

На правах рукописи



Девина Елена Анатольевна

**РАЗРАБОТКА МНОГОСЛОЙНЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕТКАНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТРИЦ
И ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре химии и технологии полимерных материалов и нанокomпозитов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокomпозитов ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Бокова Елена Сергеевна

Официальные оппоненты:

Хурса Владимир Иванович, доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского отдела ФГБУ «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации

Шевченко Виталий Георгиевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории «Структуры полимерных материалов» ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова» РАН

Ведущая организация:

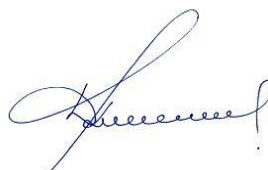
ФГКВОУ ВО «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко», г. Кострома

Защита состоится «13» декабря 2018 года в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, конференц-зал (ауд. 156).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и сайте университета <https://kosygin-rgu.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.144.07, канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Интенсивное развитие научно–технического прогресса привело к резкому снижению безопасности среды, связанному с возникновением новых источников электромагнитного загрязнения, таких как сотовая, спутниковая радиосвязь, системы навигации и радиолокации, радиотехнические установки, медицинские приборы, бытовая техника и другие технические средства, предназначенные для передачи и использования электромагнитной энергии. Электромагнитное излучение (ЭМИ), генерируемое различными источниками, вызывает не только сбои в работе аппаратуры и техники, но и отрицательно влияет на здоровье человека.

В связи с этим актуальной проблемой является разработка радиопоглощающих материалов (РПМ), способных обеспечить электромагнитную совместимость радиоэлектронных приборов, медицинской техники и иного оборудования, связанного с генерированием ЭМИ, а также создание специальной одежды для защиты человека. Такие материалы должны обладать комплексом свойств: эффективным уровнем поглощения, гибкостью, малым весом, технологичностью и низкой себестоимостью, которые прежде всего определяются условиями эксплуатации и видом объекта защиты.

Большой практический интерес представляют РПМ, эффективные в полосе частот СВЧ–диапазона, соответствующего работе большинства бытовых и промышленных источников электромагнитного излучения.

Цель работы – разработка научно–обоснованных технологических решений получения гибких многослойных радиопоглощающих материалов с высокими показателями электрофизических свойств для создания средств защиты человека и других биологических и технических объектов от воздействия ЭМИ радиочастотного диапазона.

В соответствии с поставленной целью в работе необходимо было решить следующие **задачи исследования**:

- провести анализ литературных источников, ранее выполненных теоретических и экспериментальных исследований, и научно обосновать подходы к разработке гибких композиционных полимерных материалов для защиты человека и оборудования от электромагнитного излучения в СВЧ–диапазоне частот;
- разработать технические и технологические решения для создания эффективных многослойных РПМ с градиентным распределением диэлектрических свойств по толщине;
- установить взаимосвязь коэффициента отражения с градиентным распределением электропроводящего наполнителя в структурных элементах РПМ;
- предложить составы полимерных композиций и технологию производства РПМ с высокими показателями эксплуатационных свойств.

Научная новизна работы:

- предложен комплексный подход к разработке многослойных гибких РПМ на основе нетканых диэлектрических матриц и полимерного связующего, заключающийся в научно–обоснованном выборе полимерной композиции, электропроводящего наполнителя, технологии формования и структурообразования полимерного покрытия и нетканой основы, обеспечивающий эффективную работу материала в СВЧ–диапазоне;

– с учетом технологических особенностей пластизольной технологии переработки поливинилхлорида, разработаны и предложены структурные модели РПМ с научно–обоснованными вариантами градиентного послойного распределения в них электропроводящего наполнителя;

– установлена взаимосвязь между частотными зависимостями отражательных характеристик образцов радиопоглощающих искусственных кож (ИК), их структурными характеристиками и массовой концентрацией электропроводящего наполнителя в каждом структурном элементе многослойного композиционного материала;

– впервые предложена направленная модификация нетканых материалов радиопоглощающим наполнителем с применением технологических приемов мокрого способа формирования волокнистого полотна, заимствованных из технологии производства жестких ИК типа картонов.

Теоретическая значимость. Полученные результаты исследования расширяют представления о технологии создания РПМ. Теоретически обоснованы преимущества применения структурных моделей гибких многослойных радиопоглощающих ИК с послойным градиентным распределением электропроводящего диспергированного наполнителя в качестве высокоэффективных средств защиты от ЭМИ в радиочастотном диапазоне.

Практическая значимость. В результате выполнения работы разработаны технологические решения получения гибких многослойных РПМ многофункционального назначения на основе нетканых диэлектрических матриц и поливинилхлоридного связующего. Предложен промышленный вариант технологической схемы модификации нетканых основ радиопоглощающих ИК, с последующим нанесением лицевого покрытия. Показана возможность эффективного применения разработанных материалов в полосе частот СВЧ–диапазона, подтвержденная актом внедрения на АО «ИМЦ Концерн «Вега».

Методология и методы исследования. При выполнении работы использованы: основы теории распространения волны в слоистых средах, рассеяния и передачи электромагнитных волн; методы физического и математического моделирования, планирования эксперимента, статистической обработки результатов; оценка эффективности разработанных технических решений и другие современные методы теоретических и экспериментальных исследований.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Результаты экспериментальных исследований, подтверждающие целесообразность формирования пористой структуры лицевых покрытий ИК, как способа повышения эффективности использования полимерного покрытия в качестве составляющего элемента многослойного РПМ.

2) Установленные зависимости влияния концентрации наполнителя, его геометрических и электрофизических характеристик на показатели радиопоглощающих, теплофизических, физико–механических свойств лицевых покрытий и нетканых основ.

3) Результаты сравнительного анализа экспериментальных и расчетных значений электрофизических параметров многослойных радиопоглощающих материалов, и возможность использования математического подхода, с применением уравнения Френеля, для проектирования многослойных широкополосных радиопоглощающих материалов с ис–

пользованием полимерных связующих и модифицированных электропроводящих волокнистых наполнителей.

4) Разработанные структурные модели многослойных РПМ с градиентной схемой распределения электропроводящего наполнителя по толщине и установленные частотные зависимости их отражательных характеристик.

5) Промышленный вариант технологической схемы получения многослойных РПМ на основе нетканых диэлектрических матриц и полимерного связующего.

Апробация работы. Основные научные и практические результаты работы доложены и обсуждены на научных конференциях: Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии развития текстильной и легкой промышленности» (г. Москва, 2014 г.), научно-практической конференции «Инновационные материалы и технологии» (г. Москва, 2017 г.), седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2017» (г. Москва, 2017 г.), на двух международных симпозиумах: второй Международный научно-практический симпозиум «Наука – текстильному производству: новейшие отраслевые научные разработки в сфере технического текстиля и практический опыт их применения» (г. Москва, 2017 г.), Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (г. Витебск, 2017 г.); представлены на выставках: 16-ой международной выставке «Инлегмаш – 2016», 46-ой и 47-ой федеральных оптовых ярмарках «ТЕКСТИЛЬЛЕГПРОМ», национальных ежегодных выставках-форумах «ВУЗПРОМ-ЭКСПО – 2015, – 2016, – 2017»; работа отмечена наградами как лучший научно-исследовательский проект на Всероссийском конкурсе научно-технического творчества молодежи «НТТМ–2015», дипломами 1 и 2 степени на X Всероссийской инновационной молодежной научно-инженерной выставке «Политехника» МГТУ им. Н.Э. Баумана, дипломом 2 степени на Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ в области инженерных и гуманитарных наук, проводимого в рамках Всероссийского проекта «Политехника», дипломом Лауреата Премии Президента СОЮЗЛЕГПРОМа в рамках Международного научно-практического форума «SMARTEX–2018», а также дипломом от 27 ЦНИИ МО РФ за работу над развитием методического аппарата в выбранной области.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 20 печатных работах, из них 8 статей в журналах, рекомендованных высшей аттестационной комиссией (ВАК) Российской Федерации, 5 статей, включенных в международные базы цитирования Web of Science и SCOPUS, 2 статьи в специализированных журналах, 1 монография и 9 работ, опубликованных в материалах научных конференций (5 из которых – международные).

Структура и объем работы. По своей структуре диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов по каждой главе, заключения по работе, списка литературы и приложений. Работа изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 55 рисунков, 7 таблиц. Список литературы включает 152 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и решаемые задачи исследования, приведены положения о научной новизне, теоретической и практической значимости, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, в кото-

ром освещены проблемы электромагнитной безопасности и электромагнитной экологии; проведен анализ ранее разработанных отечественных и зарубежных РПМ, работающих в СВЧ–диапазоне, их электрофизических и эксплуатационных характеристик, а также технологических особенностей изготовления; обоснован выбор, в качестве прототипа для создания многослойного гибкого радиопоглощающего материала, искусственных кож одежного назначения на основе нетканых диэлектрических матриц и эмульсионного поливинилхлорида.

Во второй главе содержится описание объектов и методов исследования.

Объекты исследования – полимерная композиция на основе ПВХ-Е-6650-М ГОСТ 14039-78, содержащая ДОФ и ДОС ГОСТ 8728-88, стеарат кадмия ТУ 6-09-17-318-96, мел ГОСТ 12085-88; нетканые иглопробивные материалы промышленного производства с поверхностной плотностью 200 г/м² на основе полиэфира ТУ 6-13-0204077-95-91; электропроводящий наполнитель – гидратцеллюлозное углеродное волокно (УВ) марки УГЦВ-1 ТУ 1916-001-96937987-2009.

Методы исследования: атомно–силовая микроскопия (АСМ) с использованием микроскопа Agilent 7500 AFM; электронная сканирующая микроскопия с применением растрового электронного микроскопа Jeol 5000 NeoScope; оптическая микроскопия с использованием микроскопа Axio Imager 1; термогравиметрический анализ с использованием термоанализатора синхронного фирмы PerkinElmer STA 6000; метод определения предела прочности при растяжении и относительного удлинения на универсальной настольной электромеханической испытательной машине Instron 5969 по ГОСТ; метод Адама – Шютте и весовой метод для определения краевого угла смачивания и сродства УВ с пластификатором; четырехзондовый метод Ван–дер–Пау для измерения удельного объемного электрического сопротивления с помощью специально разработанной измерительной ячейки; метод рупорного измерения коэффициентов отражения и прохождения материала с использованием комплекта панорамных измерителей коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) и ослабления панорамных типа Р2 с оконечной нагрузкой волноводного тракта в виде согласующих рупорных антенн (при проведении измерений коэффициента отражения образцы располагали на металлической подложке); метод рупорного измерения комплексных значений диэлектрической проницаемости реализованный на базе векторного анализатора цепей Agilent PNA-L с передающей и приемной пирамидальными рупорными антеннами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕХНОЛОГИЮ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРУ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ЛИЦЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ

Исходя из теоретических положений, лежащих в основе разработки и создания РПМ, в контексте поставленной задачи использования в качестве прототипа мягких ИК, в работе была спрогнозирована структурная модель радиопоглощающего материала, в основу проектирования которой были заложены:

1) общие требования к производству мягких ИК, такие как количество слоев, структурообразование каждого слоя в зависимости от выбранного полимерного связующего и технологии его переработки;

- 2) выбор способа модификация каждого из структурных элементов ИК для придания им радиопоглощающих свойств;
- 3) выбор электропроводящего наполнителя и определение его содержания и характера взаимодействия с полимерной матрицей, другими ингредиентами рецепта и нетканой основой;
- 4) соответствие проектируемого материала выбранному диапазону и уровню поглощения ЭМИ в зависимости от назначения готового изделия.

В основу разработки радиопоглощающей ИК была положена технология переработки поливинилхлорида (ПВХ) наносным методом. Для получения лицевых покрытий искусственных кож в работе использовали стандартную композицию на основе эмульсионного ПВХ-Е, в состав которой помимо основного пленкообразующего входили: пластификаторы ДОФ и ДОС, термостабилизатор (стеарат кадмия), мел, в качестве инертного наполнителя, и порообразователь – ЧХЗ-21, для варианта лицевых покрытий с пористой структурой. В качестве электропроводящего наполнителя применяли углеродные волокна марки УГЦВ-1 с разным удельным электрическим сопротивлением от 0,020 до 0,050 Ом·см, разной длиной резки от 2 до 30 мм. Количество наполнителя варьировали от 0,25 до 1,25 мас. % с шагом варьирования 0,25 мас. %. Пленки получали по пластизольной технологии. Процесс структурообразования проводили методом желирования, желирования–вспенивания (для пористых пленок), при стандартных температурно-временных режимах $T_{жв} = 175–220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10–15\text{ мин}$.

С учетом возможности использования волокон наполнителя разной длины и с различными значениями удельного электрического сопротивления, в работе экспериментальным путем были установлены эффективные, с точки зрения обеспечения поглощения ЭМИ, длина волокна, равная 5 мм, и удельное электрическое сопротивление – $(0,030 \pm 0,003)\text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Принимая во внимание, что вязкость ПВХ–пластизоля является лимитирующим параметром его переработки, в работе определяли количество наполнителя необходимого и достаточного для проведения процесса пленкообразования. По совокупности проведенных исследований, включающих в себя эксперименты по одновременному варьированию содержания наполнителя и пластификатора, при постоянном контроле вязкости, установлено, что для равномерного распределения УВ, отлива и получения мягких бездефектных пленок, содержание наполнителя не должно превышать 1,25 мас. %, а содержание пластификатора должно быть не менее 70 мас. % на 100 мас. % ПВХ.

На рис. 1 представлены микрофотографии пленок монолитной структуры, содержащих 1,0 мас. % УВ. Очевидно, что волокна достаточно равномерно распределены и ориентированы в полимерной матрице и лежат, в основном, в плоскости параллельной направлению движения ракля.

В структуре пленки имеют место открытые микро полости в результате незначительного отслаивания полимерной матрицы от волокна. Возникновение микронеоднородностей, по–видимому, связано со структурой поверхности самого углеродного волокна, которая согласно данным АСМ неоднородна, характеризуется шероховатостью и наличием

впадин и выступов, а также с релаксационными процессами и внутренними перенапряжениями на границе раздела «полимер–наполнитель».

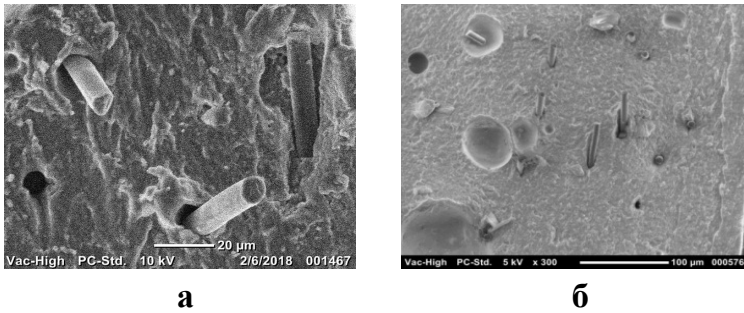


Рисунок 1 – Микрофотографии структуры срезов монолитных пленок. Содержание УВ – 1,0 мас. % на 100 мас. % ПВХ. Увеличение 1000 × (а), 300 × (б).

На рис. 2 представлены микрофотографии наполненных пористых ПВХ–пленок. Микропористая структура характеризуется системой замкнутых изолированных пор, равномерно распределенных по всему объему образца, с развитой поверхностью стенок. Волокна, в силу своих линейных размеров (5 мкм), превосходящих диаметр пор, располагаются в межпоровом пространстве, пронизывают сами поры, а также находятся в полимерной матрице. Как и в случае монолитной пленки, прослеживается ориентация УВ вдоль направления ее формирования.

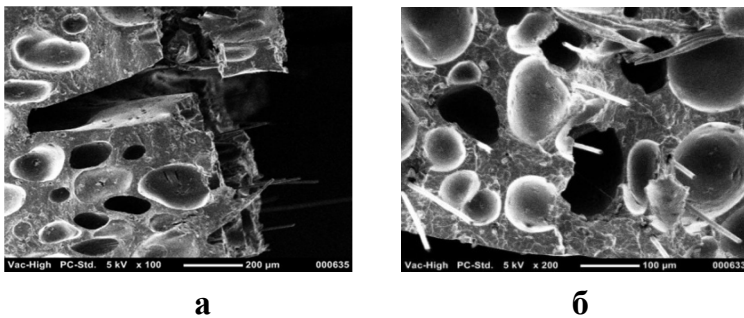


Рисунок 2 – Микрофотографии структуры срезов пористых пленок. Содержание УВ – 1,0 мас. % на 100 мас. % ПВХ. Увеличение 100 × (а), 200 × (б).

На рис. 3 представлены частотные зависимости коэффициента отражения модифицированных ПВХ–пленок с монолитной (МРПП) и пористой структурой (ПРПП) с различным содержанием углеродного волокна.

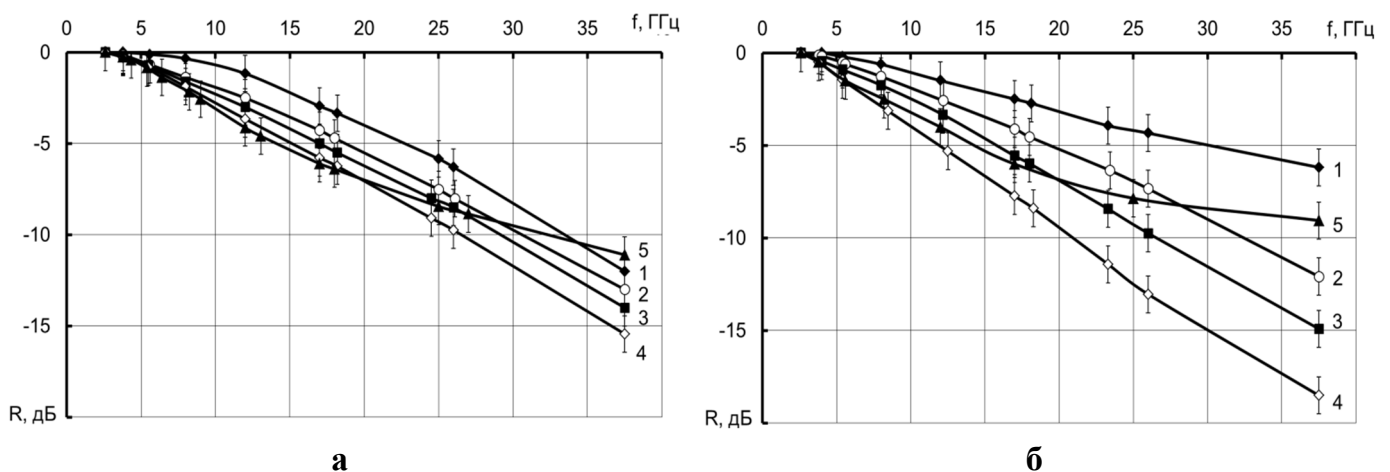


Рисунок 3 – Частотные зависимости коэффициента отражения образцов МРПП (а) и ПРПП (б) с разными концентрациями УВ, мас. % на 100 мас. % ПВХ: 0,25 (1); 0,5 (2); 0,75 (3); 1,0 (4); 1,25 (5).

По совокупности полученных результатов, было выдвинуто предположение о влиянии на электрофизические характеристики образцов ПРПП не только пористой структуры

пленки, обеспечивающей большую, по сравнению с монолитной, толщину вследствие процесса химического порообразования (кратность вспенивания пленок составила 1,5), но и градиентного распределения в ней УВ, когда содержание волокон возрастает по направлению от подложки к внешней открытой поверхности пленки. Это связано с характером формования наполненной композиции, где помимо ориентации волокон визуальным отмечен эффект их преимущественного расположения в верхнем слое, непосредственно под движущейся раклей. В процессе желирования–вспенивания из-за отсутствия препятствий для доступа горячего воздуха со стороны открытой поверхности, где сосредоточено максимальное количество наполнителя, происходит мгновенная фиксация в ней волокна. Помимо этого, на стадии желирования, при $T = 175-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается процесс зародышеобразования пор, с последующим интенсивным разложением порообразователя при $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пластизоль еще находится в метастабильном состоянии неполного растворения полимера в пластификаторе, но уже с практически сформировавшимся сильно наполненным поверхностным слоем, препятствующим диффундированию выделяющегося газа наружу через внешнюю поверхность пленки. Вследствие этого, газ вынужден выходить через подложку, увлекая за собой незначительную часть плохо зафиксированных волокон, дальнейшее распределение которых в объеме пленки происходит хаотично.

Для подтверждения выдвинутого предположения были исследованы образцы МРПП (рис. 4 а) и ПРПП (рис. 4 б) с концентрацией УВ 1,0 мас. % на 100 мас. % ПВХ. Измерения коэффициента отражения проводили при падении электромагнитной волны (ЭМВ) на внешнюю и внутреннюю поверхности образцов.

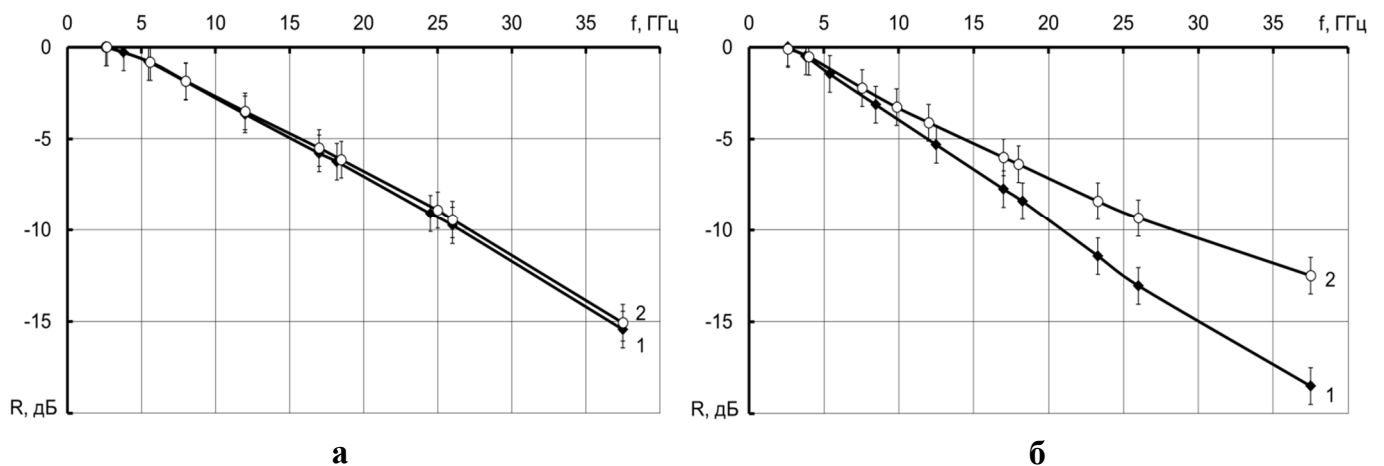


Рисунок 4 – Частотные зависимости коэффициента отражения образцов МРПП (а) и ПРПП (б) с внутренней (1) и внешней поверхностями пленки (2).

Совпадающие характеристики коэффициента отражения монолитной пленки свидетельствуют о равномерном распределении УВ в объеме материала и отсутствии в ней градиента плотности наполнителя по толщине. При этом существенное различие характеристик коэффициента отражения пористых пленок, подтверждает наличие во внешней поверхности материала повышенное содержание электропроводящих волокон.

Наряду с содержанием наполнителя в уплотненном слое на электрофизические характеристики пленки оказывает влияние расположение волокон, которые, как было показано выше, в процессе формования пластизоля и последующего процесса структурообразования ориентированы преимущественно вдоль направления движения ракли. Таким образом,

ориентация волокнистого наполнителя в готовой пленке совпадает с плоскостью колебания вектора напряженности электрической составляющей электромагнитного поля.

Установлено, что образцам ПРПП с диспергированным УВ присуща небольшая частотная дисперсия диэлектрической проницаемости (зависимости диэлектрической проницаемости от частоты ЭМВ). Значения ϵ' и ϵ'' для уплотненного слоя существенно отличаются от диэлектрических характеристик для слоя с равномерным распределением УВ для образцов с содержанием УВ до 1,0 мас. % включительно, что подтверждает предположение о слоисто–неоднородной структуре модифицированной пористой пленки.

Для обоснования достоверности полученных экспериментальных данных, с помощью программы расчетов электрофизических параметров многослойных радиопоглощающих материалов, использующей в своем алгоритме уравнения Френеля, получили теоретические значения коэффициента отражения образцов с различным содержанием УВ на заданных частотах. Высокая сходимость расчетных и экспериментальных значений коэффициента отражения образцов указывает на достоверность результатов, полученных при измерениях диэлектрических проницаемостей различных слоев образцов ПРПП.

Таким образом, предложенный математический подход, позволяет проектировать многослойные широкополосные радиопоглощающие материалы с использованием полимерных связующих, модифицированных электропроводящим диспергированным волокнистым наполнителем.

На рис. 5 представлены результаты влияния содержания наполнителя на показатели деформационно–прочностных свойств пористых ПВХ–пленок.

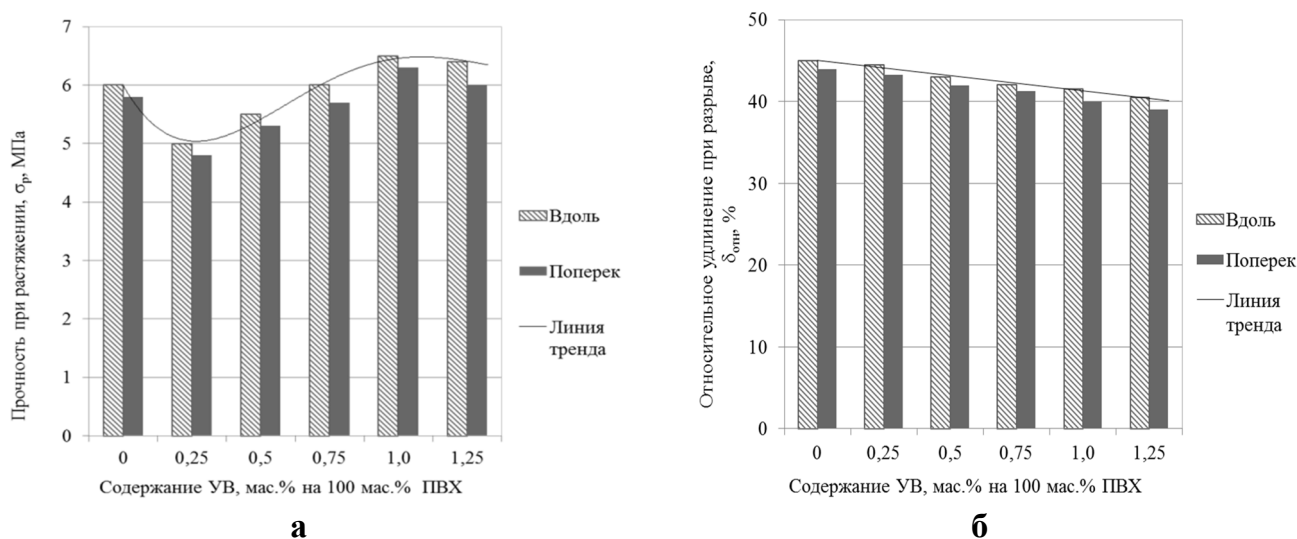


Рисунок 5 – Зависимости прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) образцов ПРПП от концентрации УВ.

Установлено, что количество электропроводящего наполнителя практически не влияет на показатели прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве ПРПП. Это соответствует общепринятым представлениям о поведении пористых систем под нагрузкой, где физико–механические свойства материалов в большей степени зависят от пористости, то есть от количества пор, их распределения, отношения свободного объема к объему полимерной матрицы материала. Однако незначительное увеличение прочности в продольном направлении, может свидетельствовать о наличии в пленках упрочненного

внешнего слоя, произвольно формирующегося в процессе формования и структурообразования ПРПП. Очевидно, что волокнистый наполнитель даже в пористой системе выступает в роле слабо армирующего элемента с оптимумом усиления прочности при концентрации 1,0 мас. %. Дальнейшее увеличение УВ приводит к снижению прочностных показателей, в связи с увеличением числа локальных дефектов (участков перенапряжения) полимерной матрицы в местах контакта с наполнителем.

Согласно теории, электромагнитное излучение, проникая вглубь материала, взаимодействует с веществом на атомно–молекулярном уровне, вызывая преобразование энергии в тепло. Этот эффект способствует самопроизвольному нагреву материала до температуры, зависящей от его структуры и свойств, а также мощности источника излучения. Кроме того возможен внешний нагрев материала при высокой мощности источника ЭМИ.

В работе определяли термостабильность ПВХ–пленок с разной концентрацией электропроводящего наполнителя с применением метода ТГА. По совокупности проведенных исследований установлено, что потери массы образцов при температурном воздействии, независимо от содержания наполнителя, носят идентичный характер. Результаты анализа термограмм свидетельствуют о том, что для всех исследуемых образцов при температуре 280 °С, наблюдается потеря массы на 65%. На этой стадии протекают два параллельных процесса – разложение пластификатора и термоокислительная деструкция полимера. Затем, вплоть до температуры 430 °С, масса образцов остается практически неизменной, что связано с процессом коксообразования при разложении ПВХ и наличием УВ, которое устойчиво в исследуемом интервале температур. Отмечено, что при увеличении концентрации наполнителя, процент потери массы в интервале температур от 160 до 280 °С увеличивается на 3-5%, что связано с уменьшением в образце полимерного связующего.

Таким образом, термостабильность модифицированных ПРПП зависит от химического состава полимера и практически не зависит от введения наполнителя. Повысить термостабильность покрытий до уровня, отвечающего условиям эксплуатации готового изделия можно известным способом использования «букета» термостабилизаторов.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕТКАНЫХ ОСНОВ

В качестве основы ИК в работе использовали нетканые полотна на основе полиэфирных волокон, полученные иглопробивным способом формирования холста.

Для введения в нетканое полотно диспергированного электропроводящего наполнителя был использован ранее запатентованный метод фильтрации через материал водной суспензии углеродных волокон. Лабораторные образцы, полученные с использованием данной технологии, представляли собой полуфабрикат из нетканого полотна со слоем осажденного на него углеродного волокна. Содержание УВ варьировали от 1 до 5 г на 1 м², с шагом 1 г. Сверху на полуфабрикат накладывали второе полотно нетканого материала. Полученный «сэндвич» скрепляли методом иглопрокалывания с использованием корончатых игл. Плотность иглопрокалывания составляла 100 проколов на 1 см² поверхности нетканого полотна, глубина прокалывания не превышала 10 мм. Такой метод скрепления обеспечивал частичное протаскивание УВ зазубринами игл в объем нетканых полотен, что

способствовало их прочному механическому закреплению в материале. Толщина полученной нетканой основы ($5,0 \pm 0,5$) мм.

На рис. 6 представлены частотные зависимости коэффициента отражения образцов нетканых радиопоглощающих материалов (НРПМ) с различным массовым содержанием углеродного волокна.

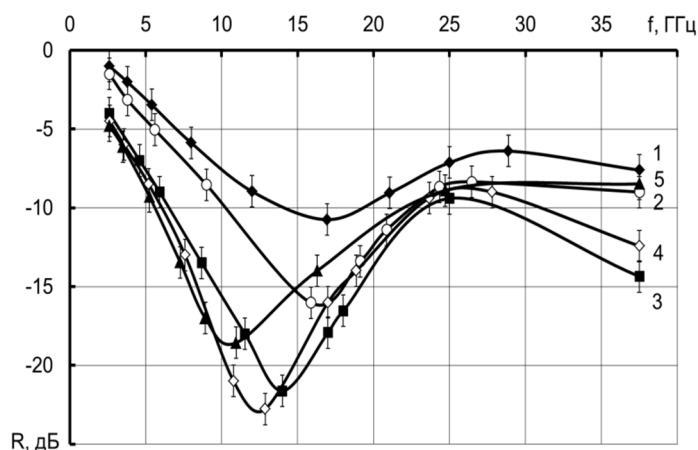


Рисунок 6 – Частотные зависимости коэффициента отражения образцов НРПМ с разным содержанием УВ в промежуточном слое, г/м²: 1 (1); 2 (2); 3 (3); 4 (4); 5 (5).

Частотные зависимости коэффициента отражения образцов НРПМ показывают, что они относятся к материалам интерференционно–поглощающего типа. Поглощение ЭМИ в таких материалах основано на явлении взаимной компенсации падающей и отраженной от металлической подложки ЭМВ. При этом ширина рабочего диапазона частот, при котором достигается эффективный уровень поглощения в минус 15 дБ, мала и составляет около 10 ГГц (рис. 6, кр. 3 и кр. 4). При этом увеличение содержания УВ более 4 г/м² ведет к появлению собственной сквозной проводимости и увеличению отражения НРПМ.

Расширить рабочий диапазон частот радиопоглощающего материала возможно путем ступенчатого увеличения в нем диэлектрической проницаемости в направлении распространения электромагнитного излучения.

Согласно этому, в работе были исследованы все возможные варианты послойного сочетания структурных элементов радиопоглощающих ИК, при варьировании в каждом из них количества наполнителя. Помимо этого для каждого образца исследовали различные варианты вхождения электромагнитной волны в материал, со стороны нетканой основы либо лицевого покрытия (рис. 7 а, б).

Обработка результатов проведенных исследований, позволила выявить оптимальный вариант структурной модели радиопоглощающей ИК с послойным градиентным распределением углеродного волокна, состоящей из двух слоев: верхний внешний слой – нетканая основа, содержащая 3 г/м² наполнителя; нижний слой – пористое полимерное покрытие с концентрацией углеродного волокна – 1,0 мас. % на 100 мас. % ПВХ. В таком варианте исполнения искусственная кожа, лицевой стороной которой является нетканый материал, имеет ограниченные области применения с точки зрения воздействия негативных факторов окружающей среды.

С целью изолирования нетканой основы, в работе исследовали макет трехслойной ИК, где на материал, предыдущего варианта, сверху наносили еще один пористый лицевой

слой, с концентрацией углеродного волокна 0,25 мас. % на 100 мас. % полимера, для соблюдения условий послойного градиентного распределения наполнителя (рис. 7 в).

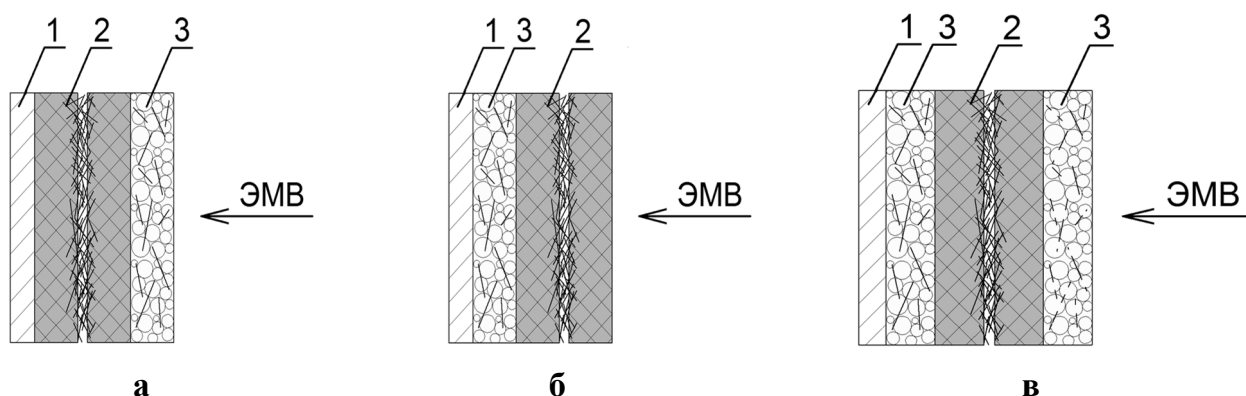


Рисунок 7 – Структурные модели и схемы расположения образцов радиопоглощающих ИК относительно падения ЭМВ двухслойных (а, б) и трехслойной (в): 1 – металлическая подложка; 2 – НРПМ, 3 – ПРПП.

На рис. 8 представлены частотные зависимости коэффициента отражения (рис. 8 а) и коэффициента прохождения (рис. 8 б) разработанных радиопоглощающих материалов.

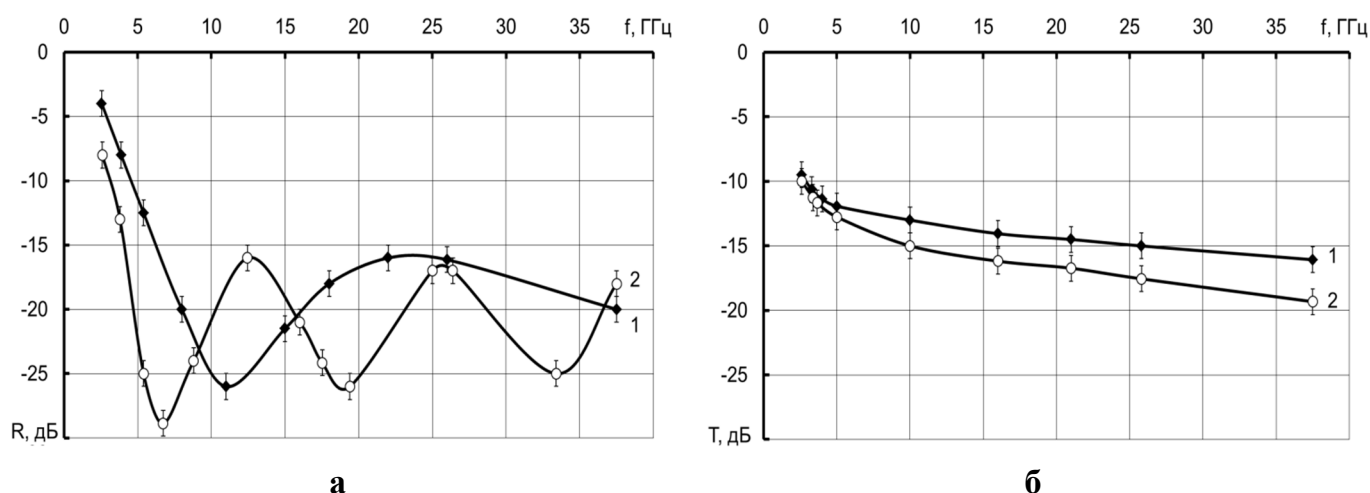


Рисунок 8 – Частотные зависимости коэффициента отражения (а) и коэффициента прохождения (б) двухслойного (1) и трехслойного (2) образцов радиопоглощающих ИК.

Видно, что двухслойная радиопоглощающая ИК работает в достаточно широком диапазоне частот от 6,0 до 37,5 ГГц, при этом уровень значений коэффициента отражения не превышает минус 15 дБ во всем частотном диапазоне. Использование трехслойной модели позволяет расширить рабочий диапазон частот и достигнуть эффективного уровня поглощения материала, начиная с 4,0 ГГц (рис. 8 а, кр. 2).

Согласно кривым рис. 8 (б), значения коэффициента прохождения материалов начинаются с минус 10 дБ и убывают до минус 16...20 дБ. Математическая обработка кривых прохождения с использованием уравнения (1) позволяет определить процент ЭМИ, проходящего через материал.

$$T = 10^{0,1T[\text{дБ}]} \times 100\% \quad (1)$$

где T – коэффициент прохождения.

Согласно проведенным расчетам, значения коэффициента прохождения радиопоглощающих ИК изменяются с 10% на частоте 2,6 ГГц до 2,5 – 1% на частоте 37,5 ГГц. Это говорит о возможности применения разработанных материалов без дополнительной металлизации.

В работе установлено, что модифицированные нетканые полотна анизотропны, у них прочностные показатели в поперечном направлении превосходят показатели в продольном. Это связано со способом формирования холста и составом смеси, в состав которой входят только полиэфирные волокна. В результате проведения процесса иглопрокалывания, волокна в материале сцепляются не только в плоскости холста, но и перепутываются между отдельными слоями, образуя локальные и несвязанные между собой области упрочнения, представляющие места переплетения волокон или их пучков. При воздействии нагрузки разрушение нетканого полотна связано с перемещением незакрепленных волокон в направлении приложения силы.

Исследования показателей физико–механических свойств двухслойных и трехслойных радиопоглощающих ИК показали, что основной вклад в показатель прочности при растяжении разработанных материалов вносит полимерное связующее, а в показатель относительного удлинения при разрыве – нетканый материал, что очевидно для комбинации волокнистого и полимерного слоя.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ

Результаты, полученные в работе, показали, что нетканые материалы, являясь высокодисперсными системами, представляют собой идеальную матрицу для создания эффективных РПМ.

Говоря о возможности проведения такой модификации в условиях промышленного производства, следует указать на ряд существенных недостатков, которые не позволяют непосредственно включать УВ в смесь при производстве холстов методом иглопрокалывания. Это трудности при смешении полиэфирных и углеродных волокон и необходимость дополнительного обеспечения электробезопасности на операции иглопрокалывания.

Использованный в работе метод фильтрации водной суспензии УВ, до сих пор реализован только в лабораторном исполнении, для мелкосерийного выпуска или проведения научных испытаний. Трудности его промышленного внедрения заключаются в необходимости разработки специального оборудования.

В работе предложено новое технологическое решение, заключающееся в модификации нетканых материалов диспергированным электропроводящим наполнителем с применением технологических приемов мокрого способа формирования волокнистого полотна, заимствованных из технологии производства жестких ИК типа картонов.

Исходя из теоретических предпосылок и проведенных исследований, для получения лицевого покрытия радиопоглощающих ИК в работе был применен наносной способ производства Винилискожи, с использованием устройства ракельного типа.

В табл. 1 приведены характеристики разработанных высокоэффективных радиопоглощающих ИК. Полученные ИК использованы в качестве материалов для укрытия измерительных приборов от электромагнитных полей высокой напряженности (до 200 В/м) и

снижения собственного помехового фона при испытании технических средств на помехоэмиссию при оснащении испытательной лаборатории технических средств АО «ИМЦ Концерн «Вега», что подтверждено Актом внедрения.

Таблица 1 – Характеристики радиопоглощающих искусственных кож

Параметры и показатели	Двухслойная радиопоглощающая ИК	Трехслойная радиопоглощающая ИК
Полимерное покрытие: – вид пленкообразующего полимера; – структура; – способ структурообразования	ПВХ Пористая Желирование–вспенивание	ПВХ Пористая Желирование–вспенивание
Способ производства	Наносной	Наносной
Волокнистая основа: – вид; – способ производства	НТ на основе полиэфира Иглопробивной	НТ на основе полиэфира Иглопробивной
Количество слоев	2	3
Вид электропроводящего наполнителя	УВ	УВ
Содержание наполнителя: – в полимерном покрытии, мас. % на 100 мас. % полимера; – в волокнистой основе, г/м ²	1,0 3	0,25 (в верхнем слое) / 1,0 (в нижнем слое) 3
Диапазон рабочих частот, ГГц	от 6,0 до 37,5	от 4,0 до 37,5
Уровень поглощения в диапазоне рабочих частот, минус дБ	15	15
Коэффициент прохождения ЭМИ, минус дБ (%)	от 10 до 16 (с 10,0 до 2,5)	от 10 до 20 (с 10,0 до 1,0)
Прочность при растяжении, МПа	4,5	6,5
Относительное удлинение при разрыве, %	60	50

В работе показано, что разработанные материалы могут быть дополнительно обработаны методом магнетронного распыления в условиях «низкотемпературной плазмы» для получения дополнительного тонкого слоя с регулируемой проводимостью при сохранении свойств исходного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАБОТЕ

В ходе выполнения диссертационной работы, достигнуто решение задачи, заключающейся в разработке технических и технологических решений для создания гибких многослойных РПМ, имеющих существенное значение для развития страны в области народно-хозяйственного и инженерно-технического назначения. В работе получены следующие основные результаты:

1. Разработаны научно-обоснованные технологические решения получения многослойных радиопоглощающих материалов типа Винилискожа-НТ, модифицированных электропроводящим диспергированным углеродным наполнителем, обеспечивающие эффективную защиту от электромагнитных излучений в СВЧ-диапазоне частот.

2. Предложен комплексный подход к модификации нетканых диэлектрических матриц и полимерного связующего, заключающийся в научно-обоснованном выборе полимерной композиции на основе эмульсионного поливинилхлорида и углеродного наполни-

теля марки УГЦВ-1 с длиной волокон 5 мм и удельным электрическим сопротивлением $(0,030 \pm 0,003)$ Ом·см.

3. Обоснованы рецептурно–технологические параметры производства лицевых покрытий ИК по пластизольной технологии. С учетом контроля вязкости пластизоля для равномерного процесса смешения и формования полимерной композиции, определено максимально допустимое содержание УВ – 1,25 мас. % и необходимое содержание пластификатора – 100 мас. % на 100 мас. % полимера.

4. Установлено влияние технологических особенностей наносного способа формирования лицевого покрытия на структуру и свойства наполненных монолитных и пористых лицевых покрытий искусственных кож. Для полимерных покрытий пористой структуры методом электронно–сканирующей микроскопии установлено градиентное распределение волокнистого наполнителя по толщине пленки, с большим его содержанием в поверхностном слое и ориентацией волокон в основном вдоль направления отлива, совпадающего с плоскостью колебания вектора напряженности электрической составляющей электромагнитного поля.

5. Доказана взаимосвязь между частотными зависимостями коэффициента отражения, содержанием наполнителя и структурой лицевого покрытия. Обосновано оптимальное содержание наполнителя – 1,0 мас. % на 100 мас. % ПВХ. Выявлено более эффективное поглощение ЭМИ полимерными покрытиями пористой структуры.

6. Показана высокая сходимости экспериментальных и расчетных значений частотных зависимостей коэффициента отражения полимерных радиопоглощающих покрытий, что позволяет использовать математический подход при создании широкополосных многослойных поглотителей электромагнитных волн с использованием полимерной матрицы, модифицированной диспергированным углеродным волокном.

7. Показано, что модифицированные диспергированным углеродным наполнителем нетканые основы относятся к материалам интерференционно–поглощающего типа и обеспечивают поглощение ЭМИ в узком диапазоне частот от 7 до 17 ГГц при эффективном уровне поглощения в минус 15 дБ. Максимальное значение коэффициента отражения (минус 25 дБ) достигается на частоте 12 ГГц в образцах радиопоглощающего нетканого полотна, наполненного УВ в количестве 3 г/м².

8. Разработаны структурные модели радиопоглощающих ИК с послойным градиентным распределением углеродного волокна, состоящие из двух слоев: верхнего – модифицированная нетканая основа (лицевой слой); нижнего – модифицированное пористое полимерное покрытие, а также трехслойные, где на двухслойный материал сверху наносили еще один пористый лицевой слой, с меньшим содержанием УВ – 0,25 мас. % на 100 мас. % полимера, для соблюдения условий послойного градиентного распределения наполнителя.

9. Доказана высокая эффективность разработанных радиопоглощающих ИК в широком диапазоне частот от 6,0 до 37,5 ГГц. Установлено, что применение трехслойной модели радиопоглощающих ИК с дополнительным внешним защитным полимерным покрытием позволяет расширить рабочий диапазон частот на 2 ГГц в область длинных волн.

10. Показано, что градиентный характер распределения УВ в полимерном покрытии позволяет исключить металлизацию поверхности радиопоглощающей ИК, благодаря наличию уплотненного слоя с более высокой концентрацией волокна, который может работать в качестве имитатора металлической подложки.

11. Предложен промышленный способ модификации нетканой основы радиопоглощающим наполнителем с применением технологических приемов мокрого способа формирования волокнистого полотна, заимствованных из технологии производства жестких искусственных кож типа картонов.

12. Получены опытные образцы двухслойных и трехслойных радиопоглощающих искусственных кож с величиной коэффициента отражения менее минус 15 дБ в широком диапазоне частот от 6,0 до 37,5, эффективность которых подтверждена измерениями радиофизических характеристик на базе АО «ИМЦ Концерна «Вега».

13. Получен Акт о внедрении разработанных ИК для оснащения испытательной лаборатории технических средств АО «ИМЦ Концерна «Вега» в качестве материалов для укрытия измерительных приборов от электромагнитных полей высокой напряженности (до 200 В/м) и снижения собственного помехового фона при испытании технических средств на помехоэмиссию.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах и изданиях, включенных в перечень ВАК:

1. Дедов, А.В. Пленочно – волокнистый радиопоглощающий материал / А.В. Дедов, **Е.А. Власенко**, В.В. Горкавенко // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2014. – Т. 15, № 7. – С. 22-24.
2. **Власенко, Е.А.** Разработка радиопоглощающих полимерных материалов и покрытий / Е.А. Власенко, Е.С. Бокова, Г.М. Коваленко // Дизайн и технологии. – 2015. – № 45 (87). – С. 49-53.
3. Dedov, A.V., **Vlasenko, E.A.** Mechanism of plasticizer evaporation from polyvinyl chloride filled with dispersed carbon fiber (2015) Russian Journal of Applied Chemistry, 88 (6), pp. 1057-1061. DOI: 10.1134/S1070427215060269.
4. **Vlasenko, E.A.**, Bokova, E.S., Dedov, A.V. A radio absorbing composite material based on compounded rubber and modified nonwoven fabric (2016) Inorganic Materials: Applied Research, 7 (4), pp. 590-592. DOI: 10.1134/S2075113316040377.
5. **Vlasenko, E.A.**, Bokova, E.S., Dedov, A.V., Devin, K.L. Radio-absorbent material based on polyvinyl chloride filled with disperse carbon fibre (2017) International Polymer Science and Technology, 44 (7), pp. T39-T42.
6. **Devina, E.A.**, Bokova, E.S., Devin, K.L., Evsyukova, N.V., Abramova, A.B. Effect of Fibrous-Porous Composite Composition on its Radiophysical Characteristics (2017) Fibre Chemistry, 48 (6), pp. 487-490. DOI: 10.1007/s10692-017-9822-x.
7. Dedov, A.V., **Vlasenko, E.A.**, Nazarov, V.G. Carbon Fibre Filled Radiation Absorbing Nonwovens (2017) Fibre Chemistry, pp. 1-4. DOI: 10.1007/s10692-017-9835-5.
8. Борцов, А.Н. Метод измерений характеристик радиоматериалов на сверхвысоких частотах / А.Н. Борцов, И.В. Илюшин, **Е.А. Девина**, К.Л. Девин // Радиотехника. – 2017. – № 3. – С. 27-31.

Монография:

1. Elena S. Bokova, **Elena A. Devina**, Grigory M. Kovalenko, Maria Pawlova Synthetic skin of a special purpose (Monograph) // Innovations in protective and e-textiles in balance with comfort and ecology. – Poland: Lodz University of Technology, 2017. – pp. 174-178.

Другие статьи и материалы конференций:

1. **Власенко, Е.А.** Разработка радиопоглощающего полимерного композиционного материала / Е.А. Власенко, Е.С. Бокова, А.В. Дедов // Инновационные технологии развития текстильной и легкой промышленности: Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции. – М.: Экон-информ, 2014. – С. 177.

2. **Власенко, Е.А.** Диэлектрические свойства поливинилхлоридных пленок, наполненных диспергированным углеродным волокном / Е.А. Власенко, Е.С. Бокова // Молодые ученые – инновационному развитию общества: Тезисы докладов 67-ой внутривузовской научной студенческой конференции. – М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2015. – Ч.2. – С. 73-74.

3. **Власенко, Е.А.** Бокова Е.С. Пленочные радиопоглощающие материалы на основе пластизолой поливинилхлорида / Е.А. Власенко, Е.С. Бокова // Международная научно-техническая конференция «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ-2015) – М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2015. – Ч.1. – С. 95-97.

4. Абрамова, А.Б. Исследование комплекса свойств радиопоглощающих полимерных пленок / А.Б. Абрамова, **Е.А. Девина** [и др.] // Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2016): сборник материалов Международной научно-технической конференции. – М.: ФГБОУ ВО «МГУДТ», 2016. – Ч.1. – С. 143-145.

5. **Девина, Е.А.** Поглотители электромагнитных волн на основе нетканых и полимерных диэлектрических матриц / Е.А. Девина, Е.С. Бокова, Н.В. Евсюкова // Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности (ИНТЕКС-2017): сборник материалов Всероссийской научной студенческой конференции. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2017. – Ч.2. – С. 18-19.

6. Бокова, Е.С. Многослойные композиционные радиопоглощающие материалы / Е.С. Бокова, Г.М. Коваленко, **Е.А. Девина** // Наука - текстильному производству: новейшие отраслевые научные разработки в сфере технического текстиля и практический опыт их применения: сборник докладов участников Второго Международного научно-практического симпозиума. – М.: Издательство «БОС», 2017. – С. 60-62.

7. Бокова, Е.С. Разработка композиционных радиопоглощающих материалов на основе нетканых и поливинилхлоридных диэлектрических матриц / Е.С. Бокова, **Е.А. Девина** // Инновационные материалы и технологии: сборник докладов научно-практической конференции. – 2017. – С. 149-150.

8. Бокова, Е.С. Композиционные радиопоглощающие волокнисто-пленочные материалы / Е.С. Бокова, **Е.А. Девина**, Г.М. Коваленко // Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», 22–26 мая 2017 года, Витебск, Беларусь: материалы симпозиума: в 2 ч. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – Ч.2. – С. 102-104.

9. **Девина, Е.А.** Исследование радиофизических свойств полимерного материала, наполненного диспергированным углеродным волокном / Е.А. Девина, Е.С. Бокова, Н.В.

Евсюкова // Седьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2017»: сборник тезисов. – 2017. – С. 628.

10. **Девина, Е.А.** Радиопоглощающие искусственные кожи специального назначения / Е.А. Девина, Е.С. Бокова // Современные задачи инженерных наук: сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума «Современные инженерные проблемы промышленности товаров народного потребления» Международного научно-технического Форума «Первые международные Косыгинские чтения» (11-12 октября 2017 года). Том 1. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2017. – С. 224-228.

11. **Девина, Е.А.** Гибкие радиопоглощающие волокнисто-пленочные материалы / Е.А. Девина, Е.С. Бокова // Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности (ИНТЕКС-2018): сборник материалов Международной научной студенческой конференции. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2018. – Ч.1. – С. 235-238.