і вдосконалена таким чином фарба дозволила успішно вирішити проблему електромагнітної сумісності тепловізорів з іншим електронним обладнанням (зокрема – радіостанцією) і зменшити «помітність» в радіочастотному діапазоні. Покриття легко наноситься тонким шаром (150 мкм) на внутрішню поверхню корпусних деталей тепловізорів складного профілю, забезпечує надійне зчеплення і ефективність екранування ЕМВ. На даний час виготовлено вже більше 3500 тепловізорів і оптичних прицілів бренду Archer з використанням цієї розробки для потреб ЗСУ, Нацгвардії і Прикордонних військ України.

Додатково проведені успішні випробування по застосуванню композитної фарби для покриття складових деталей деяких приладів радіаційного контролю бренду Ecotest, зокрема багатоцільового дозиметру-радіометру типу МКС-УМ в кількості понад 40 комплектів.

Державне підприємство «Укрметрестандарт» (м. Київ), проводило порівняння цієї фарби з найближчим закордонним аналогом - захисним покриттям #842 MG Chemicals (Burlington, Ontario, Canada) на основі мікрочастинок срібла. В результаті такого порівняння зроблено висновки, що: 1) розроблене захисне покриття не поступається канадському еталонному зразку на основі частинок срібла в усьому дослідженому діапазоні частот, маючи при цьому значно нижчу собівартість і спрощену технологію нанесення; 2) захисна фарба КНУТД забезпечує ефективне внутрішнє екранування електромагнітного випромінювання у відповідності до вимог стандарту MIL - STD 461F Міноборони США в дослідженому в ході порівняння діапазоні частот від 30 МГц до 1 ГГц.

Важливою характерною особливістю фарби цього типу є використання ПВБ в якості полімерного зв'язуючого. Це забезпечує достатньо високу адгезію фарби до широкого кола корпусних полімерних матеріалів, а також повну вологостійкість фарби, оскільки ПВБ добре розчиняється в етиловому та ізопропіловому спиртах, але не у воді. Такі властивості дуже важливі при використанні фарби для електронної апаратури, захисних екранів,

кораблів, підводних човнів, тощо.

Необхідно відмітити, що завдяки повній вологостійкості та адгезії до металів фарба демонструє чудові антикорозійні властивості в широкому температурному діапазоні, принаймні від -30 до +120 °С. Тому вона може знайти широке практичне застосування в будівництві і в побуті, зокрема в якості антикорозійного покриття трубопроводів гарячого і холодного водопостачання.

Зрозуміло, що для екранування внутрішніх спеціальних і побутових приміщень для захисту інформації, захисту людей від ЕМВ бажано мати водорозчинну фарбу на відповідному полімері, зокрема на основі стирол-акрилової емульсії. Тому основні подальші зусилля були присвячені розробці саме водорозчинній фарбі.

Співвідношення наповнювачів підбиралося відповідно до структури і морфології матеріалів. Сажа та графен/нанотрубки характеризуються невеликою насипною густиною та великою питомою площею поверхні, тож 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 35 – 30 % (табл. 2).

Шляхом експериментального моделювання композитів було знайдено оптимальне співвідношення та поєднання вуглецевих матеріалів трьох типів: вуглецеві волокна, колоїдний графіт та сажа приблизно у співвідношенні 3:2:1 масових частин (композити № 7-8, табл. 2), відповідно. В такому композиті вуглецеві волокна утворюють струмопровідний каркас та виступають в якості армуючого компоненту: 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 та полягає в багаторазовому відбиванні від поверхні часток в середині 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 (за абсолютною величиною) такого композиційного матеріалу зображено на рис. 2 для композиту № 7.

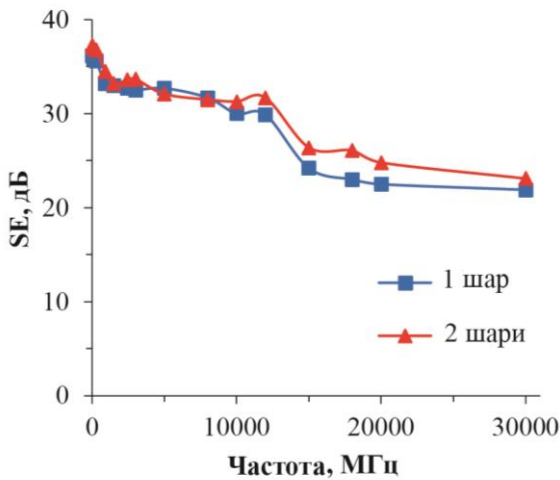


Рис. 2. Залежність ефективності екранування композиту № 7 від кількості нанесених шарів.

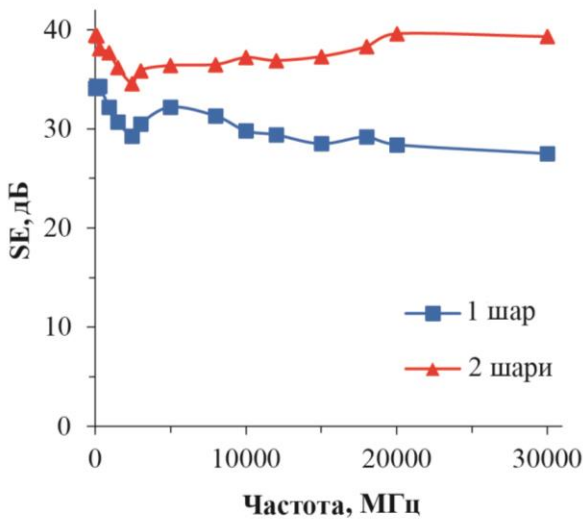


Рис. 3. Залежність ефективності екранування композиту № 9 від кількості нанесених шарів.

На рис. 2 чітко видно, що композит № 7 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 (Ку 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 [30, 39, 40] відзначається висока ефективність використання графену для екранування.

Разом з цим, отримання тонкошарових покриттів у формі фарби з використанням графену або нанотрубок викликає великі труднощі. Тому ми прийняли рішення спробувати створити фарбу з використанням гібридного композитного вуглецевого наноматеріалу SQG-CNT-90.

Матеріал є цікавим для застосування в екрануючих композитах через свою структуру. Він синтезується з графену та вуглецевих нанотрубок в певному співвідношенні та поєднує в собі властивості обох матеріалів – високу електропровідність графенів та поглинаючі властивості БВНТ.

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, призводить до економії витрат на матеріали та енергозатрат при виготовленні композиційного матеріалу №9. Композиційний матеріал № 9 також характеризувався нижчою в'язкістю та нижчим ступенем наповнення, що теж є важливим економічним показником.

Застосування графен/ВНТ нанокompозиту разом з іншими вуглецевими матеріалами дозволяє знизити загальний вміст вуглецевих матеріалів та суттєво покращити електро-фізичні показники пліткових матеріалів (таблиця 2 зразок № 9, рис. 3). Цікаво, що поєднання графен/ВНТ нанокompозиту з вуглецевими волокнами не дало очікуваних результатів, а от поєднання графен/ВНТ 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).

Висновки

Розроблені покриття (фарби) на неводній (спиртовій) основі забезпечують ефективне екранування на рівні -30 дБ і більше в частотному діапазоні від 30 МГц до принаймні 30 ГГц; чудову адгезію до широкого кола матеріалів (полярні пластики, метали, кераміка, скло, деревина та ін.); повну вологостійкість і антикорозійні властивості. Ця фарба вже зараз знаходить практичне застосування для покриття різноманітної електронної апаратури, в будівництві і повсякденному побуті.

Розроблено композитні матеріали у вигляді фарби на основі водної емульсії полімерів, що можуть забезпечувати високу ефективність екранування на рівні -33...-23 дБ в діапазоні частот від 50 МГц до 30 ГГц.

Під час досліджень було знайдено оптимальне співвідношення та поєднання вуглецевих матеріалів трьох типів: вуглецеві волокна, колоїдний графіт та сажа приблизно у співвідношенні 3:2:1 масових частин, відповідно.

Розроблено широкополосний екрануючий композиційний матеріал у вигляді фарби на основі водної емульсії полімерів з використанням

композитного вуглецевого наноматеріалу, що може забезпечувати високу ефективність екранування на рівні -35...-40 ДБ в діапазоні частот від 50 МГц до принаймні 30 ГГц.

Застосування у фарбовому покритті композитного вуглецевого наноматеріалу дозволяє зменшити деякі економічні показники, зокрема ступінь наповнення, кількість необхідних операцій в технології виготовлення, час виготовлення кінцевого композиту.

Подяка

Автори вдячні за фінансову підтримку досліджень Міністерству освіти і науки України (держбюджетна тема 16.02.48 ДБ) і Науковому

комітету НАТО (програма «Наука заради миру і безпеки», проект G5477).

Сеник І.В. – к.т.н., старший науковий співробітник;
Куриптя Я.А. – к.т.н., старший науковий співробітник;
Барсуков В.З. – професор, д.х.н., завідувач кафедри електрохімічної енергетики та хімії;
Бутенко О.О. – магістр (хімічні технології та інженерія), аспірант кафедри електрохімічної енергетики та хімії;
Хоменко В.Г. – к.т.н., провідний науковий співробітник.

- [1] M.H. Al-Saleh, U. Sundararaj, Carbon 47(3), 1738 (2009) (DOI: [10.1016/j.carbon.2009.02.030](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.030)).
- [2] D.A. Savitz, Environmental health perspectives 101(4), 83 (1993) (DOI: [10.1289/ehp.93101s483](https://doi.org/10.1289/ehp.93101s483)).
- [3] J. Wu, J. Chen, Y. Zhao, W. Liu, W. Zhang, Composites Part B: Engineering 105, 167 (2016) (DOI: [10.1016/j.compositesb.2016.08.042](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.08.042)).
- [4] C. Xia, J. Yu, S. Q. Shi, Y. Qiu, L. Cai, H. F. Wu, H. Zhang, Composites Part B: Engineering 114, 121 (2017) (DOI: [10.1016/j.compositesb.2017.01.044](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.01.044)).
- [5] Y.J. Chen, Y. Li, B.T.T. Chu, I.T. Kuo, M. Yip, N. Tai, Composites Part B: Engineering 70, 231 (2015) (DOI: [10.1016/j.compositesb.2014.11.006](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.11.006)).
- [6] X. Yin, Y. Xue, L. Zhang, L. Cheng, Ceramics International 38(3), 2421 (2012) (DOI: [10.1016/j.ceramint.2011.11.008](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.008)).
- [7] R.S. Kasevich, IEEE Spectrum 39(8), 15 (2002) (DOI: [10.1109/MSPEC.2002.1021945](https://doi.org/10.1109/MSPEC.2002.1021945)).
- [8] R. Baan, Y. Grosse, B. Lauby-Secretan, F. El Ghissassi, V. Bouvard, L. Benbrahim-Tallaa, K. Straif, The lancet oncology 12(7), 624 (2011) (DOI: [10.1016/S1470-2045\(11\)70147-4](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(11)70147-4)).
- [9] J. Schüz, A. Ahlbom, Radiation protection dosimetry 132(2), 202 (2008) (DOI: [10.1093/rpd/ncn270](https://doi.org/10.1093/rpd/ncn270)).
- [10] J. Grellier, P. Ravazzani, E. Cardis, Environment international 62, 55 (2014) (DOI: [10.1016/j.envint.2013.09.017](https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.09.017)).
- [11] C. Wang, Y. Ding, Y. Yuan, X. He, S. Wu, S. Hu, Y. Li, Journal of Materials Chemistry C. 3(45), 11893 (2015) (DOI: [10.1039/C5TC03127C](https://doi.org/10.1039/C5TC03127C)).
- [12] Y. Mamunya, L. Matzui, L. Vovchenko, O. Maruzhenko, V. Oliynyk, S. Pusz, U. Szeluga, Composites Science and Technology 170, 51 (2019) (DOI: [10.1016/j.compscitech.2018.11.037](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.11.037)).
- [13] L. Vovchenko, L. Matzui, V. Oliynyk, V. Launets, Y. Mamunya, O. Maruzhenko, Molecular Crystals and Liquid Crystals 672(1), 186 (2018) (DOI: [10.1080/15421406.2018.1555349](https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1555349)).
- [14] J. Guo, H. Song, H. Liu, C. Luo, Y. Ren, T. Ding, J. Kong, Journal of Materials Chemistry C. 5(22), 5334 (2017) (DOI: [10.1039/C7TC01502J](https://doi.org/10.1039/C7TC01502J)).
- [15] P. Saville, Review of radar absorbing materials (DRDC Atlantic, Dartmouth, 2005).
- [16] Y. Fan, H. Yang, X. Liu, H. Zhu, G. Zou, Journal of Alloys and Compounds 461(1-2), 490 (2008) (DOI: [10.1016/j.jallcom.2007.07.034](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.034)).
- [17] D. Micheli, A. Vricella, R. Pastore, M. Marchetti, Carbon 77, 756 (2014) (DOI: [10.1016/j.carbon.2014.05.080](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.080)).
- [18] G.A. Rao, S.P. Mahulikar, The aeronautical journal 106(1066), 629 (2002) (DOI: [10.1017/S0001924000011702](https://doi.org/10.1017/S0001924000011702)).
- [19] H.K. Kim, M.S. Kim, K. Song, Y.H. Park, S.H. Kim, J. Joo, J.Y. Lee, Synthetic Metals 135, 105 (2003) (DOI: [10.1016/S0379-6779\(02\)00876-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00876-7)).
- [20] E.J. Carlson, Materials performance 29(7), 76 (1990) (DOI: [10.1007/978-0-387-46096-3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-46096-3)).
- [21] C. Li, C. Zhou, J. Lv, B. Liang, R. Li, Y. Liu, G. Yang, Carbon 149, 190 (2019) (DOI: [10.1016/j.carbon.2019.04.012](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.012)).
- [22] D.X. Yan, P.G. Ren, H. Pang, Q. Fu, M.B. Yang, Z.M. Li, Journal of Materials Chemistry 22(36), 18772 (2012) (DOI: [10.1039/c2jm32692b](https://doi.org/10.1039/c2jm32692b)).
- [23] G.A. Gelves, M.H. Al-Saleh, U. Sundararaj, Journal of Materials Chemistry 21(3), 829 (2011) (DOI: [10.1039/c0jm02546a](https://doi.org/10.1039/c0jm02546a)).
- [24] M. Mahmoodi, M. Arjmand, U. Sundararaj, S. Park, Carbon 50(4), 1455 (2012) (DOI: [10.1016/j.carbon.2011.11.004](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.004)).
- [25] U.J. Mahanta, J.P. Gogoi, D. Borah, N.S. Bhattacharyya, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 26(1), 194 (2019) (DOI: [10.1109/TDEI.2018.007443](https://doi.org/10.1109/TDEI.2018.007443)).
- [26] P. Mehdizadeh, H. Jahangiri, Journal of Nanostructures 6(2), 140 (2016) (DOI: [10.7508/jns.2016.02.006](https://doi.org/10.7508/jns.2016.02.006)).

- [27] J. Tang, S. Bi, X. Wang, G.L. Hou, X.J. Su, C.H. Liu, H. Li, *Journal of Materials Science* 54(22), 13990 (2019) (DOI:10.1007/s10853-019-03902-0).
- [28] S. Pande, A. Chaudhary, D. Patel, B.P. Singh, R.B. Mathur, *Rsc Advances* 4(27), 13839 (2014) (DOI: 10.1039/c3ra47387b).
- [29] S.İ. Mistik, E. Sancak, S. Ovalı, M. Akalın, *Journal of Electromagnetic Waves and applications* 31(13), 1289 (2017) (DOI: 10.1109/TEM.2019.2947133).
- [30] D.X. Yan, H. Pang, B. Li, R. Vajtai, L. Xu, P.G. Ren, Z.M. Li, *Advanced Functional Materials* 25(4), 559 (2015) (DOI: 10.1002/adfm.201403809).
- [31] S.H. Park, J.H. Ha, *Materials* 12(9), 1395 (2019) (DOI: [10.3390/ma12091395](https://doi.org/10.3390/ma12091395)).
- [32] Z. Chen, C. Xu, C. Ma, W. Ren, H.M. Cheng, *Advanced materials* 25(9), 1296 (2013) (DOI: 10.1002/adma.201204196).
- [33] Q. Song, F. Ye, X. Yin, W. Li, H. Li, Y. Liu, L. Cheng, *Advanced Materials* 29(31), 1701583 (2017) (DOI: [10.1002/adma.201701583](https://doi.org/10.1002/adma.201701583)).
- [34] H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, *Nanomedicine Journal* 2(4), 231 (2015) (DOI: 10.7508/nmj.2015.04.001).
- [35] O.V. Kharissova, B.I. Kharisov, Springer, Cham. 173 (2017) (DOI:10.1007/978-3-319-62950-6_5).
- [36] P.C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.K. Kim, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41(10), 1345 (2010) (DOI: [10.1016/j.compositesa.2010.07.003](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003)).
- [37] V.G. Udovitskiy, N.I. Slipchenko, A.Yu. Kropotov, B.N. Chichkov, *Zhurnal fiziki ta inzhenerii poverkhni* 2(2-3), 143 (2017).
- [38] V. Barsukov, I. Senyk, O. Kryukova, O. Butenko, *Materials Today: Proceedings* 5(8), 15909 (2018) (DOI: [10.1016/j.matpr.2018.06.063](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.063)).
- [39] E. Drakakis, E. Kymakis, G. Tzagkarakis, D. Louloudakis, M. Katharakis, G. Kenanakis, M. Suche, V. Tudose, E. Koudoumas, *Applied Surface Science*, 398, 15(2017) (DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.12.030](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.030)).
- [40] E. Drakakis, M. Suche, V. Tudose, G. Kenanakis, D. Stratakis, K. Dangakis, A. Miaoudakis, D. Vernardou, E. Koudoumas, *Thin solid films* 65, 152 (2018) (DOI: [10.1016/j.tsf.2017.07.023](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.023)).

I. Senyk, Ya. Kuryptia, V. Barsukov, O. Butenko, V. Khomenko

Development And Application Of Thin Wide-Band Screening Composite Materials

Kyiv National University of technologies and design, Kyiv, Ukraine, knutd@knutd.edu.ua

The paper is dedicated to the development of effective composite coatings with the use of carbon fillers of different morphology, their research and application in the broadband frequency range.

Electromagnetic loss studies were performed according to international standards ASTM D4935, IEEE-STD-299 and the US Department of Defence standard MIL-STD 461F.

The impact of hybrid carbon nanomaterial "graphene / nanotubes" on the electrophysical properties of the composite material has been analysed. As a result, the research laboratory technologies of production of composite coating on water and non-water (alcohol) basis are developed based on the carbon fillers of various morphology and also magnetite. The shielding properties of most of the created composites are estimated in the frequency range from 50 MHz to 30 GHz.

The state enterprise "All-Ukrainian centre for standardization, metrology, certification and consumers' rights protection" (here and after "Ukrmetrteststandart") conducted comparative tests of the developed coating (in the form of paint) with a protective coating # 842 MG Chemicals (Burlington, Ontario, Canada) based on silver microparticles. It is concluded that the developed protective coating is not inferior to the Canadian reference sample in the entire studied frequency range, while having a much lower cost and simplified application technology.

The research has been carried out to study the application of composite paint to cover the components of some radiation monitoring devices of the ECOTEST brand, in particular a multi-purpose dosimeter-radiometer MKC-UM type.

Developed composites on a non-aqueous basis have already found wide practical application to solve the problem of electronic compatibility by applying a layer of 150-200 microns on the inner surface of thermal imagers and optical sights ARCHER brand.

Developed water-based composites can be used for interior decoration, in the formation of electromagnetic screens, thin gradient coatings to protect people from electromagnetic radiation in the microwave range.

Keywords: hybrid carbon nanomaterial, polymer matrix, electromagnetic shielding, broadband shielding composite.