

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16980**

(13) **С1**

(46) **2013.04.30**

(51) МПК

H 05K 9/00 (2006.01)

H 01Q 17/00 (2006.01)

C 23C 18/30 (2006.01)

C 23C 18/34 (2006.01)

(54)

**СПОСОБ СОЗДАНИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩЕГО
РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА**

(21) Номер заявки: а 20080586

(22) 2008.05.08

(43) 2009.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Богущ Вадим Анатольевич; Литвин Людмила Геннадьевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(56) US 4572960, 1986.

EP 0227518 A1, 1987.

EP 0902854 A2, 1999.

US 5275861 A, 1994.

US 5968854 A, 1999.

BY 6421 C1, 2004.

RU 2119216 C1, 1998.

RU 2205482 C2, 2003.

WO 2008/082292 A1.

(57)

Способ создания металлосодержащего радиопоглощающего волокнистого материала, при котором осуществляют модифицирование поверхности полиакрилонитрильных волокон или полотен смесью сернокислого гидроксилamina и гидразингидрата при нагревании до 75 °С, затем формируют на их поверхности металлосодержащее покрытие путем 4-10-кратной поочередной обработки водным раствором, содержащим ионы Со (II) или Ni (II), либо одновременно Со (II) и Ni (II), для адсорбции ионов металлов и водным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для восстановления ионов металлов с промежуточной промывкой деионизованной водой.

Изобретение относится к поглотителям электромагнитных волн, электромагнитным экранам, элементам антенной техники, а более конкретно к способам получения многослойных волокнистых материалов и электропроводящих волокон, обладающих свойствами поглощать или отражать энергию электромагнитного излучения в широком диапазоне частот. Изобретение может быть использовано при изготовлении средств защиты информации, защиты биологических объектов от излучения естественных и антропогенных источников ЭМИ, антенных блендов и т.п.

Известны поглотитель электромагнитных волн и способ его изготовления, позволяющий обеспечить снижение заметности при радиолокации в широком диапазоне частот [1]. Способ получения поглотителя ЭМИ включает вязку полых гребней на двухфонтурной машине параллельно друг другу, причем петельные ряды полых гребней вяжут из диэлектрической нити иглами одной игольницы и в полый гребень вводят электропроводящую нить с натяжением. Каждый полый гребень дополнительно заполняют электропроводя-

щими нитями с переменной плотностью по высоте, достигаемой изменением пропорций между диэлектрическими и проводящими нитями в смеси. Недостатки известного способа - сложность технологии и высокая стоимость электропроводящих нитей.

Известен способ получения нетканого материала для поглощения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона [2], включающий развес диэлектрических и углеродных волокон, приготовление смеси волокон, формирование нетканого холста, фиксацию структуры холста и дублирование. Согласно изобретению, приготовление смеси волокон ведут в три этапа: на первом раскладывают углеродное волокно на диэлектрическое вручную в виде клочков 0,5-1,0 г, на втором проводят грубое рыхление с контролем массы клочков углеродного волокна в объеме диэлектрического и уменьшением их массы до 0,01 г, на третьем проводят тонкое рыхление и расчесывание смеси. Фиксацию структуры холста и дублирование осуществляют одновременно путем прокалывания иглами.

Прокалывание дублируемых холстов иглами производят насквозь в направлении, перпендикулярном плоскости холста, навстречу друг другу с плотностью 10-100 проколов на 1 см^2 . Дублируемые холсты последовательно укладывают на одну сторону первого холста. При нанесении каждого последующего слоя пакет скрепленных холстов прокалывают на всю толщину. Недостатки известного способа - сложность технологии и сравнительно узкий диапазон рабочих частот от 2,5 до 37,5 ТГц.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому является способ получения радиопоглощающего материала [3], в котором производят предварительное формование холста из синтетических волокон, затем диспергируют углеродное волокно в жидкой или газообразной среде, фильтруют дисперсию сквозь холст из синтетических волокон для нанесения на холст заданного количества углеродного волокна или укладывают ленты электропроводящих материалов, затем собирают слоистый пакет по крайней мере из двух нетканых холстов, хотя бы на один из которых наносят слой углеродных волокон или ленты электропроводящих материалов, собранный пакет покрывают холстом из синтетических волокон и прокалывают иглами. Сборку многослойного пакета из нескольких нетканых холстов с нанесенным слоем углеродных волокон или фольгой производят таким образом, чтобы слой углеродных волокон или лент электропроводящих материалов (фольги) чередовался со слоем из синтетических волокон и содержание углеродных волокон или электропроводящих материалов (диэлектрическая проницаемость слоев) увеличивалось от слоя к слою сверху вниз. Недостатки описанного способа - сложность технологии, узкий диапазон частот от 0 до 40 ГГц, высокий коэффициент отражения.

Технической задачей, на решение которой направлено данное изобретение, является разработка способа получения волокнистого радиопоглощающего материала с высокой эффективностью экранирования и низким коэффициентом отражения электромагнитного излучения в широком диапазоне частот.

Для осуществления поставленной задачи предлагается способ получения металлосодержащего радиопоглощающего волокнистого материала, включающий модифицирование образцов полиакрилонитрильных волокон или полотен, формирование на поверхности образцов металлосодержащих покрытий путем сорбции и восстановления ионов металлов с последующей отмывкой образцов, отличающийся тем, что предварительно осуществляют модифицирование поверхности полиакрилонитрильных волокон или полотен смесью сернокислого гидроксиламина и гидразингидрата при нагревании до $75 \text{ }^\circ\text{C}$, затем формируют на их поверхности металлосодержащее покрытие путем 4-10-кратной поочередной обработки водным раствором, содержащим ионы Co (II) или Ni (II) либо одновременно Co (II) и Ni (II) для адсорбции ионов металлов и водным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для восстановления ионов металлов с промежуточной промывкой деионизированной водой.

Синтез никель- или кобальтсодержащих покрытий на поверхности волокон происходит по практически одинаковым схемам, так как эти элементы обладают сходной кри-

сталлической структурой, физическими и химическими свойствами. Восстановление протекает путем присоединения двух недостающих электронов от восстановителя.

Модифицирование волокнистого полиакрилонитрила проводят с целью повышения сорбционной емкости волокна по отношению к ионам никеля (II) и кобальта (II), обеспечения хорошей адгезии покрытия к подложке и изменения его электрических и магнитных свойств. Модифицирование ПАН заключается в проведении полимераналогичных реакций с CN-группами вещества, в результате которых молекулы полиакрилонитрила приобретают способность хемосорбировать ионы металлов. Необходимость модифицирования ПАН обусловлена их плохой смачиваемостью.

Модифицирование полиакрилонитрильных волокон или полотен из них осуществляется путем обработки в водном растворе хлористого или сернокислого гидроксиламина, концентрация которого составляет 0,84 моль/л, в течение 45 мин при температуре 75 °С, с добавлением в раствор до 1 г гидразингидрата.

При формировании частиц металлов из водных растворов путем химического восстановления ионов металлов процесс образования кластеров подразделяется на несколько стадий. В растворе соли происходит восстановление ионов, последующая агрегация возникших атомов и ионов приводит к образованию малых кластеров различной сложности, а на заключительной стадии - и золей металла. На промежуточных стадиях восстановительного процесса возникают только положительно заряженные частицы и кинетически достаточно устойчивые кластеры, последовательно укрупняясь, они трансформируются в коллоидный металл. После достижения кластерами металла определенных размеров, превышающих несколько нм, дальнейшее осаждение проводят с использованием автокаталитических реакций восстановления металла.

При синтезе никель- или кобальтсодержащих материалов образцы помещают в раствор хлористого или сернокислого никеля или кобальта (концентрация 1 М), выдерживают при нагревании до 50 °С в течение 3 ч для сорбции ионов. Затем образцы тщательно отмывают от избытка ионов металлов деионизированной водой и обрабатываются 0,1 мольным раствором восстановителя ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Указанную обработку образцов проводят поочередно с промежуточной промывкой деионизированной водой на каждой стадии, количество обработок находится в интервале от 4 до 10.

После проведения осаждения образцы волокон или отрезки машинно-вязаных полотен из них отмывают от избытка осажденного металла и высушивают в сушильном шкафу при температуре, не превышающей 50 °С. В результате обработки материал волокна окрашивается в насыщенный черный цвет, интенсивность которого прямо пропорциональна массе осажденного металла.

Изобретение иллюстрируется фотографиями, графиками и таблицами.

Фиг. 1 - микрофотография структуры покрытия, сформированного на волокнах ПАН химическим осаждением никеля по предложенной методике.

Фиг. 2 - микрофотография структуры покрытия, сформированного на волокнах ПАН осаждением кобальта по предложенной методике.

Фиг. 3 - микрофотография поверхности волокон ПАН с химически осажденными частицами никеля по предложенной методике.

Фиг. 4 - микрофотография поверхности волокон ПАН с химически осажденными частицами кобальта по предложенной методике.

Фиг. 5 - дифрактограмма волокон ПАН после химического осаждения никеля по предложенной методике.

Фиг. 6 - дифрактограмма волокон ПАН после химического осаждения кобальта по предложенной методике.

Фиг. 7 - зависимость намагниченности волокнистого материала, полученного вакуумным осаждением тонкопленочного покрытия из никеля на поверхность полиакрилонитрила, от напряженности внешнего магнитного поля.

Фиг. 8 - амплитудно-частотная зависимость коэффициента передачи образцов машинно-вязаных полотен из кобальтсодержащих волокон.

Фиг. 9 - амплитудно-частотная зависимость коэффициента передачи образцов из никельсодержащих волокон.

Фиг. 10 - влияние поляризации излучения на эффективность подавления ЭМИ волокнистыми материалами.

Фиг. 11 - зависимость коэффициента передачи конструкции из никель- и кобальтсодержащих полотен в диапазоне частот от 1,5 до 118 ГГц.

Разработанный способ позволяет синтезировать металлосодержащие покрытия и на основе хемосорбционных волокон других типов, если они обладают достаточной сорбционной емкостью по отношению к ионам осаждаемого металла.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что в результате синтеза формируются композиционные волокнистые материалы, содержащие соединения никеля или кобальта с серой, кислородом, а также металлические кластеры. На фиг. 5 приведена дифрактограмма материала после химического осаждения никеля в матрице модифицированных ПАН-волокон. Дифрактограмма волокон полиакрилонитрила после химического осаждения кобальта по сорбционной методике представлена на фиг. 6.

Удельное электрическое сопротивление кобальт- и никельсодержащих материалов может варьироваться в диапазоне $(2-50) \cdot 10^{-3}$ Ом · м в зависимости от условий синтеза.

Максимальное значение намагниченности таких материалов составляет $(0,5-1,0) \cdot 10^{-3}$ А/м, при напряженности внешнего магнитного поля $4 \cdot 10^5$ А/м значение остаточной намагниченности $3 \cdot 10^{-4}$ А/м. Для никельсодержащих материалов установлен линейный характер зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля, характерный для диамагнитных материалов. Величина магнитной восприимчивости полиакрилонитрильных волокон с наноструктурированными никель- и кобальтсодержащими покрытиями составляет $\sim 10^{-8}$. На фиг. 7 результаты исследования намагниченности волокнистого материала, полученного вакуумным осаждением тонкопленочного покрытия из никеля на поверхность полиакрилонитрила, от напряженности внешнего магнитного поля приведены для сравнения.

Экранирующие и радиопоглощающие характеристики волокнистых материалов и машинно-вязаных полотен на их основе измеряли в частотном диапазоне от 1,5 до 118 ГГц с помощью линейки панорамных измерителей коэффициента стоячей волны по напряжению, скалярных и векторных анализаторов цепей. Амплитудно-частотные зависимости коэффициентов передачи образцов машинно-вязаных полотен из кобальтсодержащих и никельсодержащих волокон представлены на фиг. 8 и 9 соответственно. Коэффициент отражения для кобальтсодержащих волокон составляет от -1 до -10 дБ, а коэффициент передачи, обратно пропорциональный общей эффективности экранирования, составляет от -2 до -26 дБ. Коэффициент отражения для никельсодержащих волокон составляет от -2 до -35 дБ, а коэффициент передачи составляет от -1 до -35 дБ.

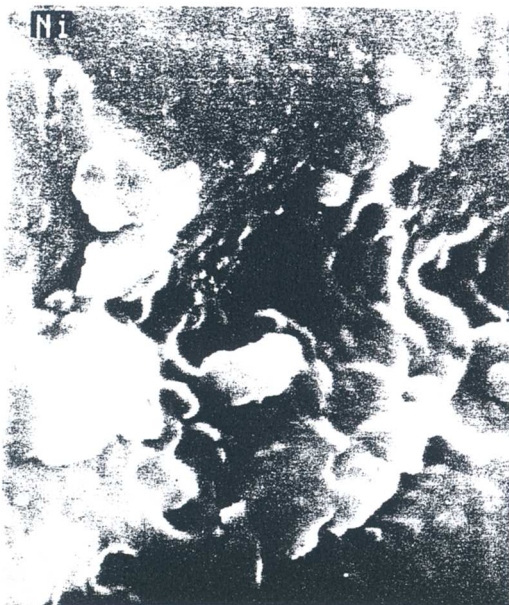
При этом электромагнитные характеристики полотен не зависят от поляризации падающей электромагнитной волны. Влияние поляризации излучения на эффективность подавления ЭМИ волокнистыми материалами представлено на фиг. 10.

Использование двухслойной конструкции из никель- и кобальтсодержащих полотен, полученной механическим сопряжением полотен сшиванием или склеиванием, позволяет уменьшить коэффициент передачи образцов до -50 дБ, при этом коэффициент отражения такой конструкции составляет от -9 до -22 дБ в частотном диапазоне от 1,5 до 118 ГГц. На фиг. 11 показана зависимость коэффициента передачи конструкции из никель- и кобальтсодержащих полотен в диапазоне частот от 1,5 до 118 ГГц.

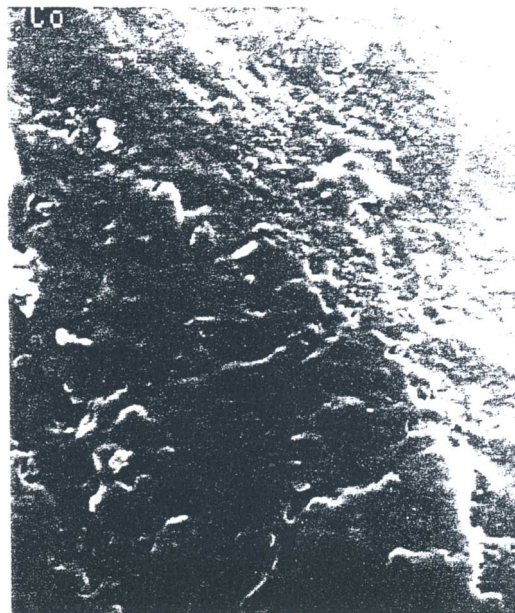
ВУ 16980 С1 2013.04.30

Источники информации:

1. Патент РФ 2119216, МПК Н 01Q 17/00, 1998.
2. Патент РФ 2205482, МПК⁷ Н 01Q 17/00, D 04H 1/46, 2003.
3. Патент РФ 2197041, МПК⁷ Н 01Q 17/00, 2003.



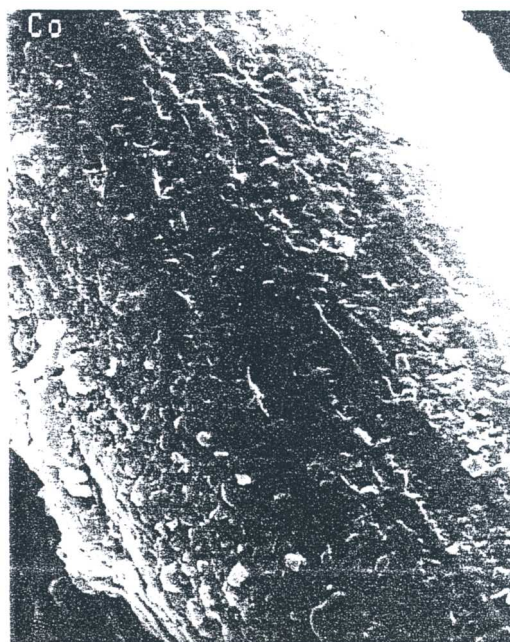
Фиг. 1



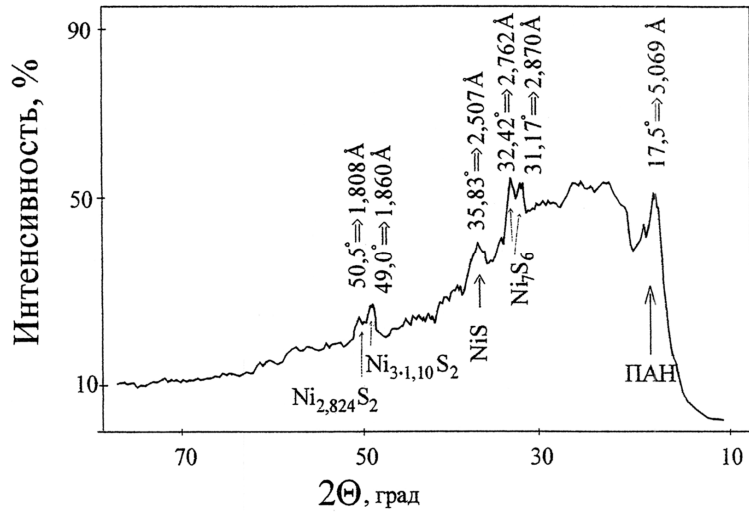
Фиг. 2



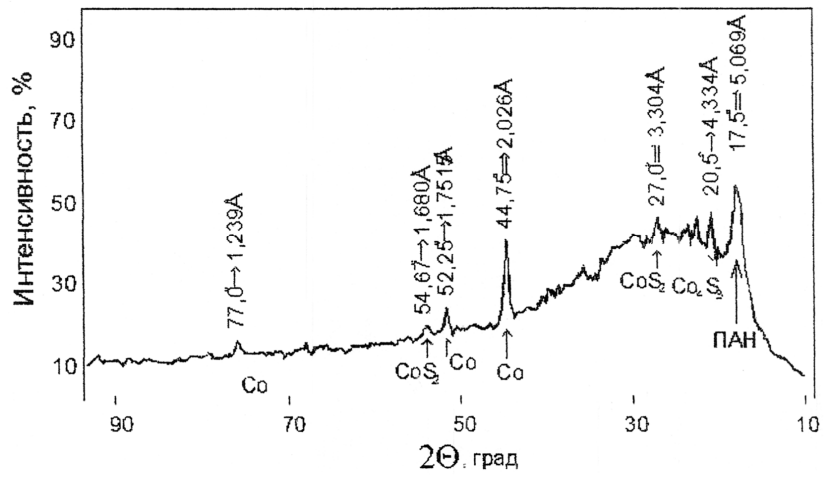
Фиг. 3



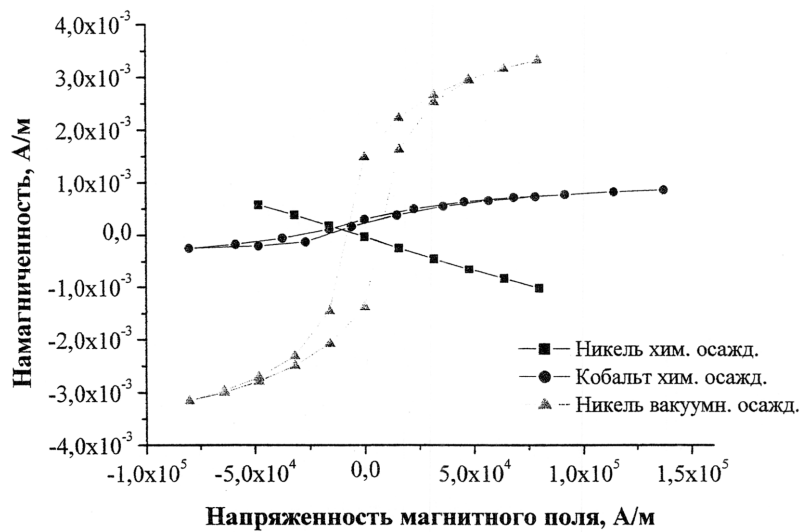
Фиг. 4



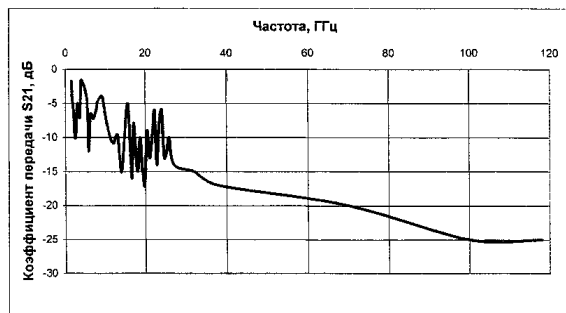
Фиг. 5



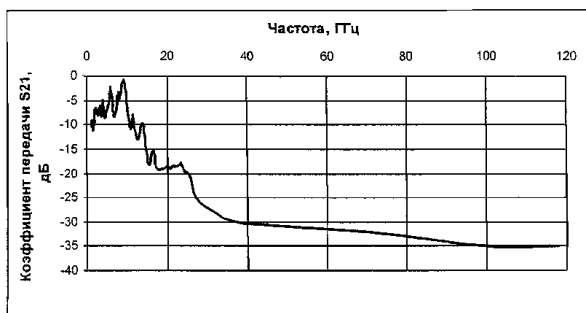
Фиг. 6



Фиг. 7



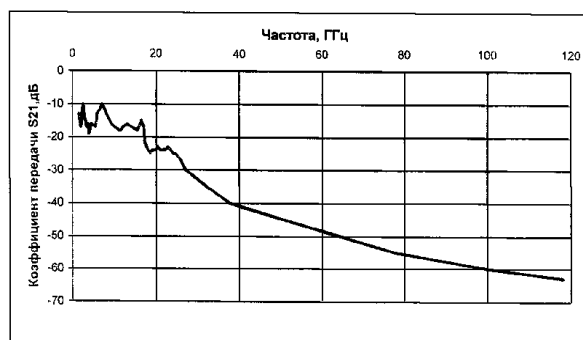
Фиг. 8



Фиг. 9

Образец		Частота, ГГц			
		8	9	10	11
ПАН/Ni	вертик.	6,5	6,5	6,5	6,5
	гориз.	4,0	4,0	4,0	4,0
ПАН/Со	вертик.	2,8	2,8	2,8	2,8
	гориз.	2,8	2,8	2,8	2,8

Фиг. 10



Фиг. 11