

# НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

## NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 621.396.6

DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-4-71-81



### КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ МУНТ/ПОЛИУРЕТАН ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Щегольков А.В.<sup>1</sup>, Щегольков А.В.<sup>1</sup>, Комаров Ф.Ф.<sup>2</sup>, Парфимович Д.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

<sup>2</sup>НиУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко», Минск, Республика Беларусь

**Аннотация.** Интенсивное распространение систем сотовой связи, а также появление новых технологий передачи информации, таких как 4G и 5G и формирование разветвленной системы высоковольтных линий электропередач привело к увеличению электромагнитного излучения в окружающую среду. Для минимизации воздействия электромагнитного излучения могут быть использованы материалы, способные поглощать или отражать его. В работе представлены исследования морфологии и свойств взаимодействия нанокомпозиционных материалов на основе полиуретана и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с электромагнитным излучением (ЭМИ). Проведены исследования полиуретана с МУНТ в диапазоне массовых концентраций от 0,5 до 8 мас.%. Для определения оптических характеристик композитных материалов в СВЧ-диапазоне (эффектов пропускания, отражения и поглощения электромагнитного излучения) использован скалярный анализатор цепей, построенный на основе генератора качающейся частоты, волноводного измерительного тракта, блока анализатора и системы обработки сигналов. Проведенные исследования показали, что для композитов на основе полиуретана с массовой концентрацией МУНТ 2 и 4 мас.% характерны наибольшие коэффициенты поглощения от ~ 55 до ~ 62% ЭМИ в диапазоне частот от 9,5 до 12 ГГц. Выявлено, что для полиуретана с массовой концентрацией МУНТ равной 8 мас.% следует незначительное изменение коэффициента поглощения от ~ 37 до ~ 42%. Повышение концентрации МУНТ в полиуретане до 4 мас.% приводит к появлению на верхней стороне образца включений МУНТ. Максимальная концентрация МУНТ 8 мас.% приводит к тому, что верхняя сторона образца получается неоднородной – с развитой поверхностью, большая часть которой занята густыми МУНТ. Все композиты показали немонотонное падение коэффициента отражения и рост коэффициента поглощения с возрастанием частоты измерения.

**Ключевые слова:** многослойные углеродные нанотрубки, модификация, эластомеры, полиуретан, электромагнитное излучение, поверхностно-активные вещества, просвечивающая электронная микроскопия.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта N 18-53-00032 Бел\_a.*

© Щегольков А.В., Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович Д.И., 2021

#### Для цитирования

Композиционный наноструктурированный материал МУНТ/полиуретан для защиты от электромагнитных излучений / Щегольков А.В., Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович Д.И. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т.19. №4. С. 71–81. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-4-71-81>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

# COMPOSITE NANOSTRUCTURED MWCNT/POLYURETHANE MATERIAL FOR PROTECTION AGAINST ELECTROMAGNETIC RADIATION

Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich D.I.

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

**Abstract.** An active distribution of cellular systems, new data transfer technologies, such as 4G and 5G, and a distributed system of high-voltage electric transmission lines have resulted in an increase in electromagnetic radiation to environment. To minimize effect of electromagnetic radiation, we may use materials capable of absorbing or reflecting it. The paper presents studies on the morphology and properties of the interaction between nanocomposite materials based on polyurethane and multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) with electromagnetic radiation (EMR). The authors studied polyurethane with MWCNT within a range of mass concentration from 0.5 to 8% by weight. To determine optical characteristics of composite materials within a microwave range (effects of electromagnetic radiation transmission, reflection and absorption), the authors used a scalar network analyzer built on a sweep generator, a waveguide slotted line, a block of an analyzer and a signal processing system. The research conducted showed that the composites based on polyurethane with 2 and 4% by weight of MWCNT were characterized by the highest absorption coefficients, namely from ~ 55 to ~ 62% of EMR in the frequency range from 9.5 to 12 GHz. It was revealed that polyurethane with 8 % by weight of MWCNT showed a slight change in the absorption coefficient from ~ 37 to ~ 42%. An increase in the concentration of MWCNT in polyurethane to 4% by weight results in forming inclusions of MWCNT on the upper side of the sample. Maximum concentration of MWCNT, amounting to 8% by weight, results in non-uniformity of the upper side of the sample with a developed surface, which is mostly covered with agglomerations of MWCNT. All the composites showed a non-monotonic decrease in the reflection coefficient and an increase in the absorption coefficient with increasing measuring frequency.

**Keywords:** multiwall carbon nanotubes, modification, elastomers, polyurethane, electromagnetic radiation, surfactants, transmission electron microscopy.

*The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research as part of research project N 18-53-00032 Bel\_a.*

## For citation

Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich D.I. Composite Nanostructured MWCNT/Polyurethane Material for Protection Against Electromagnetic Radiation. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2021, vol. 19, no. 4, pp. 71–81. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-4-71-81>

## Введение

Эффективное экранирование от ЭМИ может быть обеспечено углеродно-полимерные нанокомпозитами [1, 2]. Для углеродно-полимерных нанокомпозитов характерно формирование развитых электропроводящих сетей при низких концентрациях проводящего наполнителя [3]. Можно выделить три возможных направления получения углеродно-полимерных нанокомпозитов, которые включают в себя использование пенополимеров и угольных пен [4], гибридных наполнителей на углеродной основе [5], а также формирование сегрегированных структур в проводящем полимерном композите [4]. В качестве электропроводящих добавок в полимерные композиты могут быть использованы разнообразные углеродные материа-

лы, такие как технический углерод [6], графен [7] и углеродных нанотрубки (УНТ) [8–10].

Важным направлением формирования эффективных ЭМИ является использование гибридных нанокомпозитов, так как улучшение свойств материала может быть обеспечено синергетическим эффектом наполнителей. Примером эффективности гибридных нанокомпозитов является проводящий гибрид в нанокомпозите на основе полиуретана. В состав гибрида входили гибрид-графеновые нанопластины и УНТ с содержанием от 0 до 10 мас.%. Благодаря синергетическому взаимодействию двух видов нанонаполнителей электрическая проводимость составила  $\sim 10^{-2}$  См/см, что было достигнуто за счет образования проводящей сетки из УНТ, перекрывающей промежутки между графеновыми нанопластина-

ми по всей электроизолирующей полиуретановой (ПУ) матрице. Гибридные нанокомпозиты позволяют снизить ЭМИ на 47 дБ в X-диапазоне для матрицы с гибридграфеновыми нанопластинаами и УНТ с массовой концентрацией 10 мас. %. [5]

В работе [7] описана теория эффективной среды, которая показывает, что аспектное отношение графена и межфазная связь с полимером играют решающую роль в результирующих электрических/диэлектрических свойствах материалов для защиты от ЭМИ. Универсальная природа графена и композитов позволяет создавать материалы с регулируемыми свойствами, адаптированными к конкретным техническим задачам.

Для модификации полиуретановой матрицы могут быть использованы графеновые нанолисты (GNS) [8], обернутые меламиновой пеной (MF) (GNSs @ MF). Полиуретановый нанокомпозит модифицированный GNSs @ MF (TPU-GNSs @ MF) обладает высокой электропроводностью 45,2 См/м при значении эффективности экранирования от ЭМИ на уровне 35,6 дБ в X-диапазоне и объемной концентрации GNS, равной 2,01 об.%, с толщиной композитов 2 мм.

Важную роль в создании материалов для защиты от ЭМИ играют УНТ, которые могут быть дополнены серебряными фрактальными дендритами (AgFD) [9], что позволяет в полиуретановой матрице по технологии послойного нанесения с сушкой вымораживанием сформировать электропроводящие градиентные слои. Между тем электропроводящие градиентные слои УНТ и термопластичного полиуретана (ТПУ), полученные по слойным методом, значительно уменьшают отражение электромагнитных волн и удлиняют пути их рассеяния, что при толщине композита равной 3,4 мм обеспечивает экранирование на уровне 88 дБ и объемной концентрации AgFD 0,103 об.% в полиуретане. Кроме того, благодаря направленному замораживанию композитные пенопласти демонстрируют хорошее восстановление свойств после циклического сжатия.

Улучшение свойств УНТ при совмещении с наночастицами Ag показано в работе [11]. Трехмерный проводящий каркас на основе губки из УНТ был декорирован наночастицами Ag. Гибкие композиты Ag/УНТ/PDMS демонстрируют высокие и регулируемые характеристики защиты от ЭМИ с улучшенной механической прочностью и высокой проводимостью. Экранирование ЭМИ находится на уровне 90 дБ в X-диапазоне (8–12 ГГц) при концентрации Ag (3 мас.%) и УНТ (4 мас.%). Это связано с тем, что трехмер-

ная структура взаимосвязанных пор позволяет ЭМИ многократно отражаться внутри гибридов Ag/УНТ, что приводит к сильной абсорбционной способности.

УНТ способны образовывать взаимосвязанные электропроводящие сети в полимерной матрице при условии применения различных типов УНТ. В работе [10] разработаны композиты на основе ТПУ и УНТ на основе метода смешивания в растворе с разделением фаз. Композит с УНТ большой длины (10 мас.%) обеспечивает экранирование от ЭМИ 42,5 дБ и удельную электропроводность  $1,9 \cdot 10^{-3}$  См/см, тогда как композит с короткими УНТ показал теплопроводность на уровне 0,51 Вт/м·К, что на 145% выше по сравнению с чистым термопластичным полиуретаном.

В работе [12] было проанализировано влияние координационных соединений переходных металлов (Fe (III+) или Cr (III+)) на характеристики защиты от ЭМИ и проницаемость для paramagnитного зонда из полимерных композитов на основе сшитого полиуретана и смеси несовместимых полимеров (semi-IPN на основе сшитого полиуретана и линейного поли(метилметакрилата), заполненных электропроводящими и магнитными частицами. Сшитые композиты – полиуретан/УНТ, смесь полимеров/УНТ и полимеров/УНТ/никель с массовой концентрацией проводящих наполнителей от 1,5 до 3 мас.% – были модифицированы координационными соединениями, обладающими различной комплексообразующей способностью – Fe (III+) или Cr (III+). Авторами исследований было показано, что противоположное влияние комплексов Fe (III+) и Cr(III+) на фазовое разделение в полимерной смеси позволяет регулировать уровень многократного отражения электромагнитной волны на межфазных границах в полимерах, содержащих проводящие структуры. Эффективность экранирования хромомодифицированного композита в диапазоне частот (25,8–37,5) ГГц составила 25 дБ.

УНТ могут быть использованы для создания иерархической структуры в полимерной матрице, с помощью которой возможно реализовать широкополосное электромагнитное экранирование [13]. На свойства УНТ влияет тип катализатора, на основе которого осуществляется синтез МУНТ [14], а также предварительная механическая обработка с применением аппарата вихревого слоя [15] и применение функционализации МУНТ с помощью поверхностью активных веществ (ПАВ) [16].

Для получения нанокомпозитов может быть использована технология электростатического напыления [17]. Наибольшее распространение получила технология ультразвукового (УЗ) распределения МУНТ в полимерных матрицах [18, 19]. Ультразвук может быть использован без растворителя в полимере [18] и с применением растворителя [19]. С целью создания материала для защиты от ЭМИ может быть использовано одновременное перемешивание и воздействие УЗ [20]. При формировании сложных композитных материалов [21] установлено, что способ диспергирования магнитопроводящего наполнителя с помощью УЗ-обработки дает лучшую проводящую и экранирующую эффективность по сравнению с методом механической гомогенизации из-за лучшего распутывания УНТ.

Существующие материалы для защиты от ЭМИ на данный момент не решают всех представленных проблем единообразным способом, для каждой задачи электромагнитного экранирования необходимо использование конкретного набора характеристик проводящих добавок, а также диэлектрических свойств полимерных матриц.

За счет использования в материалах для защиты от ЭМИ многосоставных компонентов, возможно варьировать составом и размерами покрытия, что позволяет решать широкий комплекс задач, связанных с созданием эффективных материалов для защиты от ЭМИ.

Целью работы является повышение эффективности материалов для защиты от ЭМИ путем подбора концентрации углеродных нанотрубок в полиуретане. В соответствии с целью были поставлены следующие задачи:

1) исследовать влияние массовой концентрации МУНТ в полиуретановой матрице на свойства поглощения, отражения и пропускания ЭМИ;

2) исследовать морфологические свойства полиуретана модифицированного МУНТ с различной концентрацией с помощью оптической микроскопии.

### Материалы и методы

В качестве полиуретановой матрицы для создания нанокомпозита с углеродными нанотрубками использован двухкомпонентный полиуретановый компаунд «Адваформ Марка 40» (ТУ 2257-159-22736960-2013). Компаунды «Адваформ» – не вспененные, похожие на резину полиуретаны без наполнителей, затвердевающие при комнатной или повышенной до 50–70°C

температуре, которые получают при смешивании двух компонентов (компоненты А и Б) в определенных пропорциях. Компонент А – это смесь полифункциональных гидроксилсодержащих продуктов (полиолов или полизифиров). Компонент Б представляет собой полиизоцианат – соединение, содержащее высокореакционные изоцианатные группы ( $-N=C=O$ ). В соответствии с ТУ время от начала смешивания до потери текучести композиции компаунда «Адваформ Марка 40» составляет около 20 мин.

Синтез МУНТ осуществлялся методом CVD с применением катализатора Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO и газовой пропан-бутановой смеси. Для распределения МУНТ в полиуретане (жидкое состояние) и предотвращения возможного образования агломератов использовался ультразвуковой диспергатор UP 400 St (Hielscher Ultrasonics GmbH, Германия) мощностью 400 Вт и частотой излучения 24 кГц. При этом МУНТ вводили в жидкий двухкомпонентный полиуретан по методике, которая включала в себя следующие стадии:

- подготовка исходного полиуретана с компонентами в жидкой фазе А и Б (компонент А/компонент Б = 1/1,5; общий объем смешиваемых компонентов составлял ≈ 25 мл);
- расчёт массы МУНТ по отношению к массе полиуретана проведен по выражению

$$M_{\text{пн-унт}} = \frac{(M_{\text{пн}} \cdot C_{\text{унт}})}{(100 \text{ мас.\%} - C_{\text{унт}})}, \quad (1)$$

где  $M_{\text{пн-унт}}$  – масса УНТ и ПУ, кг;  $M_{\text{пн}}$  – масса полиуретанового образца (Компонент А + Компонент Б), кг;  $C_{\text{унт}}$  – массовая концентрация МУНТ в случае исследований поглощения ЭМИ в диапазоне 8–12 ГГц, концентрация МУНТ по отношению к чистому исходному полиуретану в мас.% рассчитывалась кратно в ряду: 0,5; 1; 2; 4; 8;

- засыпка МУНТ в компонент А при механическом перемешивании;
- в компонент полиуретана А с МУНТ добавлялся компонент Б так, чтобы соотношение объемов компонента А (без учета УНТ) и компонента Б составляло ≈ 1/1,5;
- полимеризация полиуретана с МУНТ при температуре (70±5)°C составляла 10 ч.

Для оценки возможности повышения однородности диспергирования МУНТ был изготовлен набор из двух образцов полиуретана с концентрацией 4 и 6 мас.% МУНТ. В этих образцах

МУНТ перед смешиванием с компонентом А растворялся в ацетоне. Раствор МУНТ в ацетоне обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин, чтобы разбить агломераты МУНТ, а затем оставляли на воздухе до тех пор, пока весь ацетон не испарялся. После этого МУНТ диспергировались в компоненте А, смешивались с компонентом Б и выдерживались при  $70\pm5^\circ\text{C}$  в течение 4 часов для проведения полимеризации.

Для исследования морфологии поверхности полученных нанокомпозитов и оценки степени однородности распределения МУНТ в полимере использовался оптический бинокулярный микроскоп Nikon Eclipse LV 150 (Япония). Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) МУНТ была проведена с помощью электронного микроскопа «Hitachi H-800» (Hitachi, Япония).

Для определения оптических характеристик композитных материалов в СВЧ-диапазоне (эффектов пропускания, отражения и поглощения электромагнитного излучения) использован склярный анализатор цепей, построенный на основе генератора качающейся частоты, волноводного измерительного тракта, блока анализатора и системы обработки сигналов. Измерения проводились в диапазоне частот 8–12 ГГц. Образцы композитов формировались в форме параллелепипеда с длиной, шириной и высотой  $23\times10\times5$  мм, что соответствует размерам волноводного тракта.

### Результаты и их анализ

На рис. 1 представлено ПЭМ-изображение МУНТ, синтезированных на катализаторе Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO.

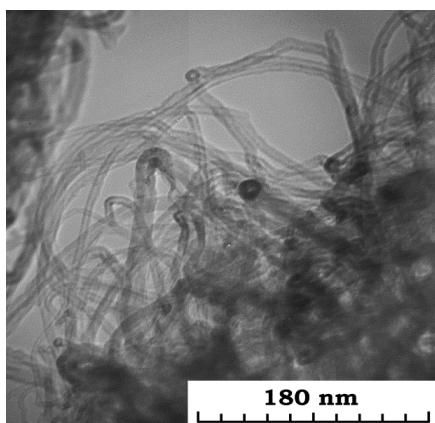


Рис. 1. ПЭМ-изображение МУНТ, синтезированных на катализаторе Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO

Fig. 1. TEM image of MWNTs synthesized on the Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO catalyst

Из анализа рис. 1 следует, что отдельные УНТ имеют разброс по диаметру, который укладывается в диапазон от 40 до 70 нм. УНТ имеют многочисленные места излома, перегиба, с различными радиусами скругления. УНТ переплетаются между собой, формируя развитую электро- и теплопроводящую сеть.

На рис. 2 приведены оптические микрофотографии поверхности исходного полиуретана.

На рис. 3 приведены оптические микрофотографии поверхности исходного полиуретана с различным содержанием МУНТ 0,5 мас.%.

На рис. 4 приведены оптические микрофотографии поверхности полиуретана с различным содержанием 1 мас.% МУНТ.

На рис. 5 приведены оптические микрофотографии поверхности полиуретана с содержанием 4 мас.% МУНТ.

На рис. 6 приведены оптические микрофотографии поверхности полиуретана с различным содержанием 8 мас.% МУНТ.

Из визуального анализа рис. 2–6 следует, что исходный полиуретановый компаунд характеризуется гладкой поверхностью с одиночными крупными порами. Нижняя сторона образца повторяет рельеф поверхности, которая являлась удерживающей при полимеризации. Массовая концентрация МУНТ 0,5 и 1 мас.% (см. рис. 3 и 4) в полиуретане не приводит к заметным изменениям морфологии верхней стороны образцов, однако на нижней стороне наблюдаются сгустки МУНТ. Увеличение массовой концентрации МУНТ в полимерном композите до 4% (см. рис. 5) приводит к появлению на верхней и нижней стороне образца включений МУНТ и при этом нижняя сторона получается более насыщенной МУНТ, что связано с оседанием МУНТ в стадиях до полимеризации. Для полиуретанового композита с максимальной массовой концентрацией 8 мас.% МУНТ (см. рис. 6) верхняя сторона образца получается неоднородной, с развитой поверхностью, большая часть которой плотно заполнена сгустками и агломератами МУНТ. Нижняя сторона композита, напротив, относительно однородная, на отдельных участках наблюдаются поры неправильной формы (см. рис. 6, в).

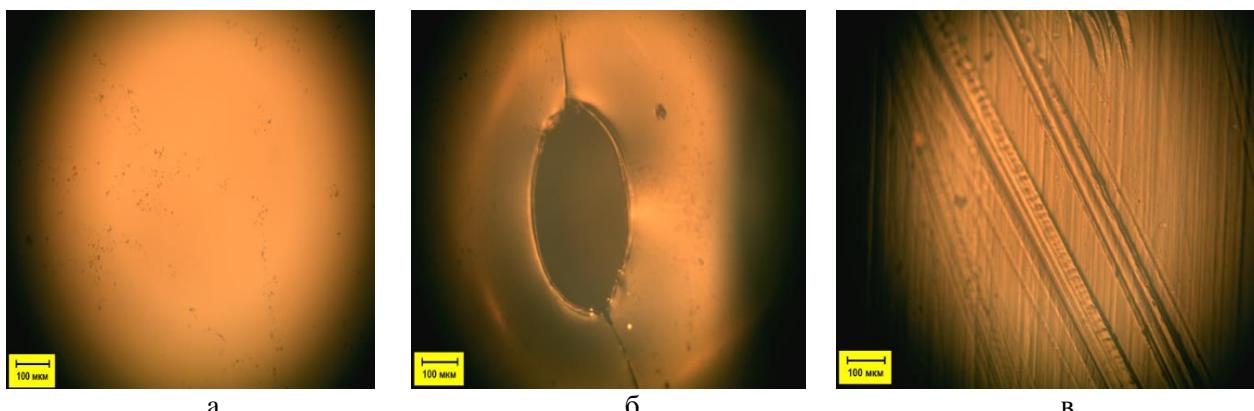


Рис. 2. Оптические микрофотографии исходного полиуретана (без добавления МУНТ): а и б – верхняя сторона образца (на в показан участок поверхности с порой); в – нижняя сторона образца

Fig. 2. Optical micrographs of the original polyurethane (without MWCNTs): a and б are the upper side of the sample (в shows a surface area with a pore); в is the lower side of the sample

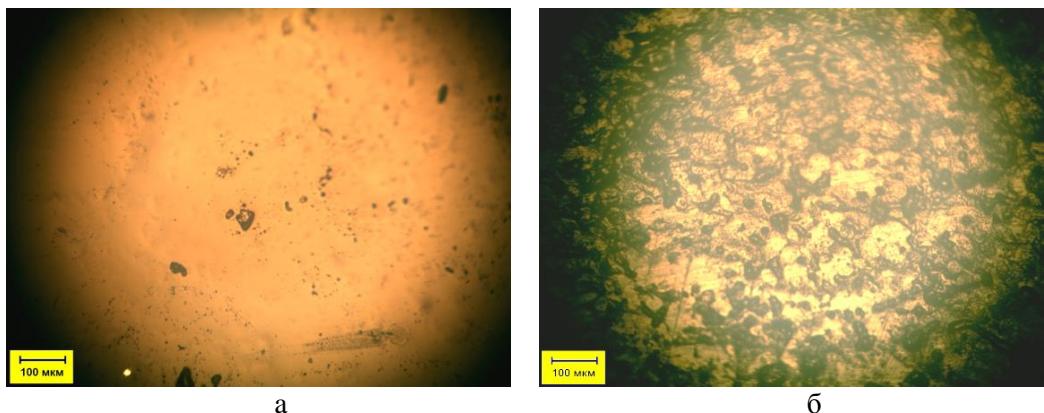


Рис. 3. Оптические микрофотографии полиуретана с 0,5 мас.% МУНТ: а – верхняя сторона образца; б – нижняя сторона образца

Fig. 3. Optical micrographs of polyurethane with 0.5 wt% MWCNT: upper (а) and lower (б) sides of the sample

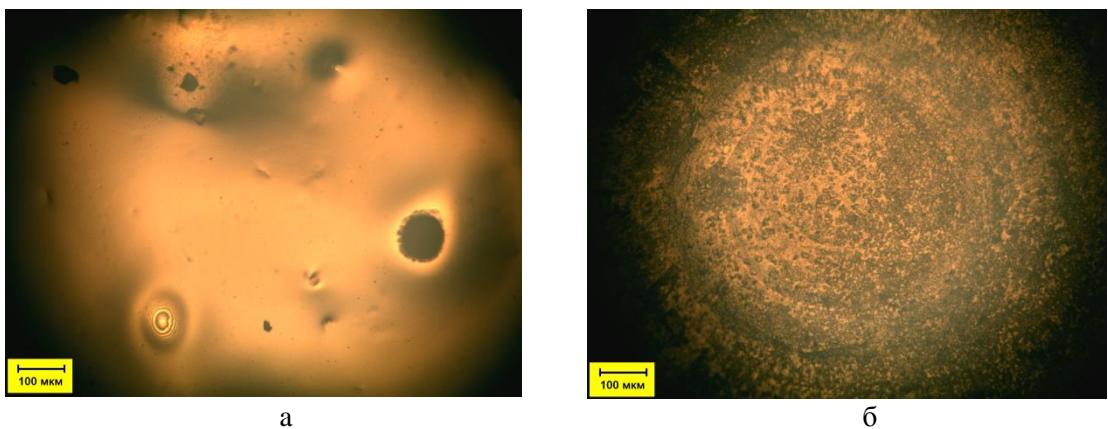


Рис. 4. Оптические микрофотографии полиуретана с 1 мас.% МУНТ: а – верхняя сторона образца; б – нижняя сторона образца

Fig. 4. Optical micrographs of polyurethane with 1 wt% MWCNT: upper (а) and lower (б) sides of the sample

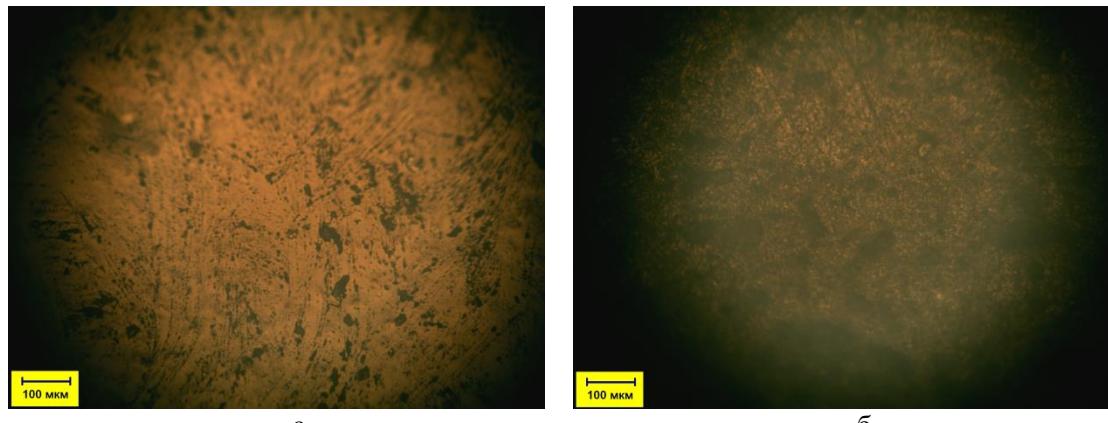


Рис. 5. Оптические микрофотографии полиуретана с 4 мас.% МУНТ: а – верхняя сторона образца; б – нижняя сторона образца

Fig. 5. Optical micrographs of polyurethane with 4 wt% MWCNT: upper (a) and lower (б) sides of the sample

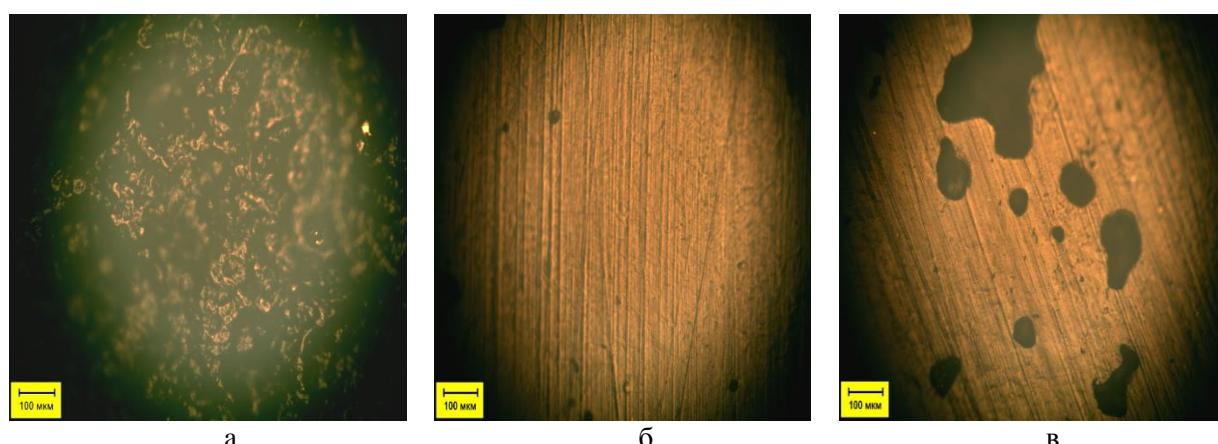


Рис. 6. Оптические микрофотографии полиуретана с 8 мас.% МУНТ: а – верхняя сторона образца; б – нижняя сторона образца, в – участок поверхности с порами

Fig. 6. Optical micrographs of polyurethane with 8 wt% MWCNT: upper (a) and lower (б) sides of the sample (в shows a surface area with pores)

### Характеристики нанокомпозитов в СВЧ-диапазоне

Сравнительные параметры коэффициентов пропускания, отражения и поглощения для образцов композитов в СВЧ-диапазоне на основе полиуретанового компаунда «Адваформ Марка 40» с различным массовым содержанием МУНТ (от 0,5 до 8 мас.%) показаны на рис. 7.

Из анализа рис. 7 следует, что для образца полиуретанового компаунда без добавок УНТ наблюдается возрастание коэффициента пропускания с ростом частоты (от 47% на частоте измерений 8 ГГц до 65% на частоте 12 ГГц). Для образцов композитов с добавками МУНТ пропускание во всем исследованном диапазоне частот слабо изменяется с частотой. Однако наблюдается уменьшение коэффициента про-

пускания с увеличением массовой концентрации МУНТ. Коэффициенты пропускания композитов полиуретана с 0,5 мас.% МУНТ и полиуретана с 1 мас.% МУНТ изменяются от 37 до 42% во всём исследуемом диапазоне частот. Для полиуретана с 2 и 4 мас.% МУНТ значения коэффициента пропускания в диапазоне частот 8–12 ГГц очень близки и составляют 25–27%. Полиуретан с 8 мас.% МУНТ в данном диапазоне частот практически не пропускает излучения.

Для коэффициентов отражения и поглощения наблюдается более сложная картина зависимости от частоты измерений и от массовой концентрации МУНТ в полиуретановом компаунде. Для всех образцов, включая исходный компаунд без добавок МУНТ, наблюдается немонотонное падение коэффициента отражения и рост коэффициента поглощения с возрастанием частоты измерения.

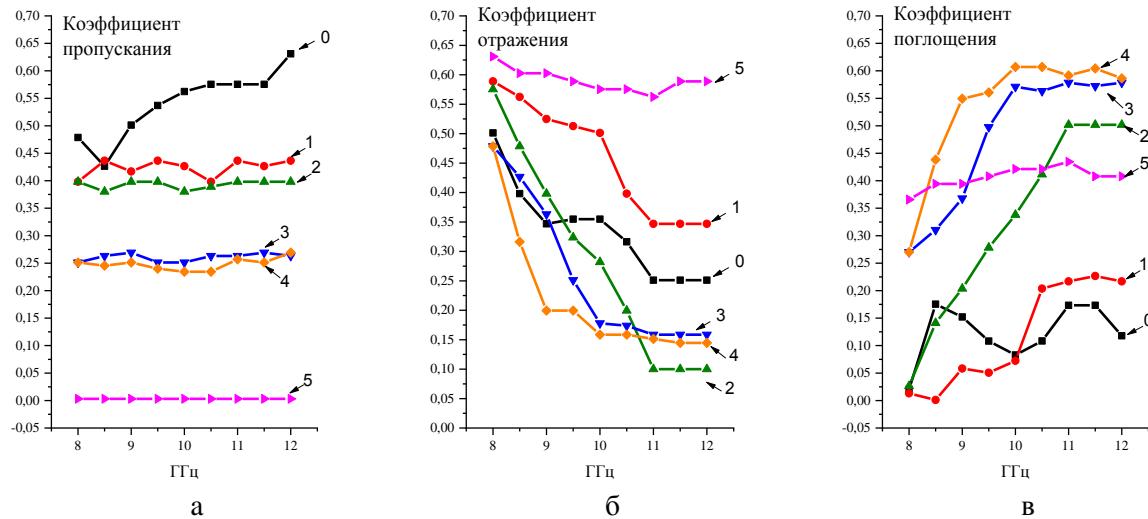


Рис. 7. Коэффициенты пропускания (а), отражения (б) и поглощения (в) электромагнитного излучения наномодифицированного полиуретана (толщина образцов  $\sim 5$  мм): 0 – исходный ПУ; 1–0,5 мас.% МУНТ; 2–1 мас.% МУНТ; 3–2 мас.% МУНТ; 4–4 мас.% МУНТ; 5–8 мас.% МУНТ

Fig. 7. Transmission (a), reflection (b) and absorption (v) coefficients of electromagnetic radiation of nanomodified polyurethane (sample thickness is  $\sim 5$  mm): 0 is initial PU, 1 is 0.5 wt% MWCNT; 2 is 1 wt% MWCNT; 3 is 2 wt% MWCNT; 4 is 4 wt% MWCNT; 5 is 8 wt% MWCNT

Для образца чистого компаунда коэффициент отражения падает от 50% на частоте 8 ГГц до 25% на частоте 2 ГГц, причем на кривой наблюдается два «плато» в диапазонах частот 9–10 и 11–12 ГГц. Значения коэффициента поглощения чистого компаунда сложным образом изменяются с частотой от 2,5 до 17%. Из всех исследованных образцов максимальное падение коэффициента отражения с ростом частоты (от 60% при 8 ГГц до 10% при 12 ГГц) наблюдается для образца «ПУ + 1% МУНТ». Максимальные значения коэффициента отражения во всем исследованном частотном диапазоне наблюдались для образца «ПУ + 8 % МУНТ», причем изменения данного параметра при различной частоте были незначительными (от 65% при 8 ГГц до 60% при 12 ГГц).

### Заключение

Установлено, что для композитов на основе полиуретана с массовой концентрацией МУНТ, равной 2 и 4 мас.%, характерны наибольшие коэффициенты поглощения – от  $\sim 55$  до  $\sim 62\%$  электромагнитного излучения (ЭМИ) в диапазоне частот от 9,5 до 12 ГГц. Для полиуретана с массовой концентрацией МУНТ 8 мас.% свойственно незначительное изменение коэффициента поглощения – от  $\sim 37$  до  $\sim 42\%$ . При концентрации МУНТ 8 мас.% в полиуретане композит практически не пропускает ЭМИ в диапазоне частот 8–12 ГГц, а коэффициент отражения

ЭМИ при этом составляет 60–65%.

Следует отметить стабилизирующее воздействие добавок МУНТ на оптические характеристики полиуретанов нанокомпозитов в диапазоне 8 до 12 ГГц. Минимальный разброс коэффициентов отражения и поглощения с частотой от 8 до 12 ГГц наблюдался для образца полиуретана с 8 мас.% МУНТ.

Повышение концентрации МУНТ в полиуретане до 4 мас.% приводит к появлению на верхней стороне образца включений МУНТ. В случае композита с максимальной концентрацией МУНТ (8 мас.%) верхняя сторона образца неоднородная, с развитой поверхностью, большая часть которой занята сгустками нанотрубок.

### Список литературы

- Liu C., Wang L., Liu S., Tong L., Liu X. Fabrication strategies of polymer-based electromagnetic interference shielding materials. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, vol. 3, no. 4, pp. 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.10.002>
- Kumar K.S., Rengaraj R., Venkatakrishnan G.R., Chandramohan A. Polymeric materials for electromagnetic shielding – A review. Materials Today: Proceedings, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.720>
- Menzer K., Krause B., Boldt R., Kretzschmar B., Weidisch R., Pötschke P. Percolation behaviour of multi-walled carbon nanotubes of altered length and primary agglomerate morphology in melt mixed isotactic poly-

- propylene-based composites. Composites Science and Technology, 2011, vol. 71, no. 16, pp. 1936–1943. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.09.009>
4. Liu S., Qin S., Jiang Y., Song P., Wang H. Lightweight high-performance carbon-polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, vol. 145, pp. 106376. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106376>
5. Verma M., Chauhan S.S., Dhawan S.K., Choudhary V. Graphene nanoplatelets/carbon nanotubes/polyurethane composites as efficient shield against electromagnetic polluting radiations. Composites Part B: Engineering, 2017, vol. 120, pp. 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.03.068>
6. Zhang W., Wei L., Ma Zh., Fan Q., Ma J. Advances in waterborne polymer/carbon material composites for electromagnetic interference shielding. Carbon, 2021, vol. 177, pp. 412–426. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.093>
7. Anderson L., Govindaraj P., Ang A., Mirabedini A., Hameed N. Modelling, fabrication and characterization of graphene/polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding applications. Carbon Trends, 2021, vol. 4, pp. 100047. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100047>
8. Fu B., Ren P., Guo Z., Du Y., Jin Y., Sun Z., Dai Z., Ren F. Construction of three-dimensional interconnected graphene nanosheet network in thermoplastic polyurethane with highly efficient electromagnetic interference shielding. Composites Part B: Engineering, 2021, vol. 215, pp. 108813. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03722-z>
9. Lei Z., Tian D., Liu X., Wei J., Rajavel K., Zhao T., Hu Y., Zhu P., Sun R., Wong C.-B. Electrically conductive gradient structure design of thermoplastic polyurethane composite foams for efficient electromagnetic interference shielding and ultra-low microwave reflectivity. Chemical Engineering Journal, 2021, vol. 424, pp. 130365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130365>
10. Shin B., Mondal S., Lee M., Kim S., Huh Y., Nah Ch. Flexible thermoplastic polyurethane-carbon nanotube composites for electromagnetic interference shielding and thermal management. Chemical Engineering Journal, 2021, vol. 418, pp. 129282. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129282>
11. Zhang J., Li H., Xu T., Wu J., Zhou S., Hang Z.H., Zhang X., Yang Z. Homogeneous silver nanoparticles decorating 3D carbon nanotube sponges as flexible high-performance electromagnetic shielding composite materials. Carbon, 2020, vol. 165, pp. 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.043>
12. Kozak N., Matzui L., Vovchenko L., Kosyanchuk L., Oliynyk V., Antonenko O., Nesin S., Gagolkina Z. Influence of coordination complexes of transition metals on EMI-shielding properties and permeability of polymer blend/carbon nanotube/nickel composites. Composites Science and Technology, 2020, vol. 200, pp. 108420. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108420>
13. Аспекты направленного синтеза углеродных нанотрубок для создания иерархических радиопоглощающих композитных материалов / Щегольков А.В., Щегольков А.В., Парфимович И.Д., Буракова Е.А., Кобелев А.В., Дьячкова Т.П. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий, 2018, т. 80, № 4(78), с. 337–343. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2018-4-337-343>
14. Применение эластомеров, модифицированных углеродными нанотрубками при создании саморегулируемых электронагревателей и материалов для защиты от электромагнитного излучения / Щегольков А.В., Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д. // Российский химический журнал. 2020. Т. 64. № 4. С. 39–45. <https://doi.org/10.6060/rchj.2020644.4>
15. Щегольков А.В. Многоступенчатая механоактивация МУНТ для улучшения переколяционных переходов в системе эластомер/МУНТ: подходы для реализации и практика модификации эластомеров // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т. 19. № 2. С. 58–67. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-2-58-67>
16. Komarov F.F., Parfimovich I.D., Tkachev A.G., Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Mil'chanin O.V., Bondarev V. Effect of Methods for Fabrication of Polymer Composites with Carbon Nanotubes on Conduction Processes. Tech. Phys. 66, 461–469 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1063784221030129>
17. Bakshi S.R., Tercero J.E., Agarwal A. Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotube reinforced ultra high molecular weight polyethylene composite by electrostatic spraying technique. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, vol. 38, no. 12, pp. 2493–2499. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.08.004>
18. Ghaleb Z.A., Mariatti M., Ariff Z.M. Properties of graphene nanopowder and multi-walled carbon nanotube-filled epoxy thin-film nanocomposites for electronic applications: The effect of sonication time and filler loading. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, vol. 58, pp. 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.12.002>
19. Xia T., Zeng D., Li Zh., Young R.J., Vallés C., Kinloch I. Electrically conductive GNP/epoxy composites for out-of-autoclave thermoset curing through Joule heating. Composites Science and Technology, 2018, vol. 164, pp. 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.053>
20. Yan D.-X., Pang H., Li B., Vajtai R., Xu L., Ren P.-G., Wang J.-H., Li Zh.-M. Structured Reduced Graphene Oxide/Polymer Composites for Ultra-Efficient Electromagnetic Interference Shielding. Advanced Functional Materials, 2015, vol. 25, no. 4, pp. 559–566. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403809>

21. Vyas M.K., Chandra A. Magneto-dielectric and magneto-conducting fillers based polymer composites: Effect of functionalization, coating and dispersion process on electromagnetic shielding properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, vol. 138:e50602. <https://doi.org/10.1002/app.50602>

### References

- Liu C., Wang L., Liu S., Tong L., Liu X. Fabrication strategies of polymer-based electromagnetic interference shielding materials. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, vol. 3, no. 4, pp. 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.10.002>
- Kumar K.S., Rengaraj R., Venkatakrishnan G.R., Chandramohan A. Polymeric materials for electromagnetic shielding - A review. *Materials Today: Proceedings*, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.720>
- Menzer K., Krause B., Boldt R., Kretzschmar B., Weidisch R., Pötschke P. Percolation behaviour of multi-walled carbon nanotubes of altered length and primary agglomerate morphology in melt mixed isotactic polypropylene-based composites. *Composites Science and Technology*, 2011, vol. 71, no. 16, pp. 1936–1943. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.09.009>
- Liu S., Qin S., Jiang Y., Song P., Wang H. Lightweight high-performance carbon-polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, vol. 145, pp. 106376. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106376>
- Verma M., Chauhan S.S., Dhawan S.K., Choudhary V. Graphene nanoplatelets/carbon nanotubes/polyurethane composites as efficient shield against electromagnetic polluting radiations. *Composites Part B: Engineering*, 2017, vol. 120, pp. 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.03.068>
- Zhang W., Wei L., Ma Zh., Fan Q., Ma J. Advances in waterborne polymer/carbon material composites for electromagnetic interference shielding. *Carbon*, 2021, vol. 177, pp. 412–426. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.093>
- Anderson L., Govindaraj P., Ang A., Mirabedini A., Hameed N. Modelling, fabrication and characterization of graphene/polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding applications. *Carbon Trends*, 2021, vol. 4, pp. 100047. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100047>
- Fu B., Ren P., Guo Z., Du Y., Jin Y., Sun Z., Dai Z., Ren F. Construction of three-dimensional interconnected graphene nanosheet network in thermoplastic polyurethane with highly efficient electromagnetic interference shielding. *Composites Part B: Engineering*, 2021, vol. 215, pp. 108813. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03722-z>
- Lei Z., Tian D., Liu X., Wei J., Rajavel K., Zhao T., Hu Y., Zhu P., Sun R., Wong C.-B. Electrically conductive gradient structure design of thermoplastic polyurethane composite foams for efficient electromagnetic interference shielding and ultra-low microwave reflectivity. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 424, pp. 130365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130365>
- Shin B., Mondal S., Lee M., Kim S., Huh Y., Nah Ch. Flexible thermoplastic polyurethane-carbon nanotube composites for electromagnetic interference shielding and thermal management. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 418, pp. 129282. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129282>
- Zhang J., Li H., Xu T., Wu J., Zhou S., Hang Z.H., Zhang X., Yang Z. Homogeneous silver nanoparticles decorating 3D carbon nanotube sponges as flexible high-performance electromagnetic shielding composite materials. *Carbon*, 2020, vol. 165, pp. 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.043>
- Kozak N., Matzui L., Vovchenko L., Kosyanchuk L., Oliynyk V., Antonenko O., Nesin S., Gagolkina Z. Influence of coordination complexes of transition metals on EMI-shielding properties and permeability of polymer blend/carbon nanotube/nickel composites. *Composites Science and Technology*, 2020, vol. 200, pp. 108420. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108420>
- Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Parfimovich I.D., Burakova E.A., Kobelev A.V., Dyachkova T.P. Aspects of the directional synthesis of carbon nanotubes to create hierarchical radio-absorbing composite materials. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii* [Proceedings of Voronezh State University of Engineering Technologies]. 2018, vol. 80, no. 4 (78), pp. 337–343. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2018-4-337-343>
- Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D. The use of elastomers modified with carbon nanotubes in the creation of self-regulating electric heaters and materials for protection against electromagnetic radiation. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal* [Russian Chemical Journal]. 2020, vol. 64, no. 4, pp. 39–45. <https://doi.org/10.6060/rjcj.2020644.4>
- Shchegolkov A.V. Multistage mechanical activation of MWCNTs to improve percolation transitions in the elastomer/MWCNTs system: Approaches to the implementation and practice of modifying elastomers. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2021, vol. 19, no. 2, pp. 58–67. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-2-58-67>
- Komarov F.F., Parfimovich I.D., Tkachev A.G., Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Milchanin O. V., Bondarev V. Effect of methods for fabrication of polymer composites with carbon nanotubes on conduction processes. *Tech. Phys.* 66, 461–469 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1063784221030129>
- Bakshi S.R., Tercero J.E., Agarwal A. Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotube reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composite by electrostatic spraying technique. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, vol. 38, no. 12, pp. 2493–2499. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.08.004>

18. Ghaleb Z.A., Mariatti M., Ariff Z.M. Properties of graphene nanopowder and multi-walled carbon nanotube-filled epoxy thin-film nanocomposites for electronic applications: The effect of sonication time and filler loading. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, vol. 58, pp. 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.12.002>
19. Xia T., Zeng D., Li Zh., Young R.J., Vallés C., Kinloch I. Electrically conductive GNP/epoxy composites for out-of-autoclave thermoset curing through Joule heating. Composites Science and Technology, 2018, vol. 164, pp. 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.053>
20. Yan D.-X., Pang H., Li B., Vajtai R., Xu L., Ren P.-G., Wang J.-H., Li Zh.-M. Structured Reduced Graphene Oxide/Polymer Composites for Ultra-Efficient Electromagnetic Interference Shielding. Advanced Functional Materials, 2015, vol. 25, no. 4, pp. 559–566. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403809>
21. Vyas M.K., Chandra A. Magneto-dielectric and magneto-conducting fillers based polymer composites: Effect of functionalization, coating and dispersion process on electromagnetic shielding properties. Journal of Applied Polymer Science, 2021, vol. 138:e50602. <https://doi.org/10.1002/app.50602>

Поступила 25.10.2021; принята к публикации 18.11.2021; опубликована 24.12.2021  
Submitted 25/10/2021; revised 18/11/2021; published 24/12/2021

**Щегольков Александр Викторович** – кандидат технических наук, доцент,  
Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия.  
Email: Energynano@yandex.ru. ORCID 0000-0002-4317-0689

**Щегольков Алексей Викторович** – исследователь,  
Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия.  
Email: alexxx5000@mail.ru. ORCID 0000-0002-1838-3842

**Комаров Фадей Фадеевич** – заведующий лабораторией, доктор физико-математических наук, профессор,  
член-корреспондент НАНБ, Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических  
проблем им. А.Н. Севченко», Минск, Республика Беларусь.  
Email: komarovF@bsu.by. ORCID 0000-0001-8292-8942

**Парфимович Иван Дмитриевич** – младший научный сотрудник, Научно-исследовательское учреждение  
«Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко», Минск, Республика Беларусь.  
Email: parfimovich@bsu.by (8017)3983909. ORCID 0000-0002-5922-6333

**Alexander V. Shchegolkov** – PhD (Eng.), Associate Professor,  
Tambov State Technical University, Tambov, Russia.  
Email: Energynano@yandex.ru. ORCID 0000-0002-4317-0689

**Alexey V. Shchegolkov** – Researcher, Tambov State Technical University, Tambov, Russia.  
Email: alexxx5000@mail.ru. ORCID 0000-0002-1838-3842

**Fadey F. Komarov** – Head of the Laboratory, DrSc (Physics and Mathematics), Professor, Corresponding Member  
of the National Academy of Sciences of Belarus, Sevchenko Institute of Applied Physical Problems Research Institute,  
Minsk, Belarus.  
Email: komarovF@bsu.by. ORCID 0000-0001-8292-8942

**Ivan D. Parfimovich** – Junior Researcher, Sevchenko Institute of Applied Physical Problems Research Institute,  
Minsk, Belarus.  
Email: parfimovich@bsu.by. (8017)3983909. ORCID 0000-0002-5922-6333