

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 620.22:544.773.432 – 026.66

Л. С. ПИНЧУК¹, В. А. ГОЛЬДАДЕ²РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРИОГЕЛЕЙ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

(Представлено академиком Н. К. Мышкиным)

¹Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, Гомель²Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

Поступило 13.03.2013

Введение. Глобальной проблемой XXI в. стал аномально высокий уровень техногенных электромагнитных излучений (ЭМИ) в атмосфере, порожденный быстрым развитием промышленного производства, интенсивным ростом мощности радио- и телекоммуникаций, массовым применением компьютеров, мобильных телефонов и микроволновой техники. Повышенный уровень электромагнитных полей в среде обитания человека отрицательно влияет на его здоровье и метаболизм биологического окружения [1], усложняет эксплуатацию технологического оборудования с электронным управлением [2], обостряет проблемы защиты информации и электромагнитной совместимости компонентов радиоэлектронных систем [3].

Для локального снижения уровня нежелательных ЭМИ используют электромагнитные экраны, которые изготавливают из фольги, металлических сеток, металлизированных тканей [2; 3], наносят на стены строительных сооружений в виде облицовок из минеральных связующих, наполненных сажей или графитом [4], в безэховых камерах придают им форму пирамидальных, шиповидных и других ячеистых структур [5].

Все углеводородные полимеры радиопрозрачны, поэтому пластмассовые экраны изготавливают из полимерных композитов, наполненных радиопоглощающими твердыми частицами металлов, ферритов, сегнетоэлектриков и т. п. [2; 3]. Дефицитные наполнители удорожают экраны и обуславливают их повышенную материалоемкость. Попытки использовать в качестве активного компонента электромагнитных экранов воду, которая отлично поглощает ЭМИ, не имели успеха из-за конструктивно-технологических проблем герметизации жидкой фазы [3; 6] и утраты водой способности поглощать энергию СВЧ излучения при замораживании [7].

Этих затруднений можно избежать, если вода будет физико-химически связана с полимерной основой экрана. Реализация подобной идеи противоречит традиционным нормам переработки конструкционных полимеров. Технологи стремятся полностью удалить воду из перерабатываемых экструзией композиций, желая повысить качество пластмассовых деталей и соблюсти требования техники безопасности [8]. Методология иммобилизации молекул воды макромолекулами, которая не привела бы к утрате пластиками присущей им технологичности, а связанной водой – способности к радиопоглощению, стала новой актуальной проблемой материаловедения.

Простейшим способом введения воды в состав пластмассового экрана представляется физико-химическое связывание ее молекул в структуре водорастворимых полимеров. Так, макромолекулы поливинилового спирта $[-CH_2CH(OH)-]_n$ содержат виниловые звенья с большим количеством –ОН групп. Благодаря им к макромолекуле может присоединиться с помощью водородных связей множество молекул воды. В результате формируются гели, а точнее – гидрогели поливинилового спирта (ПВС). В структуре гидрогеля макромолекулы образуют термодинамически устойчивую пространственную сетку, звенья которой соединены ковалентными или ионными связями, а свободный объем заполнен водой [9].

Деформационно-прочностные и физико-химические характеристики гидрогелей непрерывно изменяются в атмосфере вследствие испарения воды, но приобретают стабильность после обработки геля холодом. Криогели – гелевые материалы, сформированные путем термостатирования полимерных растворов ниже температуры замерзания растворителя [10]. При замораживании водные растворы ПВС приобретают двухфазную структуру, состоящую из микрокристаллов льда и переохлажденной водно-полимерной фазы. В последней формируются узлы пространственной сетки криогелей за счет возникновения координационно-ионных связей и нековалентных взаимодействий макромолекул [11]. Первые криогели ПВС были получены в Японии в начале 1970-х годов как основа для приготовления рыболовных приманок, затем «открыты» вновь в 1990-х годах и вошли в современное материаловедение как биоматериалы – носители иммобилизованных белковых молекул, клеток, ферментов, предназначенные для реализации медицинских технологий и биотехнологий [12].

Цель работы – исследование эффективности криогелей ПВС как поглотителей энергии ЭМИ сверхвысоких частот (СВЧ) и разработка методологии создания радиопоглощающих материалов на основе таких криогелей.

Материалы и методы исследования. В экспериментах использовали порошки ПВС (ГОСТ 10779–87), активного угля марки БАУ (ТУ 2162–001–72198841–2006) и сегнетовой соли (калиево-натриевая соль винной кислоты $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), а также дистиллированную воду.

Гелевые образцы формировали из «истинных» водных растворов ПВС концентрацией 10 масс. %, полученных в режиме двукратного нагревания при 80 и 95 °С [13]. Раствор, залитый в форму, после охлаждения до комнатной температуры превращается в гидрогель. Криогелевые образцы получали путем замораживания раствора в хладотермостате при –7 °С в течение 3 ч и последующего оттаивания со скоростью 0,3 °С/мин.

Параметры поглощения образцами энергии ЭМИ сверхвысоких частот определяли рефлектометрически с помощью панорамного измерителя излучательной энергии Р2–61. Образцы фиксировали в ячейке из фторопласта, являющейся элементом волноводного тракта измерителя. Регистровали величину S ослабления энергии СВЧ излучения в диапазоне частот 8–12 ГГц.

Деформационно-прочностные характеристики гелевых образцов – предел прочности σ при растяжении и относительное удлинение ε при разрыве – оценивали по ГОСТ 14236–81 с помощью разрывной машины SHIMADZU, модель AGS–1kNx.

Структуру гелей изучали методами оптической микроскопии (Olimpus BX41), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп Vega//Tescan), атомно-силовой микроскопии (АСМ, прибор NT-206), инфракрасной (ИК) спектроскопии (Nicolet 5700 FT-JR), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, калориметр Diamond).

Результаты и их обсуждение. Исследуемые гидрогели представляют собой эластичные конструкционные материалы ($\sigma \approx 10\text{--}15$ МПа, $\varepsilon \approx 50\text{--}70$ %), обладающие свойством радиопоглощения. Помещенные в ячейку толщиной 20 мм, вода и гидрогель демонстрируют при 20 °С практически одинаковые параметры поглощения ЭМИ: $S \approx 28$ на всех исследованных частотах.

Существенным недостатком гидрогелей как материалов электромагнитных экранов являются низкотемпературность ($T_{\text{пл}} < 30\text{--}40$ °С) и высокая скорость испарения из них несвязанной воды (~20 мг/(см²·сут). При высушивании гидрогели становятся жесткими, величина S снижается на порядок. Нестабильность термодинамического состояния гидрогелей при изменении внешних условий (температура, влажность, pH среды и др.), приводящая к усадке вследствие испарения воды, представляет собой фазовый переход – коллапс геля. Это явление, давшее основание для отнесения гидрогелей к категории умных (**smart, intelligent**) **материалов медицинской техники** и биотехнологии [14], неприемлемо для материалов электромагнитных экранов. Ситуация кардинально меняется при переводе гидрогелей в состояние криогеля.

Объем микрокристаллов льда, образующихся при замораживании водных растворов ПВС, больше объема исходной воды. Они концентрируют полимерную фазу, «убирая» из раствора несвязанную воду и подвергая всестороннему сжатию микрообъемы полимерной фазы. На рис. 1 видно, что «плавающая» в растворе ПВС полимерная фаза гидрогеля превращается после криообработки, таяния льда и испарения талой воды в ячеистую структуру. Стенки микропор служат

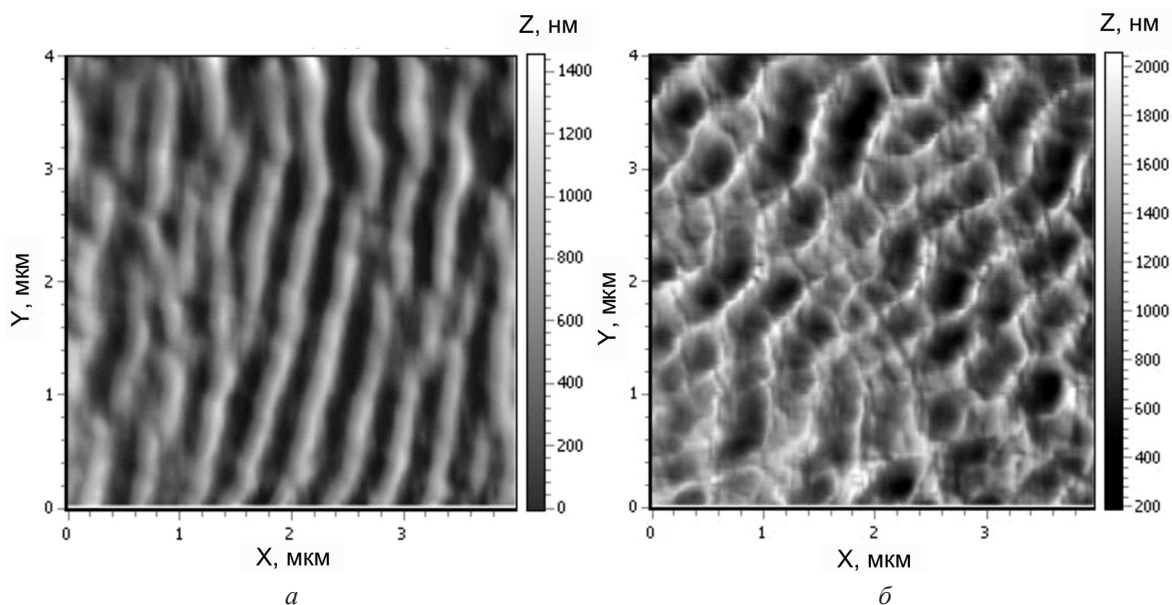


Рис. 1. АСМ-изображения структуры гидрогеля (а) и криогеля (б)

несущим элементом структуры криогелей как конструкционного материала. Криогели имеют повышенные прочность (σ до 70 МПа) и температуру плавления (до 80 °С), характеризуются низкой скоростью испарения воды ($<0,1$ мг/(см²·сут). Это свидетельствует, что криотропное преобразование гидрогелей сопровождается перестройкой молекулярной структуры полимерной матрицы.

На ИК спектрах исследуемых материалов (рис. 2) обращает внимание изменение спектра колебаний следующих звеньев макромолекул. Во-первых, очень сильная полоса поглощения 3340 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям группы ОН в макромолекуле ПВС, заметно ослабляется в гидрогелях и криогелях. Во-вторых, усиливается полоса 1146 см⁻¹, характеризующая упорядоченность макромолекул [15]. Это свидетельствует, во-первых, о присоединении молекул воды к гидроксильным группам макромолекулы ПВС с помощью водородных связей и, во-вторых, об ориентационном упорядочении стенок полимерной матрицы криогеля вследствие всестороннего сжатия микрокристаллами льда.

На рис. 3 приведены температурные зависимости поглощения гелями теплоты в процессе нагревания. Гало при $T \approx 55$ °С на кривой а соответствует испарению из гидрогеля несвязанной воды. Молекулы последней физико-химически связываются с макромолекулами ПВС в процессе криообработки. При нагревании криогеля на кривой ДСК (б) возникает отсутствующий у гидрогелей пик с максимумом при $T \approx 117\text{--}118$ °С. Это значит, что теплота, поглощенная в этом темпе-

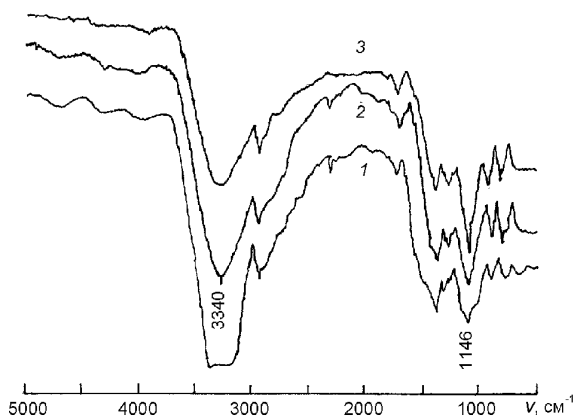


Рис. 2. ИК спектры ПВС (1), а также гидрогеля (2) и криогеля (3) на его основе

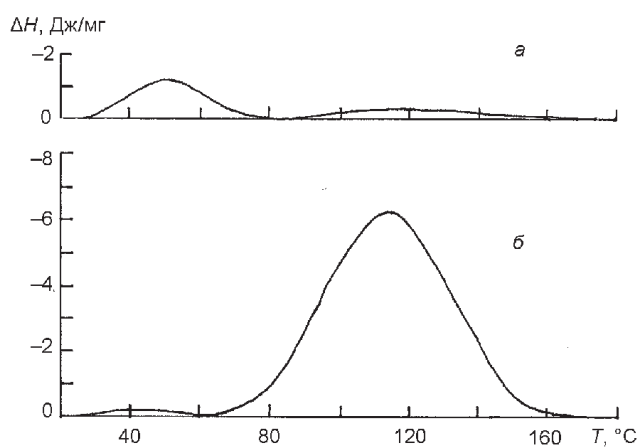


Рис. 3. Кривые ДСК гидрогеля (а) и криогеля (б)

ратурном диапазоне, расходуется на разрушение водородных связей, с помощью которых молекулы воды зафиксированы в структуре криогеля.

Физико-химическое связывание воды обуславливает замечательное свойство криогелей – сохранять стабильность радиофизических характеристик при отрицательных температурах. В процессе оттаивания замороженного (при $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$) криогелевого образца до комнатной температуры поглощение энергии СВЧ излучения практически не изменяется на всех исследованных частотах.

Зависимость поглощения от толщины криогелевых образцов представляет собой S -образную кривую с насыщением в диапазоне порядка 10 дБ (таблица).

Зависимость показателя поглощения энергии СВЧ излучения частотой 10 ГГц от толщины образцов криогеля

H , мм	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0
S , дБ	1,0	2,3	3,6	4,9	6,3	6,6	6,9

Основные фазовые превращения в структуре криогелей инициированы образованием в ней микрокристаллов льда. С учетом переохлаждения раствора это происходит в области так называемых субнулевых температур $-1...-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Глубокое ($\sim -100\text{ }^{\circ}\text{C}$) замораживание и тем более длительная (сутки) выдержка при этой температуре имеют смысл разве что с целью «вымораживания» несвязанной воды, т. е. сублимации льда. Экспериментально показано, что криогели, сформированные при $T = -1...-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеют удовлетворительные деформационно-прочностные характеристики ($\sigma > 30\text{ МПа}$, $\varepsilon > 160\text{ \%}$) и характеризуются высокими значениями S , стабильными в диапазоне $T = \pm 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [15].

Оптимизация технологических режимов формирования криогелей ПВС по деформационно-прочностным критериям показала следующее:

при прочих равных условиях зависимости σ и ε от температуры замораживания проходят через максимум при $T_{\text{зам}} = -5...-8\text{ }^{\circ}\text{C}$;

значения σ и ε экспоненциально возрастают с уменьшением скорости размораживания, приближаясь к постоянному значению при $v = 0,1-0,5\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$;

многократная криообработка обуславливает близкое к линейному увеличение прочности и эластичности криогелей с приростом $\Delta\sigma \sim 0,4-0,5\text{ МПа/цикл}$, $\Delta\varepsilon \sim 15-20\text{ \% /цикл}$.

Способность криогелей поглощать энергию ЭМИ усиливается при их модифицировании водными растворами сегнетоэлектриков – кристаллических полярных диэлектриков, самопроизвольно поляризующихся в определенном интервале температур. Методика модифицирования состоит в оттаивании замороженного раствора ПВС в водном растворе сегнетовой соли. Во время этой процедуры гидраты сегнетовой соли диффундируют в сетку геля и вызывают коллапс геля. Отделение несвязанной воды приводит к осаждению микрокристаллов сегнетовой соли в свободном объеме криогеля. Поляризация-деполяризация кристаллов в поле внешнего ЭМИ обуславливает дополнительный механизм поглощения криогелями энергии излучения: при толщине образца 1 мм $\Delta S \approx 1-2\text{ дБ}$.

Значения S заметно увеличиваются при наполнении раствора ПВС углеродным сорбентом. Коллапс наполненного геля при размораживании в растворе сегнетовой соли сопровождается поглощением раствора углеродными частицами. В результате количество связанной воды увеличивается. Углеродные частицы вносят собственный вклад в механизм радиопоглощения, рассеивая энергию ЭМИ за счет вихревых токов. На рис. 4 приведена СЭМ-фотография структуры такого материала. Элементы надмолекулярных образований полимерной матрицы криогеля имеют вид фибриллярных

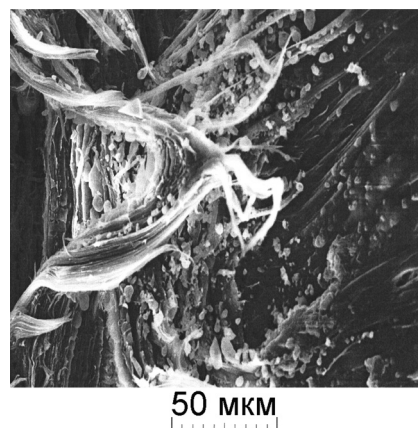


Рис. 4. Структура криогеля ПВС, наполненного (1,5 %) активным углем и модифицированного сегнетовой солью

волокон, к которым адсорбционно прикреплены частицы угля, насыщенные кристаллами сегнетовой соли. Образцы такого материала толщиной 1 мм характеризуются величиной $S = 8-12$ дБ.

Заключение. Разработан класс радиопоглощающих материалов на основе криогелей ПВС, активным компонентом которых служит вода. Структурное связывание молекул воды с макромолекулами обуславливает возможность поглощения энергии ЭМИ при температурах выше и ниже нуля.

Эластичные криогели, сформированные путем обработки холодом водных растворов ПВС, предназначены для нанесения в виде покрытий на текстильные ткани, из которых шьют радиопоглощающую одежду, шторы, изготавливают покрывала для маскировки наземной техники. Такие экраны превосходят металлические и наполненные пластиковые по гибкости, эластичности и материалоемкости.

Авторы благодарят научного сотрудника ИТМО НАН Беларуси Елизавету Сергеевну Дрозд за помощь в изучении поверхностей гидро- и криогелей методом АСМ.

Литература

1. Электромагнитные поля и здоровье человека / Под ред. Ю. Г. Григорьева. М., 2002.
2. Ковнеристый Ю. К., Лазарева И. Ю., Раваев А. А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. М., 1982.
3. Гибкие конструкции экранов электромагнитного излучения / Под ред. Л. М. Лынькова. Минск, 2000.
4. Бычков И. В., Зотов И. С., Федий А. А. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, № 14. С. 90–94.
5. Казанцева Н. Е., Рывкина Н. Г., Чмутин И. А. // Радиотехника и электроника. 2003. Т. 48, № 2. С. 196–201.
6. Прокопович Д. Н., Богуш В. А., Лыньков Л. М. и др. // Изв. Белорус. инженерной акад. 1999. № 1. С. 195–197.
7. Ломач В. А., Пинчук Л. С., Гольдаде В. А. и др. // Материалы, технологии, инструменты. 2011. Т. 16, № 4. С. 41–44.
8. Крыжановский В. К., Кербер М. Л., Бурлов В. В., Паниматченко А. Д. Производство изделий из полимерных материалов. СПб., 2008.
9. Николаев А. Ф., Мосягина Л. П. // Пластические массы. 2000. № 3. С. 34–42.
10. Лозинский В. И. // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 7. С. 641–655.
11. Шаскольский Б. Л. Композитные иммобилизованные биокатализаторы с частицами ферментных препаратов, включенных в матрицу криогеля поливинилового спирта: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 03.00.23 / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева. М., 2009. – 22 с.
12. Kumar A., Mishra R., Reinwald Yu. et al. // Materials today. 2010. Vol. 13, N 11. P. 42–44.
13. Кленин В. М., Федусенко И. В., Клохтина Ю. И. // Высокомол. соед., серия А. 2004. Т. 46, № 10. С. 1754–1758.
14. Филиппова О. Е. // Природа. 2005. № 8. С. 1–8.
15. Способ изготовления криогеля поливинилового спирта: патент 15555 РБ, МКИ C08J 3/075 / П. И. Бондаренко, Л. С. Пинчук, Е. А. Цветкова и др.; заявл. 04.03.2010; опубл. 28.02.2012 / Бюл. № 1. – 111 с.

L. S. PINCHUK, V. A. GOLDADE

mpri-otdel8@mail.ru

RADIO-ABSORBING MATERIALS ON BASED ON POLYVINYL ALCOHOL CRYOGELS

Summary

A class of materials for electromagnetic screens based on synthetic polymers containing structurally bound water as a radio-absorbing component was developed. It was found experimentally that the polyvinyl alcohol cryogels formed from the water solutions under cold treatment absorb the energy of electromagnetic radiation with equal intensity both at positive and negative temperatures. The formation of ice microcrystals in the cryogels structure under cold treatment causes the all-round compression of the polymer phase and stimulates the water diffusion and the physical-chemical bonding of its molecules in the supramolecular constitutions. Cryogels can be applied as coatings on textile fabrics, from which radio-absorbing clothes are made, and can serve as sheets or impregnated textile bases for the manufacture of electromagnetic screens.