

Создание полимерных композиционных радиопоглощающих материалов с углеродными нанотрубками для крайне высокочастотного диапазона

Е. А. Захарычев, С. А. Рябов, В. Л. Зефилов, Ю. Д. Семчиков,
М. С. Белов, Д. В. Кирпичев, А. А. Зуев

Исследованы радиопоглощающие свойства полимерных композиционных материалов с углеродными нанотрубками (УНТ) в крайне высокочастотном (КВЧ) диапазоне. Показана возможность получения радиопоглощающих материалов (РПМ) с УНТ, эффективно поглощающими электромагнитное излучение (ЭМИ) в диапазоне 52 – 73 ГГц при толщинах в 15 – 30 раз меньших, по сравнению с материалами с традиционными наполнителями — техническим углеродом и графитом. Показано, что поглощающие свойства, аналогичные материалам с традиционными наполнителями, достигаются композициями с УНТ при существенно более низком коэффициенте отражения на границе раздела фаз. Выявлено преимущество изготовления РПМ с использованием механического способа перемешивания по сравнению с обработкой ультразвуком.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, углеродные нанотрубки (УНТ), радиопоглощающий материал (РПМ), поглотитель электромагнитных волн.

Extremely high frequencies radar absorbing properties of polymer composition materials with carbon nanotubes were investigated. Studied materials, thickness in 15 – 30 times smaller than materials with conventional fillers — carbon black and graphite, efficiently absorb electromagnetic radiation in the range 52 – 73 GHz. It is shown that the absorption properties, which are similar to the materials with conventional fillers, are achieved by carbon nanotubes/polymer composites at reflection coefficient more than three times lower. These characteristics are achieved at the nanotubes concentrations on the order of magnitude lower than the conventional fillers concentration. The advantage of the radar absorbing materials fabrication by using the mechanical mixing method in comparison with the sonication is shown.

Key words: polymer composition material, carbon nanotubes, radar absorbing material, the absorber of electromagnetic waves.

Введение

Создание материалов, поглощающих ЭМИ, неразрывно связано с развитием радиоэлектронной техники. С их помощью решают широкий круг задач, таких как защита информации от несанкционированного доступа, обеспечение электромагнитной совместимости радиоэлектронных средств, уменьшение радиолокационной заметности, защита человека от воздействия ЭМИ, увеличение направленности антенн, обеспечение безэховости специальных комнат и устройств, гашение волны в волноводных трактах и др. [1 – 3] РПМ чаще всего представляют

собой композиты на основе полимерной матрицы и специального наполнителя. В качестве таких наполнителей, как правило, применяют порошкообразные ферриты и металлы, разные формы углерода и некоторые другие материалы. Один из наиболее перспективных наполнителей для РПМ — УНТ. В последние годы проводится много работ, направленных на исследование эффективности поглощающих свойств полимерных композитов с УНТ на частотах до 18 ГГц [2, 4 – 8] и, реже, до 30 ГГц [1, 9]. Однако, с увеличением требований к точности и быстродействию радиоэлектронной аппаратуры, её рабочий диапазон смещается во всё более высокочастотную

область, а именно в КВЧ-диапазон. Исследований эффективности РПМ, предназначенных для применения при частотах свыше 30 ГГц, крайне мало, хотя на данных частотах работает целый ряд приборов, таких как расходомеры, измерители влажности и коэффициента сжимаемости газов, самолетные посадочные системы, системы закрытой связи, приборы для исследования быстротекущих процессов, некоторое медицинское оборудование и др.

Цель данной работы — исследование эффективности РПМ с УНТ в диапазоне частот 52 – 73 ГГц (диапазон обусловлен возможностями измерительного оборудования).

Экспериментальная часть

Материалы

В данной работе в качестве полимерной матрицы для композиций с УНТ использовали эпоксидный двухкомпонентный компаунд КДС-25 (ТУ АДИ 426-93, НПО “СТЭП”), а в качестве наполнителей — углеродный наноматериал “Таунит-МД” (ТУ 2166-001-02069289-2006, ООО “НаноТехЦентр”), графит ГК-3 (ГОСТ 4404-78), углерод технический К-354 (ГОСТ 7885-86). Углеродный наноматериал “Таунит-МД” представляет собой многослойные УНТ с длиной более 20 мкм и внешним диаметром 30 – 80 нм. Графит ГК-3 и технический углерод К-354 имеют размер частиц в диапазоне 10 – 50 мкм.

Изготовление образцов

Для приготовления композиций навеску наполнителя соединяли с компонентом 1 эпоксидного компаунда путем механического перемешивания. Для удаления пузырьков воздуха композицию вакуумировали при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем вводили отвердитель, тщательно перемешивали и снова вакуумировали. После этого смесь перенесли в металлическую форму (120 × 120 × 3 мм³), покрытую антиадгезионной смазкой Пента-111, накрывали крышкой, помещали между плитами пресса, разогретыми до 70°С, и устанавливали давление 30 – 40 кгс/см². Через 1 ч недоотвержденный резиноподобный материал вынимали из формы, вырезали образцы в виде дисков диаметром 50 мм и выдерживали их в нагревательном шкафу при температуре 70°С в течение 7 ч.

Изготовили 2 серии образцов с УНТ. В первой серии образцы получали по способу, описанному выше, во второй — вместо механического перемешивания композиции использовали обработку

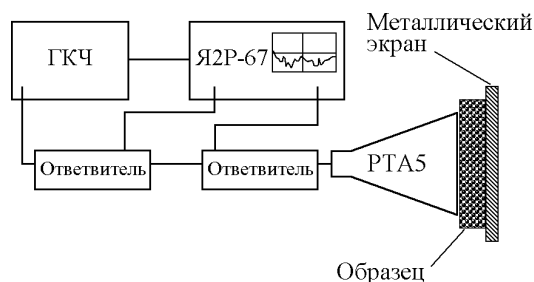


Рис. 1. Схема панорамного измерителя КСВн и ослабления P2-69.

ультразвуком с помощью рожкового погружного диспергатора УЗГ 13 – 0,1/22 в течение 10 мин с одновременным охлаждением смеси в проточной воде. В связи с тем, что при обработке ультразвуком композиции с концентрацией УНТ выше 0,2 масс.% становятся очень вязкими, в такие смеси перед началом диспергирования добавляли ацетон в соотношении 1:1 по массе, что необходимо для снижения вязкости с целью более эффективной передачи ультразвуковых колебаний и лучшего перемешивания. После озвучивания смесь сушили от ацетона в вакуумном шкафу до постоянной массы. Далее вводили отвердитель и готовили образцы по обычной технологии.

Методы исследований

Радиопоглощающие свойства образцов измеряли на панорамном измерителе КСВн (коэффициент стоячей волны по напряжению) и ослаблений P2-69 (рис. 1). Плотно к образцу прикладывали антенну РТА5, на которую подавали сигнал от генератора качающейся частоты (ГКЧ). С помощью индикатора Я2Р-67 измеряли максимальный КСВн в диапазоне частот 52 – 73 ГГц. Коэффициент отражения от образца (K) рассчитывали по следующей формуле:

$$K = \left(\frac{КСВн - 1}{КСВн + 1} \right)^2. \quad (1)$$

Для каждого образца проводили два измерения коэффициента отражения: при наличии металлического экрана за образцом (K_2) и без него (K_1).

Удельное объемное электрическое сопротивление измеряли на Тераомметре Е6-13А по ГОСТ 6433.2-71.

Результаты и обсуждения

Электромагнитная волна (ЭМВ), падающая на любой материал частично отражается, поглощается и проходит сквозь него:

$$E_0 = R + A + E_{\text{пр}}, \quad (2)$$

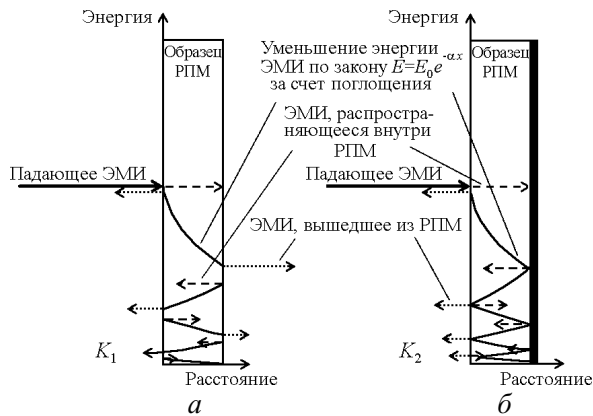


Рис. 2. Схема распространения электромагнитной волны в материале: *a* – образец без металлического экрана, *б* – образец с металлическим экраном.

где E_0 — энергия падающего излучения, R — энергия отраженного излучения, A — энергия поглощенной материалом, $E_{пр}$ — энергия прошедшего излучения. Для идеального РПМ $R = 0$, $E_{пр} = 0$, $A = E_0$, то есть при создании РПМ необходимо стремиться к уменьшению отражения на границе раздела фаз воздух – РПМ и увеличению эффективности поглощения.

Электромагнитная волна, достигая поверхности РПМ, частично отражается на границе раздела фаз, а частично проходит внутрь материала (рис. 2). Проходя через материал, излучение поглощается по экспоненциальному закону:

$$E = E_0 \cdot \exp(-\alpha x), \quad (3)$$

где α — коэффициент поглощения, x — путь, пройденный волной в материале.

Достигая задней стенки образца, ЭМВ вновь частично отражается, возвращаясь внутрь РПМ, а частично выходит из материала. Таким образом, проходит несколько циклов переотражений, пока ЭМВ полностью не поглотится или не выйдет из материала. В случае, когда за образцом РПМ помещен металлический экран, ЭМВ полностью отражается от него, в то время как на передней поверхности образца происходит как отражение, так и прохождение излучения через границу раздела фаз. Коэффициенты отражения, измеренные описанным выше способом, являются составными величинами и учитывают многократное отражение и поглощение ЭМВ внутри РПМ (рис. 2).

Более информативными показателями, характеризующими РПМ, являются коэффициент отражения на границе раздела фаз воздух – РПМ (r — отношение энергии отразившейся ЭМВ к энергии ЭМВ, нормально падающей на границу раздела фаз)

и коэффициент поглощения (α) из формулы (3). Для расчета вышеуказанных величин составим выражения для K_1 и K_2 . Пусть ЭМВ падает нормально к образцу с энергией E_0 . Достигая границы раздела фаз воздух – РПМ волна частично отражается, таким образом, что доли отраженной и прошедшей волны равны соответственно rE_0 и $(1 - r)E_0$. Внутри РПМ излучение поглощается по экспоненциальному закону, так что до задней стенки образца доходит излучение с энергией $(1 - r)E_0 \cdot \exp(-\alpha x)$, где $x = 3$ мм (толщина образца). На задней поверхности образца вновь происходит отражение, причем при наличии металлического экрана волна отражается полностью, а в случае его отсутствия из материала выходит волна с энергией $(1 - r)^2 E_0 \cdot \exp(-\alpha x)$, а отражается с энергией $r(1 - r)E_0 \cdot \exp(-\alpha x)$ (коэффициенты отражения от передней и задней стенок образца равны [10]). Таким образом, волна многократно переотражается внутри материала, и выражения для K_1 и K_2 будут представлены следующим образом:

$$\begin{cases} K_1 = r + r(1 - r)^2 \exp(-2\alpha x) + r^3(1 - r)^2 \times \\ \times \exp(-4\alpha x) + r^5(1 - r)^2 \exp(-6\alpha x) + \dots + \\ + r^{2n+1}(1 - r)^2 \exp(-2n\alpha x), \\ K_2 = r + (1 - r)^2 \exp(-2\alpha x) + r(1 - r)^2 \times \\ \times \exp(-4\alpha x) + r^2(1 - r)^2 \exp(-6\alpha x) + \dots + \\ + r^n(1 - r)^2 \exp(-(2n + 2)\alpha x). \end{cases} \quad (4)$$

Данную систему уравнений решали с помощью приложения MathCad 8.0 для каждого измеренного образца. Зависимости коэффициентов α и r от содержания наполнителя приведены на рис. 3 и 4.

Рост коэффициентов отражения и поглощения объясняется механизмом взаимодействия ЭМИ с РПМ. Для умеренно проводящих материалов, какими являются рассматриваемые в данной работе РПМ, поглощение энергии обусловлено возникновением под воздействием электромагнитного поля токов, преобразующихся в тепло по закону Джоуля-Ленца:

$$W = \vec{j} \vec{E}, \quad (5)$$

где W — мощность выделения тепла в единице объема, \vec{j} — плотность электрического тока, \vec{E} — напряженность электрического поля. Они возникают как в виде прямых токов под воздействием электрической составляющей электромагнитного поля, так и в виде вихревых (индукционных) токов под воздействием переменного магнитного поля. Для протекания электрического тока в композиционном материале необходимо создать проводящую сеть, и

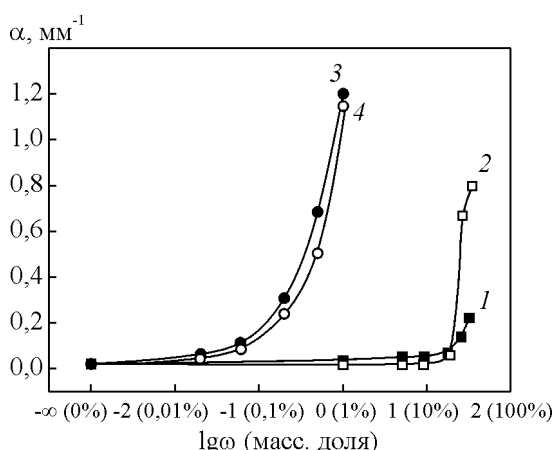


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения РПМ от содержания наполнителя. 1 – технический углерод, 2 – графит, 3 – УНТ (механическое перемешивание), 4 – УНТ (перемешивание ультразвуком); те же обозначения на рис. 4 – 6.

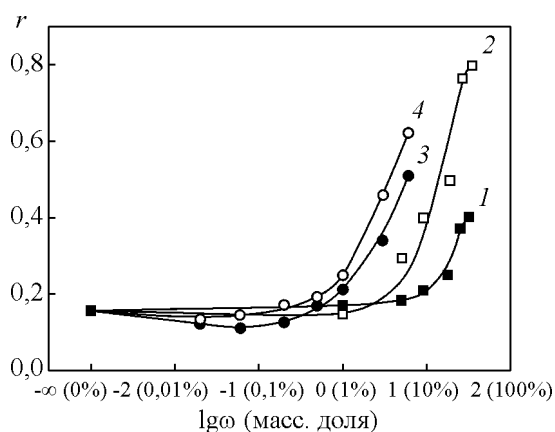


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения на границе раздела фаз воздух – РПМ от содержания наполнителя.

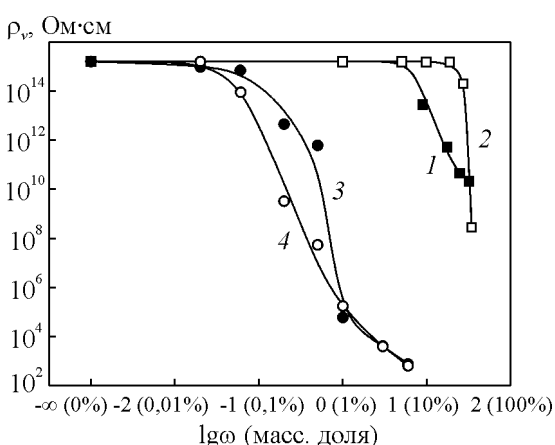


Рис. 5. Зависимость удельного объемного сопротивления от содержания наполнителя.

чем более она развита, тем больший ток протекает в РПМ и тем большая энергия преобразовывается в тепло. Данные рассуждения подтверждаются зависимостью удельного объемного электрического сопротивления от содержания наполнителя (рис. 5), с учетом того, что сопротивление обратно пропорционально проводимости:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_v}, \quad (6)$$

где σ — удельная объемная проводимость, ρ_v — удельное объемное электрическое сопротивление.

Как видим, резкий рост коэффициента поглощения происходит при тех же концентрациях наполнителей, что и падение электрического сопротивления, то есть обусловлен достижением порога перколяции — такой концентрации частиц наполнителя, при которой они соприкасаются друг с другом, образуя цепочки по которым протекает электрический ток.

Увеличение коэффициента отражения от поверхности композиционного материала по мере наполнения полимерной матрицы обусловлено ростом комплексной диэлектрической проницаемости РПМ (ϵ^*):

$$r = \frac{1 - \sqrt{\frac{\mu^*}{\epsilon^*}}}{1 + \sqrt{\frac{\mu^*}{\epsilon^*}}}, \quad (7)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'', \quad (8)$$

где μ^* — комплексная магнитная проницаемость РПМ ($\mu^* = 1$), ϵ^* — комплексная диэлектрическая проницаемость РПМ, ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости.

Во всей области концентраций происходит рост действительной части диэлектрической проницаемости за счет увеличения в смеси доли наполнителя, диэлектрическая проницаемость которого выше, чем у полимерной матрицы.

Однако в области малых концентраций коэффициент отражения композитов даже ниже, чем у чистой полимерной матрицы, что объясняется рассеиванием ЭМИ на частицах наполнителя, притом, что диэлектрическая проницаемость смеси близка аналогичному показателю для ненаполненного полимера.

С ростом содержания наполнителя в области порога перколяции наблюдается резкое возрастание коэффициента отражения, что вызвано увеличением

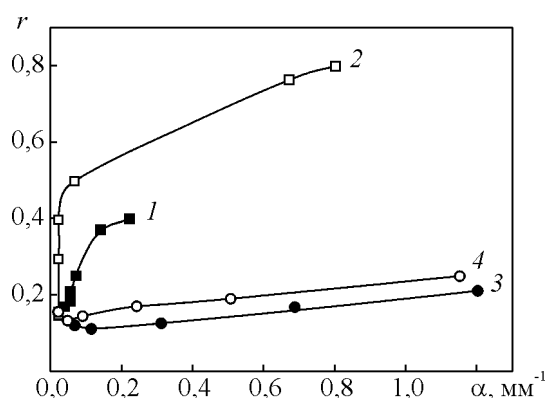


Рис. 6. Зависимость коэффициента отражения на границе раздела фаз воздух – РПМ от коэффициента поглощения РПМ.

мнимой части диэлектрической проницаемости смеси, связанной с проводимостью соотношением

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}, \quad (9)$$

где ω — циклическая частота, ϵ_0 — электрическая постоянная.

Достижение порога перколяции и, как следствие, резкий рост коэффициентов отражения и поглощения происходит в случае композиций с УНТ при концентрации на порядок ниже, чем для традиционных наполнителей, что объясняется наноразмерностью УНТ и рекордно высоким отношением максимального размера частицы к минимальному (в случае УНТ — длины к диаметру): более 300 для “Таунит-МД” против 1 – 3 для традиционных наполнителей.

В работе также исследовали влияние способа изготовления композиции на радиопоглощающие свойства. В литературе часто встречаются указания на необходимость ультразвуковой обработки композиций для более равномерного распределения УНТ в полимерной матрице, что обеспечивает лучшие механические и электрофизические свойства ком-

позитов при меньшей концентрации наполнителя [11 – 13]. Однако РПМ с УНТ, изготовленные с использованием механического перемешивания показывают лучшие поглощающие свойства (большой коэффициент поглощения и меньший коэффициент отражения на границе раздела фаз) во всем исследуемом диапазоне концентраций. При механическом перемешивании агломераты УНТ разбиваются не полностью (как это происходит при обработке ультразвуком), поэтому одна часть нанотрубок распределена в полимерной матрице и образует проводящую сеть, другая часть находится в виде микрочастиц, состоящих из переплетенных нанотрубок. На таких частицах происходит рассеяние ЭМИ, что способствует как уменьшению отражения, так и увеличению поглощения в РПМ. В [14] проведено математическое моделирование поглощающих свойств полимерного композита, наполненного резистивными волокнами, в зависимости от равномерности их распределения, и показано положительное влияние неравномерного распределения частиц.

Эффективный РПМ должен обладать высоким коэффициентом поглощения при минимальном отражении. Отражение и поглощение растут практически одновременно с увеличением концентрации наполнителя (рис. 3, 4), поэтому для практических применений необходимо выбирать состав с оптимальным сочетанием свойств. Для этого была построена зависимость коэффициента отражения от коэффициента поглощения для исследуемых наполнителей (рис. 6).

Как видно из рис. 6 композиции с УНТ характеризуются значительно меньшим ростом коэффициента отражения по мере увеличения поглощающей способности, что делает их более эффективным наполнителем для полимерных композиционных РПМ.

Некоторые характеристики РПМ с разными наполнителями, рассчитанные на основе полученных результатов представлены в таблице.

Таблица

Некоторые характеристики РПМ с разными наполнителями

Наполнитель	Толщина РПМ в мм, необходимая для обеспечения ослабления 10 дБ при фиксированном коэффициенте отражения от образца				Отражения от поверхности РПМ при фиксированном уровне ослабления			
	Коэффициент отражения от образца				Уровень ослабления, дБ/см			
	0,15	0,20	0,25	0,30	10	20	40	60
Технический углерод ^{1,2}	97,0	31,0	25,0	17,8	0,40	—	—	—
Графит ²	97,0	97,0	97,0	97,0	0,58	0,68	~ 0,82	~ 0,92
УНТ	3,4	1,7	~ 1,1	~ 0,7	0,12	0,14	0,18	0,23

¹В рассматриваемой области концентраций для композиций с техническим углеродом уровень ослабления 20 дБ/см и более не достигается.

²Толщина РПМ 97,0 мм соответствует ослаблению, которое обеспечивает полимерная матрица без наполнителя

По сравнению с РПМ на основе традиционных углеродных наполнителей, композиты с УНТ эффективно поглощают ЭМИ при толщинах в 15 – 30 раз меньше, а аналогичные поглощающие свойства показывают при отражении как минимум в 3 раза ниже.

Выводы

Проведенное исследование радиопоглощающих свойств полимерных композиционных материалов с углеродными наполнителями показало существенное преимущество УНТ по сравнению с традиционными наполнителями: техническим углеродом и графитом.

Показана возможность получения РПМ с УНТ, которые эффективно поглощают ЭМИ в диапазоне 52 – 73 ГГц при толщинах в 15 – 30 раз меньших, чем у РПМ с традиционными наполнителями.

Поглощающие свойства, аналогичные РПМ с традиционными наполнителями, достигаются композициями с УНТ при коэффициенте отражения на границе раздела фаз как минимум в три раза ниже. Такие характеристики РПМ возможны при концентрациях УНТ на порядок ниже, чем в рецептурах с традиционными наполнителями.

Изготовление РПМ с использованием механического способа перемешивания имеет преимущество по сравнению с обработкой ультразвуком.

Литература

1. Дамарацкий И.А., Трунов П.А., Алексашенко В.А. Защита объектов от электромагнитного излучения на основе технологии наноразмерных нитевидных структур. Нанотехника, 2010, № 1, с. 35 – 38.
2. Кондратьев Д.Н., Журавский В.Г. Использование наноструктурных материалов для повышения надежности РЭА. Наноиндустрия, 2008, № 4, с. 14 – 18.
3. Кондратьев Д.Н., Журавский В.Г. Применение нанотехнологий и наноматериалов при создании средств приборостроения, электронных систем и их компонентов. Технологии приборостроения, 2008, № 4 (28), с. 34 – 47.
4. Fan Z., Luo G., Zhang Z. et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites. Materials Science and Engineering: B, 2006, v. 132, p. 85 – 89.
5. Zhanga L., Zhub H., Songa Y. et al. The electromagnetic characteristics and absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Er₂O₃ nanoparticles as microwave absorbers. Materials Science and Engineering: B, 2008, v. 153, p. 78 – 82.
6. Lin H., Zhu H., Guo H., Yu L. Investigation of the microwave-absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes. Materials Letters, 2007, v. 61, p. 3547 – 3550.
7. Zhu H., Lin H., Guo H., Yu L. Microwave absorbing property of Fe-filled carbon nanotubes synthesized by a practical route. Materials Science and Engineering: B, 2007, v. 138, p. 101 – 104.
8. Zhanga L., Zhub H. Dielectric, magnetic, and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Sm₂O₃ nanoparticles. Materials Letters, 2009, v. 63, p. 272 – 274.
9. Zhihua P., Jingcui P., Yanfeng P. et al. Investigation of the microwave absorbing mechanisms of HiPco carbon nanotubes. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008, v. 40, p. 2400 – 2405.
10. Литвинов О.С., Павлов К.Б., Горелик В.С. Электромагнитные волны и оптика (электронное учебное пособие). М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002, <http://fn.bmstu.ru/phys/bib/physbook/tom4/content.htm>
11. Esawi A.M.K., Farag M.M. Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges. Materials & Design, 2007, v. 28, p. 2394 – 2401.
12. Chou T.W., Gao L., Thostenson E.T. et al. An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites. Composites Science and Technology, 2010, v. 70, p. 1 – 19.
13. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. Progress in Polymer Science, 2010, v. 35, p. 357 – 401.
14. Малый С.В. Влияние фрактальной кластеризации на радиопоглощающие свойства композиционных материалов. 17-я международная крымская конференция “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”. 10 – 14 сентября, Севастополь. Украина, Севастополь: Вебер, 2007, с. 525 – 526.

Статья поступила в редакцию 30.05.2012 г.

Захарычев Евгений Александрович — Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова (г. Нижний Новгород), инженер-технолог 3 категории, аспирант Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород). Специалист в области полимерных композиционных материалов. E-mail: neo@mail.ru.

Рябов Сергей Александрович — Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), доцент химического факультета, кандидат химических наук. Специалист в области высокомолекулярных соединений и коллоидной химии. E-mail: ryabov_sa@mail.ru.

Зефирова Виктор Леонидович — Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова (г. Нижний Новгород), начальник сектора. Специалист в области полимерных материалов. E-mail: vzeфирov@niiis.nnov.ru.

Семчиков Юрий Денисович — Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), доктор химических наук, профессор, заведующей кафедрой. Специалист в области высокомолекулярных соединений и коллоидной химии. E-mail: semchikov@ichem.unn.ru.

Белов Максим Сергеевич — Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), аспирант. Специалист в области полимерных композиционных материалов. E-mail: belovms@bk.ru.

Кирпичев Дмитрий Владимирович — Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова (г. Нижний Новгород), инженер-исследователь 1 категории. Специалист в области радиофизических измерений и антенной техники. E-mail: tenbigen@aport.ru.

Зуев Антон Алексеевич — Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова (г. Нижний Новгород), начальник сектора. Специалист в области электрофизических измерений. E-mail: baboika@yandex.ru.