

EP/SCF 吸波涂层的介电性能和吸波效果研究

丁文皓 于名讯 朱洪立 宋宇华 姜兴三

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 选择电导率不同的短碳纤维(SCF)为吸收剂制备了一系列环氧树脂(EP)/SCF吸波涂层,在一定的频率范围内测试EP/SCF涂层的介电常数和反射率,研究了SCF的电导率对EP/SCF涂层介电性能和吸波性能的影响。结果表明,在一定条件下,SCF的电导率越大,在8~18 GHz频段内EP/SCF涂层的介电常数实部和虚部也越大;EP/SCF涂层在8~18 GHz频段的吸波性能也随着SCF电导率的增大而增强;EP/SCF涂层的吸波性能在8~18 GHz频段内存在最大吸收点,越靠近最大吸收点,SCF的电导率对涂层吸波性能的影响越明显。

关键词 短碳纤维 涂层 电导率 介电常数

随着现代战争对武器装备要求的不断提高,发展吸收频带宽、吸收效率高、自身密度低且多波段兼容的吸波材料已成为研究的热点,而吸波材料的改良离不开轻质高效的新型电磁波吸收剂的设计和应用。与传统的粉类吸收剂不同,短纤维型吸收剂主要是利用其自身的各向异性和退磁化-极化效应,在吸收电磁波的同时,还能使材料轻量化和提高力学性能。因此短纤维型吸收剂是一类很有应用前景的吸收剂。

碳纤维(CF)是聚丙烯腈纤维(或沥青纤维)经高温(1 000℃以上)处理制成的。随着温度的提高,纤维内 π 电子浓度增加,微晶增大,石墨化程度提高,从而使纤维的电导率增加,未经石墨化处理的CF是电磁波吸收材料。短碳纤维(SCF)可以在自身电导率一定的情况下,通过调节长径比来实现退磁化-极化效应,使得复合材料具有较好的各向异性,有利于吸收电磁波^[1]。

作为电磁波吸收剂,SCF是导电短纤维中吸收性能较好、应用范围较广的一种。笔者曾对导电短纤维为吸收剂的聚氨酯(PUR)泡沫塑料的吸波性能进行了研究,探讨了导电短纤维自身的电磁性能和长度、含量等对PUR泡沫塑料吸波性能的影响^[2]。环氧树脂(EP)基吸波涂层的用途与PUR吸波泡沫塑料不同,后者目前主要应用于电磁屏蔽和部分大型地面军事目标隐蔽,而前者可广泛应用于飞机、导弹、舰船、坦克车辆及地面军事设施等。因此,本研究选用3种电导率不同的SCF作吸收剂制备了EP/SCF吸波涂层,研究了SCF的电导率对EP/SCF吸波涂层介电性能和吸波性能的影响,以期SCF吸收剂在吸波材料中的应用研究开拓更加广阔的思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: WS-104, 自制;

改性胺固化剂: NX-2015, 市售;

二甲苯: 工业级, 市售;

SCF: 沥青基, 市售。

1.2 主要仪器、设备

电动搅拌器: JJ-1 型, 金坛市大中仪器厂;

空气压缩机: V-Q 17/10 型, 烟台市金星空压机有限公司;

弓形反射率测试系统: 自制;

网络矢量仪: 530 型, 北京 621 所;

信号源: AV1481 型, 自制;

频谱分析仪: AV4033A 型, 自制。

1.3 样板制备

将SCF与EP、稀释剂、固化剂按配比混合,经电动搅拌器搅拌20 min以上,使SCF分散均匀,通过控制稀释剂二甲苯的用量来调节涂料粘度。

用喷枪将调配好的涂料喷涂在事先处理好的尺寸为180 mm × 180 mm的正方形铝板上,水平静置0.5 h后放入干燥箱中常温固化24 h,将固化好的样板取出恢复至室温,进行各项性能测试。

1.4 性能测试

反射率按GJB 2038-1994测试,采用RAM弓形反射率测试法,利用信号源和频谱分析仪进行测试,衬板为光滑铝板,入射角为2.5°,测试范围为8~18 GHz。

介电常数采用矩形波导法,利用网络矢量仪进行测试,测试范围为8~18 GHz。

2 结果与讨论

2.1 SCF 的电导率对 EP/SCF 涂层介电性能的影响

填充 SCF 的 EP/SCF 涂层对电磁波的损耗以电损耗为主,磁损耗与电损耗相比可以忽略不计。含 SCF 的 EP/SCF 涂层中,SCF 的电导率介于导体与半导体之间,基体材料为绝缘体,因此 SCF 的电导率对 EP/SCF 涂层的介电性能会有较大的影响。

通常,可利用含导电棒状物复合材料的有效媒质理论[见(1)式]来分析含 SCF 涂层的介电常数与纤维电导率的关系^[3]。

$$\frac{P\sigma_m}{3\sigma_e} \frac{1}{1 + \frac{\sigma_m b^2 \sigma_e}{\sigma_e a^2 \sigma_d} \ln(1 + \frac{a \epsilon_0}{b \epsilon_e})} + 3 \frac{\sigma_d - \sigma_e}{2\sigma_e + \sigma_d} = 0 \quad (1)$$

式中: P ——纤维的含量;

σ_m ——纤维的电导率;

σ_e ——涂层的电导率;

b ——纤维的直径;

a ——纤维的长度;

σ_d ——基体材料的电导率;

ϵ_0 ——基体材料的介电常数;

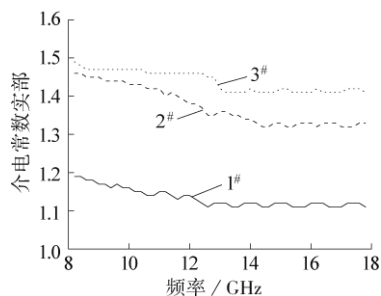
ϵ ——涂层的介电常数。

从式(1)可以看出,当 SCF 的长径比和含量已经确定时,可以通过改变 SCF 的电导率来调节涂层的介电常数。

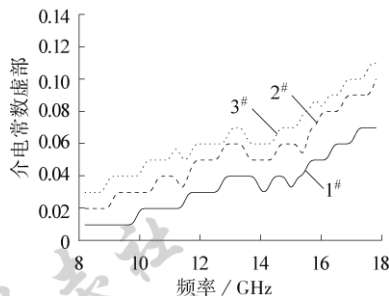
介电常数作为一个复数,其实部代表介质储存电荷或能量能力的大小;虚部标志着电介质对能量损耗的大小,虚部越大意味着介质损耗越大^[4]。

图 1 示出利用长度均为 1 mm、不同电导率的 3 种 SCF 所制备的 SCF 质量分数为 1% 的 EP/SCF 涂层样板在 8 ~18 GHz 的介电常数测试结果。由图 1 可以看出,在 8 ~18 GHz 范围内,EP/SCF 涂层的介电常数实部和虚部均随着所含 SCF 电导率的增加而增大,也就是说,在一定范围内提高 SCF 吸收剂的电导率即可提高吸波材料消耗和存储电磁能量的能力。

由图 1 还可以看出,EP/SCF 涂层的介电常数实部随着频率的增大而逐渐减小,而介电常数虚部则随着频率的增大而呈递增趋势。这反映出含 SCF 涂层的频响效应^[5]。当电介质受到交变电场的作用时,由于电场在不断变化,所以电介质中的极化强度也跟着不断变化,即极化强度和电位移均随着时间作周期性的变化。随着交变电场频率的增大,电



(a)



(b)

1#— 3.0×10^3 S/m; 2#— 6.3×10^4 S/m;

3#— 1.1×10^5 S/m(下同)

a—介电常数实部; b—介电常数虚部

图 1 含不同电导率的 SCF 的 EP 涂层的介电常数实部和虚部随频率的变化曲线

介质中的极化强度就会跟不上外电场的变化而出现滞后,从而引起介质损耗,即在某一频率下供给介质的电能中有一部分因强迫固有偶极矩的转动而使介质变热,一部分电能以热的形式消耗掉。

在所研究的频段范围内,EP/SCF 涂层中 SCF 的电导率对其材料的频响效应没有很大影响。交变电场中介质材料的频响效应是材料的介电常数、电导率和电场频率共同作用的结果,应该综合考虑。

2.2 SCF 的电导率对涂层吸波性能的影响

图 2、图 3 分别示出涂层厚度相同(均为 2 mm)、填充不同电导率和不同含量 SCF 的 3 种 EP/SCF 涂层样板在 8 ~18 GHz 的反射率。由图 2、图 3 可以看出,涂层厚度为 2 mm,SCF 质量分数分别为 0.5% 和 1% 的 EP/SCF 涂层在 8 ~18 GHz 的低频段,SCF 的电导率对 EP/SCF 涂层吸波性能的影响不大,越向高频方向移动,该吸波涂层的反射率随所含 SCF 电导率的增大而减小,也就是说,EP/SCF 吸波涂层的吸波性能随着所含 SCF 电导率的增大而增强。在 15 GHz 附近,两组涂层厚度相同、SCF 含量不同的 EP/SCF 吸波涂层样板对电磁波都有一个较大的吸收值。当 SCF 的质量分数为 1% 时,该吸波涂层对电磁波反射率的影响更加显著,详细数据

列于表 1。由表 1 可知, 在 14.9 GHz 频率点, 含 3[#] SCF 的样板的反射率比含 1[#] SCF 的样板低约 14 dB, 比含 2[#] SCF 的样板反射率低约 11 dB, 即含 3[#] SCF 的样板的吸波性能与含 1[#]、2[#] SCF 的样板相比有较大幅度的提高。

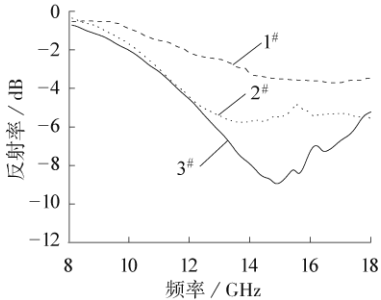


图 2 SCF 质量分数为 0.5%、涂层厚度为 2 mm 的 EP/SCF 涂层样板的反射率

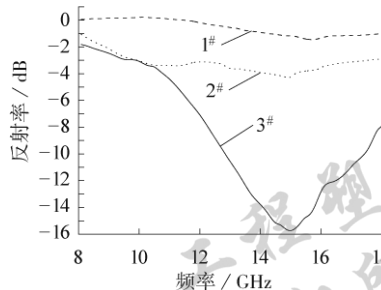


图 3 SCF 质量分数为 1%、涂层厚度为 2 mm 的 EP/SCF 涂层样板的反射率

表 1 SCF 质量分数为 1%、涂层厚度为 2 mm 的 EP/SCF 吸波涂层样板在部分频率点的反射率

频率/GHz	反射率/dB		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
14.8	-1.166	-4.254	-15.611
14.9	-1.174	-4.349	-15.801
15.1	-1.190	-4.381	-15.611
15.3	-1.302	-4.357	-15.246

图 4 示出 SCF 的电导率对涂层厚度仅为 1 mm 的 EP/SCF(SCF 的质量分数为 1%) 吸波涂层样板反射率的影响。由图 4 可以看出, 由于 EP/SCF 吸波涂层的厚度过薄, 其吸波性能较差, 从整个频段反

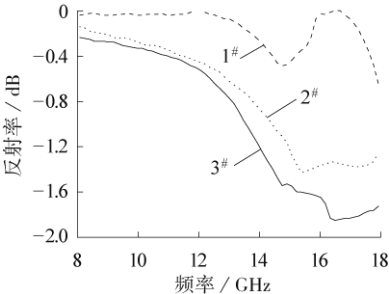


图 4 SCF 的电导率对 1 mm 厚 EP/SCF 吸波涂层样板反射率的影响

射率的变化来看, SCF 电导率对 EP/SCF 吸波涂层反射率的影响趋势基本相同。比较图 3、图 4 可以看出, 随着吸波涂层厚度的减小, 最大吸收点向高频方向移动。

含 SCF 吸波涂层的电磁波反射率 $R^{[6]}$ 可以由其输入阻抗混合计算式的对数形式导出:

$$R = 20 \lg | (Z_{in} - 1) / (Z_{in} + 1) | \quad (2)$$

(2) 式中, 吸波材料的输入阻抗 Z_{in} 由其有效电磁参数决定:

$$Z_{in} = (\mu / \epsilon)^{1/2} \tan[ikd(\mu \epsilon)^{1/2}] \quad (3)$$

式中: μ ——涂层的磁导率;

k ——波尔兹曼常数;

d ——涂层的厚度。

根据阻抗理论可以得到吸波涂层的有效电磁参数(包括有效介电常数和有效磁导率)与反射率的关系, 可通过涂层电磁参数的变化来分析和解释涂层电磁波反射率的变化。在本研究中, SCF 的电导率只对涂层的介电常数有影响, 而对磁导率的影响可以忽略不计。因此在本实验研究范围内, 提高涂层中所含 SCF 的电导率可以提高涂层的介电常数, 从而在很大程度上提高吸波材料的吸波性能。

3 结论

(1) 对于 3 种不同电导率、长度均为 1 mm 的 SCF 填充 EP 涂层, 在 8 ~18 GHz 频段, 电导率较大的 SCF 填充 EP 涂层的介电常数实部和虚部较大。随着向高频方向移动, 涂层介电常数实部逐渐减小, 介电常数虚部逐渐增大, 减小和增大的幅度基本不受涂层中 SCF 电导率的影响。

(2) EP/SCF 涂层的吸波性能在 8 ~18 GHz 频段内存在最大吸收点, 越靠近最大吸收点, SCF 的电导率对涂层吸波性能的影响越明显。

参考文献

[1] 李轶, 徐劲峰, 李政. 吸波纤维研究进展[J]. 现代陶瓷技术, 2005(1): 24 - 29.

[2] 丁文皓, 于名讯, 朱洪立, 等. 含有短切导电纤维聚氨酯泡沫塑料的吸波性能研究[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(11): 20 - 22.

[3] Lagarkov A N, Sarychev A K. Electromagnetic properties of composites containing elongated conducting inclusions[J]. Phys Rev, 1996, 53(10): 6318 - 6336.

[4] 田蔚. 材料物理性能[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2002: 90 - 49.

[5] 赵东林, 沈曾民, 迟伟东. 碳纤维及其复合材料的吸波性能和吸波机理[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 66 - 72.

[6] 沙湘月, 伍瑞新. 电磁场理论与微波技术[M]. 南京: 南京大学出版社, 2004: 102 - 103.

STUDY ON DIELECTRIC PROPERTY AND ABSORBING PROPERTY OF EP/SCF COATING

Ding Wenhao, Yu Mingxun, Zhu Hongli, Song Yuhua, Jiang Xingsan

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT A series of epoxy(EP)/short carbon fiber(SCF) absorbing coatings were prepared with different conductivity SCF as absorbent. The permittivity and reflectivity of EP/SCF coating at certain frequency were tested, and the effects of SCF conductivity on the dielectric property and absorbing property of EP/SCF coating were studied. The results showed that the real part and imaginary part of permittivity increased with the increasing of SCF conductivity in the frequency range of 8 – 18 GHz, and the absorbing property increased with the increasing of SCF conductivity. The effects of SCF conductivity on the absorbing property was more obvious at the point of maximum absorbing.

KEYWORDS short carbon fiber, coating, conductivity, permittivity

我国科学家研制成功新型多孔炭材料

中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室先进炭材料研究部研究员成会明、副研究员李峰和博士研究生王大伟等与澳大利亚昆士兰大学教授逄高清合作,在国家自然科学基金的支持下,设计并制备出一种局域石墨化三维层次多孔结构的新型多孔炭(HPGC)材料。该材料在高倍率条件下同时具有很高的能量密度和功率密度,可用作超级电容器的电极材料。

开发在高倍率条件下具有高能量、高功率密度的 HPGC 材料是能源用炭材料领域的主导研究方向之一。基于该类材料的储能器件——超级电容器,与混合动力汽车和电动汽车的发展密切相关。然而,目前报道的多孔炭材料的能量密度和功率密度在高倍率条件下通常迅速衰减,很难满足电动汽车等对超级电容器高能量、高功率密度的迫切需求。

HPGC 结构的诸多特点,使其制备十分困难。为此,科研人员提出了采用液相无机模板方法,制备出具有大孔、中孔、微孔三维层次孔结构和局域石墨片层结构的 HPGC 材料。实验结果证明,HPGC 材料比活性炭和有序介孔炭材料具有更加优异的高倍率电化学能量存储与转换能力。优异的高倍率储能性能在水系和有机电解液中均能实现,该性能超过美国提出的 PNGV 功率指标。如果进一步提高电解液的工作电压,在保持优于 PNGV 功率密度指标的同时,还可望实现更高的能量密度。这些结果表明,HPGC 材料有望成为电动汽车超级电容器用优良的电极材料。

此外,上述液相无机模板方法还是一种普适的多孔材料合成方法。通过调节模板材料的物理化学性质,能够获得具有不同结构和理化性质如带磁性的层次孔炭材料及炭基复合材料,这些材料在磁性分离、催化等清洁能源与环境保护领域有着广阔的应用前景。(烨)

首台国产大型乙烯装置造粒机突破“瓶颈”

日前,首台国产化乙烯装置 20 万 t 级混炼挤压造粒机组供货合同终于花落大连橡胶塑料机械股份有限公司,并正式开工生产,明年 3 月完工。乙烯装置是我国乙烯工业的国家重大项目,其关键设备大型混炼挤压造粒机是我国的技术“瓶颈”,是石化装备国产化的重要项目。

据介绍,大型混炼挤压造粒机组是物料从单体到聚合进

而挤出造粒的整个生产流程中最基本、最重要的环节,是大型乙烯装置中后处理的重要设备。其设计、制造难度高,目前只有工业发达国家少数几家公司掌握其设计制造和安装调试的技术,并控制着包括我国在内的市场,价格高度垄断。

自承担这一重大技术装备国产化任务以来,大连橡胶塑料机械股份有限公司在十多年间做了卓有成效的前期准备工作,已成功开发了 7 万 t 级、10 万 t 级大型混炼挤压造粒机组,掌握了主要零部件的制造技术,在技术上、装备上、实践上已具备了承担大型乙烯装备攻关的能力。大连橡胶塑料机械股份有限公司为燕山石化生产的 20 万 t 混炼挤压造粒机组,一直受到了中国石油化工集团公司的高度关注,相互间历经一年多轮的技术交流和商务谈判,最终达成一致意见,由使用方燕山石化和参与国产化项目攻关的北京化工大学、天华设计院共同联合进行国产化装备的攻关。(芳)

我国建筑用塑料管年需求量约 50 亿 m

记者从日前在天津召开的塑料管道推广应用技术论坛上了解到,因节能环保的需要,今后我国 70% 以上的建筑用管材将使用塑料管材。“十一五”期间,我国建筑用塑料管材的年需求量约 50 亿 m。据介绍,塑料管材生产能耗低,仅为钢管和铸铁管的 30% ~50%。塑料管道管壁表面粗糙度仅为 0.009 ~0.01 mm,远远小于钢管和铸铁管,输水能耗比金属材料管材大为降低。经测试,塑料管材用于给水比钢管可节能 62% ~75%,用于排水比铸铁管可节能 55% ~68%,在节能方面有不可比拟的优越特性。今后,我国 70% 的建筑雨水排水管道、城市供水管道、城市燃气管道,80% 的建筑排水管道、建筑给水及供暖管道,90% 的建筑电线穿线护套管都将采用塑料管道。(中色网)

日本东丽研制熔融纺纳米纤维

近日,日本东丽公司研制的熔融纺纳米纤维实现技术突破。据悉,该公司采用熔融纺丝得到的纳米纤维单丝平均直径约 60 nm。采用这种纳米纤维单丝自我集合,可形成纳米纤维束,进一步集结可形成纤维纱的分层结构。熔融纺丝纳米纤维可以自我集合成纤维纱,进行织造。将这种纳米纤维纱切断、弹开后,还能够得到纳米纤维液体分散体,进而可以得到纳米纤维薄膜等多样的产品形态。目前这种纳米纤维已在美容用品和纺织品中得到应用。(中聚网)