

УДК 691.175, 537.8.029

Т.Д. МАЛИНОВСКАЯ, В.И. СУСЛЯЕВ**, С.В. МЕЛЕНТЬЕВ***, К.В. ДОРОЖКИН***

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА

Приведены результаты исследования коэффициентов отражения и прохождения от плоских образцов полифункциональных композиционных материалов на основе полиуретана с тремя видами наполнителей: канальной сажей К-163; коллоидно-графитовым препаратом С-1 и графитом элементарным ГЭ-3 в терагерцовом диапазоне. Приведены рассчитанные значения комплексной диэлектрической проницаемости в этом диапазоне. Показано, что образцы с содержанием углеродных наполнителей 10 вес. % и более эффективно отражают электромагнитное излучение терагерцового диапазона, а при их содержании 5 вес. % могут быть использованы как радиопоглощающие покрытия. Рассмотрена возможность применения данных материалов в качестве нагревательных элементов греющих плит прессов.

Ключевые слова: резистивный материал, терагерцовый диапазон, радиопоглощающее покрытие, полиуретановый лак, технический углерод, графит.

Введение

Среди разрабатываемых в настоящее время композиционных материалов наибольший интерес вызывают полифункциональные композиты, применяемые в различных областях. К такой категории относятся композиционные материалы на основе полиуретанов (КМП) с различными наполнителями. Они широко используются в строительной, машиностроительной, нефтеперерабатывающей и легкой промышленности. В работах [1–3] показана эффективность использования КМП с углеродными наполнителями в качестве резистивного покрытия в нагревателях греющих щитов термоактивных опалубок. Наряду с химической стойкостью, гидрофобностью, прочностью, такие покрытия имеют высокую адгезию практически ко всем известным материалам, стабильность электрического сопротивления в длительном временном интервале, равномерное распределение температуры по поверхности, работоспособность в условиях повышенной влажности в широком температурном интервале, от –60 до +130 °С, без существенного ухудшения механических свойств и выделения в атмосферу вредных примесей. Полученные характеристики КМП позволяют использовать его не только в конструкциях термоопалубок, но и другого технологического оборудования для промышленности и строительства: в электронагревательных элементах стенок гальванических, масляных ванн и трубопроводов с электрообогревом, греющих стеновых панелей и пр. С целью расширения функциональности интересно рассмотреть возможность применения КМП в качестве греющих плит прессов.

Кроме того, известно, что композиты с углеродными наполнителями используются в качестве экранов, отражающих или поглощающих электромагнитное излучение, для защиты биологических объектов от вредного воздействия микроволновой радиации и радиоаппаратуры от внутренних и внешних помех; предотвращения несанкционированного доступа к конфиденциальной информации переговоров [4–6]. Несмотря на множество разработок в этой области, продолжается поиск новых материалов, обладающих малым весом, относительно небольшой толщиной и отработанной технологией получения.

В связи с этим в данной работе рассмотрены электрофизические характеристики КМП с различным видом углеродных наполнителей

Электромагнитный отклик и диэлектрическая проницаемость

Для проведения исследований электрофизических и электромагнитных характеристик использовались плоские образцы композиционного материала на основе полиуретана (двухкомпонентный полиуретановый лак марки Kontracid D3010) и углеродных наполнителей: канальной сажи К-163 (средний размер частиц – 25 нм), коллоидно-графитового препарата С-1 (средний размер частиц – 61 нм) и графита элементарного ГЭ-3 (средний размер частиц – 84 нм). Образцы изготавливались по следующей схеме: диспергирующее смешение в течение 2 ч углеродных наполнителей и компо-

нентов лака и нанесение композиции на поверхность металлической подложки; сушка углероднаполненного полиуретанового покрытия в течение суток при температуре 23 °С и его полимеризация при 120 °С в течение 2 ч [7].

Частотные зависимости электромагнитных свойств (коэффициентов отражения (R), прохождения (T)) и комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ полимерных композиционных материалов были получены методом «свободного пространства» на спектрометре терагерцового диапазона СТД-21 в диапазоне 110–260 ГГц [8–10].

Измерения параметров электромагнитного отклика позволили получить значения комплексной диэлектрической проницаемости в полосе частот, на которой производилось измерение. Значения ϵ^* , являясь численной характеристикой способности вещества поляризоваться в электрическом поле, позволяют моделировать электромагнитные характеристики образцов для заданной частоты, толщины и геометрической формы. Проведенные исследования показали, что с ростом массового содержания наполнителя величины действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих диэлектрической проницаемости растут, практически, без частотной дисперсии.

В таблице представлены результаты исследования взаимодействия электромагнитного излучения с разработанным КМП в зависимости от природы и содержания углеродных наполнителей.

Электрофизические характеристики КМП с наполнителями С-1, ГЭ-3, К-163

Частота, ГГц	Содержание наполнителя в связующем, мас. %	Коэффициент отражения, минус дБ	Коэффициент прохождения, минус дБ	ϵ' , отн. ед.	ϵ'' , отн. ед.
Канальная сажа К-163					
140	1	6.1	0.1	3.4	0.12
240	1	7.5	1.5	3.5	0.12
140	2	5.5	1.7	3.8	0.17
240	2	6.8	1.5	3.8	0.17
140	5	4.2	3.1	5.7	0.07
240	5	2.4	2.6	5.8	0.53
140	10	0.5	5.2	10.3	2.9
240	10	0.5	7.7		
Коллоидно-графитовый препарат С-1					
140	1	6.1	2.0	3.6	0.34
240	1	13	1.0	3.4	0.11
140	2	7.2	2.0	5.2	0.11
240	2	7.1	3.0	5.0	0.16
140	5	5.2	4.8	9.5	0.95
240	5	5.1	5.3	9.4	0.92
140	10	0.5	10.5	20.1	3.1
240	10	0.5	11.3	21.3	2.7
Графит элементный ГЭ-3					
140	1	4.8	2.1	5.1	0.5
240	1	5.1	4.0	5.1	0.5
140	2	10.1	2.1	7.1	0.9
240	2	6.3	7.7	7.1	1.2
140	5	7.5	10.2	17.0	3.67
240	5	7.6	20.1	14.2	6.1
140	10	Около 0	23.0		
240	10	Около 0	Больше 40		

Наименьшие значения действительной составляющей диэлектрической проницаемости при концентрации более 1 % отмечаются у композита на основе канальной сажи К-163. Этому можно дать два объяснения. Во-первых, частицы этого материала являются наименьшими и поверхностный бесструктурный слой начинает оказывать значительное влияние на эффективную диэлектрическую проницаемость композита в целом. Во-вторых, частицы канальной сажи, как показано выше, обладают сферической формой, а частицы других углеродных структур – плоские. У сфе-

рических частиц деполяризующий фактор равен $1/3$ во всех направлениях, а плоские частицы при изготовлении композита укладываются параллельно, то есть получается структурированный материал, эффективная диэлектрическая проницаемость которого больше.

Показано, что КМП, в которых в качестве наполнителей используются канальная сажа К-163, графит элементный ГЭ-3 и коллоидно-графитовый препарат С-1, активно взаимодействуют с электромагнитным излучением диапазона 26–260 ГГц и при концентрациях наполнителей более 10 мас. % могут применяться как отражающие покрытия, а при концентрациях до 5 мас. % – как покрытия, снижающие уровень прошедшего сигнала. Наиболее эффективен КМП с наполнителем ГЭ-3, снижающий уровень прошедшего сигнала электромагнитного излучения на 7 дБ в широкой полосе частот и до 20 дБ на отдельных участках при толщине 0.4 мм. Наименьшими значениями диэлектрической проницаемости обладает КМП с наполнителем К-163, что объясняется сферической формой его частиц (наибольший деполяризующий фактор) и наименьшими размерами частиц (большее влияние поверхностного слоя). КМП с наполнителем С-1 также можно применять в качестве защитного покрытия, так как он пропускает менее половины падающего излучения. Эффективность изученных КМП можно повысить, увеличив толщину образцов до 1–2 мм, характерных для современных широкополосных покрытий.

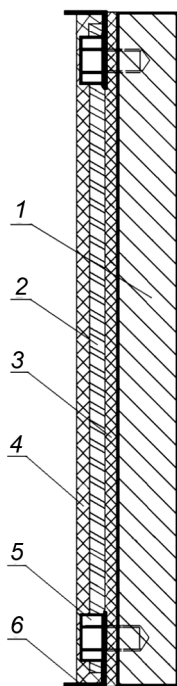


Рис. 1. Схемы греющей плиты пресса с КМП: 1 – плита; 2 – КМП; 3 – диэлектрический слой; 4 – теплоизоляционный слой; 5 – крепежное соединение; 6 – токовые электроды

связующем, достигаемое благодаря оптимальным технологическим условиям получения КМП, позволяет добиться равномерного температурного поля по всей поверхности греющей плиты пресса (рис. 2). Температура ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также ее перепад ($0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) на рабочей стороне соответствуют допустимому отклонению температуры греющих плит прессов.

Теплофизические характеристики

На рис. 1 представлена схема греющей плиты пресса с разработанным КМП. Она выполнена из стального проката. Нагреватель, размещенный на внешней стороне плиты, выполнен в виде КМП толщиной 0.3 мм и электродов, соединенных с покрытием и закрепленных на плите пресса. В материале впервые в качестве связующих использован двухкомпонентный полиуретановый лак Kontracid D3010, а в качестве электропроводящего наполнителя – коллоидно-графитовый препарат С-1. Изолирующие слои с обеих сторон нагревателя выполнены в виде покрытий, одно из них диэлектрическое (100 мкм), а второе – теплоизолирующее, например из быстротвердеющего карбамидного пенопласта заливочного типа (10 мм). Выбранная схема конструкции греющей плиты пресса обеспечивает отсутствие внешних воздействий на КМП и его долговечность.

Равномерность температурного поля греющих плит является важным условием для получения качественного материала или изделия. Однородное распределение проводящего наполнителя в

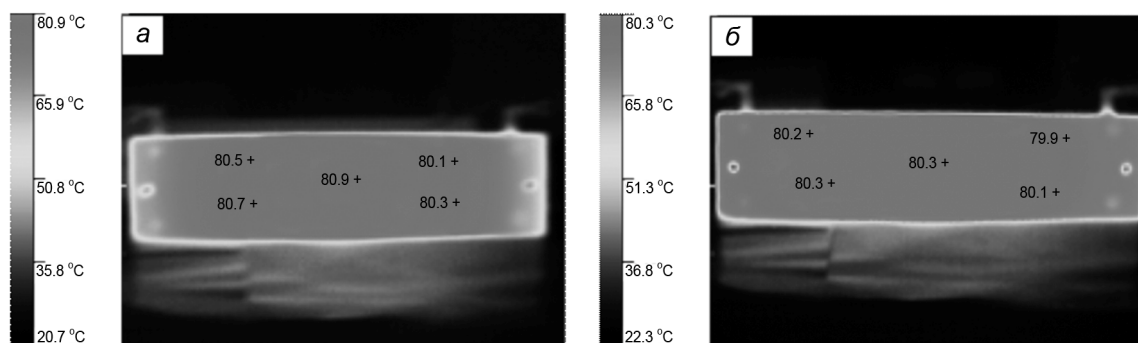


Рис. 2. Термограмма греющей плиты пресса с КМП: а – нагреватель; б – рабочая сторона греющей плиты

Заключение

Проведенные исследования показали, что функциональные возможности разработанных резистивных КМП с проводящими углеродными наполнителями можно расширить применением в качестве радиопоглощающих и радиоотражающих покрытий и обогревателей греющей плиты пресса.

Показано, что композиционные материалы, использующие в качестве активной фазы канальную сажу с размером частиц 25 нм, коллоидно-графитовый препарат (61 нм) и графит элементный (84 нм), эффективно взаимодействуют с электромагнитным излучением терагерцового диапазона: при концентрации наполнителей более 10 % могут быть использованы в качестве отражающих экранов, при их концентрации до 5 % – в качестве устройств, снижающих уровень прошедшего сигнала. Наиболее эффективно взаимодействует композиционный материал с наполнителем ГЭ-3. Наименьшими значениями диэлектрической проницаемости обладает композит на основе К-163, что объясняется сферической формой частиц (наибольший деполаризующий фактор) и наименьшими размерами частиц (большее влияние поверхностного слоя). На основании полученных результатов можно констатировать, что композиционный материал, содержащий полиуретан в качестве связующего и углеродный наполнитель в виде графита, взятый в количестве 4–5 мас. %, может эффективно использоваться в качестве защитных экранов, поглощающих электромагнитное излучение.

Измерения электромагнитных характеристик и электромагнитного отклика произведены на оборудовании ЦКП «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов» [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малиновская Т.Д., Мелентьев С.В., Рубанов А.В., Калыгина В.М. // Вестник ТГАСУ. – 2010. – № 1. – С. 150–157.
2. Malinovskaya T.D. and Melentyev S.V. // Russ. Phys. J. – 2013. – V. 56. – No. 8. – P. 970–972.
3. Малиновская Т.Д., Власов В.А., Волокитин Г.Г., Мелентьев С.В. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 2. – С. 98–103.
4. Bychanok D.S., Paddubskaya A.G., Kuzhir P.P., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103 (24). – P. 243104.
5. Macutkevicius J., Kuzhir P., et al. // Phys. Status Solidi. A. Appl. Mater. Sci. – 2013. – V. 210 (11). – P. 2491–2498.
6. Kuzhir P., Paddubskaya A., Bychanok D., et al. // Thin Solid Films. – 2011. – V. 519 (12). – P. 4114–4118.
7. Малиновская Т.Д., Мелентьев С.В. // Вестник ТГАСУ. – 2013. – № 3. – С. 183–187.
8. Nemilentsau A.M., Shuba M.V., and Slepuyan G.Ya. // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82 (23). – P. 235424.
9. Suslyayev V.I., Kuznetsov V.L., Zhuravlev V.A., et al. // Russ. Phys. J. – January 2013. – V. 55. – No. 8. – P. 970–975.
10. Mazov I.N., Rudina N.A., Ishchenko A.V., et al. // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2012. – V. 20 (4–7). – P. 510–518.
11. The electronic resource: http://www.ckp.tsu.ru/ckp_3/.

*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 07.04.14.

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

***Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия
E-mail: susl@mail.tsu.ru