

*Бугайова К.С., магістр, Барсуков В.З., д.х.н., проф.*

*Київський національний університет технологій та дизайну*

### **ВИКОРИСТАННЯ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ В КОМПОЗИТАХ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ**

*Анотація.* Останнім часом постала проблема захисту житлових та виробничих приміщень від негативного впливу електромагнітного випромінювання.

Для екранування великих внутрішніх приміщень необхідно використовувати дешеві та екологічно безпечні матеріали. На даний час при виготовленні захисних покриттів потрібно застосувати полімерні зв'язуючі компоненти. Однак вони вимагають використання органічних розчинників, більшість з яких мають низьку гранично допустиму концентрацію.

У даній роботі прийнято рішення замінити полімери, розчинні в органічних розчинниках, на водорозчинні високомолекулярні речовини. На підставі опублікованих наукових досліджень та результатах експерименту, виконано порівняльний аналіз ряду найбільш розповсюджених водорозчинних полімерів, виготовлено та досліджено екрануючі покриття. Досліджувались покриття на основі: полівінілацетату, полівінілового спирту, натрій-карбоксиметилцелюлози.

**Ключові слова:** покриття; електромагнітне випромінювання; водорозчинні полімери; екрани; захист.

*Buhaiova K.S., Barsukov V.Z.*

*Kyiv National University of Technologies and Design*

### **THE USE OF WATER-SOLUBLE POLYMERS IN COMPOSITES FOR PROTECTION AGAINST ELECTROMAGNETIC RADIATION**

*Abstract.* Nowadays, there is a problem of protection of residential and industrial premises from the negative effects of electromagnetic radiation.

Cheap and environmentally safe materials must be used to screen protection of large interiors. Polymeric binders are currently required in the manufacture of protective coatings. However, they require the use of organic solvents, most of which have a low maximum allowable concentration.

In this paper, it was decided to replace polymers soluble in organic solvents with water-soluble macromolecular substances. Based on published scientific research and experimental results, a comparative analysis of some of the most common water-soluble polymers was performed, shielding coatings were manufactured and studied. Coatings based on: polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, sodium carboxymethyl cellulose were studied.

**Keywords:** coating; electromagnetic radiation; water-soluble polymers; screens; protection.

**Вступ.** Стрімкий розвиток науки і техніки супроводжується, електромагнітним випромінюванням, що все посилюється, та вже в тисячі разів перевищує природні джерела [1]. Це випромінювання негативно впливає на всі живі організми, призводить до збою роботи сусідньої електронної апаратури, перешкоджає маскуванню об'єктів тощо. У зв'язку з цим захист від електромагнітного випромінювання стає проблемою подібною до проблеми захисту від радіоактивного випромінювання.

Перші захисні екрани виконувалися з листового металу чи металевих сіток, згодом зміну важким, дорогим екранам, які піддаються дії корозії, почали дедалі більше використовуватися електропровідні композиційні матеріали, з урахуванням графітів. Завдяки високій електропровідності цього матеріалу подібно до металевих екранів, такі композити здатні істотно відбивати електромагнітні хвилі. На жаль, природний графіт

має просторову анізотропію, що потребує наявності у композитному матеріалі електропровідної добавки (як правила у вигляді технічного вуглецю). Оскільки ці матеріали за своєю природою є дисперсними, при виготовленні композитів, потрібно застосувати полімерні зв'язуючі компоненти.

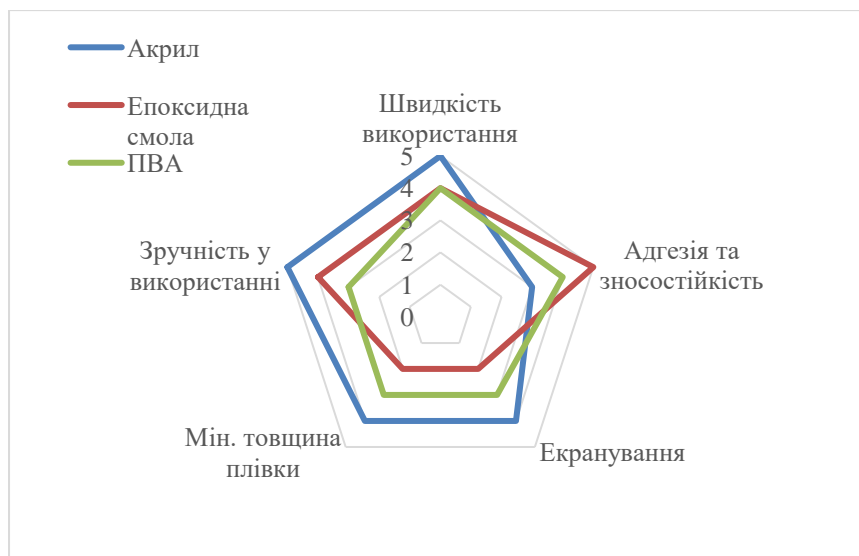
**Постанова завдання:** на практиці для захисту від електромагнітного випромінювання широко використовують екрани на основі полімерів розчинних в органічних (часто токсичних) розчинниках. Приведений підбір матриці захисних покриттів – водорозчинні полімери, виготовлення та випробування дослідних зразків екранів.

**Результати досліджень.** Наразі розроблено велику кількість захисних екранів, на основі різних діелектричних та напівпровідникових полімерів (поліацетилен, поліпарафеніленбензобістіазол, політіофен тощо).

Такі полімери вимагають застосування органічних розчинників, більшості з яких мають низьку гранично допустиму концентрацію. Відомо, що найбільш розповсюдженим з таких розчинників є етанол (ГДК 1000 мг/м<sup>3</sup>). На основі спирторозчинного полівінілбутиралу запатентований та успішно використовується на практиці композит складом: 60% – колоїднографітного препарату, 20% – технічного вуглецю, 20% – зв'язуюче [2]; одношарове покриття такого композиту сприяє зменшенню електромагнітного випромінювання на – 22,4 дБ.

В наш час з'явилася актуальна проблема екранування приміщень у захисних цілях, що потребує застосування більш дешевих та екологічно чистих матеріалів.

В даний час у помислі та побуті широко використовується полімери як у чистому вигляді, так і композити на їх основі. Зазвичай до полімерних композитних зв'язуючих пред'являють наступні вимоги (Діаграма 1).



Діаграма 1. Відповідність полімерних зв'язуючих до основних вимог

При виготовленні захисних екранів основною вимогою є їхня висока електропровідність. Відповідно до робіт Гуля [3], залежно від питомого опору полімери діляться на провідні, напівпровідні та діелектрики, опір яких може досягати  $10^{-17}$  Ом/см.

Виходячи з поставленого завдання, були виготовлені плівки з ряду водорозчинних полімерів (ПВС, КМЦ, акрилатна, ПВА, поліуританова) і зроблена спроба виміряти їх питому електропровідність за допомогою тераметра Е6-13А. На

жаль, можливості цього приладу обмежені вимірами до  $10^{-14}$  Ом/см, у зв'язку з цим вдалося отримати результати тільки для обмеженої кількості полімерів (табл. 1).

Таблиця 1

Полімер	Електропровідність, См/см
Акрилат	$20 \cdot 10^{-13}$
ПВС	$< 10^{-14}$
КМЦ	$6 \cdot 10^{-12}$
Лігносульфонат	$8 \cdot 10^{-12}$
ПВА	$7 \cdot 10^{-12}$

Велике значення практично має адгезія полімерного покриття до твердої поверхні. Величину адгезії оцінювали методом відриву полімерного покриття від бетону та скла (рис. 1).



1 – ПВА, 2 – КМЦ, 3 – ПВС, 4 – акрилатна, 5 – силікат, 6 – ПВБ.

Рис. 1. Зразки з полімерним зв'язуючим виготовленні на різному матеріалі

Адгезія до скла часто визначається методом подряпин (рис. 2).

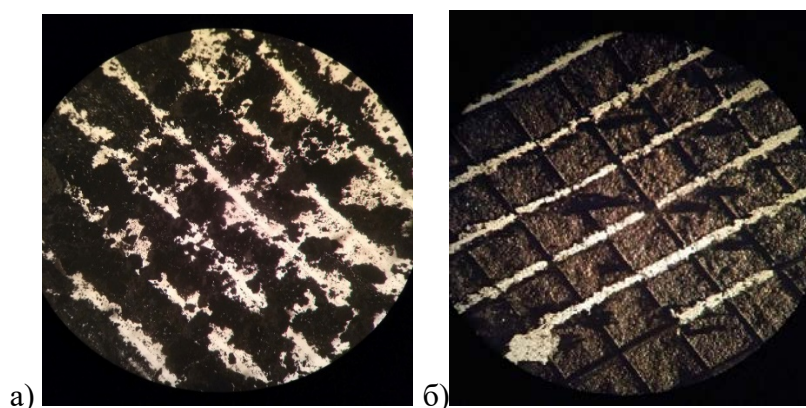


Рис. 2. Порівняння зразків методом подряпин: а – ПВС; б – ПВА

Порівнявши зразки представлені на рис. 2, маємо змогу побачити полімери високою взаємодією між макромолекулами – ПВА та дуже крихким ПВС.

Електропровідність композиційних матеріалів на основі полідисперсних вуглецевих компонентів згідно з роботою [4]. Залежить від трьох видів взаємодії: взаємодія між вуглецевими частинками E11, E22 – енергія взаємодії між макромолекулами та E12 – взаємодія між частинками та макромолекулами.

За умови  $E11 > E12$  та  $E22 > E12$  – частки агломерують між собою.

Умовою електропровідності є утворення безперервних вуглецевих ланцюжків у полімерній матриці, воно виконується в тому випадку, коли взаємодія між частинкою і макромолекулою більша, ніж взаємодія між частинками, але на частинках є ділянки, де взаємодія між макромолекулами більша, ніж взаємодія між частинкою і макромолекулами.

Взаємодія між макромолекулами оцінюється за когезією полімерного матеріалу. Відповідно до хімічних довідників: молярна когезія ПВС 17,6 кДж/моль, а ПВА – 13,4 кДж/моль. Когезійна взаємодія обумовлює поверхнєве натяг полімеру, цей показник у довідниках наводиться не для всіх полімерів, у цьому випадку для порівняння часто використовується розрахунок по куту змочування полімерних плівок краплями води (рис. 3).

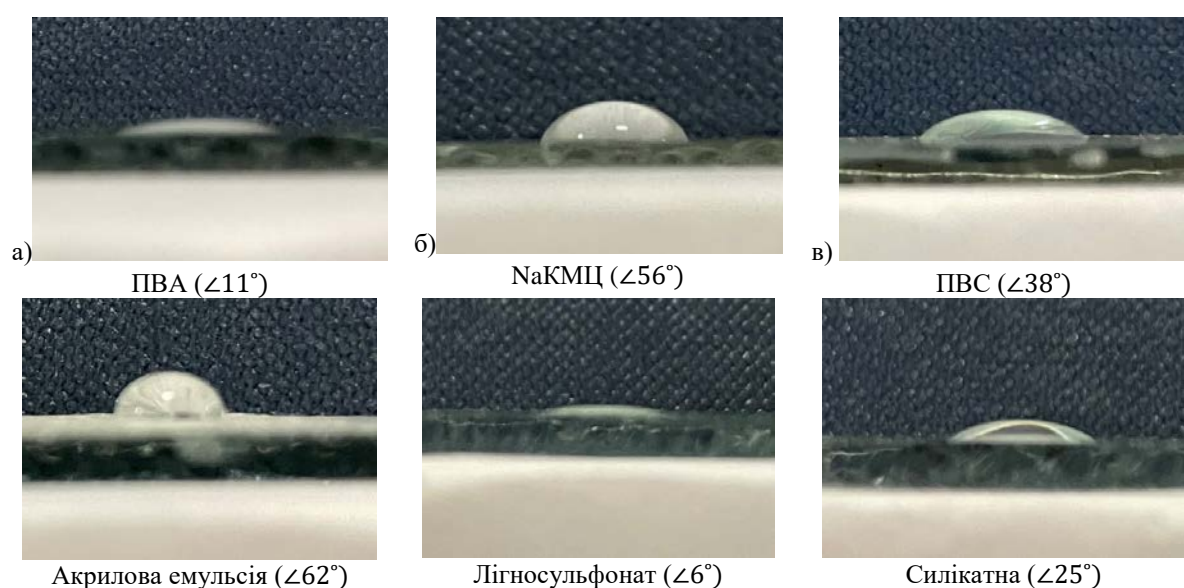


Рис. 3.

Поверхнєве натяг полімеру є дуже важливою характеристикою електропровідних композиційних матеріалів. Відомо, що чим менша різниця поверхневих натягів полімеру і вуглецевого матеріалу, тим гірша електропровідність композиту. Оскільки нас насамперед цікавить провідність системи технічний вуглець-полімер додатково було визначено кут змочування цього дрібнодисперсного вуглецевого матеріалу. Для цього на скляну поверхню було нанесено найтонший шар олії, на який був поміщений тонкий шар сажі. Кут змочування сажі Pure Black, використаної у роботі, приблизно  $120^\circ$ .

На підставі проведених експериментів для подальшої роботи були обрані три водорозчинні полімери ПВС, КМЦ і ПВА. На основі вибраних полімерів за технологією, запропонованою в патенті [2], були виготовлені та досліджені зразки захисних покриттів.

Склад запатентованого покриття: 60% – колоїднографітового препарату, 20% – сажі Pure Black та 20% – полівініл бутералю. При виготовленні зразків полівініл бутераль використовувався у вигляді 10% спиртового розчину. Ефективність такого покриття, взятого нами, як еталонний зразок, становить приблизно 22%.

Результати дослідження виготовлених зразків на основі водорозчинних полімерів наведені в табл. 2. Для порівняння наведено результати полімерних водних емульсій, які застосовуються на практиці.

Полівінілацетат (ПВА) – синтетичний термопластичний полімер, продукт полімеризації вінілацетату. Тверда безбарвна прозора нетоксична речовина не має запаху. Щільність 1,1-1,2 г/см<sup>3</sup> понад  $65^\circ\text{C}$  стає пластичним.

Таблиця 2

Експериментальні зразки виготовленні за технологією запропованою у патенті

Состав	Екранування	Опір	Товщина
РВ/КГП/ПВБ	-22,4	3,83	133
РВ/КГП/ПВС	-14,7	6,9	137
РВ/КГП/КМЦ	-9,9	15,3	84
РВ/КГП/ПВА	-10,5	18,5	126

Переваги:

1. Економічна витрата становить 1 кг на 4 – 5 кв. м залежно від товщини шару.
2. Екологічний, тобто нетоксичний
3. Вибухобезпечний, завдяки чому його можна використовувати в зонах з підвищеною пожежною небезпекою, а також у хімічних лабораторіях, цехах, майстернях тощо.

4. Вологостійкий.

5. Доступна ціна.

Полівініловий спирт – штучний, водорозчинний, термопластичний полімер. Основною сировиною для отримання ПВС є полівінілацетат. Цей полімер розчиняється у воді при високій температурі (вище 80). Має високі якості, що клеять, виступає чудовим емульгатором, плівкоутворювачем і адгезійним полімером. Токсичного впливу не здійснює.

Полівініловий спирт випускається під різними марками. Різні види маркованих засобів можуть відрізнятися складом та це впливає на фізичні та хімічні властивості.

Переваги:

1. Відсутність запаху.
2. Оперативне схоплювання після реакції.
3. Високі параметри міцності, міцність до розриву та опір до стирання ПВС матеріалів, в порівнянні з іншими продуктами.
4. Низьке вологопоглинання, якщо проводити аналогію з розчинними у воді смолами (акрилової тощо).
5. Висока адгезія, насамперед до синтетичних волокон.

Гарантійний термін придатності становить 1 рік. Але після цього продукт стає непридатним. Просто перед тим, як застосовувати ПВС після 12 місяців з дня виготовлення, потрібно перевіряти його властивості.

Карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) - аморфна безбарвна речовина, слабка кислота. Загусник та стабілізатор глинистих суспензій при бурінні нафтових та газових свердловин; ресорбент забруднень у синтетичних миючих засобах; флотореагент при збагаченні мідно-нікелевих та калійних руд; шліхтуючий, апретуючий та загущуючий агент у текстильних виробництвах; компонент клейових композицій для шпалер та ін.

Переваги:

1. Полімер не має різких, неприємних запахів.
2. Екологічна чистота, відсутність токсичності.
3. Хороша розчинність.
4. Високі параметри міцності, міцність до розриву.
5. Доступна ціна за кілограм.

Ймовірною причиною нижчої електропровідності композиційних матеріалів на основі водорозчинних полімерів може бути недостатнє диспергування сажі у водному середовищі. У проведеному експерименті за стандартних температурно-часових умов,

була диспергована сажа безпосередньо у водному середовищі і сажа, попередньо просочена етанолом. Для всіх досліджених полімерів (рис. 4).

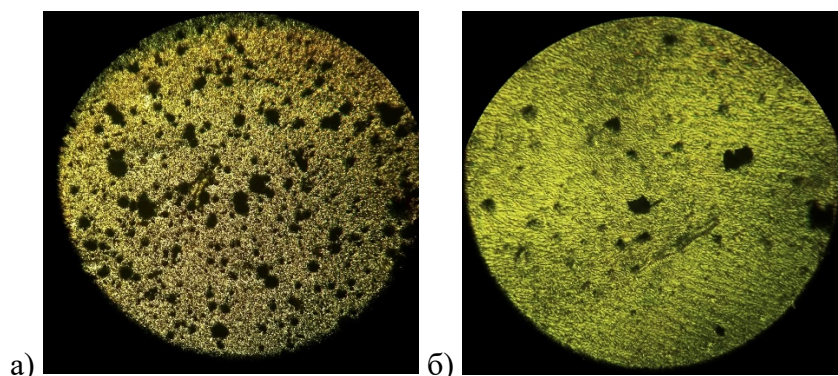


Рис. 4. Зразки дисперговані стандартний час (2,5 хвилини):

- а – покриття виготовлене за стандартною технологією;  
б – покриття виготовлене з сажі, попередньо просоченої етанолом

Легко помітити, що сажа попередньо просочена спиртом диспергується легше, однак і в цьому випадку видно її окремі агрегати.

З метою покращення якості диспергування сажі в експерименті було застосовано як поверхнево активну речовину – лігносульфонат у різних концентраціях (0,25–5%).

Лігносульфонат отримують обробкою деревини розчинами гідросульфідів лужних металів. Він є дешевою побічною речовиною отримання целюлози. Полімер знаходить досить широке застосування в різних областях: у виробництві цементу і бетону, зміцненні дорожнього покриття, виготовлення клею, косметики і т.д.

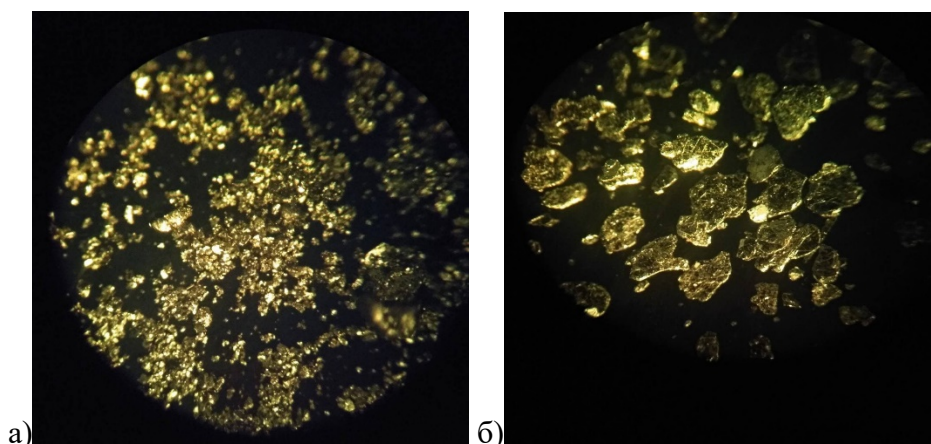


Рис. 5. Порівняння графіту: а – КГП; б – ГАК-1

Таке широке застосування лігносульфоната обумовлено його фізико-хімічними властивостями. Він відноситься до поліелектролітів, має властивості аніонного ПАР, здатний розчинятися у воді, служить інгібітором корозії металів, поглинає УФ випромінювання і т.д.

Такий комплекс властивостей лігносульфоната, очевидно, обумовлений хімічною природою його макромолекул [5].

Лігносульфонат відноситься до комплексів з перенесенням, є поверхнево активною речовиною аніонного типу. На жаль, через дуже швидке розчинення у воді, не може бути використаний як полімерна матриця композиційного матеріалу. У

проведеному експерименті дійсно при концентрації лише 0,25 електропровідність композити підвищилася до 15%.

Збільшенню електропровідності сприяє й час перемішування композиту на 25–30%. Але ще більше збільшити електропровідність вдалося при заміні КГП на ГАК-1.

Електропровідність такого композиту на основі КМЦ збільшилась більш ніж у 2 разі, при цьому значно підвищилась й ефективність екранування, навіть у порівнянні з еталонним зразком виготовленим на основі спирторозчинного полівініл бутералю.

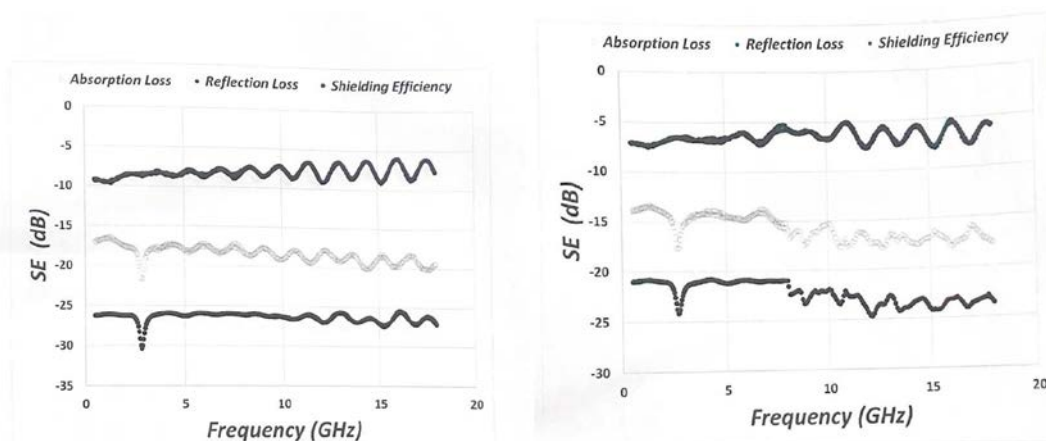


Рис. 6. Послаблення електромагнітного випромінювання зразками: а – КГП з полівініл бутеральним зв'язуючим; б – ГАК на основі водорозчинного КМЦ

**Висновки.** Заміна в еталонному зразку виготовлених по стандартній технології спирторозчинного полівініл бутералю на водорозчинні полімери призводить до суттєвого зниження ефективності та електропровідності захисних покриттів. Це пояснюється в першу чергу недостатнім ступенем диспергування електропровідної добавки (технічного вуглецю), що пояснюється поганою змащуваністю полярним розчинником. Для збільшення диспергування технічного вуглецю у водному середовищі можливе застосування в невеликих кількостях лігносульфонату, як поверхнево активної речовини, а також суттєве збільшення стандартного часу диспергування. Ефективність диспергування електропровідної добавки у водному середовищі збільшується при використанні попередньо змоченій сажі у етанолі. Застосування в захисних покриттях акумуляторного графіту ГАК-1 (дешевшого в порівнянні з колоїднографітовим препаратом), дозволяє значно підвищити ефективність екранування не тільки покриттів на основі водорозчинних полімерів з КГП, але і еталонного зразку (на основі спирторозчинного ПВБ).

#### Список використаної літератури

1. Богуш В. А. Электромагнитные излучения. Методы и средства защиты. Изд. Беспринт, 2003. 406 с.
2. Патент України на корисну модель «Композиційний матеріал для захисту від електромагнітного випромінювання», №114444, поданий 02.09.2016, опублікований 10.03.2017, Бюлл. № 5.
3. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
4. Криков В. С. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Энергоатом издат, 1984. 174 с.
5. Бугайова К. С., Твердохліб В. С. Лигносульфонат та можливості його використання в електропровідних композиційних матеріалах. 2018.
6. Сажин Б. И. и др. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1977. 192 с.
7. Жуков Г. П., Жуков С. Г. Защита от электромагнитного излучения: монография. Тольятти, 2010. 128 с.
8. Островский О. С., Одаренко Е. Н., Шматько А. А. Защитные экраны и поглотители электромагнитного излучения. *ФИИП*. 2003. Т. 1, № 2. С. 161–173.