

УДК 621.37, 537.874.7

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСЛАБЛЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ГИБКИХ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ЭКРАНОВ

И.А. ГРАБАРЬ, АЛЬХАМУНИ АЛИ АБДАЛЛА МУХАМЕД, Н.В. НАСОНОВА,
А.А. ПОЗНЯК, Г.А. ПУХИР

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 24 октября 2013

Исследованы температурные зависимости экранирующих характеристик гибких водосодержащих радиопоглощающих материалов на текстильной основе в диапазоне частот 8–12 ГГц. Показано, что применение пористых материалов с высокоразвитой поверхностью, а также наноструктурирующих добавок и компонентов раствора препятствует снижению эффективности экранирования водосодержащих экранов ЭМИ при отрицательных температурах.

Ключевые слова: экран электромагнитного излучения, композиционный материал, наноструктурированный материал.

Введение

Современные конструкции экранов ЭМИ обычно включают комбинацию материалов с проводящими и магнитными потерями, многослойные структуры на основе полимерных матриц, заполненных проводящими и магнитными порошками. Форму, размеры, концентрации частиц и их соотношение варьируют, что позволяет изменять электрофизические и экранирующие характеристики таких материалов.

Известно, что дистиллированная вода хорошо подавляет ЭМИ, что обуславливает перспективность разработки композиционных экранов с влагосодержащими наполнителями различного состава (растворами кислот, солей и гелей).

В работах [1, 2] предложено создавать экраны ЭМИ на основе капиллярно-пористых матриц, внутреннее поровое пространство которых заполняется растворами электролитов, что обуславливает их электрофизические, а следовательно, и экранирующие характеристики. На свойства влагосодержащих материалов влияют как параметры структуры самой матрицы, так и свойства используемого раствора, т. е. проводимость и диэлектрическая проницаемость.

Обоснование выбора компонентов экранов ЭМИ

Вода является наиболее широко распространенным поглотителем ЭМИ миллиметрового диапазона, большинство материалов имеют малые диэлектрические потери в СВЧ диапазоне по сравнению с водой. Поэтому логично было бы использовать воду в качестве поглотителя ЭМИ, расширив диапазон рабочих температур в область ниже 0 °С. В настоящей работе предложен комплексный подход к снижению нижней границы рабочего диапазона температур и экспериментально проверена его эффективность.

Исследования Б.В. Дерягина, Н.В. Чураева и др. [3] свойств воды в различных дисперсных системах показали, что вода в тонких порах имеет многослойную структуру, включающую связанную, граничную и объемную фазы. При этом физические свойства их различны. Связан-

ная вода обладает повышенной плотностью (при влагосодержании материала 1,64 % плотность – $1,74 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$), удельное сопротивление связанной воды очень велико, что объясняется ее пониженной растворяющей способностью. Диэлектрические свойства связанной воды также отличаются от свойств воды в объеме. Хотя единого мнения на этот счет не существует, наиболее распространенным является мнение о частотной независимости диэлектрической проницаемости ϵ связанной воды, что является весьма ценным свойством для создания широкополосных экранов ЭМИ. Температура замерзания граничного слоя понижена по сравнению с объемной водой, вследствие этого при температурах до минус $10 \text{ }^\circ\text{C}$ некоторая доля воды, содержащейся в пористой системе, остается незамерзшей. Это обстоятельство представляется очень важным для обоснования выбора наноструктурированных материалов в качестве наполнителей влагосодержащих экранов ЭМИ. Высокая удельная площадь поверхности таких материалов означает, что практически вся сорбированная вода будет находиться в виде незамерзающих пленок и прослоек влаги (рис. 1), что должно обусловить не только частотную, но и температурную независимость характеристик разрабатываемых экранирующих материалов.

В качестве наноструктурированных материалов в рамках предлагаемого исследования были использованы шунгит и активированный (активный) уголь. Выбор продиктован тем, что шунгит представляет собой природный материал с равномерным распределением высокодисперсных кристаллических силикатных частиц размером в среднем около 1 мкм в аморфной графитоподобной углеродной матрице с элементами глобулярной структуры. Между углеродом и силикатами в материале имеется исключительно развитый (около $20 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$) и плотный контакт [4]. Остальные составляющие шунгита – оксиды металлов, железо, алюмосиликаты и т. д.; также могут содержаться микровключения сульфидов металлов Fe_2S , NiS , Ni_2FeS_4 и др. Предполагается присутствие вкраплений типа углерод – карбид металла – металл.

В большинстве случаев элементарным фрагментом структуры шунгитового углерода является глобула с размерами $\sim 100 \text{ \AA}$ (т. е. порядка 10 нм). Элементы структуры могут быть окружены случайной сеткой атомов углерода и атомами примесей, они могут быть ориентированы как случайным образом, так и собираться в пачки, волокна, пакеты, слои, т. е. упорядочены настолько, что может проявляться анизотропия физических свойств. Предполагается, что углерод присутствует в цепочном виде и характеризуется устойчивыми связями типа $-\text{C}\equiv\text{C}-$ и $=\text{C}=\text{C}=[5]$. В углеродных глобулах распределены вода, микроэлементы, бифильная битумоидная органика, углеродные кластеры – фуллерены в форме C_{60} и C_{70} и нанотрубки. Изучение шунгита с помощью методов атомно-силовой и электронной микроскопии показало наличие в нем двух основных микроструктур – губчатую и глобулярную, а также присутствие макро- и мезопор; т. е. шунгит, по сути, является природным нанокомпозитом с распределенными в объеме углеродными кластерами. Для шунгитов характерно водопоглощение порядка $0,01\text{--}3,5 \%$ [4]. Уникальный комплекс свойств, присущих шунгиту, обусловил его многочисленные и разнообразные применения. Электропроводность, обусловленная присутствием углерода, находящегося в различных формах, позволяет использовать его при разработке и производстве материалов, способных экранировать ЭМИ высоких частот [6]. Следует отметить, что до сих пор не находила применения специфическая наноструктурированность этого минерала.

Другим наноструктурированным материалом природного происхождения является активный уголь – материал с чрезвычайно развитой пористой структурой. Поры в активном угле классифицируют по их линейным размерам x (полуширина – для щелевидной модели пор, радиус – для цилиндрической или сферической): $x \leq 0,6\text{--}0,7 \text{ нм}$ – микропоры (удельный объем $0,2\text{--}0,6 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$); $0,6\text{--}0,7 < x < 1,5\text{--}1,6 \text{ нм}$ – супермикропоры (удельный объем $0,15\text{--}0,2 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$); $1,5\text{--}1,6 < x < 100\text{--}200 \text{ нм}$ – мезопоры. У обычного активного угля удельный объем мезопор составляет $0,02\text{--}0,10 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$, удельная поверхность – от 20 до $70 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$; однако у некоторых видов активного угля (например, осветляющего) эти показатели могут достигать соответственно $0,7 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$

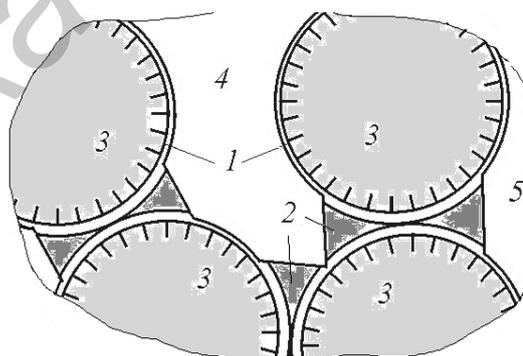


Рис. 1. Фрагмент структуры промерзшего пористого тела [3]

и $200\text{--}450\text{ м}^2\times\text{г}^{-1}$. И, наконец, $x > 100\text{--}200\text{ нм}$ – макропоры (удельные объем и поверхность соответственно $0,2\text{--}0,8\text{ см}^3\times\text{г}^{-1}$ и $0,5\text{--}2,0\text{ м}^2\times\text{г}^{-1}$) [7]. Являясь неполярным материалом, особенно хорошо активный уголь адсорбирует углеводороды и их производные, слабее – спирт, аммиак, воду и другие полярные вещества [8]. Таким образом, активный уголь, представляющий собой высокопористый наноструктурированный материал, содержащий разветвленную систему пор, интересен, благодаря своей весьма развитой удельной поверхности и собственной электропроводности, в качестве одного из компонентов для разработки влагосодержащих экранов ЭМИ.

Роль хлорида калия связана, во-первых, с увеличением электропроводности раствора за счет появления свободных ионов, возникающих в результате электролитической диссоциации соли и являющихся носителями заряда. Во-вторых, происходит существенная модификация структуры воды и, как следствие, снижение диэлектрической проницаемости воды, сопряженное с одновременным уменьшением времени диэлектрической релаксации. Второе обстоятельство представляется весьма существенным с точки зрения расширения частотного диапазона в более коротковолновую область ЭМИ. Снижение диэлектрической проницаемости важно для согласования волновых сопротивлений материала и свободного пространства и уменьшения доли отраженной энергии. Благодаря появлению в воде хлорид-анионов и катионов калия, в растворе образуются квазипериодически (наличие ближнего порядка) расположенные, в случае $1,0\text{ М}$ раствора, на среднем расстоянии $9,4\text{ \AA}$ (т. е. порядка 1 нм) точечные источники электрического поля. Существенная часть диполей воды оказывается прочно связанной с ионами, находясь при этом как бы в «замороженном» состоянии; существует только небольшое число молекул воды, отстоящих на расстоянии более чем двух или трех диаметров молекулы ($1,38\text{ \AA}$) от некоторого иона, способных к достаточно легкой ориентации под действием внешнего поля; т. е. введение хлорида калия в концентрации $1,0\text{ М}$ практически полностью разрушает исходную структуру воды, радикально ее преобразуя [9]. При этом увеличение отражения, обусловленное возрастанием удельной электропроводности раствора, с избытком компенсируется уменьшением доли отраженной энергии ЭМИ, связанным с уменьшением диэлектрической проницаемости воды и согласованием волновых сопротивлений материала и свободного пространства.

Известно применение многоатомных спиртов (полиолов), содержащих ОН-группы, а также некоторых других веществ, образующих с молекулами воды прочные водородные связи и эффективно препятствующие образованию кристаллической структуры льда при снижении температуры ниже $0\text{ }^\circ\text{C}$ в качестве антифризов и криопротекторов, т. е. веществ или их смесей, защищающие технические и живые объекты от повреждающего действия замораживания. В технике это, например, этиленгликоль, в живой природе такими веществами являются; у животных организмов – глицерин, у бактерий и растений – поли- и олигосахариды. В биологии и медицине в качестве криопротекторов используют олигосахариды (наиболее часто – сахарозу и трегалозу), многоатомные спирты: глицерин, пропиленгликоль, этиленгликоль, такие полярные низкомолекулярные органические вещества, как диметилсульфоксид и высокомолекулярные соединения (наиболее часто используют фиколл, альбумин, поливинилпирролидон). К числу последних относится также и поливиниловый спирт (ПВС) [10]. Было предложено использовать данный подход для снижения температуры замерзания воды, присутствующей в составе разрабатываемого композитного экрана ЭМИ. ПВС в таком экране находится в виде геля, в это состояние он переходит после охлаждения его раствора. Гелеобразование обусловлено возникновением в объеме жидкой системы пространственной молекулярной сетки (каркаса), которая лишает систему текучести и придает ей некоторые свойства твердого тела (эластичность, пластичность, прочность). Гель ПВС является студнем – гомогенной, аморфной эластичной структурированной системой, состоящей из собственно макромолекул полимера и низкомолекулярной жидкости. По сути, это истинный раствор высокомолекулярного соединения, макромолекулы которого связаны в пространственные (трехмерные) сетки молекулярными силами различной природы, в данном случае, очевидно, преимущественно водородными связями. При этом для студней, образованных макромолекулами высокомолекулярных веществ, характерно, что связи образуются не по концам кинетических отдельностей, как это происходит при переходе в гель лиозолей с удлиненными жесткими частицами, а могут возникать между любыми участками, на которых находятся группы, способные к взаимодействию [11]. Размеры структурных элементов такой сетки, исходя из строения макромолекулы ПВС, на наш взгляд, можно оценить максимально в десятки нанометров. Такой студень характеризуется большими

обратимыми деформациями при практически полном отсутствии течения. Отсутствие текучести стабилизирует суспензию шунгита или активного угля любой степени дисперсности, в том числе, что очень важно, и грубодисперсные системы, а наличие наноразмерного трехмерного каркаса подразумевает структурированность воды и, как следствие, предполагает устойчивость к кристаллизации, что является неотъемлемым свойством гелей.

Таким образом, компоненты разрабатываемых нами гибких композитных водосодержащих экранов ЭМИ, предназначенных для работы в расширенном в сторону отрицательных температур диапазоне, по замыслу авторов выполняют следующие функции.

Текстильная матрица – гибкая основа композитного экрана и отчасти структурирующий материал, образующий развитую систему капилляров с широким диапазоном (от микрометрового до нанометрового) их размеров.

Шунгит или активный уголь в виде порошка – электропроводящие материалы, одновременно, благодаря наноструктурированию и, как следствие, развитой поверхности, снижающие температуру замерзания сорбированной воды, и, наряду с этим, снижающие зависимость радиопоглощающих свойств воды от частоты ЭМИ.

Хлорид калия введен для модификации структуры воды и изменения ее радиопоглощающих свойств. Побочное, но немаловажное влияние – снижение температуры ее замерзания.

ПВС в виде геля – добавка, препятствующая седиментации и стабилизирующая распределение порошкообразного наполнителя в объеме матрицы экрана и одновременно препятствующая образованию структуры льда за счет создания наноразмерной структуры геля и благодаря образованию прочных водородных связей с молекулами воды.

Гелево-порошковые наполнители с добавлением диоксида титана TiO_2 были исследованы в данной работе наряду с углеродсодержащими для оценки вклада проводимости и наноструктурированности порошка на изменение радиопоглощающих и радиозранирующих свойств нанокомпозитных экранов при их охлаждении ниже 0°C .

Методика

Для пропитки матриц использовалась дистиллированная вода, 1,0 М раствор хлорида калия (КСl), растворы ПВС в воде и в 1,0 М растворе хлорида калия, приготовленные из расчета 88 г сухого ПВС на 1 литр раствора. Такое количество полимера соответствует условному 2,0 М раствору повторяющихся составных звеньев макромолекулы. Кроме того, были приготовлены две серии образцов, содержащих гелево-порошковые наполнители: диоксид титана (TiO_2), шунгит и активный уголь ($S_{\text{акт}}$) марки БАУ, распределенные в растворах ПВС и ПВС+КСl.

После пропитки растворами и взвешивания измерялись коэффициенты передачи и отражения ЭМИ образцами. Затем последние помещались в морозильную камеру на 24 ч. После этого образец помещался между волноводными фланцами измерительной установки. Для контроля температуры использовался тепловизор MobIR M4 (спектральный диапазон 8–12 мкм) с разрешением $0,12^\circ\text{C}$. Погрешность измерения абсолютных температур по абсолютно черному телу по всему полю зрения прибора составляет $\pm 1^\circ\text{C}$.

Для исследования экранирующих характеристик созданных образцов экранов ЭМИ использовались панорамные измерители КСВН и ослабления. По полученным частотным зависимостям коэффициентов передачи и отражения, измеренным при комнатной температуре (298 К), S_{21} и S_{11} соответственно, и после замораживания (258 К), S_{21}^* и S_{11}^* , рассчитывали их изменение, дБ:

$$\Delta S_{21} = S_{21}^* - S_{21}; \quad (1)$$

$$\Delta S_{11} = S_{11} - S_{11}^*. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

Частотные зависимости ΔS_{21} и ΔS_{11} , рассчитанные в соответствии с уравнениями (1) и (2), приведены на рис. 2, а и рис. 2, б соответственно.

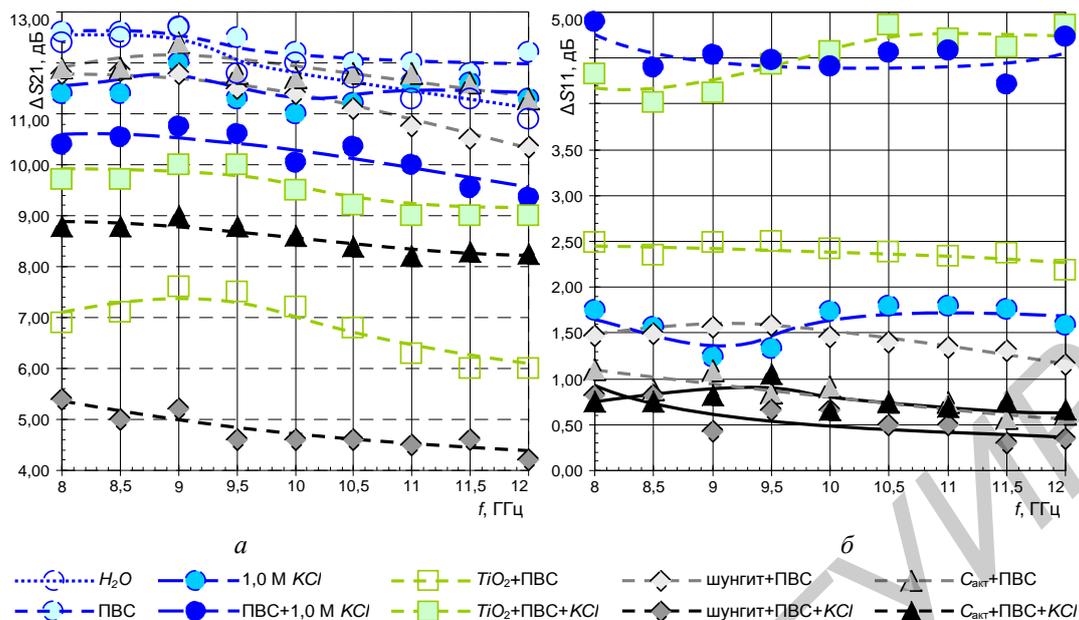


Рис. 2. Влияние температуры на радиопоглощающие и экранирующие свойства гибких экранов ЭМИ на текстильной основе

Исследования показали, во-первых, что во всех без исключения случаях замораживание образцов приводит к увеличению их коэффициента передачи и уменьшению коэффициента отражения. Как и следовало ожидать, коэффициент передачи ЭМИ образцом ткани, пропитанным дистиллированной водой, существенно увеличивается при замораживании (в среднем на 12 дБ). Несколько неожиданным является тот факт, что образцы, пропитанные гелем ПВС и раствором КСl, обладают близкими значениями ΔS_{21} , в то время как образец, содержащий гель ПВС в смеси с КСl, изменяет свои свойства несколько в меньшей степени (ΔS_{21} менее 11 дБ), что можно объяснить совместным воздействием добавок, взаимно усиливающих свое влияние.

Коэффициент отражения образцов с водой и ПВС в качестве пропиток после замораживания не поддается измерению вследствие малости значений, а ΔS_{11} образца с ПВС+КСl составляет около 4 дБ. Изменение экранирующих характеристик при отрицательной температуре экрана ЭМИ, содержащего смесь ПВС+КСl, ожидаемо меньше, чем для образцов с чистой водой, гелем ПВС и раствором КСl. Любопытно отметить, что у образца, пропитанного раствором КСl, при существенном возрастании коэффициента передачи, коэффициент отражения уменьшился лишь на 1,5 дБ. Вероятно, это происходит по причине разделения пропитывающего раствора на две фазы – фазу льда со значением относительной диэлектрической проницаемости существенно меньшим, чем у воды, и фазу раствора КСl еще большей концентрации и еще более сниженным ϵ по сравнению с исходным 1,0 М раствором, но обладающей высокой электропроводностью и эффективно отражающей СВЧ-излучение. Для всех углеродсодержащих наполнителей характерны слабые изменения коэффициента отражения (0,5–1,5 дБ) при замерзании, поскольку его обуславливают наличие проводящего углерода. Если принять во внимание экспериментально подтвержденный вывод об определяющем влиянии воды на ослабление ЭМИ подобными композитными материалами, то становится ясной причина существенного различия коэффициентов передачи этих образцов с добавкой хлорида калия и без нее после их охлаждения. В образцах без добавки сильного электролита происходит кристаллизация воды в полостях матрицы ПВС и образование композитного криогеля, как следствие – существенное снижение значения ϵ и рост S_{21} . Образец с порошком шунгита, распределенным в геле ПВС+КСl, характеризуется минимальным изменением ΔS_{21} (ΔS_{21} около 4,5 дБ), аналогичный наполнитель с $S_{акт}$ характеризуется значением ΔS_{21} около 8,5 дБ; разница, на наш взгляд, объясняется плохой адсорбцией полярного раствора поверхностью угля и намного лучшей – шунгитом, содержащим значительное количество полярных соединений (прежде всего SiO_2) в своем составе. Таким образом, развитая наноструктурированная поверхность шунгита существенно лучше стабилизирует структуру жидкой фазы, предупреждая замерзание существенной ее части.

Композитный экран, содержащий порошок TiO_2 , распределенный в смеси ПВС+КСІ, изменил при замораживании свои свойства, подобно текстильной матрице, содержащей пропитку ПВС+КСІ. Это обусловлено тем, что грубодисперсный порошок оксида титана с относительно невысокой удельной площадью поверхности не меняет в существенной мере свойств исходной гелевой матрицы и не является проводящим материалом, в результате ΔS_{21} такого экрана еще выше, чем у композита с наполнителем $\text{C}_{\text{акт}}+\text{ПВС}+\text{КСІ}$.

Заключение

Следует отметить, что исследованные материалы имеют более высокую эффективность экранирования по сравнению с аналогичными по толщине экранами из трикотажных полотен с металлическими нитями. Очевидным недостатком водосодержащих экранов ЭМИ является зависимость их характеристик от температуры, которую удалось снизить за счет совместного применения наноструктурирующих добавок и наноструктурированных наполнителей. Оптимальными параметрами из числа исследованных образцов водосодержащих композитных экранов ЭМИ на текстильной основе обладают материалы с наполнителем, содержащим порошок природного наноструктурированного материала – шунгита, распределенного в геле поливинилового спирта с добавкой хлорида калия.

TEMPERATURE INFLUENCE UPON ELECTROMAGNETIC RADIATION ATTENUATION AND REFLECTION CHARACTERISTICS OF FLEXIBLE WATER-CONTAINING SHIELDS

I.A. GRABAR, ALHAMRUNI ALI ABDALLA MUHAMED, N.V. NASONOVA,
A.A. POZNYAK, G.A. PUKHIR

Abstract

Temperature dependencies of shielding effectiveness of flexible water-containing shielding materials were studied in the frequency range of 8–12 GHz. It is shown that using the porous materials with a highly developed surface as well as nanostructuring additives and components for the impregnating solution prevents the decreasing of the shielding effectiveness of the water-containing electromagnetic shields at temperatures below zero.

Список литературы

1. Радиопоглощающие материалы // НПП «Радиострим». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.radiostrim.ru/250-kamyh.htm>. – Дата доступа: 20.01.2010.
2. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Борботько Т.В. и др. // Докл. БГУИР. 2004. Т. 2, № 3. С. 152–167.
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др. Вода в дисперсных системах. М., 1989.
4. Калинин Ю.К. Углеродсодержащие шунгитовые породы и их практическое использование: автореф. дисс. ... докт. техн. наук. Москва, 2002.
5. Березкин В.И., Холодкевич Ю.В., Давыдов В.Ю. Исследование структуры природного стеклоглукера шунгитов методом рамановской спектроскопии // Тез. докл. междунар. симп. «Углеродсодержащие формации в геологической истории». Петрозаводск, 2–7 июня 1998. С. 111.
6. Подчайнов С.Ф., Щенников В.А., Горбаткина И.Е., Чудновский Ю.М., Смазанов К.Б., Герасименко Л.А. Материал для защиты от воздействия электромагнитных полей радиочастотного диапазона / Патент РФ № 2255866.
7. Поляков Н.С. Химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1988. С. 77.
8. Активированный уголь – структура пор // Активированный уголь – главное это поры [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://carbo.e-stile.ru/au-pori/>. – Дата доступа: 19.10.2013.
9. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., 1963.
10. Елинов Н.П. Основы биотехнологии. СПб., 1995.
11. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1975.