

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**  
**ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ**  
Кафедра медичної радіофізики

«На правах рукопису»

Робота допущена до захисту в ЕК  
рішенням кафедри медичної радіофізики  
від \_\_\_\_ \_\_\_\_ 2024 року, протокол № 111.  
Завідувач кафедри- кандидат фіз.-мат. наук, доцент  
\_\_\_\_\_Сергій РАДЧЕНКО.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА БАКАЛАВРА**

на тему:

**«ВЛАСТИВОСТІ ТОНКОПЛІВКОВИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ  
ПОЛІУРЕТАНУ З ВИКОРИСТАННЯМ ВУГЛЕЦЕВИХ МІКРО- ТА  
НАНОЧАСТИНОК І ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКИ В МІКРОХВИЛЬОВОМУ ДІАПАЗОНІ»**

**Виконав:**

студент 4-го курсу денної форми навчання  
спеціальності 105 прикладна фізика та наноматеріали  
ОПП «Електроніка та інформаційні технології в медицині»  
Васильчук Олександр Олександрович \_\_\_\_\_

**Науковий керівник:**

к.х.н., асистент кафедри медичної радіофізики, с.н.с.  
Грищенко Людмила Миколаївна \_\_\_\_\_

**Рецензент:**

Асистент кафедри радіотехніки та радіоелектронних систем,  
кандидат фіз.-мат. наук  
Котов Михайло Миколайович \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій бакалаврській роботі  
немає запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань

**Студент:** \_\_\_\_\_ Олександр ВАСИЛЬЧУК

## СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

- ВВ – вуглецеве волокно
- CF – вуглецеве волокно
- КМ – композитний матеріал
- ВНТ – вуглецеві нанотрубки
- ВМ – вуглецевий матеріал
- ТГА – термогравіметричний аналіз
- TFC – тонкоплівні композити
- PUR – поліуретан
- МС – мікросфери
- MCN – мікросфери азотовмісні
- MCF – мікросфери фторовмісні
- ТПДМС – термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія
- SEM – скануюча електронна мікроскопія
- ЕМ – електромагнітний
- ЕМІ – електромагнітні перешкоди
- МВВ – мікрохвильове випромінювання
- ЕМВ – електромагнітні мікрохвильові властивості
- РЧ – радіочастотні
- SE – ефективність екранування
- RL – втрати відбиття(reflection loss)
- HNBR – гідрогенізований акрилонітрилбутадієновий каучук
- СВВ – електропровідна сажа
- PHR – parts per hundred,(часток на сто за вагою)
- MWCNT – багат шарові вуглецеві нанотрубки
- CNT – вуглецеві нанотрубки
- GO – оксид графену
- DMSO – диметилсульфоксид
- NG – природний графіт
- NPC – нанопористий вуглець

CPI – провідні полімери

HKUST-1 – метод видалення надлишкової міді з продуктів піролізу

DMF – диметилформаїд (Dimethylformamide)

PIGFs – Поліімід-графенові композитні піни (Polyimide-graphene composite foams)

PMDA– піромелітовий діангідрид (pyromellitic dianhydride)

PAА – поліамінова кислота (poly-amic acid)

PMMA – поліметилметакрилат

EMI – електромагнітні перешкоди

NRG – натуральний каучук/відновлений графеновий оксид (natural rubber/reduced graphene oxide )

NRMG – Гнучкий натуральний каучук/магнітний оксид заліза відновлений оксид графену (natural rubber/magnetic reduced graphene oxide)

TGAтермогравіметрія

DSC – диференційна скануюча калориметрія

NMR – ядерний магнітний резонанс

XRD – рентгенівська дифракція

KCB – коефіцієнт стоячої хвилі

KCBH – коефіцієнт стоячої хвилі по напрузі

$S_{11}$  – втрати відбиття

$S_{21}$  – втрати на пропускання

## Реферат

Дипломна робота бакалавра – 58 с., 13 зображень, 25 джерел, 4 таблиці.

Був проведений аналіз літературних даних щодо впливу модифікування на мікрохвильві властивості вуглецевих маєтріалів та зроблено огляд композитних маєтріалів (КМ), процесів їх отримання та зясування впливу складу, концентрації та природи наповнювачів на взаємодію КМ з електромагнітним випромінюванням. Наведено перелік основних полімерів, що використовуються для синтезу КМ та дані щодо втрат на відбиття вказаних композитних маєтріалів на їх основі.

Вперше створено КМ на основі поліуретану та вуглецевих наповнювачів з різними функціональними групами (O, N, F). Виявлено, що розмір вуглецевих наповнювачів змінюється від 0,1 до 30 мкм, а середній діаметр вуглецевих нанотрубок становить 10 нм. Проведено термічний аналіз наповнювачів. Методом ТГА показано, що процеси термічного розкладу ВНТ і МС суттєво відрізняються. В діапазоні температур 30–800°C загальна втрата маси для ВНТ становить лише 1,84%, тоді як зразки МС, МСN та МСF втрачають понад 50% своєї початкової маси. Для зразків МСN та МСF наявність додаткових N- або F-вмісних груп не призводить до істотних змін загальної втрати маси. На кривих ТГА практично відсутній вплив видалення фізсорбованої води, що пояснюється низькою пористістю зразків МСN і МСF. Методом мас-спектрометрії підтверджено різних наявність іонних фрагментів у спектрах вуглецевих наповнювачів. Досліджено мікрохвильві властивості КМ. Показано, що композити з вуглецевими нанотрубками мають інші втрати на відбиття в порівнянні з композитами з вуглецевими мікросферами. Отримані результати свідчать про варіативність мікрохвильвих властивостей КМ в залежності від їх складу та природи наповнювачів.

Ключові слова: вуглецеві маєтріали, композити, поліуретан, нанотрубки, вуглецеві мікросфери, електромагнітне випромінювання.

## **Зміст**

### **ВСТУП**

### **РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ**

- 1.1. Механізм екранування
- 1.2. Мікрохвильові властивості вуглецевих матеріалів
- 1.3. Застосування композитних матеріалів
- 1.4. Способи та методи модифікування композиційних
- 1.5. Властивості композитних матеріалів у мікрохвильовому діапазоні
- 1.6. Висновки

### **РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКИ МОДИФІКУВАННЯ**

- 2.1 . Вихідні матеріали
- 2.2. Методика синтезу
- 2.3 Синтез композитного матеріалу на основі поліуретану
- 2.4 Скануюча електронна мікроскопія
- 2.5 Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія
- 2.6 Термогравіметричний аналіз
- 2.7 Методика вимірювання мікрохвильових властивостей

### **РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

- 3.1 Результати дослідження композитів методом СЕМ
- 3.2 Результати дослідження композитів методом ТПДМС
- 3.3 Результати дослідження композитів методом ТГА
- 3.4 Мікрохвильові дослідження отриманих композитів.

### **ВИСНОВКИ**

### **СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

## ВСТУП

Останнім часом нанокompозити з різними вуглецевими наповнювачами, є ключовими елементами в нових дослідженнях для створення ефективних поглиначів мікрохвиль. Отримані результати свідчать про високі радіопоглинаючі властивості цих матеріалів, які характеризуються низькою густиною, тонкою товщиною і здатністю працювати на широкому діапазоні частот. Основна концепція при створенні композитів полягає в поєднанні різних компонентів на нанорівні, створюючи нові матеріали, які об'єднують переваги кожного компонента наноматеріалів. Важливо відзначити, що різноманітні наноматеріали реагують на електромагнітне випромінювання різними способами. Максимізація втрат на відбиття, зміна структури та ідентичності наноматеріалу, а також варіації в композитному співвідношенні можуть впливати на здатність наноматеріалу взаємодіяти з падаючим електромагнітним випромінюванням для максимального зниження відбиття. Магнітні наноматеріали, маючи високу проникність та діелектричну проникність виявляють значні втрати на відбиття. Легкі матеріали для екранування електромагнітних перешкод (EMI) також мають важливе значення для контролю електромагнітного забруднення та захисту людей та пристроїв. Вуглецеві матеріали та їх композити є особливо ефективними завдяки своїм унікальним властивостям, таким як підвищена електропровідність, велика площа поверхні, мала вага, екологічність, гнучкість, низька щільність, хімічна стабільність і механічна міцність. Різні форми вуглецю, такі як графен, вуглецеві нанотрубки, вуглецеве волокно, аерогелі, сажа, активоване вугілля та наночастинки вуглецю, а також їх гібридні композити широко використовуються для поглинання мікрохвиль та екранування. Мікроструктури вуглецевих наноматеріалів та їх конфігурації, різні типи екранів та включення магнітних і діелектричних матеріалів у них є ключовими для високої ефективності екранування від електромагнітних перешкод. В останні роки спостерігається інтенсивне зростання телекомунікаційної та електронної промисловості. Через збільшення використання електромагнітних пристроїв випромінювання електромагнітних (EM) хвиль стало серйозним занепокоєнням, оскільки ці електромагнітні перешкоди (EMI) не тільки стають катастрофічними для електронного обладнання, але й впливають на здоров'я людини

та спричиняє серйозні захворювання, такі як пухлина мозку і лейкемія. Через інтенсивне зростання електронної промисловості, телерадіомовлення та телекомунікацій неможливо уникнути впливу різноманітних електромагнітних полів у більшій частині світу. У наш час сучасна людина оточена ЕМ- забрудненням, що виникає від різних електронних пристроїв. У цій роботі наведено аналіз літературних даних, властивості наведених матеріалів та застосування, а також дослідження впливу природи та концентрації наповнювача на характер взаємодії композитних матеріалів на основі поліуретану з електромагнітним випромінюванням в надвисокочастотному діапазоні. Досягнення в цій галузі можуть мати важливе значення для подальшого розвитку науки та технології, а також сприяти вирішенню актуальних завдань, пов'язаних із захистом навколишнього середовища та розвитком нових ефективних технологій.

# РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

## 1.1 Механізм екранування

Механізм екранування електромагнітних перешкод дуже складний і ще не повністю вивчений. Екранування від електромагнітних перешкод – це процес, у якому ЕМ-хвиля блокується за допомогою провідних або магнітних матеріалів. Загальна ефективність екранування ЕМІ (електромагнітні перешкоди) визначається як співвідношення в децибелах між падаючою та переданою енергією або полями ЕМ-хвилі, яке можна записати у вигляді рівняння:

$$SE_{total} = 10 \log \left( \frac{P_{input}}{P_{output}} \right) = 20 \log \left( \frac{E_{input}}{E_{output}} \right) = 20 \log \left( \frac{E_{input}}{E_{output}} \right) (dB)$$

де  $P$  і  $E$  представляють потужність та напруженість електричного поля відповідно, тоді як індекси «вхід» і «вихід» означають падаючу та передану хвилі відповідно.

Коли електромагнітна хвиля потрапляє на екрануючі матеріали, одночасно відбуваються відбиття та поглинання хвилі. Отже, загальна ефективність екранування електромагнітних перешкод визначається трьома факторами: первинним відбиттям, коли хвиля вперше стикається з матеріалом (втрата відбиття), внутрішнім поглинанням хвилі (втрати поглинання), і вторинними (множинними) відбиттями всередині матеріалу (багаторазові втрати відбиття). Це можна записати у вигляді рівняння:

$$SE_{total}(dB) = SE_R + SE_A + SE_M$$

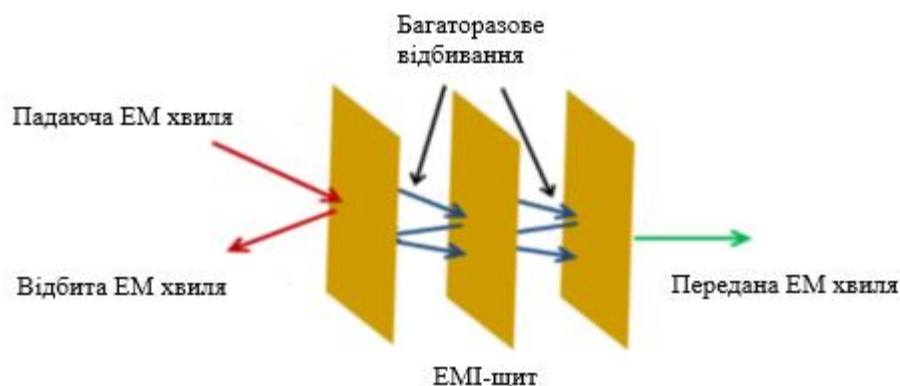


Рис.1.1. Схематичне зображення механізму екранування

Для поглинання ЕМ-хвилі екрануючі матеріали повинні мати електричні та магнітні диполі, які взаємодіють з електричними та магнітними полями ЕМ-хвиль відповідно. Матеріали з високим значенням діелектричної проникності та матеріали з високою магнітною проникністю можуть бути придатними для забезпечення електричних та магнітних диполів для екранування ЕМІ відповідно.

Окрім відбиття та поглинання, багаторазові відбиття відбуваються на різних поверхнях або розділах розділу в екрані. Для багаторазового відбиття екран повинен мати велику площу поверхні або межу розділу. Зазвичай прийнято вважати, що багаторазове відбивання можна вважати втратою на поглинання, якщо втрати поглинання складають -10 дБ, оскільки більшість повторно відбитих хвиль поглинається матеріалом. З вище згаданого обговорення можна зробити висновок, що за рахунок балансу внутрішніх фізичних властивостей, зокрема діелектричної проникності і провідності, важливим є можливість досягти бажаного екранування. Однак діелектрична та проникна здатність мікрохвильового поглинача є властивостями, що залежать від частоти. Окрім цього, товщина екрана також відіграє важливу роль у нейтралізації падаючої хвилі.

Традиційно металеві листи широко використовувалися як клітка Фарадея для екранування електромагнітних перешкод через їхню високу електропровідність. Завдяки дуже високій провідності, метали демонструють дуже високу ефективність екранування від електромагнітних перешкод. Однак їхня поверхня має високий коефіцієнт відбиття, тому метали не можна використовувати як ефективні поглиначі хвиль[1]. Крім того, металеві листи громіздкі, дорогі, схильні до корозії та негнучкі, тому непридатні для легкої електроніки. Металеві покриття, наприклад, гальванічне покриття, електролітичне покриття, обприскування, електропровідні фарби та вакуумні покриття також використовувалися для екранування від електромагнітних перешкод. Однак їхня низька зносостійкість, стійкість до навколишнього середовища, слабка стійкість до стирання та ефективність екранування з домінуючим відбиттям роблять їх непридатними для практичного застосування[2]. Полімери з внутрішньою провідністю також досліджуються як альтернативні матеріали для екранування електромагнітних перешкод через їх низьку щільність і домінуючий механізм

екранування, що є більш бажаним у технології стелс, однак їхні погані механічні та термічні властивості обмежують їх практичне застосування. Цемент також використовувався як матриця для електропровідних наповнювачів через його слабо електропровідну природу, за рахунок чого він може працювати краще порівняно з ізоляційною полімерною матрицею. Крім того, цемент є економічно вигідним будівельним матеріалом і екологічно чистим, тому його можна використовувати для екранування приміщень. ЕМІ прокладка, як правило, еластомер з хорошим електромагнітним ущільненням, також була розроблена для електромагнітного екранування. У цьому відношенні вуглецеві матеріали та їх композити вважаються найкращим кандидатом для екранування від електромагнітних перешкод завдяки їхній електропровідності, легкій вазі, гнучкості, хімічній інертності, низькій вартості, екологічності, легкості обробки та чудовим механічним властивостям.

## **1.2. Мікрохвильові властивості вуглецевих матеріалів**

Ідеальний матеріал для екранування електромагнітних перешкод повинен забезпечувати повне поглинання всіх електромагнітних хвиль, що на нього падають, не допускаючи їх проходження або відбивання. Вуглецеві матеріали та їх композити вважаються найефективнішими у цьому відношенні завдяки їхнім особливим властивостям, таким як висока провідність, легка вага, велика площа поверхні, екологічність, гнучкість, низька щільність, хімічна стабільність та механічна міцність. Крім того, мікроструктура вуглецевих наноматеріалів та їхня конфігурація також відіграють важливу роль у забезпеченні високої ефективності екранування від електромагнітних перешкод. Різні форми вуглецю, такі як графен, вуглецеве волокно, вуглецеві аерогелі, аморфний вуглець, сажа, вуглецеві нанотрубки та їх гібридні композити, широко використовуються для захисту від електромагнітних перешкод.

Графен і його композити продемонстрували дуже ефективні показники в області екранування електромагнітних перешкод завдяки своїй чудовій провідності, перевагам обробки, стійкості до корозії, високій питомій площі поверхні та відмінній хімічній, термічній і механічній стабільності.

Шен та ін. повідомили про надтонку та гнучку графенову плівку, яка була виготовлена прямим випаровуванням суспензії GO при помірному нагріванні з наступним відпалом при 2000 С для застосування екранування ЕМІ. Повідомлялося, що ЕМІ SE графенових плівок становила 9,1 дБ і 19,1 дБ при товщині плівки 2,7 і 8,4.мм відповідно, де переважало поглинання ЕМ хвиль. Ефективність екранування можна пояснити утворенням шаруватої структури внаслідок м'якого нагрівання суспензії GO, що призвело до взаємодії між листами, а потім вирівняло листи один над одним. Однак ефективність екранування не дуже висока, але досить близька до практичного застосування (-20 дБ) [3].

В іншому звіті Шен та інші повідомили про графенову піну (GF), яка була виготовлена з плівки GO за допомогою методу спінювання гідразину, і порівняли свої результати з графеновою плівкою. Було зроблено висновок, що спінювання шаруватих графенових плівок у пористий GF призвело до підвищення приблизно на 30% екранування від електромагнітних перешкод [4].

Ідеальний екран повинен блокувати всі електромагнітні хвилі шляхом поглинання. У зв'язку з цим ВНТ(вуглецеві нанотрубки) та їх композити були ретельно вивчені для екранування електромагнітних перешкод завдяки їхнім міцнішим механічним властивостям, чудовій провідності, хімічній інертності, низькій щільності та легкості обробки [5].

Ву та ін. повідомили про макроплівки ВНТ, які були виготовлені за допомогою CVD на алюмінієвій фользі з використанням розчинної суміші н-гексану та метанолу як джерела вуглецю та фероцену як попередника каталізатора. Макроплівка ВНТ завтовшки ~4мкм, що складається з пучків ВНТ і наночастинки оксиду заліза (діаметр 5-10 нм), інкапсульований тонкими графітовими вуглецевими оболонками, показав ЕМІ SE 61-67 дБ . Під час видалення наночастинок оксиду заліза з макроплівки CNT загальне екранування від електромагнітних випромінювань значно зменшилось і склало приблизно 30 дБ, що підтверджує, що дисперговані частинки заліза мали великий ефект [6].

Провідні полімерні композити виявили потенціал у захисті від електромагнітних перешкод через їхню здатність до регулювання провідності, легкість, гнучкість, стійкість до корозії та зручність у виготовленні. Морфологія провідних наповнювачів,

а також структура композиту, що складається з наповнювача та полімеру, відіграють важливу роль у забезпеченні ефективного екранування.

Мала вага, гнучкість і висока електропровідність вуглецевого волокна роблять його придатним кандидатом для екранування електромагнітних перешкод. Крім того, довгі вуглецеві волокна легко сплутати разом, щоб створити неткану структуру, яка полегшить їх застосування. Окрім цього, неправильна форма поперечного перерізу вуглецевих волокон може бути корисною для більшого поглинання електромагнітних хвиль [7].

Чен та ін. повідомили про матричні композити SiC, армовані вуглецевим волокном (товщина 3,0 мм), які були виготовлені за допомогою хімічної інфільтрації парів. Із збільшенням вмісту SiC пори на поверхні зразків поступово заповнюються матрицею SiC, що призводить до зменшення пористості; в результаті досягнуто більше розбіжності імпедансу між зразком і повітрям. Було виявлено, що механічні властивості покращуються з вмістом SiC (від 21,5 об.% до 42,2 об.%) у матриці, оскільки вміст SiC покращує здатність передавати навантаження на вуглецеве волокно; в результаті підвищили міцність з 38 МПа до 375 МПа і в'язкість руйнування з 6,2 МПа·м<sup>1/2</sup> до 21 МПа·м<sup>1/2</sup>; однак загальний EMI SE знизився з 42 дБ до 31 дБ через зниження електропровідності зразків із збільшенням вмісту SiC. Тим не менш, усі зразки показали загальний EMI SE вище 30 дБ, що вказує на те, що отриманий матеріал може передавати лише 0,1% падаючої потужності. Варто зазначити, що втрати на відбиття були майже постійними і становили близько 10 дБ зі зміною вмісту SiC. Таким чином, зразки можуть бути адаптовані відповідно до вимог механічної міцності та EMI SE [8].

### 1.3. Застосування композитних матеріалів

Композиційні матеріали є одним з ключових елементів у сучасних технологіях та інженерії, їх дослідження та використання призвели до революції у багатьох галузях людського життя.

Вони представляють собою матеріали, створені з двох або більше компонентів з різними фізичними та хімічними властивостями. При цьому кожен компонент зберігає свої характеристики, тому ми отримуємо матеріал із покращеними або новими властивостями. Інші види композиційних матеріалів охоплюють композити з вуглецевих нанотрубок, склокерамічні композити та композити на основі природних волокон. Кожен з цих типів матеріалів має свої унікальні характеристики і застосування. Наприклад, вуглецеві нанотрубки додають композитам високу міцність та легкість, що робить їх популярними у виробництві легких конструкцій. Склокерамічні композити відзначаються високою термічною стійкістю і можуть бути використані в умовах великих температурних навантажень. Біологічні композити, у свою чергу, можуть бути використані в медичній сфері або для вирощування біологічних тканин та органів. Кожен тип композиту має свої особливості та переваги, що робить їх важливими матеріалами для різноманітних галузей промисловості та науки.

Слово "composite" у даному контексті трактується не тільки як "складний, неоднорідний", а, передусім, як матеріал штучно виготовлений, спеціально сконструйований для забезпечення певних властивостей. Тому до класу конструкційних композитів слід відносити, суворо кажучи, тільки штучно створені неоднорідні матеріали, які допускають керування властивостями на рівні структурної неоднорідності, на рівні сполучення різних та розподілених фаз: матриця та наповнювач (на відміну, від чистих полімерів, наприклад, де зміна властивостями відбувається на молекулярному рівні, або металів - рівень зернистої структури), які працюють сумісно.

Композиційними називають матеріали, в яких:

- можна виділити матрицю і наповнювач, що мають різні функції і розподілені виразною границею розподілу;

- структура армування забезпечує спеціальні властивості, які не є результатом простого сумовування характеристик компонентів;

Коло створених і перспективних композиційних матеріалів надзвичайно широке в зв'язку з можливістю варіювати компоненти, структуру, технологію. Це робить необхідною хоча б умовну систематику композитів, бо їх об'єднують лише деякі принципи створення та оптимізації, а відрізняться вони можуть між собою більше, ніж деревина від сталі. Така систематика може бути проведена на різних рівнях та за різними принципами:

- за хімічним складом компонентів,
- формою армуючих елементів,
- схемою армування,
- за технологією виробництва або конструкційним призначенням тощо [9].

Дослідження композиційних матеріалів є важливою галуззю науки та інженерії, оскільки ці матеріали мають широкий спектр застосувань та можуть бути оптимізовані для різних цілей. Загалом, їх дослідження проводяться за такою послідовністю:

1. Етап вибору та синтезу складу матеріалу є першим кроком у проведенні досліджень. Цей етап включає в себе визначення компонентів, які будуть входити до складу композиційного матеріалу. Тут можуть використовуватися різноманітні речовини, такі як полімери, метали, кераміка, наноматеріали та інші. Особливу увагу слід звертати на властивості кожного компонента та їх можливу взаємодію. Після вибору оптимального складу, важливим етапом є виготовлення самого матеріалу. Це включає об'єднання компонентів у визначених пропорціях та використання методів, що забезпечують їхню рівномірну диспергованість. Для цього можуть застосовуватися різні технології, такі як лиття, витискання, спікання та інші.

2. Для вивчення структури композиту та механічних властивостей використовують різні аналітичні методи, такі як скануюча електронна мікроскопія (SEM), рентгенівська дифракція (XRD) та ядерний магнітний резонанс (NMR). Це допомагає визначити розподіл компонентів, мікроструктуру та пори. А тензометрію або імпактні тести допомагають визначити міцність, жорсткість, стійкість до

деформації, для розуміння подальшого використання конкретного композиційного матеріалу.

3. Вивчення термічних або електрофізичних властивостей. Термічні властивості, такі як температурна стійкість, теплопровідність і розширювальність, визначаються за допомогою диференційної скануючої калориметрії (DSC), термогравіметрії (TGA) та інших методів. А для композитів задача яких використовуватись в електроніці, використовуються методи для аналізу провідності та діелектричних властивостей, наприклад метод постійного/перемінного струму або імпедансна спектроскопія, яка дозволяє визначити електричні властивості матеріалу в широкому спектрі.

4. У випадку біокомпозитів важливо вивчати їхню сумісність із живими організмами, а також їхню біодеградацію.

5. На основі отриманих даних вчені та інженери розробляють нові композиційні матеріали, оптимізовані для конкретних застосувань.

Дослідники також аналізують екологічний вплив композитів, включаючи їхню виробництво, використання та утилізацію.

Дослідження композиційних матеріалів вимагає співпраці між різними галузями науки, такими як хімія, фізика, матеріалознавство, інженерія та біологія. Ця співпраця дозволяє розширити наше розуміння матеріалів та використовувати їх у нових, інноваційних застосуваннях.

Дослідження композиційних матеріалів важливі у розв'язанні численних завдань. Вони можуть призвести до розробки більш міцних, легших та ефективніших матеріалів для використання в різних галузях, сприяючи тим самим підвищенню продуктивності та зниженню впливу на довкілля. Більше того, дослідження в області композиційних матеріалів сприяють створенню нових технологій та розвитку промисловості, що може мати суттєвий вплив на глобальний ринок та нашу повсякденну якість життя [10].

Просуваючись у майбутнє, перспективи використання композиційних матеріалів стають все більш визначеними та захопливими. Такі матеріали відіграють критичну роль у ряді промислових, наукових та технічних сфер, вносячи істотний внесок у технологічний прогрес та сталий розвиток.

Зважаючи на те, що композитні матеріали, такі як полімерні та карбонові композити, мають високу міцність та низьку вагу, вони вже широко використовуються у транспортній промисловості, включаючи виробництво літаків, автомобілів та велосипедів. Це дозволяє зменшити вагу та покращити міцність конструкцій, що впливає на паливну ефективність та скорочення викидів CO<sub>2</sub>.

Крім цього, композитні матеріали знаходять застосування в будівництві енергоефективних будівель. Завдяки їхнім теплоізоляційним характеристикам та можливості створення ефективних конструкцій, вони дозволяють значно знизити витрати енергії на опалення та кондиціонування, що також відкриває нові можливості для інженерів та дизайнерів у створенні продуктів з новими формами та функціональними рішеннями, або можуть бути застосовані у відновлюваній енергетиці для створення міцних та легких конструкцій вітряних та сонячних електростанцій, що підвищить їхню ефективність та тривалість служби.

Технології авіації та космонавтики також користуються перевагами композитних матеріалів. Вони використовуються для створення легких та міцних конструкцій, що призводить до зниження ваги апаратів та покращення їх продуктивності. Біокомпозити можуть знайти використання в медичних та біотехнологічних галузях. Вони можуть бути використані для виготовлення біодеградуваних імплантатів, біосенсорів та інших медичних виробів.

У сфері споживчих товарів та електроніки можливий подальший прогрес в застосуванні композитів. Їх унікальні властивості можуть призвести до створення більш зручних, легших та довговічних продуктів. Розвиток нових композитних матеріалів сприяє створенню більш ефективних та чутливих сенсорів для електроніки та вимірювальних пристроїв [11]. Отже, з вище наведено, можна зробити такі висновки:

1. Композити можуть бути використані для створення матеріалів, які мають високу стійкість до вологи та агресивних середовищ, що робить їх ідеальними для будівництва мостів, трубопроводів та інфраструктури.

2. Глобальний вплив: Використання композитів може сприяти глобальному зменшенню споживання природних ресурсів та екологічного впливу завдяки їх легкому ваговому вигляду, ефективності та довговічності.

3. Інновації в матеріалознавстві: Дослідження та розробки в галузі композитних матеріалів спонукають до нових відкриттів у матеріалознавстві, що може мати далекосяжний вплив на різні наукові галузі.

Усі ці перспективи свідчать про значущий потенціал композитних матеріалів для подальшого розвитку технологій, поліпшення життя та збереження навколишнього середовища. Виробники, дослідники та інженери у всьому світі працюють над розвитком та впровадженням цих матеріалів у різні сфери з метою створення більш стійких та продуктивних технологій.

#### **1.4. Способи та методи модифікації композиційних матеріалів для оптимізації їх мікрохвильових характеристик**

Способи та методи модифікації композиційних матеріалів для оптимізації їх мікрохвильових характеристик є важливою галуззю науки та технологій, оскільки вони дозволяють досягти бажаних властивостей для різних мікрохвильових застосувань, таких як бездротовий зв'язок, радіолокація, антени мікрохвильового діапазону, мікрохвильові печі та інші. Нижче наведено деякі способи та методи модифікації [12]:

1. Вибір відповідних компонентів. Початковий вибір компонентів для створення композитних матеріалів має важливе значення. Вибір полімерів, металів, кераміки та інших складових повинен базуватися на їх мікрохвильових властивостях та взаємодії.

2. Структура та геометрія матеріалу. Зміна мікро- та макроструктури композиту може вплинути на його мікрохвильові характеристики. Наприклад, розміщення і форма включень можуть створити резонансні ефекти, що підвищують поглинання мікрохвильової енергії.

3. Покриття. Додавання покриттів або покриття до композитних матеріалів може покращити їхні мікрохвильові характеристики. Наприклад, діелектричні покриття можуть зменшити втрати сигналу, а провідні покриття можуть підвищити ефективність антен.

4. Домішки та наповнювачі. Додавання домішок або наповнювачів до композитів може змінювати їхні мікрохвильові властивості. Наприклад, додавання ферритових частинок може підвищити магнітну сприйнятність та діелектричну проникливість.

5. Спеціальні види обробки. Деякі спеціальні методи обробки, такі як лазерна обробка, іонна імплантація та плазмова обробка, можуть використовуватися для точної модифікації мікрохвильових властивостей матеріалів.

6. Наноструктури та наноматеріали. Використання наноструктур і наноматеріалів може створити матеріали з унікальними мікрохвильовими властивостями. Наночастинки можуть бути розміщені у матриці матеріалу для досягнення певних цілей.

7. Моделювання та оптимізація. Використання комп'ютерних моделей та симуляцій дозволяє передбачати мікрохвильові характеристики матеріалів та оптимізувати їх до досягнення певних параметрів.

8. Експериментальне тестування. Експерименти, які включають мікрохвильові характеристики, можуть включати такі методи, як мікрохвильова спектроскопія, вимірювання коефіцієнта відбиття та передачі мікрохвильових сигналів.

Ці способи та методи дозволяють інженерам та вченим ефективно модифікувати композитні матеріали для досягнення потрібних мікрохвильових характеристик, що важливо для численних технологічних застосувань у сучасному світі. Огляд композитних матеріалів наведено в таблиці.

Таблиця. Загальна характеристика КМ, наведених в літературному огляді

Назва композиту	Назва ВМ	Метод синтезу	Концентрація ВМ	Діапазон частот, ГГц	Отримані результати щодо взаємодії композитів полімер/ВМ з ЕМВ	Застосування	Стаття
Композит з вуглецевого волокна (CF)/магнітних частинок Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> і Ni <sub>3</sub> Fe	Непросочений поліакрилонітрил (PAN)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> і Ni <sub>3</sub> Fe, будучи матеріалами з магнітними втратами, рівномірно розподіляється вздовж поверхні вуглецевих волокон шляхом карбонізації в атмосфері азоту, що відіграє ключову роль у поглинанні електромагнітних хвиль.		7,4 -16 ГГц	Магнітні частинки (такі як Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> і Ni <sub>3</sub> Fe) рівномірно розподіляються вздовж поверхні вуглецевих волокон шляхом карбонізації в атмосфері азоту, що відіграє ключову роль у поглинанні електромагнітних хвиль. Мінімальні втрати на відбиття (RL) синтезованого вуглецевого волокна/композиту з магнітних частинок становлять - 30,62 дБ на 11,74 ГГц через підвищені діелектричні втрати від магнітного Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> і Ni <sub>3</sub> Fe та легкі волокна	Ефективний спосіб надати чудові властивості мікрохвильового поглинання вуглецевим волокнам, покритим магнітними частинками.	[13]
Змішаний гідрогенізований акрилонітрилбутадієновий каучук (HNBR)	Три види вуглецевих наповнювачів: вуглецеве волокно (CF), електропровідна сажа (CCB) і багаточарові вуглецеві нанотрубки (MWCNT)	Сполуки HNBR з різними концентраціями CCB (CF, MWCNT) готували на двовалковому млині при кімнатній температурі. Концентрація наповнювача в композитах HNBR/CCB (HNBR/MWCNT) становила 2, 4, 7, 10 і 15 phr (часток на сто каучуку за вагою), відповідно. Концентрація наповнювача в композитах HNBR/CF становила 10, 15 і 30 phr відповідно. Для кожної сполуки додавали 3 частки DCP як затверджувач. Сполуки затверджували при 170 °C протягом 20 хв під тиском 10 МПа.	2, 4, 7, 10 і 15 phr (часток на сто каучуку за вагою) та 10, 15 і 30 phr залежно від складу КМ	2 - 18 ГГц.	Мінімальна втрата відбиття складала -49,3 дБ для композиту HNBR/MWCNT (100/10), тоді як -13,1 дБ для композиту HNBR/CCB (100/15) і -7,1 дБ для композиту HNBR/CF (100/30). Ефективне мікрохвильове поглинання композитів HNBR/MWCNT пояснюється високими втратами провідності та діелектричною релаксацією MWCNT, а також сильним розсіюванням на поверхні розділу.	Для виготовлення композитів, що поглинають мікрохвилі.	[14]
Епоксидна смола	Частинки графену	Зразки були виготовлені з попередньої дисперсії частинок графену в епоксидній смолі та	Було використано три різні маткові суміші з частинками графену розміром 3 мкм, 6–8	2 - 18 ГГц.	Дослідження показує, що заповнення епоксидної смоли найдрібнішими частинками	Частинки графену використовувалися як наповнювач для	[15]

		відповідному затвердженні (маткова суміш). Частинки графену товщиною приблизно 0,34 нм, що відповідає міжшаровій відстані графіту. Було використано три різні суміші з частинками графену розміром 3 мкм, 6–8 мкм і 15 мкм з відповідними ваговими співвідношеннями.	мкм і 15 мкм з відповідними ваговими співвідношеннями 25%, 15% і 10%. Співвідношенням затверджувач/смола 28:100.		графену сприяє високому тангенсу ( $\tan\delta = 0,36$ ) втрат у мікрохвилях, і середню діелектричну проникність $\epsilon' = 12-14$ у діапазоні частот 8–10 ГГц. Як і очікувалося, цей зразок також забезпечує найвищий рівень поглинання: від 5 дБ/см на 4 ГГц до 16 дБ/см на 18 ГГц.	термоактивної смоли забезпечує високий рівень поглинання: від 5 дБ/см на 4 ГГц до 16 дБ/см на 18 ГГц.	
Нанокapsули Fe, покриті ZnO	Нанокapsули Fe	Дуговий розряд		2 - 18 ГГц.	дає втрати на відбиття (RL), що перевищують -20 дБ у діапазоні частот 6,1 до 15,7 ГГц для товщини поглинача 1,5 до 5 мм, тоді як оптимальний RL -57,1 дБ на 7,8 ГГц отримано для товщини поглинача 3,00 мм	Нанокapsули Fe, покриті ZnO, перспективні для матеріалів, що поглинають електромагнітні хвилі.	<a href="#">[13]</a>
Нанокomпозит графен–CdS (G–CdS) з посиленням мікрохвильовим поглинанням	Оксиду графену (GO)	Гідротермальний підхід, під час якого утворення наночастинок CdS і відновлення GO відбувалися одночасно.	G–CdS безпосередньо з GO, GO (40 мг) та Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (0,106 г, 98,5%) диспергували в DMSO( диметил сульфід 40 мл). Масовий відсоток CdS у нанокomпозиті G–CdS становить 46,2 %, розрахований на основі енергії дані дисперсійної рентгенівської спектроскопії.	5,2 -18 ГГц	Їх експериментальні результати показують, що втрати відбиття для Gd Композит CdS/парафін покращено до -48,4 дБ на 9,95 ГГц для товщини 3,3 мм, а значення RL менше ніж -20 дБ розширено з 9,3 до 10,7 ГГц. Крім того, ефективна смуга поглинання 12,8 ГГц отримана в діапазоні частот від 5,2 до 18 ГГц.		<a href="#">[16]</a>
Три зразки NPC-CPI; нанопористий вуглець (NPC), покритий провідними полімерами (CPI)	Нанопористий вуглець (NPC)	Тригідрат нітрату міді (1,8 ммоль) і тримезинову кислоту (НЗТМА, 1,0 ммоль) поміщали в покритий тефлоном посудину під тиском на 23 мл і нагрівали разом у 12 мл суміші 50:50 H <sub>2</sub> O:етанол при 120 °C протягом 18 годин. Отриманий продукт центрифугували і промивали по черзі деіонізованою водою та етанолом тричі відповідно. Потім НКУСТ-1 був отриманий після	Композити NPC-CPI з масовими співвідношеннями NPC: CPI 15, 10, 5. відношення маси CPI до NPC 6,7:100 та 10:100	1 - 18 ГГц	Коли відношення маси CPI до NPC становить 6,7:100 (NPC-CPI-1), найсильніші втрати на відбиття (RL) можуть досягати -60,8 дБ на 3,7 ГГц, тоді як смуга пропускання RL нижче -10 дБ може досягати 5,6 дБ. ГГц на 1,65 мм. У той час як CPI до NPC становить 10:100 (NPC-CPI-2), можна досягти оптимального RL -46,9 дБ на 11,7 ГГц і 1,9 мм	Проектування та виробництво тонких, легких, широких і міцних поглиначів ЕМ на основі похідних MOF і хіральних полімерів.	<a href="#">[17]</a>

		сушіння при 60 °С. Кристалографічні дані для HKUST-1 були отримані таким чином: кубічна кристалічна система з просторовою групою Fm-3m, $a \frac{1}{4} b \frac{1}{4} c = 26,30 \text{ \AA}$ , $b = 90$ , що подібно до наведених дані $a \frac{1}{4} b \frac{1}{4} c \frac{1}{4} 26,34 \text{ \AA}$ , $b = 90$					
Мікропористий PMDA/ODA PI/графеновий композит- піна	Піроліз поліімід/графенових композитних пінопластів	In situ polymerization (змішування наноматеріалу в чистому мономері) при температурах 1000 - 2600 °С	Ультратонкі вуглецеві піни товщиною близько 24 мкм	8–12 ГГц	визначені вуглецеві піни продемонстрували набагато вищу ефективність екранування від електромагнітних перешкод (EMI) (SE) до 24 дБ у частотному діапазоні 8–12 ГГц, порівняно з неспіненими аналогами.	Вуглецеві піни з високою термічною стабільністю є дуже перспективними у виготовленні ультратонких екранів від електромагнітних перешкод для термічно жорстких застосувань.	[18]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> у формі частинок і целюсток	Пористий вуглець	Виготовлений шляхом одноетапного спікання для введення магнітних компонентів. Деінізована вода, етанол використовували для пригоування сумішей.		8–12 ГГц	Взявши як приклад додавання 1 г біомаси, мінімальна втрата відбиття (RL min ) композитного матеріалу становить -50,43 дБ, а найширша ефективна смуга поглинання (ЕСП) досягає 7,13 ГГц (10,87–18 ГГц). Примітно, що EAB різних композитних матеріалів залишається вище 6,4 ГГц, коли додавання біомаси регулюється в діапазоні 1–2,5 г	Потенційне застосування біомаси в матеріалах, що поглинають хвилі.	[19]
PMMA–CNT	Вуглецеві нанотрубки	ATRP-ініціатор модифікований CNT (CNT-Vg)PMMA–CNT був отриманий шляхом змішування CNT-PMMA з додатковою матрицею PMMA (M <sub>p</sub> =15 k). Спочатку CNT-PMMA і матрицю PMMA додавали в бензол і гомогенно диспергували за допомогою обробки ультразвуком. Дисперсію швидко заморожували рідким N <sub>2</sub> , а потім ліофілізували під вакуумом.	Квадратні зразки розміром 15 мм, товщиною 0,85 мм, квадратні зразки розміром 150 мм, товщиною - 0,57 мм для двох типів вимірювань EMI SE.	30–300 ГГц)	Окремі CNT, електрично ізолювані за допомогою прищеплених ланцюгів у PMMA-CNT, пропускають електромагнітні (EM) хвилі в діапазоні частот 0,001–1 ГГц, тоді як просочувані CNT у PMMA/CNT з високою провідністю майже не роблять. PMMA–CNT демонструє хороше екранування електромагнітних перешкод на вищому рівні діапазону більше 1 ГГц. 3, EMI SE PMMA-CNT з товщиною 0,57 мм	Продемонстровано, що PMMA-CNT має як хороше екранування електромагнітних перешкод у надзвичайно високому діапазоні частот.	[20]

					досягає 29 дБ на 110 ГГц, хоча це трохи нижче, ніж у PMMA/CNT (35 дБ).		
Гнучкий натуральний каучук/магнітний оксид заліза (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )-відновлений оксид графену (NRMG), - композити з розділеною структурою	Оксиду графену	Fe <sup>2+</sup> і Fe <sup>3+</sup> іонів у водному розчині аміаку. У цьому дослідженні новий композит натуральний каучук (NR)/магнітний оксид заліза (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) rGO (NRMG) з відокремленою сіткою був виготовлений шляхом легкого самозбірки в латексі.	60% оксиду графену	8,2-12,4 ГГц	Присутність Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> посилює ефективність екранування від електромагнітних перешкод. Значення EMI SE композиту NRMG з 10 phr (частка на сто частин каучуку) rGO в 1,4 рази вище, ніж у композиту NRG з таким самим вмістом rGO. Питомий EMI SE композиту NRMG досягає 26,4 дБ мм <sup>-1</sup> , перевершуючи коли-небудь зареєстровані композити полімер/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rGO з низьким вмістом rGO.	Важливо те, що NRMG продемонстрував чудову стабільність під час згинання які проливають світло на гнучкі матеріали для екранування електромагнітних перешкод нового покоління.	[21]
Композитні листи, що включають магнітні порожнисті волокна Fe-Co	Композитні листи	Fe-Co порожнисті волокна були виготовлені безелектричним напленням на поліефірні волокна. Виготовлені Fe-Co порожнисті волокна змішували за допомогою трьохвалкового млина з гумовою смолою EPDM і формували 200μм товсті композитні листи з використанням мікрометричного обладнання для нанесення плівки.	5 - 25%.	10 МГц – 1 ГГц 1 ГГц -18 ГГц.	Моделювання частотно-залежної проникності композитних листів з порожнистих волокон Fe-Co проводилося відповідно до наступних етапів: обчислення внутрішньої проникності волокна, визначення часткової об'ємної частки кластеризації та ефективної площі, знаходження ефекту вихрових струмів для кожного кластерволокна, визначення ефективної проникності композитів за допомогою електромагнітної теорії і, нарешті, поправка на магнітостатичний стан.	Показано, що результати моделювання добре узгоджуються з результатами вимірювань виготовлених композитних листів із кластерними магнітними частинками. Запропонований метод моделювання також чітко пояснює зміни частоти FMR і вихрових втрат цих композитів як функцію концентрації порошку. Метод, запропонований у цьому дослідженні, може забезпечити ефективний засіб визначення частотно-залежних магнітних властивостей композитних листів, які містять кластеризовані частинки.	[22]

## 1.5. Властивості композитних матеріалів у мікрохвильовому діапазоні

Незважаючи на поширеність цифрових пристроїв та швидкий розвиток технології виявлення радарів, суспільство виражає певну тривогу щодо можливих впливів на здоров'я людини. Відомо, що радіочастотні (РЧ) поля можуть мати негативний вплив на організм, призводячи до таких проблем, як опіки шкіри та катаракта очей. Це викликає певні стурбованості щодо потенційної небезпеки РЧ-полів для навколишнього середовища. У зв'язку з цим, багато вчених, матеріалознавців та інженерів працюють над розробкою матеріалів, які можуть поглинати ці поля. Важливо зазначити, що феномен мікрохвильового поглинача відомий вже протягом багатьох десятиліть, і причини його ефективності були добре вивчені.

Крім наукових мотивів, важливим є його практичний вплив на суспільство. Значна кількість електромагнітних хвиль, які вони передають в оточуюче середовище, може призвести до серйозних проблем з ЕМ-перешкодами. Ці перешкоди не лише можуть завдати шкоди високочутливій електроніці, але й вплинути негативно на фізичне здоров'я людини. Отже, було докладено великих зусиль для розробки унікальних наноматеріалів для покращення властивостей електромагнітного поглинання матеріалів, що поглинають мікрохвилі. Ці матеріали повинні мати високі втрати відбиття, малу товщину, широку смугу поглинання, низьку щільність та невелику вагу. Військова галузь, зокрема при конструюванні літаків, часто використовує композитні матеріали, здатні поглинати електромагнітні хвилі. Це допомагає уникнути виявлення ворожими радарями. Отже, багато дослідників вже давно працюють над розробкою унікальних наноматеріалів, що здатні поглинати мікрохвилі. Основні вимоги щодо матеріалів: вищу втрати на відбиття, тонкі, широка смуга поглинання, невелика вага та щільність.

Дослідники Вей та інші розробили з вуглецеве волокно (CF) на магнітних частинках  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  на основі непросоченого поліакрилонітрилу (PAN).  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ), будучи матеріалами з магнітними втратами, рівномірно розподіляється вздовж поверхні вуглецевих волокон шляхом карбонізації в

атмосфері азоту, що відіграє ключову роль у поглинанні електромагнітних хвиль. Мінімальні втрати на відбиття (RL) синтезованого вуглецевого волокна/композиту з магнітних частинок становлять - 30,62 дБ на 11,74 ГГц через підвищені діелектричні втрати від магнітного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  та легкі волокна на основі вуглецю. Дослідження показує, що можна контролювати поглинання сполук вуглецевих волокон/магнітних частинок шляхом модифікації типів і концентрацій покриттів магнітних частинок. Дослідженні зазначено, що це ефективний спосіб надати хороші властивості вуглецевим волокнам, покритим магнітними частинками. Сформовані композити також показують широку і ефективну смугу пропускання ( $< - 10$  дБ) у широкому діапазоні частот від 8,7 до 16,1 ГГц. (параграф 6.3 [13]).

Також паралельно з синтезуванням самих волокон дослідники, як Мусунг Чой та інші вивчили частотно-залежну проникність композитних листів з магнітно-порожнистих волокон Fe-Co. Порожністі волокна були виготовлені безелектричним напиленням на поліефірні волокна далі їх змішували за допомогою трьохвалкового млина з гумовою смолою EPDM і формували 200  $\mu\text{m}$  товсті композитні листи з використанням мікрометричного обладнання для нанесення плівки. Листи досліджували на частотах від 10 МГц до 1 ГГц, розмір внутрішнього діаметра становив 4,5 мм, а зовнішнього - 8 мм. Для дослідження на частотах від 1 до 18 ГГц, розмір внутрішнього діаметра дорівнював 3 мм, а зовнішнього - 7 мм. Мікроструктури порожнистих волокон Fe-Co та їхніх композитних листів спостерігали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (FE-SEM, Tescan MIRA3). Проникність композитних листів була виміряна за допомогою радіочастотного аналізатора імпедансу/матеріалу (Agilent E4991A) з пристосуванням для перевірки проникності в діапазоні від 10 МГц до 1 ГГц. Далі щоб зрозуміти залежну від частоти поведунку проникності листів, використовували рівняння Ландау-Ліфшица-Гільберта та теорію ефективного середовища (effective medium theory). Але для використання моделювання за цією теорією вимагає високого коефіцієнта деформування (високе значення коефіцієнта деформування вказує на наявність додаткових механізмів втрат у втратах при феромагнітному резонансі). Також потрібно враховувати ефект кластеризації частинок оскільки, коли композит має високу частку частинок, утворення кластерів неминуче. Отже дослідження показало, що результати

моделювань співпадають з результатами вимірювань композитних листів із кластерними магнітними частинками, тому цей метод може бути ефективним для визначення частотно-залежних магнітних властивостей композиційних листів [22].

Крім доволі жорстких матеріалів вчені розробляють більш гнучкі матеріали такі, як каучук з тією ж метою запобігання електромагнітним перешкодам у бездротовому зв'язку. В цьому експерименті гідрогенізований акрилонітрилбутадієновий каучук (HNBR) змішували із трьома видами вуглецевих наповнювачів, якими є вуглецеве волокно (CF), електропровідна сажа (CCB) і багатошарові вуглецеві нанотрубки (MWCNT). Сполуки HNBR з різними концентраціями CCB (CF, MWCNT) готували на двовалковому млині при кімнатній температурі. Концентрація наповнювача в композитах HNBR/CCB (HNBR/MWCNT) становили 2, 4, 7, 10 і 15 phr (Parts per hundred) (часток на сто каучуку за вагою), відповідно. Концентрація наповнювача в композитах HNBR/CF становили 10, 15 і 30 phr відповідно. Для кожної сполуки додавали 3 частки DCP як затверджувач. Сполуки затверджували при 170 °C протягом 20 хв під тиском 10 МПа. Мінімальні втрати на відбиття склали -49,3 дБ для композиту HNBR/MWCNT (100/10), тоді як -13,1 дБ для композиту HNBR/CCB (100/15) і -7,1 дБ для композиту HNBR/CF (100/30). Ефективне мікрохвильове поглинання композитів HNBR/MWCNT пояснюється високими втратами провідності та діелектричною релаксацією MWCNT, а також сильним розсіюванням на поверхні розділу [14].

Кевін Рабрайс та інші дослідили властивості поглинання мікрохвиль епоксидної смоли, наповненої частинками графену. Зразки графену були виготовлені з попередньої дисперсії в епоксидній смолі та на відповідній матковій суміші. Частинки графену мали товщину приблизно 0,34 нм, ця відстань якраз відповідає міжшаровій відстані графіту. Частинки графену отримують шляхом відшарування маленьких шматочків графену. Було використано три різні маткові суміші, в які до цього додали частинки графену розміром 3 мкм, 6–8 мкм і 15 мкм з відповідними масовими співвідношеннями 25%, 15% і 10% (маткові суміші виготовлені і поставлені компанією Nanovia, Луаргат, Франція), з епоксидною смолою Prime™ 27 і затверджувачем Prime™ 20 від компанії Gurit, Ньюпорт, Великобританія). Масове співвідношення графену в кожному зразку регулюється після змішування суміші (концентрація

епоксидної смоли і затверджувача) з чистою епоксидною смолою та чистим затверджувачем (розведення з масовим співвідношенням затверджувач/смола 28:100). Цей процес особливо добре адаптований для отримання дисперсії частинок, для запобігання будь-якій агрегації графену і для отримання однорідного матеріалу. Для проведення цього дослідження було вибрано епоксидну смолу через її низьку в'язкість (від 480 до 510 сП для епоксидної смоли Prime™ 27 та від 13 до 15 °С для затверджувача Prime™ 20 при 25 °С), яка забезпечує високий коефіцієнт графену, його низьку екзотермічність під час реакції зшивання та низькі характеристики усадки. Було виготовлено численні зразки (всього 24) з різними розмірами частинок і ваговими співвідношеннями. Був обраний стандартний розмір зразка товщиною 5 мм. Таким чином, вироблені композитні матеріали були оцінені за двома відповідними параметрами: розміром частинок графену (3 мкм, 6–8 мкм і 15 мкм) і ваговим співвідношенням графену (від 5% до 25%). Для них були виміряні діелектрична проникність і тангенс втрат ( $\epsilon'$ ,  $\tan\delta$ ), а також мікрохвильове поглинання  $\alpha$  кожного зразка (від 2 ГГц до 18 ГГц), (від від 4 ГГц до 18 ГГц). Епоксидна смола, наповнена графеном найменшого розміру (3 мкм) і найвищим ваговим співвідношенням (25%), демонструє найвищий тангенс втрат ( $\tan\delta = 0,36$ ) і середнє значення діелектричної проникності ( $\epsilon' \approx 12-14$ ) у 8-10 ГГц. Заповнення епоксидної смоли найдрібнішими частинками графену сприяє високому тангенсу втрат при проходженні мікрохвиль і, отже, мікрохвильовому поглинанню електромагнітних хвиль композитним матеріалом. Крім того, для обмеження невідповідності імпедансу на межі між зразками повітря та поверхнею і, таким чином, для обмеження відбивної здатності електромагнітних хвиль на цій межі розділу буде сприяти нижча діелектрична проникність. Композитний матеріал забезпечує високий рівень поглинання: від 5 дБ/см на 4 ГГц до 16 дБ/см на 18 ГГц [15].

Наноматеріали здобувають все більший інтерес у вчених через їхні внутрішні властивості, які звісно пов'язані з їх розміром. Деякі властивості призвели до відкриття нових напрямків дослідження. Наприклад нанокапсули Fe, покриті ZnO, синтезовані методом дугового розряду і їхні мікрохвильові характеристики були досліджені при 2-18 ГГц. У цій роботі втрати на відбиття (RL) в цьому матеріалі перевищують -20 дБ у діапазоні частот 6,1-15,7 ГГц для товщини поглинача 1,5-5 мм ,

тоді як оптимальні RL -57,1 дБ на 7,8 ГГц отримано для товщини поглинача 3,00 мм. Такі властивості мікрохвильового поглинання є результатом відповідного ЕМ-збігу в наномікроструктурі, сильного природного резонансу. Можливо, нанокапсули Fe, покриті ZnO, є перспективними кандидатами для матеріалів, що поглинають електромагнітні хвилі [13].

Також Дун-Донг-Чжан та інші дослідили наноккомпозит графен-CdS(G-Cds) з посиленням мікрохвильовим поглинанням, який в свою чергу був синтезований з оксиду графену (GO). Наноккомпозит G-CdS синтезовано простим гідротермальним методом безпосередньо з оксиду графену (GO) в диметилсульфоксиді (DMSO), який служив розчинником і як джерело сірки.  $\text{KMnO}_4$  використовувався як окислювач для отримання GO. Спочатку 1 гр лускатого порошку природного графіту (NG) із середнім діаметром 15 $\mu\text{m}$  (Dong Xing Electrical Carbon Co., Ltd. Китай) додавали до 23 мл охолодженого (0 °C) концентрованого  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Потім 3 г  $\text{KMnO}_4$  додавали поступово при перемішуванні та охолодженні, так, щоб температура суміші підтримувалася нижче 10 °C. Далі суміш була перемішана при 35 °C протягом 30 хв. Після цього повільно додали 46 мл дистильованої води, що призвело до підвищення температури до 98 °C. Суміш тримали на цьому рівні температури протягом 15 хвилин. Реакцію припиняли додаванням 140 мл дистильованої води потім – розчину 10 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Твердий продукт відокремлювали. Осад обробляли ультразвуком, збирали та сушили у вакуумній печі при 65 °C, таким чином було отримано GO. Для приготування наноккомпозиту G-CdS безпосередньо з GO, GO (40 мг) та  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,106 г, 98,5%) диспергували в диметилсульфоксиді (40 мл). Після інтенсивно перемішуючи, розчин обробляли ультразвуком (40 кГц, 600 Вт) протягом 3 годин і переносили в автоклав з нержавіючої сталі з тефлоновим покриттям (50 мл) і де відбувалась реакція при 180°C протягом 12 год. Продукт охолоджували при кімнатній температурі. Нарешті продукт центрифугували при 5000 об/хв і сушили під вакуумом при 45°C протягом 12 год. Масовий відсоток CdS у наноккомпозиті G-CdS становить 46,2 %, розрахований на основі енергії дані дисперсійної рентгенівської спектроскопії. Було отримано мікрохвильове поглинання менше -10 дБ в діапазоні частот від 5,2 до 18 ГГц за умови побудови структурного інтерфейсу G-CdS та регулювання товщини від 2 до 5 мм. Це переважно пояснюється належним електромагнітним узгодженням між

наночастинками CdS та графеновими листами, а також трійною діелектричною релаксацією. Наноккомпозит G–CdS дослідники вважають перспективним як легкий і широкочастотний поглинач мікрохвиль [16].

Три зразки NPC-CPI; нанопористий вуглець (NPC), покритий провідними полімерами (CPI) дослідник Хуалун Пен та інші розробили такі матеріали методом видалення надлишкової міді з продуктів піролізу HKUST-1, покритих ((1R,2R(-)1,2-циклогександіамінфероцен формальдегід полішифовим залізом (II) (CPI). Для синтезу HKUST-1 тригідрат міді нітрату (1,8 ммоль) і тримезинову кислоту (H<sub>3</sub>TMA, 1,0 ммоль) поміщали в покритий тефлоном посудину під тиском 23 мл Pa<sub>g</sub> і разом нагрівали в 12 мл 50:50 H<sub>2</sub>O: етанол при 120°C протягом 18 год. Отриманий продукт центрифугували і промивали по черзі деіонізованою водою та етанолом тричі відповідно. Після приготування HKUST-1 прожарювали протягом 2 годин при 700°C в атмосфері азоту зі швидкістю нагрівання 2°C/хв, утворюючи Cu/NPC. Потім Cu/NPC (100 мг) перемішували протягом 4 годин після розчинення в 50 мл 15% HF, повторювали це три рази, щоб позбутися Cu. Зразок NPC: 100 мг NPC диспергували в DMF (Dimethylformamide) протягом годин, певну кількість попередньо приготовленої ((1R,2R(-)1,2-циклогександіамінфероценформальдегідна полішифова основа) до них додавали при подальшому перемішуванні протягом 30 хв, а потім відповідну кількість водного розчину FeSO<sub>4</sub> додавали по краплях у кругле дно. Твердий продукт кілька разів промивали етанолом і водою і сушили. Було отримано композити NPC-CPI з наноструктурою ядро-оболонка, в якій NPC є ядром, а CPI – оболонкою. Серія композитів NPC-CPI була отримана шляхом точного налаштування величини CPI – це композити NPC-CPI з масовими співвідношеннями NPC: CPI 15, 10, 5. Коли відношення маси CPI до NPC становить 6,7:100 (NPC-CPI-1), найсильніші втрати на відбиття (RL) можуть досягати -60,8 дБ на частоті 3,7 ГГц, тоді як смуга пропускання RL нижче -10 дБ може досягати 5,6 дБ. на 1,65 мм. У той час як CPI до NPC становить 10:100 (NPC-CPI-2), можна досягти оптимального RL -46,9 дБ на 11,7 ГГц і 1,9 мм. Таким чином, ця робота забезпечує чудову модель для проектування та виробництва тонких, легких, широких і міцних поглиначів ЕМ на основі похідних MOF і хіральных полімерів [17].

Ян Лі та інші синтезували мікропористий графеновий композит піни PMDA/ODA PI (Aromatic polyimides ).

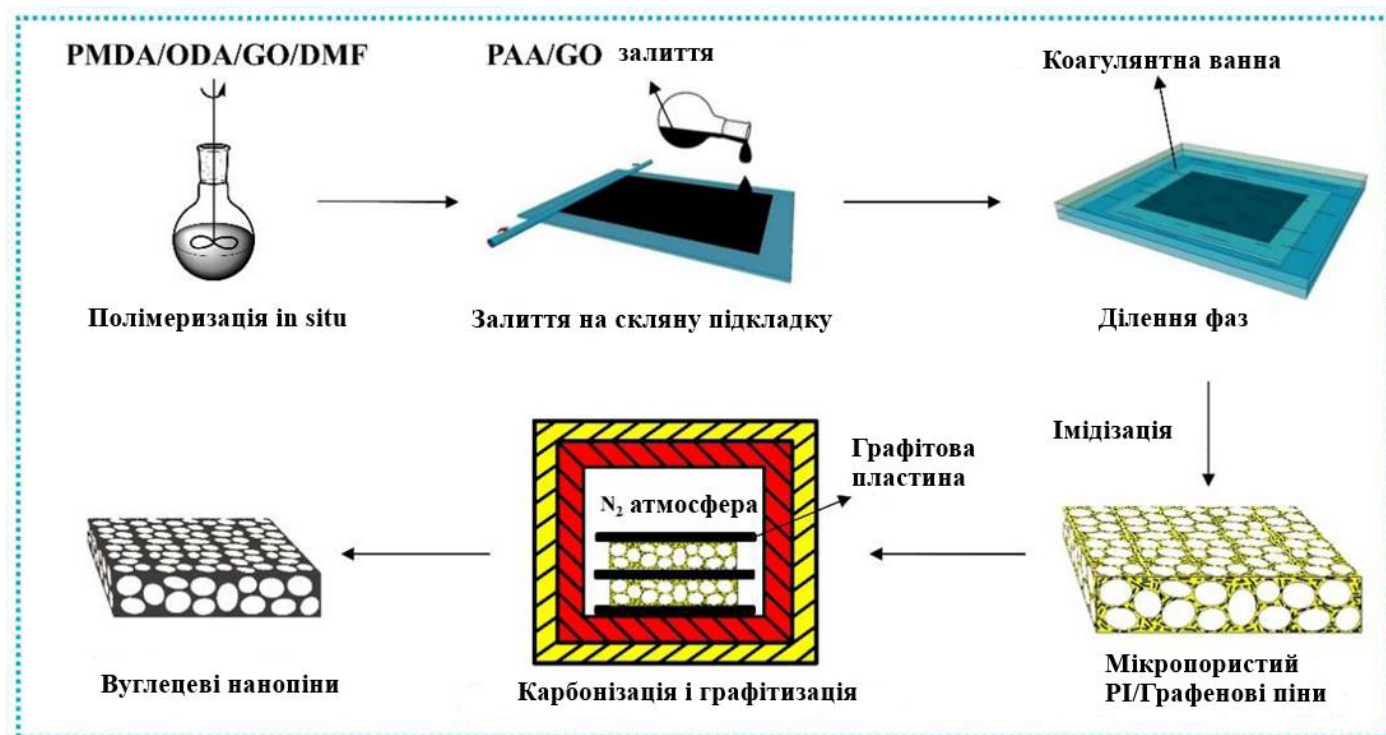


Рис.1.2 Ескіз приготування вуглецевої піни з PIGFs (PI/graphene composite foams) [18].

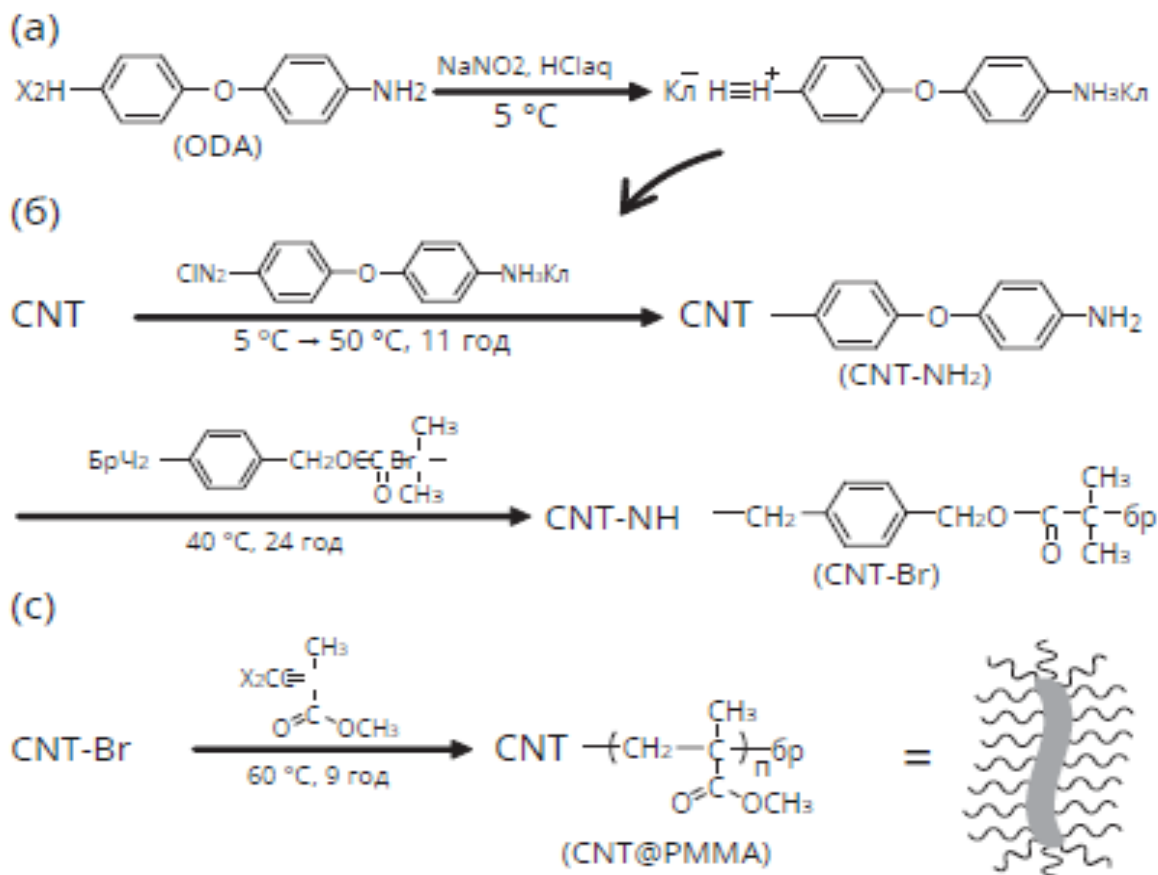
У типовому експерименті (рис.1.2.), оксид графіту диспергували в DMF (dimethylformamide) і повністю відшарувували до оксиду графену (GO) за допомогою ультразвуку протягом 30 хв. ODA (oxydiamine) та PMDA (pyromellitic dianhydride) мономері в рівному мольному співвідношенні були додані згодом для синтезу поліамідної кислоти (PAA), попередник PI. Вміст твердої речовини становив близько 10%. Отриманий розчин для лиття PAA(poly-amic acid)/GO потім відливали на скляну підкладку та негайно просочують ванні коагулянту, що складається зі спирту та дистильованої води (об'ємне співвідношення 1:1) протягом 20 хв, щоб отримати мікропористу піну PAA/GO. Піну PAA/GO потім висушували при 60 °C і додатково термічно імідували при 350 °C для 30 хвилин, під час яких PAA трансформувалася в PI, а GO відновлювався до графену. Отже, PIGFs із вмістом графену 0, 1, 2 та 4 мас.% були підготовлені та називаються PIGF0, PIGF1, PIGF2 і PIGF4 відповідно. Товщина для PIGFs була приблизно 45 мкм. Таким чином, вони виготовили ультратонкі вуглецеві піни з PIGF за допомогою термічної обробки, їх ефективність екранування від

електромагнітних перешкод складала до -24 дБ в діапазоні частот 8-12 ГГц, в порівнянні з неспіненими аналогами. Крім того, SE можна було б додатково покращити до 43 і 51 дБ поступово збільшуючи товщину зразка до 51 і 73 мкм відповідно. Виявлено, що графен може одночасно допомогти стабілізувати пористу структуру пін і полегшити процес їх графітизації через внутрішню напругу між матрицею і наповнювачем. Як наслідок, утворюється вуглецева піна з добре вираженою пористістю структура та високою термічною стабільністю. Пінопласти з високою термічною стійкістю дуже перспективні при виготовленні ультратонких екранів від електромагнітних перешкод для застосування при високих температурах [18].

Чжилун Лу та інші зробили композит  $ZnFeO_4$  у формі частинок і пелюсток/ $ZnO$ -каштанової шкаралупи з вуглецевою біомасою у формі квітки ( $ZnFe_2O_4/ZnO$ -CBC) методом одноетапного спікання. Матеріал на основі вуглецю з біомаси представляє тривимірну каркасну структуру, тоді як  $ZnFe_2O_4$  у формі частинок і пелюсток і  $ZnO$  у формі квітки рівномірно розподілені на його поверхні. Такий розподіл значно покращує діелектричні поляризаційні характеристики та магнітні втрати матеріалу, що в кінцевому підсумку призводить до гарної здатності ослаблення мікрохвиль завдяки узгодженню імпедансу. Взнявши 1г біомаси втрати на вібиття встановили -50.43 дБ і при цьому ефективна смуга пропускання досягає 7,13 ГГц (10,87–18 ГГц). Також вони виявили, що додаванням біомаси в діапазоні від 1-2.5 г ефективна смуга пропускання різних композитних матеріалів залишається в діапазоні 6,4 ГГц, з цього слідує, що кількість біомаси ніяк не відображається на мікрохвильовому поглинанні [19].

Кеніші Хаяшида та інші приділили увагу вуглецевим нанотрубкам, оскільки вони надають хороші механічні властивості полімерним матеріалам та високу електропровідність. Багатошарові CNT із середнім діаметром і довжиною 10 нм і 1,5 м, відповідно, було отримано від Nanocyl SA. Була визначена густина CNT 1,8 г/см<sup>3</sup> методом пікнометрії. PMMA–CNT був отриманий шляхом змішування CNT-PMMA з додатковою матрицею PMMA ( $M_p = 15$  k). Спочатку CNT-PMMA і матрицю PMMA додавали в бензол і гомогенно диспергували за допомогою обробки ультразвуком. Дисперсію швидко заморожували рідким  $N_2$ , а потім ліофілізували під вакуумом. Подібним чином, PMMA/CNT також був отриманий шляхом змішування PMMA з

первинними CNT. PMMA/CNT і PMMA-CNT формували шляхом гарячого пресування при 130 °С у квадратні зразки 15 мм товщиною -0,85 мм для вимірювання електричного опору та імпедансу постійного струму (DC), або квадратні зразки 150 мм товщиною - 0,57 мм для двох типів вимірювань EMI SE.



(Рис1.3.) – Процедура синтезу полі(метилметакрилату)-щепленого CNT (CNT-PMMA).

- (а) Одержання солі діазонію з 4,4'-оксидіанілін (ОДА).
- (б) Отримання CNT, модифікованого ініціатором ATRP (CNT-Br).
- (с) Поверхнево-ініційований ATRP метилметакрилату з використанням CNT-Br.

Далі PMMA-CNT було досліджено в широкому діапазоні частот: 0,001–110 ГГц. PMMA-CNT були сформовані в квадратні зразки розміром 150 мм і товщиною 0,57 мм. У нижньому діапазоні 0,001–1 ГГц використовувався методом КЕС (ε вимірювальним приладом ефективності екранування електромагнітного випромінювання в ближньому полі.) Для PMMA/CNT електромагнітні випромінювання всіх композитів становлять понад 40 дБ. Окремі CNT, електрично ізольовані за допомогою прищеплених ланцюгів

у PMMA/CNT, пропускають електромагнітні (ЕМ) хвилі в діапазоні частот 0,001–1 ГГц, тоді як просочені CNT у PMMA/CNT з високою провідністю майже не роблять цього. Цей результат свідчить про те, що внутрішня провідність самого ВНТ у PMMA–CNT не сприяє екрануванню від електромагнітних перешкод (ЕМІ) в діапазоні 0,001–1 ГГц. З іншого боку, PMMA–CNT демонструє хороше екранування електромагнітних перешкод на вищому рівні діапазону - більше 1 ГГц. При коефіцієнті затухання електромагнітних хвиль (UCNT) рівному 0,073, мікрохвильове поглинання екрануючого матеріалу з PMMA-CNT товщиною 0,57 мм досягає -29 дБ на частоті 110 ГГц. Хоча це трохи нижче, ніж у випадку PMMA/CNT (-35 дБ), ефективність екранування через поглинання PMMA-CNT значно вища, ніж через відбиття. Таким чином, припускають, що діелектричні втрати отриманих матеріалів спричинені власною провідністю CNT [20].

Гнучкий натуральний каучук/магнітний оксид заліза ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )-відновлений оксид графену (NRMG) композити з розділеною структурою були виготовлені методом самозбірки в латексі. Розчин GO з концентрацією 3 мг/мл<sup>1</sup> був отриманий шляхом додавання висушеного порошку GO у водний розчин під ультразвуком при 60°C протягом 1 год. Після цього змішаний розчин  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  з молекулярним співвідношенням 2:1 диспергували у вищезгаданому розчині GO. Масове співвідношення GO/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  було 1:5:2,56. Після обробки ультразвуком протягом 30 хв водний розчин гідроксиду амонію повільно вводили у вищезазначений розчин до pH = 12. Через 1 годину було отримано гібриди-GO на основі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Пізніше NR латекс було дисперговано. Гідразингідрат потім змішували з NR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -GO в співвідношенні GO/гідразин гідрат 1:4 (г/мл). Далі сірка та інші добавки з концентрацією 4 мг/мл були дисперговані в NR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  латекс-rGO, і, нарешті, отриманий змішаний коагульований латекс. Після фільтрації тверду суміш сушили в сушильній шафі при 65 °C протягом 4 годин. Композити були пресувані та вулканізовані при температурі 150 °C і тиску 10 МПа протягом 5 хв і потім охолоджені під тиском 5 МПа при кімнатній температурі протягом 3 хв. Отриманий NRMG композити були позначені як NRMG-x, в якому x представляє вміст rGO. В порівнянні, композити NRG були виготовлені таким же способом. Електричні та електромагнітні властивості екранування готових композитів були досліджені. Відокремлений

композит NRMG показав вищу ЕМІ SE на 42,4 дБ, ніж Композит NR/rGO (позначається як композит NRG) 34,0 дБ при 10 phr rGO. Механізм систематично оцінювався шляхом оцінки внеску рефлексії та поглинання до загальної SE. Експерименти розкривають великий потенціал у застосуванні майбутніх гнучких композитів для ЕМІ екранування [21].

## 1.6 Висновки

На сьогоднішній день нанокompозити, створені на базі матеріалів, які поглинають електромагнітне випромінювання, пройшли велике наукове вивчення і дослідження протягом багатьох років, з метою їх різноманітного використання. У роботі описані основні концепції екранування від електромагнітних перешкод. Такі привабливі характеристики наноструктур, як висока ефективність поглинання, легкість керуваності, невелика товщина шару, широкосмугова пропускна здатність тощо, продемонстрували свій потенціал у майбутніх застосуваннях для захисту від електромагнітних перешкод.

Також був проведений аналіз літературних даних щодо отримання композитних матеріалів. Показано, що основними полімерними компонентами є гідрогенізований акрилонітрилбутадієновий каучук (HNBR), епоксидні смоли та натуральний каучук. Як вуглецеві наповнювачі було використано такі ВМ, як вуглецеве волокно, електропровідна сажа, багатошарові вуглецеві нанотрубки, пористий вугілля та оксид графену, з вмістом від 2% до 46.2% і розмірами від 3 мкм до 150 нм. Наведено дані щодо втрат на відбиття для вказаних композитних матеріалів, які коливаються від -7.1 до -60.8 дБ. Отримані композити проявляють високі можливості поглинання електромагнітних хвиль і можуть знаходити застосування в різних сферах залежно від потреб.

Матеріали на основі вуглецю, такі як графен, вуглецеві нанотрубки, вуглецеве волокно та інші, здобули визнання у сфері захисту від електромагнітних перешкод. Їх унікальні властивості, включаючи високу електропровідність, легку вагу, гнучкість, стійкість до корозії та екологічність роблять їх відмінними кандидатами для захисту електронних систем від електромагнітного випромінювання. Вуглецеві матеріали

здатні поглинати та відбивати електромагнітні хвилі, що робить їх ефективними в екрануванні від електромагнітних перешкод. Однак, важливо збалансувати їхні властивості, оскільки надмірне відбивання може призвести до недоліків у захисті системи, зокрема, у технологіях стелс. Тому створення ефективних екранів вимагає ретельного вивчення мікроструктури вуглецевих матеріалів та використання різних стратегій, таких як введення сторонніх матеріалів, щоб створити композити з бажаними електромагнітними властивостями.

Дослідження показали, що ефективність екранування від електромагнітних перешкод залежить від багатьох факторів, таких як електропровідність, діелектрична проникність та морфологія матеріалів. З цієї причини, вивчення взаємодії між різними компонентами екранувального матеріалу та їх впливу на поглинання та відбиття електромагнітних хвиль є ключовим для розробки ефективних захисних систем. Такі дослідження важливі для розвитку нових матеріалів та технологій, які забезпечують надійний захист електронних пристроїв від електромагнітних перешкод.

Метою даної роботи було отримання нано-та мікророзмірних вуглецевих наповнювачів, синтез нового композитного матеріалу на основі поліуретану та дослідження мікрохвильових властивостей отриманих композитів в надвисокочастотному діапазоні.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1. Вихідні матеріали

Для одержання композитів на основі PUR, вуглецевих мікросфер (МС), які є киснево-, азотовмісними та фторовмісними МС, а саме МС 3011 (МС), МС N19 (МС N) та МС F19 (МС F), використовували сольвотермічний метод. Як вихідні матеріали використовували сечовину, лимонну кислоту та трифторметиланілін. Синтез мікросфер проводили за методикою, наведеною в роботі [23].

### 2.2. Синтез мікрочастинок вуглецю

Зразки вуглецевих наночастинок синтезували сольвотермічним методом. У типовій процедурі синтезу зробили суміш з 10 г сечовини (ра, Sigma, 0,167 моль), 16 г безводної лимонної кислоти (pharm, Sigma, 0,083 моль), яку готували в ступці. Суміш помістили в скляний реактор і залишили відкритим. Реактор із сумішшю всередині поміщали в сушильну камеру, яку нагрівали від 25 до 135 °С протягом 30 хвилин і витримували при цій температурі протягом наступних 2 годин, щоб отримати жовтий розплав. Після цього температуру реактора підвищували від 135 до 165 °С протягом 10 хв. Після 1 години термічної обробки при цій температурі розплав перетворювався на темно-коричневу блискучу тверду речовину. 75 мл розчину етанол/вода (15/85) додавали в реактор після синтезу для розчинення твердої речовини. Отриманий темно-коричневий розчин потім фільтрували через для видалення грубих нерозчинних продуктів карбонізації та підкислювали додаванням 20 мл крижаної оцтової кислоти. Після додавання кислоти вугільні крапки почали утворювати накопичення в розчині. Після витримки протягом 24 годин осад відокремлювали вакуумним фільтруванням і отриманий коричневий порошок сушили на повітрі.

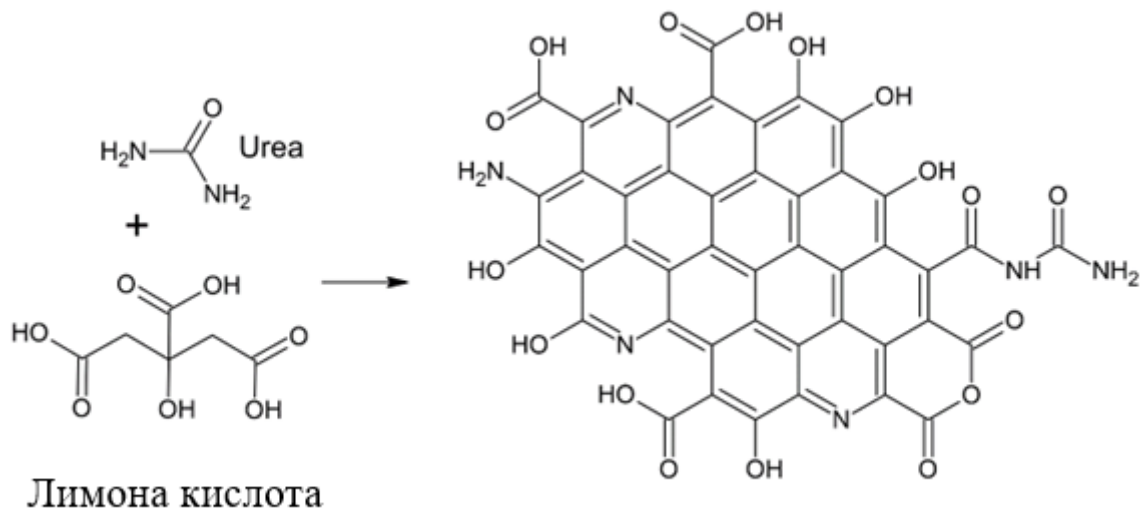


Рис. 2.1. Схема отримання кисне- та азотвмісних мікрочастини

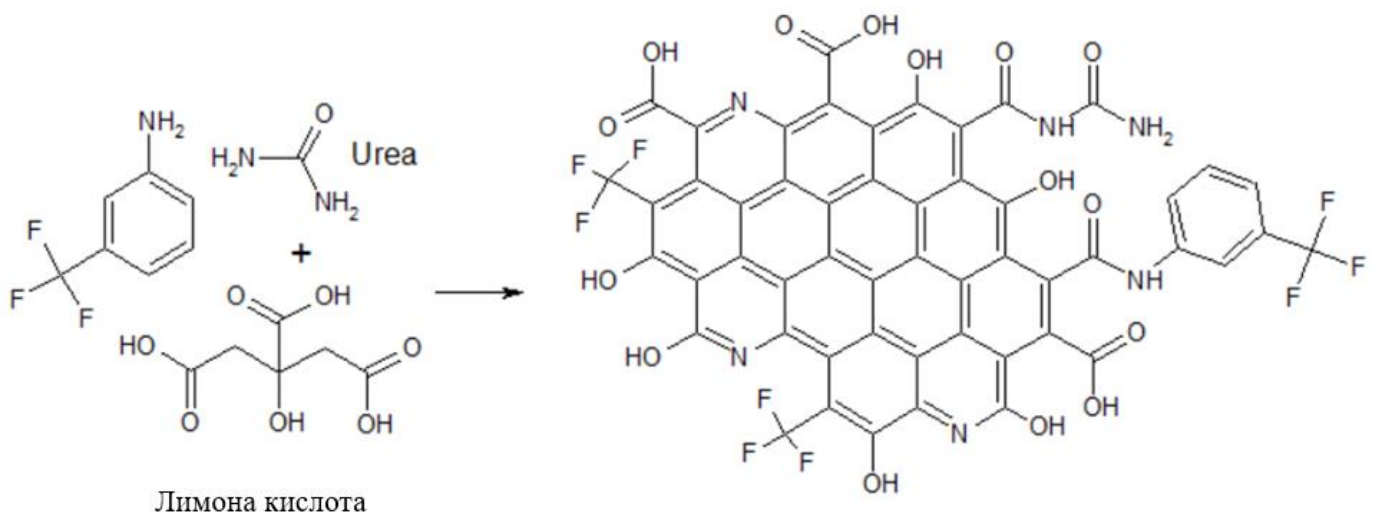
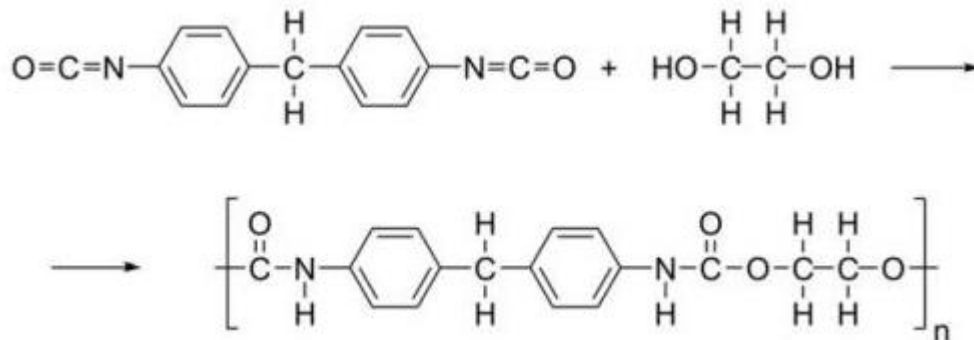


Рис. 2.2. Схема отримання фторвмісних мікрочастинок.

### 2.3 Синтез композитного матеріалу на основі поліуретану

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) були синтезовані методом каталітичного хімічного осадження з газової фази, який включає піроліз вуглеводнів на складних металооксидних каталізаторах. Для цього використовувалося спеціалізоване промислове обладнання з об'ємом реактора 30дм<sup>3</sup>, що забезпечує виробництво приблизно 1,5 кг продукту на добу. Середній діаметр ВНТ становить 10-20 нм, питома поверхня, визначена методом десорбції аргону, дорівнює 200-400 м<sup>2</sup>/г, а об'ємна маса ВНТ знаходиться в межах 20-40 г/л.

Поліуретан (PUR) використовувався як матриця для введення наповнювачів, таких як ВНТ і мікросфери (МС), що містять гетероатоми. Тонкі плівки PUR були виготовлені шляхом полімеризації поліолу (Laprol 3603-2-12) і тризоціанату (ТТ-75) зі співвідношенням NCO/OH = 1,2. Схема реакції утворення PUR представлена на рисунку 2.3.



Композити на основі поліуретану (PUR) були створені шляхом ультразвукового диспергування наноструктурованих агломератів та функціоналізації поверхні наповнювача за допомогою поверхнево-активної речовини. Спочатку необхідну кількість наповнювача (0,1–0,5 мас.%) диспергували в 1%-му розчині карбоксиметилцелюлози в ізопропіловому спирті. Після цього розчин сушили у вакуумній печі при температурі 75 °С. Отриманий матеріал потім диспергували в рідкому поліолі, який витримували при 80 °С. Для диспергування матеріалу використовували ультразвуковий зонд з частотою 22 кГц протягом 10 хвилин. Після гомогенізації до поліолу додавали відповідну кількість тризоціанату. Отримані

композити на основі PUR були позначені як PUR/наповнювач, де наповнювачами виступали BHT, MC, MCN і MCF.

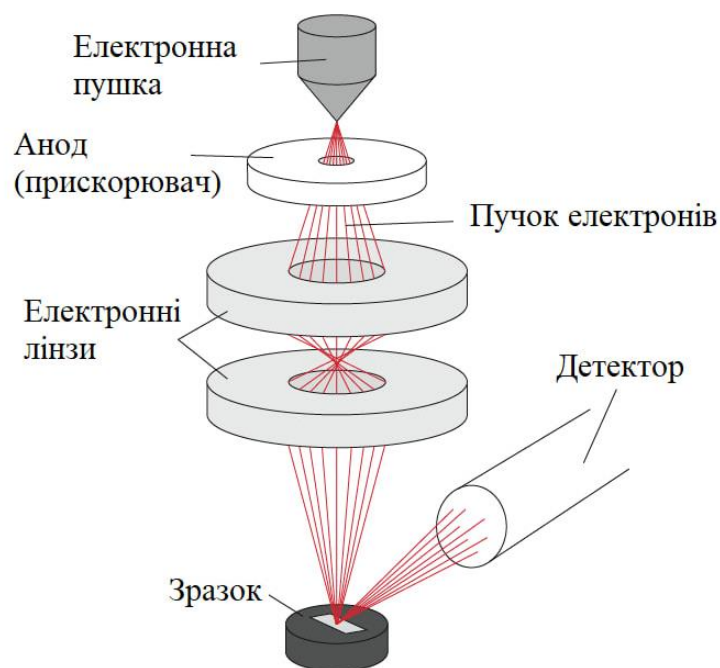
## 2.4 Скануюча електронна мікроскопія

Скануючий електронний мікроскоп розроблений британською компанією Oxford модель Tescan Mira 3 LMU (Рис.2.6) , схематично буде предсталений нижче. Принцип роботи досліджуваній зразок в умовах промислового вакууму сканується сфокусованим електронним пучком середніх енергій (Рис.2.4). Залежно від механізму реєстрації сигналу розрізняють декілька режимів роботи сканувального електронного мікроскопа: режим відбитих електронів, режим вторинних електронів. Розроблені методики дозволяють досліджувати не тільки властивості поверхні зразка, але також візуалізувати і отримувати інформацію про властивості підповерхневих структур, які розташовані на глибині декілька мікрон від сканованої поверхні. Мікроскоп працює у двох режимах: режимі відбитих електронів та режимі вторинних електронів. Поверхня зразка найкраще виявляється у режимі реєстрації вторинних електронів, бо методом відбитих електронів зображення може бути менш чітким.

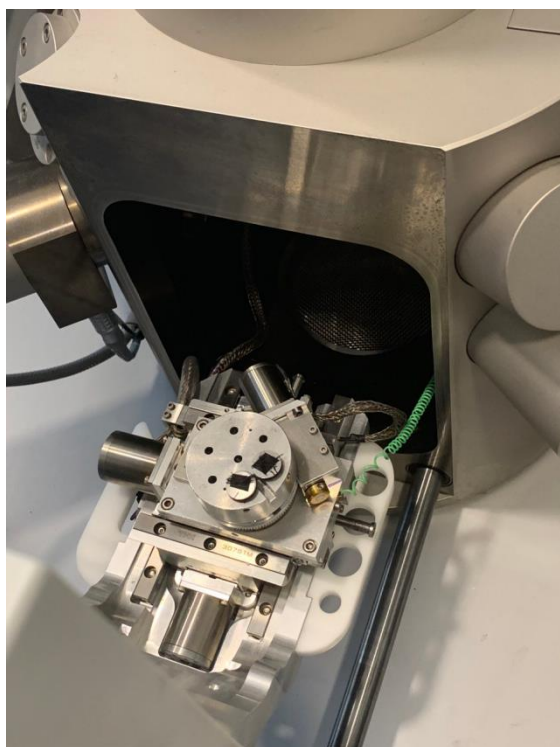
Спектроскопія надає можливість візуалізувати та отримувати інформацію про елементний склад поверхневого шару шляхом аналізу характеристичного рентгенівського випромінювання елементів. Чим більша кількість того чи іншого елементу на поверхні зразка, тим більша інтенсивність випромінювання.

Роздільна здатність аналізатора спектроскопії дорівнює 1 мікрометр, а максимальна глибина проникнення дорівнює 1,5 мікрометра.

## Скануюча електронна мікроскопія



**Рис.2.4** Схема скануючого електронного мікроскопа



**Рис.2.5 - Рис.2.6** Фотографії скануючого електронного мікроскопа Tescan Mira 3 LMU.

## 2.5 Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія

Мас-спектрометрія -метод визначення хімічного, фазового складу і молекулярної структури речовини, що базується на реєстрації спектра мас йонів, утворених внаслідок іонізації атомів і молекул проби. Маса іона визначається за його відхиленням у магнітному полі.

Іонізацію виконують шляхом впливу пучком електронів, йонів, лазерним випромінюванням та іншими методами. Перед процедурою іонізації рідини часто піддають випаровуванню. Мас-спектроскопія є одним із найбільш інформативних методів і відрізняється високою аналітичною точністю. Вона дозволяє аналізувати тверді, рідкі та газоподібні речовини. Кількість визначених хімічних елементів у природних об'єктах може сягати 40. Також метод дозволяє визначати ізотопний склад речовини з високою точністю (до  $10^{-1}$ - $10^{-2}\%$ ), навіть без використання стандартних зразків. Межі виявлення становлять відносно від  $10^{-4}$  до  $10^{-8}\%$  та абсолютно від  $10^{-10}$  до  $10^{-19}$  г. Особливо широке застосування мас-спектрометрія знаходить в аналізі органічних речовин, оскільки забезпечує впевнену ідентифікацію як щодо простих, так і складних молекул.

Мас-спектр представляє собою залежність інтенсивності іонного струму (кількості речовини) від відношення маси до заряду частинок (характеристики речовини). Оскільки маса молекули визначається масою атомів, які утворюють її, мас-спектр завжди має дискретний характер. Однак при низькій роздільній здатності мас-спектрометра піки різних мас можуть накладатися або навіть злитися. Різноманітні фактори, такі як природа аналізованої речовини, способи іонізації та вторинні процеси у мас-спектрометрі, можуть впливати на формування мас-спектра (див. метастабільні іони, змінену прискорювальну напругу в точках утворення йонів, неластичне розсіювання). У результаті іони з однаковими співвідношеннями маси до заряду можуть розташовуватися у різних частинах спектра і навіть перекриватися, що може призводити до його неперервного характеру.

## 2.6 Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричний аналіз (ТГА) є фізико-хімічним методом дослідження, який використовується для вивчення залежності маси зразка від температури. Під час проведення ТГА, зразок піддається термічній обробці в умовах контрольованого середовища (наприклад, повітря, аргон, азот тощо) у високоточному спеціальному приладі - термогравіметрі.

Принцип роботи полягає в тому, що пристрій реєструє зміни маси зразка при підвищенні температури. Під час нагрівання, зразок може втрачати вагу через процеси, такі як випаровування, десорбція, окислення, реакції розкладу та інші.

Для коректної інтерпретації отриманих результатів термогравіметричного аналізу (ТГ-аналізу), необхідно провести обробку ТГ-кривих. Зокрема, важливо враховувати похідну від сигналу ТГ, яка подається у вигляді кривої диференційної термогравіметрії (ДТГ). Ця крива вказує на швидкість зміни маси та дозволяє точно визначити момент часу чи температуру, при якій зміна маси відбувається найінтенсивніше.

Аналіз ДТГ-кривої важливий для визначення піків, які вказують на конкретні термічні події або процеси, що відбуваються у досліджуваному матеріалі. Наприклад, пік на ДТГ-криві може вказувати на відокремлення певного компонента або фазові зміни у матеріалі під впливом температури. Таким чином, аналіз ДТГ-кривої допомагає отримати детальніші відомості про термічну поведінку та властивості матеріалу.

ТГА дозволяє визначати параметри, такі як температура початку та закінчення окремих процесів, швидкість окислення, кількість зв'язаних води та багато інших. Цей метод широко використовується в різних галузях, таких як матеріалознавство, хімія, біологія, фармацевтика та інші.

## 2.7 Методика вимірювання мікрохвильових властивостей

Для дослідження властивостей матеріалів у мікрохвильовому діапазоні було використано метод вимірювання розсіювальних характеристик та метод коефіцієнта стоячої хвилі. Основними параметрами першого методу є  $S_{11}$  і  $S_{21}$ , які відомі як параметри розсіювання або S-параметри. Фізичний зміст параметра  $S_{11}$  полягає в

коефіцієнті відбиття електромагнітного випромінювання від зразка. Відбиття в першу чергу відбувається від першої межі розділу середовищ (між повітрям, що заповнює хвилевід, та середовищем зразка), тобто від поверхні матеріалу. Відбиття може також виникати від неоднорідностей наповнювача зразка та іншої межі розділу середовищ. Якщо іншою межею розділу середовищ є зразок-повітря (одношаровий зразок), то ймовірність істотного відбиття мала, і можна нею знехтувати, як і відбиттям від неоднорідностей за умови їх малих розмірів (лінійні розміри неоднорідностей значно менші від довжини електромагнітної хвилі в хвилеводі).

Параметр  $S_{21}$  вказує на коефіцієнт ослаблення електромагнітного випромінювання при його проходженні через досліджуваний матеріал. Падаюча електромагнітна хвиля, яка потрапляє на зразок, частково відбивається, інша частина проходить крізь зразок, і існує ще одна компонента хвилі, що відповідає за поглинання електромагнітної хвилі всередині зразка. Тобто частина електромагнітної хвилі розсіюється при проходженні через об'єм зразка, і ця енергія переходить в тепло, що спричиняє його нагрівання. Вимірювання таких параметрів здійснюється у системі прямокутного хвилеводу, коли досліджуваний зразок повністю перекриває переріз хвилеводу. Звідси стає зрозуміло, що розсіяну та поглинену енергію зразком можна визначити як  $1-(S_{11})^2-(S_{21})^2$ , прийнявши падаючу потужність хвилі за одиницю. Для вимірювання коефіцієнта ослаблення хвилі (параметра  $S_{21}$ ), коефіцієнта відбиття хвилі (параметра  $S_{11}$ ) та коефіцієнта стоячої хвилі по напрузі використовувався спеціалізований прилад, відомий як мережевий аналізатор. Він складається з генератора, індикатора та елементів хвилеводного тракту. Динамічний діапазон цього приладу становить 40 децибел (дБ). Параметри мікрохвильової взаємодії матеріалів у діапазоні частот 8,15–12,05 ГГц (Х-діапазон) і 25,86–37,5 ГГц (Ка-діапазон) можна вивчати в одному з режимів аналізатора. Дослідження в обох частотних діапазонах проводилися за однаковою методологією; аналізатор мережі був налаштований та калібрований на режим передачі сигналу. За допомогою направлених відгалужувачів здійснюється відгалуження частини хвилі приблизно на 30 дБ та її реєстрація на вбудованому детекторі, якщо вона розповсюджується в певному необхідному напрямку, обраному дослідником при створенні НВЧ тракту вимірювання. Це забезпечує можливість реєстрації електромагнітної енергії для визначення змін в потужності та

характері взаємодії зразка в тракці НВЧ з електромагнітною хвилею, згенерованою генератором НВЧ. При вимірюванні ослаблення електромагнітного випромінювання внаслідок його проходження через досліджуваний матеріал, для визначення коефіцієнта ослаблення хвилі (параметра  $S_{21}$ ) необхідно порівняти падаючу хвилю, згенеровану генератором НВЧ, з хвилею, яка пройшла крізь зразок. Наприкінці тракту НВЧ знаходиться узгоджене навантаження, яке унеможливує утворення відбиття від кінця НВЧ тракту, оскільки воно поглинає електромагнітну хвилю. Узгоджене навантаження запобігає утворенню вторинної хвилі, що виключає виникнення додаткового сигналу відбиття від поверхні досліджуваного зразка і відповідного сигналу на детекторі, який реєструє хвилю, що пройшла.

Для визначення коефіцієнта відбиття хвилі (параметра  $S_{11}$ ) необхідно порівняти падаючу хвилю, згенеровану генератором НВЧ, з хвилею, що відбилася від зразка. В кінці тракту НВЧ також необхідне узгоджене навантаження, щоб уникнути додаткового сигналу електромагнітної хвилі, який буде відбитий від кінця НВЧ тракту та пройде крізь зразок.

Для визначення коефіцієнта стоячої хвилі по напрузі використовується НВЧ-тракт, аналогічний до тракту для вимірювання відбиття, але з кінцевим короткозамикачем. Короткозамикач являє собою металеву пластину з високою провідністю, яка ефективно відбиває електромагнітний сигнал з коефіцієнтом відбиття, близьким до 1, подібно до дзеркала, що відбиває світло майже без втрат. В результаті поширення електромагнітної хвилі в прямому та зворотному напрямках виникає інтерференція цих хвиль, що утворює стоячу хвилю.

Порівняння сигналів на детекторах направлених відгалужувачів для падаючої та відбитої хвилі дозволяє спостерігати на екрані індикатора частотну залежність коефіцієнта стоячої хвилі по напрузі і вимірювати мікрохвильові характеристики досліджуваного матеріалу. Щоб уникнути складних інтерференцій електромагнітної хвилі, перевідбиттів та просторових резонансів, зразок матеріалу розміщують у безпосередньому контакті з провідною поверхнею короткозамикача. Товщина зразка не повинна перевищувати значення, яке може викликати метало-діелектричний резонанс. Вихідні композитні матеріали або модифіковані вуглецеві матеріали товщиною в один шар розміщували на короткозамкненому поршні (екрані), який може бути будь-якою

металевою поверхнею, бажано посрібленою або позолоченою. Під час опромінення електромагнітною хвилею необхідної частоти частина енергії завжди відбиватиметься від екрану назад, що призведе до утворення стоячої хвилі в прямокутному хвилеводі. Ця стояча хвиля буде мати максимальні та мінімальні амплітуди, які виникають в результаті додавання та віднімання падаючих і відбитих хвиль. Взаємодія хвилі із зразком призведе до утворення додаткових хвиль через відбиття від поверхні зразка, фаза яких буде відрізнятися від хвиль, відбитих від кінця НВЧ тракту. Крім того, частина хвилі буде поглинатися під час проходження через зразок. Інтерференція цих хвиль створить стоячу хвилю з різними значеннями амплітуд в максимумах і мінімумах. Вимірюючи та порівнюючи мінімальні і максимальні значення, можна визначити коефіцієнт стоячої хвилі по напрузі (КСХН). Коефіцієнт стоячої хвилі пов'язаний з коефіцієнтом відбиття за наступним рівнянням:

$$VSWR = (1 + |\Gamma|)(1 - |\Gamma|)^{-1}$$

Якщо відбиття становить 100% ( $\Gamma = 1$ ), то КСХН буде нескінченним. З іншого боку, якщо відбиття відсутнє ( $\Gamma = 0$ ), то КСХН буде рівним 1, що вказує на повну відсутність відбиття хвиль. Це підкреслює важливість досягнення мінімальних значень КСХН у широкому діапазоні частот електромагнітного випромінювання (від 0,1 до 40 ГГц) для успішної модифікації волокна чи створення композитних матеріалів. Тільки в цьому випадку наші експериментальні дослідження приведуть до розробки конкурентоспроможного матеріалу для маскувальних покриттів або захисту біологічних об'єктів від впливу високочастотних полів. Для порівняння, значний прогрес у цій галузі вже досягнуто завдяки технології екрануючих мембран.

## РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 3.1 Результати дослідження композитів методом СЕМ

На рис. 3.1 (а) - (в) аведено СЕМ мікрофотографії наповнювачів. Для ВНТ середній діаметр складає 10 нм. (рис. 3.1(а)), - ситуація більш неоднозначна і складніша. Ця складність полягає в тому, чи слід класифікувати ці наповнювачі як нананометричні, чи як проміжні об'єкти від нанорозміру до мікрометричного масштабу. Досягнення рівномірного розподілу частинок за розміром для вуглецевих сфер виявилось складним через значні відмінності розміру частинок, починаючи від 0,1 до 30 мкм, що вказує на наявність вуглецевих агломератів (рис. 3.1 (б)) у зразку. Флокуловані структури типові для більшості частинок МС, незалежно від розміру вони мають переважно сферичну форму. На відміну від кисневмісних (МС) азотвмісних частинок зазвичай мають циліндричну та/або ниткоподібну форму з розміром циліндра/нитки до 2мкм. (Рис. 3.1 (в)). На відміну від кисневмісних, азотвмісні частинки МСN мають як сферичну, так і деформовану сферичну форму з розмірами частинок від 2 до 25 мкм(Рис. 3.1 (г)). Фторвмісні частинки МСF мають як сферичну так і деформовану сферичну форму з розміром в діапазоні від 2 до 54 мкм. (рис. 3.1 (г)).

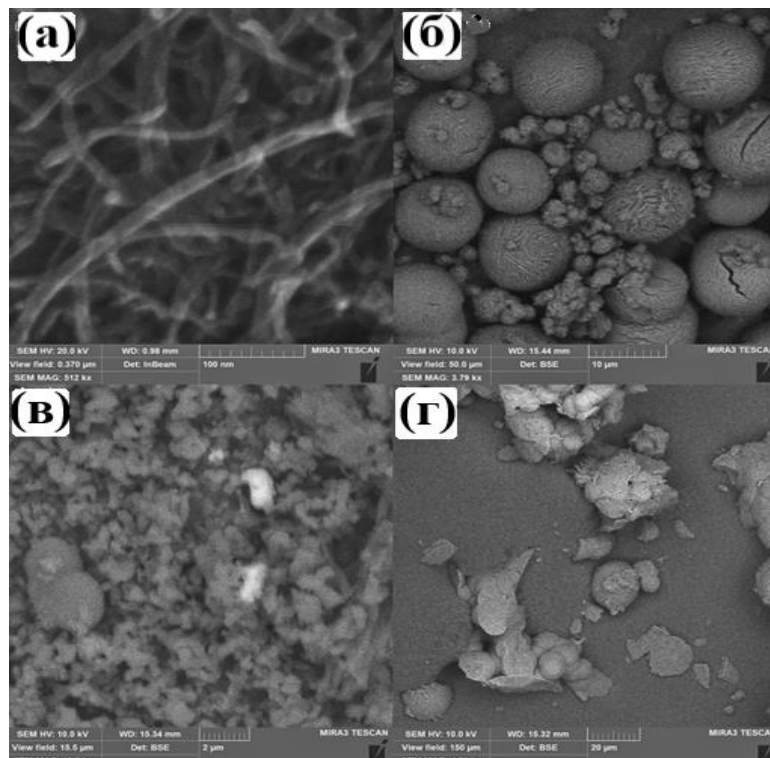


Рис. 3.1. SEM мікрофотографії ВНТ (а), МС (б), МСN (в) і МСF (г)

**Таблиця 2.** Кількісні результати EDX аналізу наповнювачів.

Зразок	Елемент (мас.%)				
	C	H	O	F	Al
<b>ВНТ</b>	98,85	-	0,79	-	0,36
<b>МС</b>	51.09	22.18	26.73	-	-
<b>МСN</b>	57.18	17,68	24.18	-	-
<b>МСF</b>	48,78	20.39	26.30	4.53	-

За даними EDX (табл. 1), синтезовані ВНТ містять вуглець (> 98 мас. %), кисень (до 1 мас. %) та домішки алюмінію. Склад МС змінюється залежно від їх типу, причому основними компонентами є вуглець (51–57 мас.%), кисень (24–26 мас.%) і азот (17–22 мас.%); фторовмісні МС також містять до 5 мас.% фтору.

### 3.2 Результати дослідження композитів методом ТПДМС

Наступні іонні фрагменти присутні у значних кількостях у ТПД-спектрах ВНТ та МС (рис.3.2), а саме:  $m/z$  18 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ),  $m/z$  28 ( $\text{CO}^+$ ),  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ). У ТПД спектрах усіх зразків МС, але не для ВНТ (рис. 10(б), (в), (г)), виявлено фрагмент з  $m/z$  16 ( $\text{NH}_2^+$  та  $\text{CH}_4^+$ ), а для фторовмісного зразка МСF (рис. 3.2(г)), знайдено додатковий фрагмент з  $m/z$  20 ( $\text{HF}^+$ ). Такі фрагменти також були знайдені в невеликих кількостях для всіх МС:  $m/z$  30 ( $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ )-метиленімін, метильна група,  $m/z$  31 ( $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{H}$ )-формальдигід, гідроксильна група,  $m/z$  59 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{O}^+\text{H})\text{NH}_2$ -ацетамід, де карбонільна група і аміногрупа утворюють стабільний заряджений іон і  $\text{CH}_3\text{OCO}^+$ -метиловий естер), метильна група і  $m/z$  60 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}^+\text{H})\text{NH}_2$ -ацетамід і  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})^+_2$ -дігідроксиметилловий іон, гідроксильна група) (вставка на рис. 3.2 (б)). Фрагменти з  $m/z$  30, 31, 59 і 60 є продуктами термічного розпаду амідів (амінів), спиртів, естерів та інших продуктів, що утворюються при синтезі МС. Розглянемо детальніше процеси термолізу ВНТ і МС. Поверхня зразка ВНТ (рис. 3.2, а) містить фізосорбовану (слабкозв'язану) воду та  $\text{CO}_2$ , які легко видаляються в інтервалі температур 30–200 °С. В інтервалі температур 200–

500°C суттєвих процесів деградації поверхневого шару ВНТ не спостерігається, що свідчить про досить високу термостабільність цього зразка. При високих температурах (>550°C) спостерігається інтенсивне виділення CO та води, які є продуктами термічного розкладання фенольних груп. На відміну від ВНТ, термічний розклад МС відбувається переважно за низьких температур у діапазоні 30–450 °C (рис. 3.2 (б), (в), (г)). Отримані продукти та температурні профілі для різних МС подібні, що зумовлено завершенням процесів піролізу суміші сечовини та безводної лимонної кислоти. Ці процеси включають: (i) виділення фізично сорбованої H<sub>2</sub>O (30–100°C), (ii) інтенсивний піроліз МС з виділенням H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> та NH<sub>2</sub><sup>+</sup> (100–250°C), «повільний» піроліз з виділенням H<sub>2</sub>O та CO<sub>2</sub> (250–450°C) та (iv) розпад поверхневих (фенольних) груп із виділенням CO. Під час інтенсивного піролізу всіх МС спостерігається незначне виділення фрагментів з m/z 30 та 31 та складних фрагментів з m/z 59 і 60 спостерігається в інтервалі температур 100–250°C (вставка рис. 3.2 (б)), що пов'язано із завершенням карбонізації цих зразків. Додавання м-толуїдину до реакційної суміші для приготування МСN дещо зміщує ефекти десорбції H<sub>2</sub>O, NH<sub>2</sub><sup>+</sup> і CO<sub>2</sub> в область низьких температур. Для зразка МСF єдиним фторовмісним продуктом процесів термічного розкладання є HF, який виділяється під час «повільного» піролізу, в інтервалі температур 250–450 °C (рис. 3.2 (г)). Таким чином, поверхня всіх МС містить значну кількість амідних груп (аміногруп), карбоксильних (лактон, ангідрид), гідроксильних (ОН) і естерних груп. Фторовмісні групи зразка МСF, ймовірно, є групами MF, прикріпленими до відносно термостабільних ділянок поверхні вуглецевої матриці.

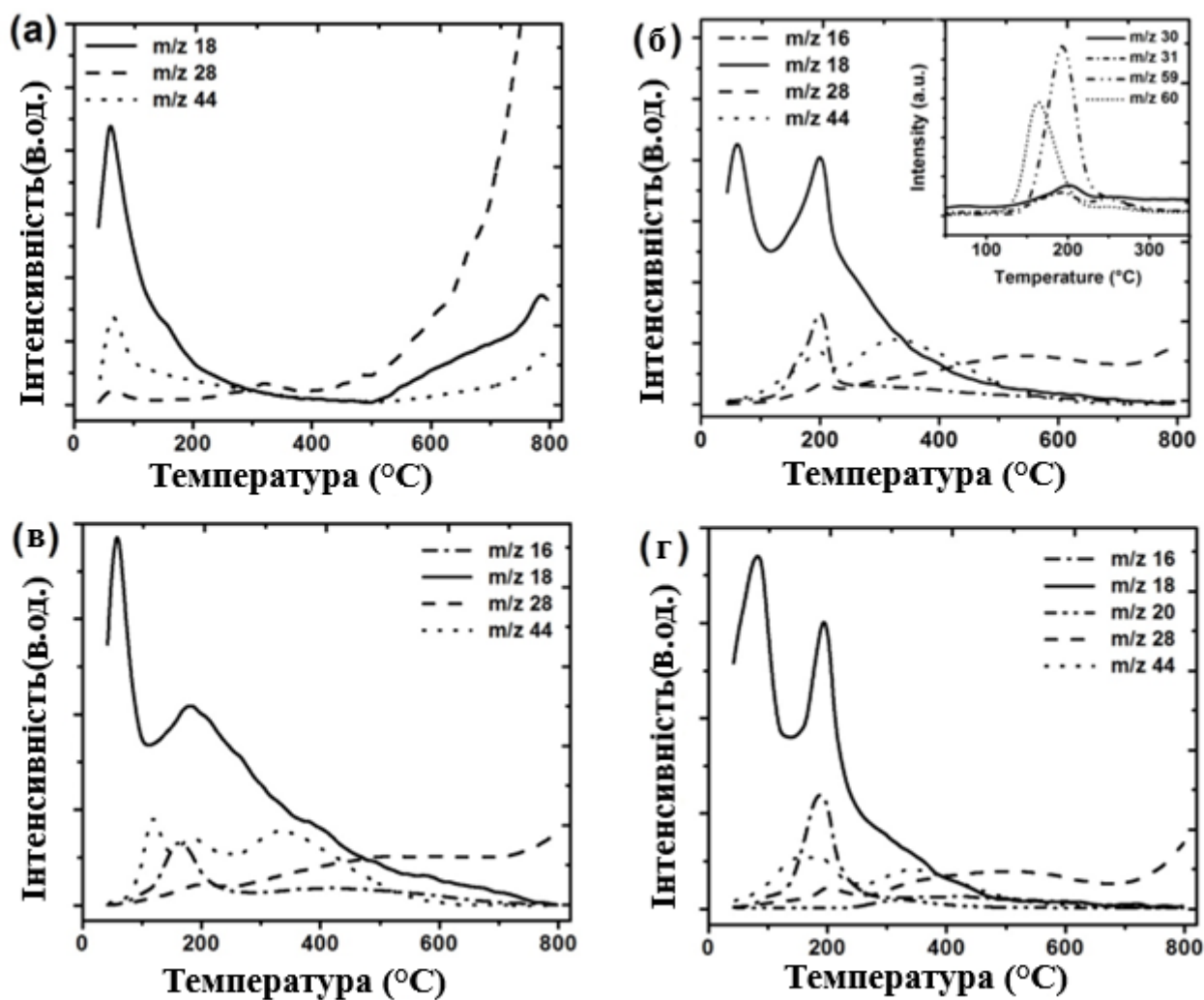


Рис.3.2 .ТГДМС профілі наповнювачів: ВНТ (а), МС(б) МСН (в) і МСF (г).

### 3.3 Результати дослідження композитів методом ТГА

За даними ТГА, процеси термічного розкладання ВНТ і МС суттєво відрізняються (рис. 3.3(а) і (б)). В діапазоні температур 30–800°C, загальна втрата маси ( $\Delta m_{\text{заг}}$ ) для ВНТ становить лише 1,84%, тоді як зразки МС, МСН та МСF втрачають понад 50% своєї початкової маси (табл. 3). Для зразків МСН та МСF наявність додаткових N- або F-вмісних груп не призводить до істотних змін  $\Delta m_{\text{заг}}$  значення у порівнянні зі зразком МС. На кривих ТГ практично відсутній вплив видалення фізосорбованої води, що пояснюється низькою пористістю зразків МСН і МСF.

**Таблиця 3.** Кількісні результати ТГ-ДТГ аналізу: Початкова та кінцева температури ( $T_{\text{Поч}}$  і  $T_{\text{Кін}}$ ) двох ефектів ( $\Delta m_1$  і  $\Delta m_2$ ), і загальна втрата маси ( $\Delta m_{\text{заг}}$ ) досліджуваних наповнювачів.

Зразок	Температура (°C)				Втрата маси (г)		
	1-й ефект		2 ефект		1-й ефект	2 ефект	сума
	$T_{\text{Поч}}$	$T_{\text{Кін}}$	$T_{\text{Поч}}$	$T_{\text{Кін}}$	$\Delta m_1$	$\Delta m_2$	$\Delta m_{\text{заг}}$
<b>ВНТ</b>	30	302	302	800	~0	0,0184	0,0184
<b>МС</b>	30	309	309	800	0,1834	0,3592	0,5426
<b>МСN</b>	30	318	318	800	0,2651	0,2644	0,5295
<b>МСF</b>	30	312	312	800	0,2130	0,3297	0,5427

З кривих ДТГ (рис. 3.3 (б)) видно, що  $\Delta m_{\text{заг}}$  складається з двох великих компонентів. Перша втрата маси ( $\Delta m_1$ ) в інтервалі температур  $\Delta T_1 = 30\text{--}310^\circ\text{C}$  відповідає інтенсивному піролізу. Величина цього ефекту для досліджуваних МС знаходиться в діапазоні 18,3–26,5%, тобто від третини до половини  $\Delta m_{\text{заг}}$ . Другий ефект втрати маси ( $\Delta m_2$ ) (див. табл. 3) спостерігається в широкому діапазоні температур і має складну структуру. Цей ефект включає процеси «повільного» піролізу МС (320–500°C) і подальші процеси термічного розкладання поверхневого шару отриманих вуглецевих матеріалів. Процеси термодесорбції та термостабільність ВНТ і МС істотно відрізняються. ВНТ термостійкі в діапазоні температур 30–800°C і містять лише невелику кількість поверхневих функціональних груп, серед яких переважають фенольні групи [23, 24]. МС зазнають значного термічного розкладання і наступних перетворень в інтервалі температур 30–800°C, що супроводжується втратою маси більше 50% від початкової маси МС. N- або F-модифікація МС не має вирішального впливу на термостабільність і процеси піролізу МС, їх слід розглядати лише як джерело N- або F-гетероатомів, а не як компоненти, що мають основний вплив на реакції термолізу, що відбуваються в суміші речовини і безводної лимонної кислоти.

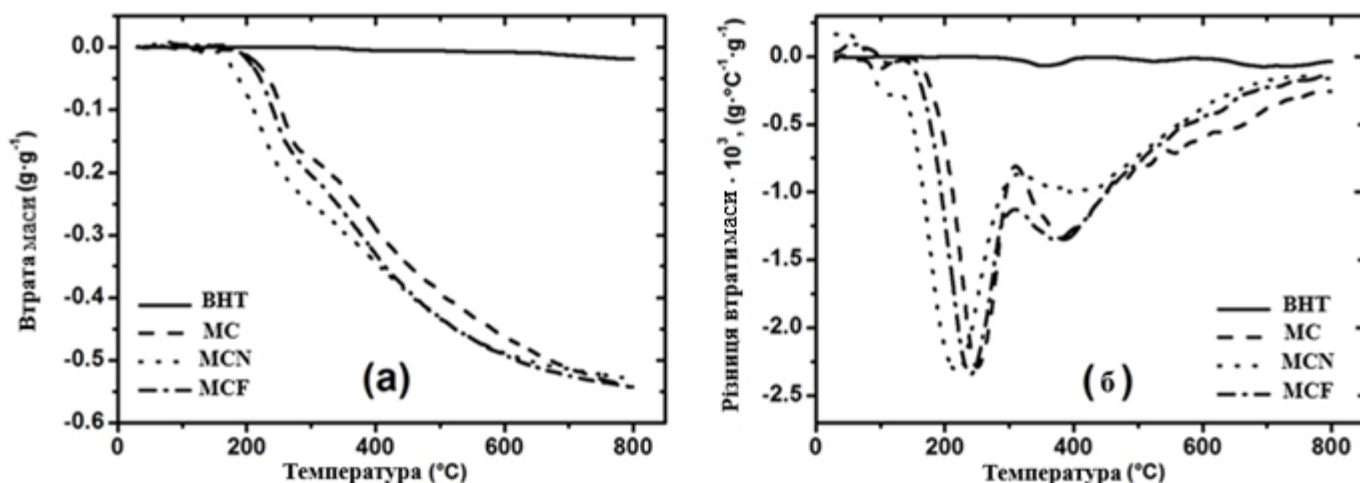


Рис.3.3 .TGA результати: TG (а) і DTG (б)профілі досліджуваних наповнювачів.

### 3.4 Мікрохвильові властивості отриманих композитів

На рис.3.4 показано результати експериментальних досліджень мікрохвильових властивостей PUR з різними наповнювачами товщиною 2,3 мм, таких як: втрати на відбиття  $S_{11}$  (рис. 3.4 (а)), втрати на пропускання  $S_{21}$  (рис. 3.4 (б)), та КСВ (рис. 3.4 (в)). Аналізуючи результати, отримані для втрат на відбиття  $S_{11}$  у мікрохвильовому X-діапазоні (рис. 3.4 (а)), стає ясно, що поведінка PUR/ MCN децю відрізняється від чистих PUR, тоді як PUR/ MC і PUR / MCF мають абсолютно ідентичну поведінку в широкому діапазоні частот і мають вдвічі більше значення втрат на відбиття  $S_{11}$  порівняно з PUR/ MCN і чистим PUR. Щоб зрозуміти порядок величини, значення  $S_{11}$  для чистого PUR і PUR/ MCN є  $-22$  дБ, а для PUR/ MC і PUR/ MCF це так  $-19$  дБ. У той же час ми виявили, що значення  $S_{11}$  в мікрохвильовому X-діапазоні залишається майже постійним приблизно  $-6$  дБ для PUR/MC. З цих значень PUR/ MC, PUR/ MCN і PUR/ MCF мають відносно низький коефіцієнт відбиття електромагнітних хвиль на надвисоких частотах у X-діапазоні, тоді як PUR/ MC має високий, майже такий же, як у чистих металах, що зумовлено електропровідністю ВНТ.

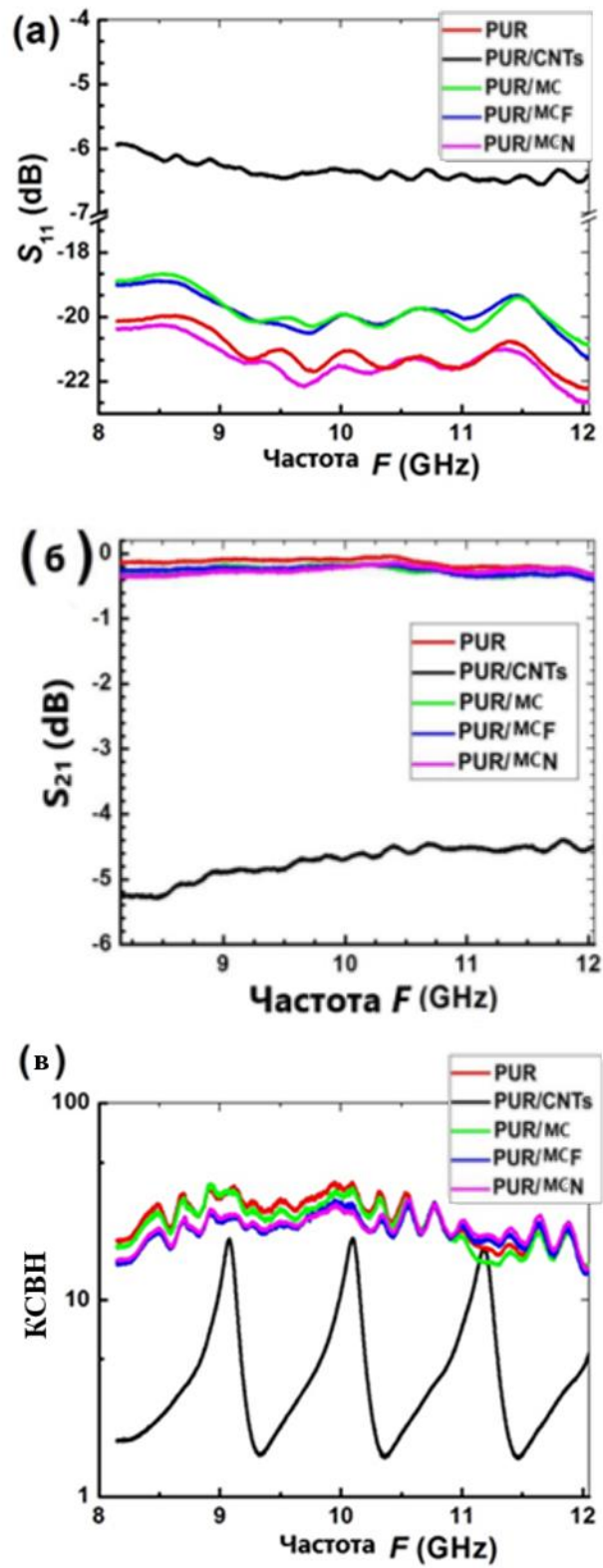


Рис. 3.4. Мікрохвильові властивості PURMCs і PUR

**Таблиця 4.** Середнє, мінімальне та максимальне значення величини відбиття ( $S_{11}$ ) та втрат на пропускання ( $S_{21}$ ) для зразків композитних матеріалів на основі поліуретану та вуглецевих матеріалів

Зразок	$S_{21}$ , dB			$S_{11}$ , dB		
	Сер.	Мін.	Мах.	Сер.	Мін.	Мах.
PUR	-0.2	-0.05	-0.35	-21.08	-19.97	-22.19
PUR/ МСТ	-4.83	-4.4	-5.25	-6.2	-5.9	-6.5
PUR/ МС	-0.27	-0.16	-0.37	-19.75	-18.7	-20.8
PUR/ МСН	-0,25	-0.14	-0.35	-21.45	-20.3	-22.6
PUR/ МСF	-0.29	-0.18	-0.4	-20.58	-19.9	-21.25

Продовжуючи аналіз мікрохвильових характеристик вибраних композитів, було експериментально досліджено частотну залежність внесених втрат  $S_{21}$  у мікрохвильовому X-діапазоні, результати показані на рис. 3.4(б). Значення внесених втрат  $S_{21}$  для зразків PUR, PUR/МС, PUR/МСН і PUR/МСF становить  $-0,4$  дБ. Це означає, що перевірені композити товщиною 2,3 мм не зменшують ЕМ-хвилі більш ніж на 2%. Поведінка PUR/ВНТ товщиною 2,3 мм абсолютно інша: значення внесених втрат  $S_{21}$  становить приблизно  $-5$  дБ у широкому діапазоні частот. Іншими словами, ЕМ-хвиля послаблюється в 3 рази, коли вона проходить через шар PUR/ВНТ. Це істотна різниця для композитів з різними вуглецевими наповнювачами.

Нарешті, в рамках експериментальних досліджень мікрохвильових властивостей поліуретанових композитів з наповнювачами ми дослідили поведінку КСВН у мікрохвильовому X-діапазоні. Результати цих досліджень показані на 3.2(в). У цих експериментах шматок композиту поміщали на металеву поверхню та опромінювали електромагнітними хвилями. Частина ЕМ-хвилі, яка пройшла через зразок, відбилася від поверхні металу і пройшла через зразок знову взаємодіяла з ЕМ-хвилею, що падала на зразок, утворюючи стоячі хвилі у хвилеводі, які ми досліджували. Для наших цілей значення КСВН тим краще, чим ближче воно до 1, тобто коли немає відбиття електромагнітних хвиль. Таким чином, повертаючись до експериментальних досліджень для PUR і Т PUR/МС, PUR/МСН і PUR/МСF величина КСВН змінюється монотонно від 15 до 30. Величина КСВН для PUR/СНТ показує пульсуючі зміни

значення в діапазоні від 1,6 до 20 дБ, на малюнку видно, що періодичність цих пульсацій становить близько 1 ГГц, що разом зі значенням КСВ 1,6 вказує на наявність певних фазових вікон, де практично відсутні відбиття електромагнітних хвиль від досліджуваних композитів PUR/CNT на поверхні металу.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше було отримано композитні матеріали на основі поліуретану і мікророзмірних вуглецевих наповнювачів (вуглецеві мікросфери) з O, N та F-вмісними функціональними групами.

2. Методом СЕМ показано, що вуглецеві наповнювачі мають різні розміри від 0,1 до 30 мкм. Встановлено, що середній діаметр ВНТ складає 10 нм, а розмір вуглецевих сфер змінюється від 2 до 25 мкм.

3. Методом ТГА показано, що процеси термічного розкладу ВНТ і МС суттєво відрізняються. В діапазоні температур 30–800°C, загальна втрата маси для ВНТ становить лише 1,84%, тоді як зразки МС, МСN та МСF втрачають понад 50% своєї початкової маси. Для зразків МСN та МСF наявність додаткових N- або F-вмісних груп не призводить до істотних змін загальної втрати маси. На кривих ТГА практично відсутній вплив видалення фізсорбованої води, що пояснюється низькою пористістю зразків МСN і МСF.

4. Методом ТПДМС показано, у що ТПД-МС-спектрах ВНТ та МС присутні у значних кількостях такі іонні фрагменти:  $m/z$  18 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ),  $m/z$  28 ( $\text{CO}^+$ ),  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ). У ТПДМС спектрах усіх зразків МС виявлено фрагмент з  $m/z$  16 ( $\text{NH}_2^+$  та  $\text{CH}_4^+$ ), а для фторвмісного зразка МСF знайдено додатковий фрагмент з  $m/z$  20 ( $\text{HF}^+$ ). Також для всіх МС було встановлено присутність в невеликих кількостях таких фрагментів:  $m/z$  30 ( $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ ),  $m/z$  31 ( $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{H}$ ),  $m/z$  59 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{O}^+\text{H})\text{NH}_2$  і  $\text{CH}_3\text{OCO}^+$ ) і  $m/z$  60 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}^+\text{H})\text{NH}_2$  і  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})^{+2}$ ), що є продуктами термічного розпаду амідів (амінів), спиртів, естерів та інших продуктів, що утворюються при синтезі МС.

5. Досліджено мікрохвильові властивості отриманих композитних матеріалів в X-діапазоні (8-12 ГГц). Встановлено, що середнє значення втрат на відбиття  $S_{11}$  у мікрохвильовому X-діапазоні для композитів PUR/ВНТ складають -4,83 дБ, втрати на походження -6,2 дБ. Для композитів PUR/МС ці величини знаходяться в діапазоні -0,25...-0,29 дБ та -19,75...-21,45 дБ відповідно. Таким чином показано, що поведінка зразка композитного матеріалу PUR/ВНТ суттєво відрізняється від чистого поліуретану і його композитів з вуглецевими мікросферами, які мають ідентичну

поведінку в широкому діапазоні частот і мають вдвічі більше значення втрат на відбиття  $S_{11}$  порівняно з чистим полімером та композитом з вуглецевими нанотрубками.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. H.K. Kim, M.S. Kim, K. Song, Y.H. Park, S.H. Kim, J. Joo, J.Y. Lee EMI shielding intrinsically conducting polymer/PET textile composites, *Synthetic Metals Volumes* 135-136, 4 April 2003, pages 105-106 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677902008767>
2. B.C. Jackson, G. Shawhan, Current review of the performance characteristics of conductive coatings for EMI control, 1998 IEEE EMC Symposium, in: *International Symposium on Electromagnetic Compatibility. Symposium Record*, vol. 1, 1998, pp. 567e572 (Cat. No.98CH36253).
3. S. Bin, Z. Wentao, Z. Wenge, Ultrathin flexible graphene film: an excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding, *Adv. Funct. Mater.* 24 (28) (2014) 4542e4548.
4. B. Shen, Y. Li, D. Yi, W. Zhai, X. Wei, W. Zheng, Microcellular graphene foam for improved broadband electromagnetic interference shielding, *Carbon* 102 (2016) 154e160.
5. K. Zhang, H.-O. Yu, Y.-D. Shi, Y.-F. Chen, J.-B. Zeng, J. Guo, B. Wang, Z. Guo, M. Wang, Morphological regulation improved electrical conductivity and electromagnetic interference shielding in poly(l-lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone)/ carbon nanotube nanocomposites via constructing stereocomplex crystallites, *J. Mater. Chem. C* 5 (11) (2017) 2807e2817.
6. Z.P. Wu, M.M. Li, Y.Y. Hu, Y.S. Li, Z.X. Wang, Y.H. Yin, Y.S. Chen, X. Zhou, Electromagnetic interference shielding of carbon nanotube macrofilms, *Scripta Mater.* 64 (9) (2011) 809e812.
7. F. Nanni, P. Travaglia, M. Valentini, Effect of carbon nanofibres dispersion on the microwave absorbing properties of CNF/epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.* 69 (3) (2009) 485e490.
8. L. Chen, X. Yin, X. Fan, M. Chen, X. Ma, L. Cheng, L. Zhang, Mechanical and electromagnetic shielding properties of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites, *Carbon* 95 (2015) 10e19.

9. Джурка, Г.Ф. (2008). Полімерні композиційні матеріали. Полтавський державний педагогічний університет ім. В.Г. Короленка, Кафедра хімії та методики викладання хімії, Міністерство освіти та науки України, Полтава.[9]  
URL: <http://dspace.pnpu.edu.ua/bitstream/123456789/3306/1/Dgurka.pdf>
10. Bereziuk, O. V., and M. S. Lemeshev. "Bezpeka zhyttiediialnosti: navchalnyi posibnyk." Vinnytsia: VNTU (2011). [10]
11. Kolomiets, I. A. (2010). Structural and functional features of lymphoid tissue of Peyer's intestinal plaques in chickens. Problems of Zoo Engineering and Veterinary Medicine, 1(2), 35–38 (in Ukrainian).[11]
12. Бондаренко І. М. Напрями та проблеми мікрохвильових досліджень вологовмісних матеріалів та структур : монографія / І. М. Бондаренко, Ю. О. Гордієнко, О. Ю. Панченко; Харків: ФОП Панов А.М., 2019. - 320 с. [12]:  
<http://openarchive.nure.ua/handle/document/9607>
13. Madiha Fathi Elmahaishi , Raba'ah Syahidah Azis , Ismayadi Ismail , Farah Diana Muhammad: "A review on electromagnetic microwave absorption properties: their materials and performance" , Journal of Materials Research and Technology , Volume 20, September – October 2022, Pages 2188-2220 [13]:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785422012017>
14. Yinghao Zhai, Yong Zhang “Electromagnetic characteristic and microwave absorbing performance of different carbon-based hydrogenated acrylonitrile–butadiene rubber composites ” Materials Chemistry and Physics,15 March 2012 [14]  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S025405841200017X>)
15. Kevin Rubrice, Xavier Castel, Mochamad Himdi, Patrick Parneix “Dielectric Characteristics and Microwave Absorption of Graphene Composite Materials” , 13 October 2016 [15] <https://www.mdpi.com/1996-1944/9/10/825> )
16. Dong-Dong Zhang, Dong-Lin Zhao “Microwave absorbing property and complex permittivity and permeability of graphene–CdS nanocomposite”, Journal of Alloys and Compounds, 15 March 2014 [16]  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092583881302937X>

17. Hualong Peng, Xiang Zhang, Huili Yang, Zhiqiang Xiong, Chongbo Liu, Yu Xie “Fabrication of core-shell nanoporous carbon-chiral polyschiff base iron(II) composites for high-performance electromagnetic wave attenuation in the low-frequency ” Journal of Alloys and Compounds 17 July 2020[17]  
<https://scihub.se/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820331807>
18. YangLi, Bin Shen , Xueliang Pei , Yong gang Zhang , Da Yi , Wentao Zhai,Lihua Zhang, Xing chang Wei , Wenge Zheng “Ultrathin carbon foams for effective electromagnetic interference shielding” ScienceDirect, April 2016[18]  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622316300306>)
19. Zhilong Liu , Shunlin Su , Yunmin Zhao , Lihong Wang , Yude Wang “Multi-morphology composite: Particle & petal-shaped ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/flower-shaped ZnO-Porous biomass carbon with excellent broadband microwave absorption performance” ScienceDirect, November 2023 [19]  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622323006930> )
20. Kenichi Hayashida , Yoriko Matsuoka “Electromagnetic interference shielding properties of polymer-grafted carbon nanotube composites with high electrical resistance” ScienceDirect, April 2015[20]  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622315000135>)
21. Yanhu Zhan ,Jian Wang ,Kaiye Zhang ,Yuchao Li,Yanyan Meng, Ning Yan, Wenkang Wei, Fubin Peng, HeshengXia “Fabrication of a flexible electromagnetic interference shielding Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide/natural rubber composite with segregated network”, Chemical Engineering journal, 15 July 2018 [21]  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894718304431>)
22. Moosung Choi, Sounghun Lee, Jongryoul Kim “Clustering Effect on the Frequency-Dependent Magnetic Properties of Fe–Co Micro Hollow Fiber Composites” IEEE Transactions on Magnetics November 2017 [22]  
<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/7954703>)
23. Vladyslav V. Lisnyak,Alexander N. Zaderko,Ruslan Mariychuk,Volodymyr Lysenko ,Olga Yu. Boldyrieva,Valeriy A. Skryshevsky, Gauhar Mussabek, Yerzhan Taurbayev, Nazym Zhylykybayeva, Oksana Yu. Tananiko. Applied Nanoscience. Preparation

and characterization of F-, O-, and N-containing carbon nanoparticles for pH sensing  
<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01725-7>.

24. A. Bazan, P. Nowicki, P. Półrolniczak, R. Pietrzak. Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, Vol. 125, P. 1199-1204.

25. Preparation and electromagnetic microwave absorption performances of sulfurated and oxidized polyacrylonitrile carbon fibers / Grishchenko L.M., Moiseienko V.A., Goriachko A.M., et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2023. – Vol.751. Issue 1. P.1-9.