

PRZEMYSŁAW ŁOŚ^{1)*}, ANETA ŁUKOMSKA¹, SYLWIA KOWALSKA¹, REGINA JEZIÓRSKA², JERZY KRUPKA³

Właściwości kompozytów polimerowych z udziałem proszków lub płatek miedzi jako napełniaczy

Streszczenie — Przedstawiono właściwości mechaniczne, elektromagnetyczne oraz strukturę, wytworzonych metodą mieszania w stanie stopionym kompozytów polimerowych, na podstawie wybranych polimerów [kopolimeru etylen-octan winylu (EVA), polietylenu małej gęstości (PE-LD), liniowego polietylenu małej gęstości (PE-LLD), polipropylenu (PP) i twardego poli(chloroku winylu) (PVC)], z udziałem 0,1–40 % mas. proszków lub płatek miedzi jako napełniaczy. Proszki oraz płatki miedzi otrzymano, odpowiednio, na drodze potencjostatycznej lub galwanostatycznej elektrolizy pulsowej z niektórych ścieków przemysłowych oraz z roztworów elektrolitów syntetycznych. Wymiary oraz kształt powstałych płatek i proszków kontrolowano za pomocą pulsów prądowych lub potencjałowych o określonym czasie trwania i wartości. Analiza danych wyników elektromagnetycznych, otrzymanych w zakresie mikrofalowym metodą rezonatorów wykazała, że otrzymane kompozyty charakteryzują się mniejszą od jedności efektywną przenikalnością magnetyczną oraz względnie dużą efektywną przenikalnością dielektryczną, co jest charakterystyczne dla metamateriałów złożonych z dielektryka i metalu. Okazało się, że dla niektórych zbadanych kompozytów istnieje korelacja między wybranymi właściwościami mechanicznymi i dielektrycznymi. Ocenie poddano także kompozyty wielowarstwowe, o różnej zawartości napełniacza miedziowego w poszczególnych warstwach. Najlepszą miarą efektywności ekranowania promieniowania przez te materiały jest dobroć układu Q . Przedstawione wyniki wykazały, że z punktu widzenia praktycznego najlepsze właściwości ekranujące, odniesione do kosztu materiału, uzyskuje się w przypadku materiałów dwuwarstwowych.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowe, nanomiedź, ekranowanie pola elektromagnetycznego, metamateriały.

PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES WITH COPPER POWDERS OR FLAKES AS FILLERS

Summary — In this paper mechanical and electromagnetic properties as well as the structure of polymer composites based on several polymer matrices, [(ethylene-vinyl acetate (EVA), low-density polyethylene (PE-LD), linear low density polyethylene (PE-LLD), polypropylene (PP) and hard polyvinyl chloride (PVC)], filled with copper powders or flakes are presented. The studied materials were formed by extrusion of small beads of polymer mixed with the copper powders/flakes. The copper filler concentration ranged from 0.1 to 40 wt. %. The copper powders and flakes were obtained by potentiostatic or galvanostatic pulse electrolysis from industrial wastewaters as well as copper sulfate electrolytes. The control of the size and shape of copper flakes and powders was achieved by the application of appropriate time and values of current or potential pulse, respectively. The results of electromagnetic measurements performed using split post dielectric resonator method indicated that studied materials exhibit smaller than unity the effective magnetic permeability and relatively high effective permittivity, which is typical for metamaterials composed of dielectric and a metal. Also, for several polymer composites the correlations between selected mechanical and dielectric properties were found. Multilayered polymer composites with different filler content in particular layers were also studied. In this case the best measure of effectiveness of electromagnetic shielding is described by the quality factor. On the basis of the obtained data it was stated that materials made of two layers of polymer composites are the most promising in EMI applications.

Keywords: polymer composites, nanocopper, electromagnetic interference shielding, metamaterials.

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, Zakład Analizy i Charakterystyki Materiałów, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

²⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, Zakład Technologii i Przetwórstwa Polimerów, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

³⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych, ul. Nowowiejska 15/19, 00-665 Warszawa.

*) Autor do korespondencji; e-mail: przemyslaw.los@ichp.pl

WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się lawinowy wzrost zainteresowania kompozytami polimerowymi składającymi się z co najmniej dwóch materiałów o różnych właściwościach, tj. z polimerowej osnowy i napełniacza, którego głównym zadaniem jest mechaniczne wzmocnienie tworzywa. Możliwość doboru rodzaju i zawartości zarówno osnowy, jak i napełniacza pozwala na sterowanie właściwościami mechanicznymi i elektromagnetycznymi uzyskiwanych kompozytów. Szczególne znaczenie przypisuje się materiałom nanokompozytowym, czyli układom, w których jeden (lub więcej) składnik charakteryzuje się co najmniej jednym wymiarem nanometrycznym (≤ 100 nm). W takim przypadku oddziaływania występujące na poziomie molekularnym silnie wpływają na końcowe, makroskopowe właściwości kompozytu.

Materiały kompozytowe dzięki wspomnianym szerokim możliwościom doboru składu zarówno osnowy polimerowej, jak i rodzaju, zawartości i struktury napełniacza znajdują zastosowanie głównie jako materiały konstrukcyjne, w lotnictwie, przemyśle samochodowym, w produkcji sprzętu sportowego, a także w materiałach wykorzystywanych do redukcji zakłóceń elektromagnetycznych i do ekranowania pola elektromagnetycznego (EMI) [1–4]. Spośród materiałów skutecznie ekranujących pole magnetyczne coraz większe zainteresowanie budzą kompozyty polimerowe z udziałem napełniaczy metalicznych w postaci proszku lub płatków. W porównaniu z tradycyjnie stosowanymi do tego celu osłonami metalowymi, polimerowe materiały kompozytowe charakteryzują się małym ciężarem właściwym, odpornością na korozję, elastycznością i łatwością przetwarzania. Efektywność ekranowania (EMI) kompozytowego polimeru zależy od wielu czynników, takich jak: przewodnictwo elektryczne napełniacza, jego stała dielektryczna i współczynnik kształtu (ang. *aspect ratio*) oraz udział masowy lub objętościowy w osnowie polimerowej. Zdolność do wielokrotnego odbicia pola elektromagnetycznego wykazują, np. kompozyty zawierające napełniacze o dużej powierzchni właściwej. Mogą to być napełniacze elektroprzewodzące, np. cząstki metalu, cząstki węgla lub włókna węglowe [5], a skuteczność ekranowania pola elektromagnetycznego przez taki kompozyt wzrasta wraz ze wzrostem udziału napełniacza i jego współczynnika kształtu [2, 3]. W warunkach pewnej granicznej zawartości napełniacza, cząstki lub włókna są upakowane wystarczająco blisko, aby uformować nieprzerwaną ścieżkę przewodzącą, przewodność materiału wówczas znacznie wzrasta. Jeśli jednak grubość wyrobu wykonanego z takiego materiału kompozytowego będzie zbyt mała w stosunku do odległości pomiędzy cząstkami napełniacza, wówczas zjawisko wielokrotnego odbicia fal może nie wystąpić [6]. Wielokrotne odbicie fal występuje intensywnie zwłaszcza w kompozytach z udziałem napełniacza o wymiarach nanometrycznych.

W latach 2008–2010 autorzy opracowali metodę otrzymywania nanoproszków/płatków miedzi o czystości od 99 % do 99,999 % wykorzystującą odpadowe elektrolity i ścieki, bez konieczności ich dodatkowej obróbki [7–10]. Wytworzone proszki/płatki miedzi zastosowali jako napełniacze do kompozytów polimerowych, także wielowarstwowych, na osnowie poliolefin.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu nanoproszków lub nanopłatków miedzi otrzymanych na drodze elektrolizy potencjostatycznej lub galwanostatycznej na mechaniczne i elektromagnetyczne właściwości wybranych kompozytów wytworzonych z ich udziałem.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do otrzymywania proszków i płatków miedzi wykorzystano przemysłowe oraz odpadowe roztwory uzyskane z Huty Miedzi KG HM S.A. w Głogowie, o zawartości miedzi 0,2–46,0 g/dm³. Do wytworzenia nano- i mikro-płatków miedzi użyto roztworów syntetycznych miedzi o stężeniu jonów Cu 40–46 g/l sporządzonych w warunkach laboratoryjnych poprzez rozpuszczenie CuSO₄ w roztworze H₂SO₄.

Kompozyty polimerowe otrzymywano na osnowie następujących polimerów:

- kopolimeru etylen-octan winylu [(EVA, TELEDOR P/N 1607738112, typ HFFR (ang. *halogen free flame retardant*)], o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR_{190^{\circ}C/21,6\text{ kg}} = 18,6$ g/10 min (prod. Arkema, Francja);
- polietylenu małej gęstości (PE-LD, Malen E, typ FG NX 23D002), o $MFR_{190^{\circ}C/21,6\text{ kg}} = 2,2$ g/10 min (prod. Basell Orlen, Polska);
- liniowego polietylenu małej gęstości (PE-LLD, Stamylex), o $MFR_{190^{\circ}C/21,6\text{ kg}} = 2,1$ g/10 min (prod. Dex Plastics, Holandia);
- polipropylenu (PP, Moplen H, typ EP440G), o $MFR_{230^{\circ}C/21,6\text{ kg}} = 1,3$ g/10 min (prod. Basell Orlen, Polska);
- twardego poli(chloru winylu) (PVC, Tefanyl® VR VRGR 300), o $MFR_{190^{\circ}C/21,6\text{ kg}} = 2,6$ g/10 min (prod. CTS Compound Technology Services, Francja).

Otrzymywanie proszków i płatków miedzi

Nano/mikro proszki i płatki miedzi wytwarzano na drodze elektrolizy w układzie dwuelektrodowym, przy użyciu miernika AUTOLAB GSTST30 holenderskiej firmy EcoChemie, połączonego z komputerem typu PC za pomocą karty przetwornika analogowo-cyfrowego. Do pomiarów oraz przesyłu danych do komputera zastosowano oprogramowanie firmy EcoChemie. W pomiarach woltamperometrycznych i chronoamperometrycznych wykorzystano program *General Purpose Electrochemical System version 4.5*.

Jako katodę zastosowano blaszkę stalową o powierzchni od 8 do 32 cm², anodę stanowiła blacha miedziana

o wysokim stopniu czystości (99,9 % Cu) i powierzchni ok. 200 cm².

Proszki miedzi otrzymywano w wyniku elektrolizy potencjostatycznej z kwaśnego roztworu soli miedziowej. Wielkością i strukturą osadu katodowego sterowano dobierając odpowiedni typ procesu potencjostatycznej elektrolizy pulsowej, warunki jego prowadzenia oraz stężenie jonów miedzi w elektrolicie przemysłowym. Warunki elektrolizy określono tak, by proces katodowej redukcji metalu był kontrolowany przez dyfuzję jonów do elektrody, co osiąga się w wyniku zastosowania potencjału katody o wartości znajdującej się w pobliżu *plateau* lub na *plateau* krzywej prądowo-napięciowej (-0,20 V – -0,55 V, względem anody miedzianej). Szczegółowy opis metody oraz warunków procesu zamieszczono w [7–9].

Płatki miedzi wytwarzano również z kwaśnego roztworu soli miedziowej na drodze elektrolizy galwanostaticznej. W zależności od rodzaju elektrolizy (bez lub ze zmianą kierunku prądu) otrzymywano folię miedzianą o różnej grubości i strukturze (dendryty miedziane bądź gładka folia), którą rozdrabniano następnie w mieszalniku laboratoryjnym do postaci płatków.

Liczbę cykli dobierano w zależności od założonej grubości wytwarzanej warstwy miedzi metalicznej i od gęstości prądu każdego odrębnego pulsu prądowego. Zastosowano gęstości prądowe: pulsów katodowych z zakresu -0,010 A/cm² – -0,100 A/cm², pulsów anodowych z zakresu +0,001 A/cm² – 0,050 A/cm². Szczegółowy opis sposobu uzyskiwania płatków miedzi zawierają prace P. Łosia, A. Łukomskiej i in. [7–12].

W celach porównawczych jako napełniacze odniesienia stosowano płatki miedzi firmy Ecka Granules, Niemcy.

Otrzymywanie kompozytów polimerowych

Przed procesem wytlaczania otrzymane elektrolitycznie ww. napełniacze mieszano w mieszalniku wstęgowym w odpowiednich proporcjach z wybranym polimerem. Kompozyty polimerowe o różnej zawartości (od 0,1 do 40 % mas.) proszków lub płatków miedzi wytwarzano metodą mieszania w stanie uplastycznionym, w mieszalniku o pojemności V=50 cm³, stanowiącym wyposażenie urządzenia Plasti-Corder firmy Brabender.

Proces wytlaczania prowadzono w temperaturze 165 °C (EVA), 160 °C (PVC) lub 190 °C (PE-LD, PE-LLD oraz PP). Stosowano stałą szybkość obrotową ślimaków równą 60 obr/min. Czas mieszania wynosił 10 minut.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki kompozytów jednowarstwowych o znormalizowanych wymiarach, do oceny struktury nadcząsteczkowej, właściwości mechanicznych oraz elektromagnetycznych, wykonano metodą prasowania, przy użyciu prasy hydraulicznej typu PRECO, w temperaturze charakterystycznej dla przetwarzanego polimeru. Próbki

kompozytów wielowarstwowych wytworzono metodą prasowania poszczególnych warstw.

Metody badań

– Mikrofotografie otrzymanych proszków i płatków miedzi oraz kompozytów z ich udziałem zarejestrowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego firmy JOEL 64-90 LV, wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Oceny wymiarów napełniacza dokonano na podstawie wyników skalowania elementów w skaningowym mikroskopie elektronowym. Niepewność skalowania elementów przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego jest szacowana na ok. 10 %.

– Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu oznaczano wykorzystując maszynę wytrzymałościową Instron 4505, wg PN-EN ISO 527-2:1998. Pomiar naprężenia i wydłużenia względnego przy zerwaniu prowadzono stosując prędkość posuwu szczęk równą 5 mm/min.

– Właściwości elektromagnetyczne, tj. przenikalność dielektryczną i tangens kąta stratności otrzymanych kompozytów polimerowych oznaczano metodą rezonatorów w warunkach różnych częstotliwości.

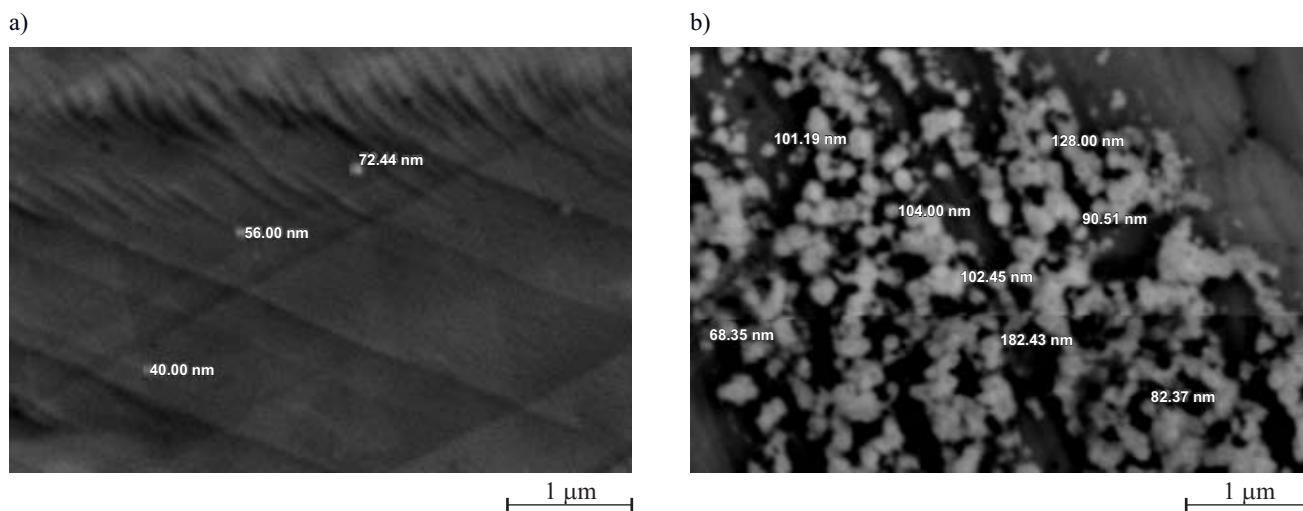
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Struktura napełniaczy i kompozytów polimerowych

Kształt i wymiary wytworzonego proszku miedzi zależą od rodzaju i warunków procesu potencjostatycznej elektrolizy pulsowej, materiału i wielkości stosowanej elektrody oraz zawartości miedzi w roztworze przemysłowym.

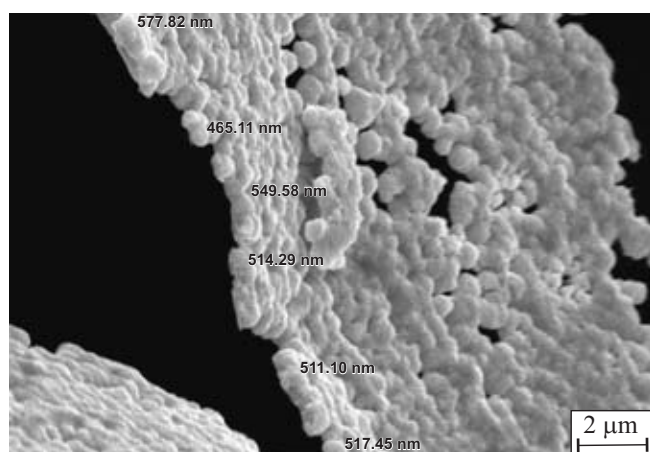
Otrzymane na katodzie stalowej cząstki proszku mają sferyczny kształt o różnych wymiarach zależnych od czasu pulsu katodowego w procesie elektrolizy (rys. 1). W przypadku jednosekundowego pulsu katodowego uzyskano cząstki miedzi o znacznie mniejszych wymiarach i węższym ich rozrzucie (40–72 nm) niż w przypadku dłuższego czasu, wynoszącego 60 s (rozrzut wymiarów 68–182 nm).

Otrzymanie płatków miedzi o odpowiedniej strukturze i wymiarach, zwłaszcza grubości, było możliwe dzięki zastosowaniu szeregu pulsów prądu katodowego, naprzemiennie z pulsami prądu anodowego, przy czym wartość prądu pierwszego pulsu katodowego była znacznie większa niż kolejnych. Zgodnie z prawem Farada, im większa jest gęstość prądu jednego cyklu tym krótszy jest czas cyklu i mniejsza liczba cykli potrzebnych do otrzymania warstwy o określonej grubości. Stosowanie cykli anodowych umożliwiło ponadto uzyskanie płatków miedzi o odpowiedniej strukturze, w cyklu anodowym bowiem są usuwane głównie dendryty, zachodzi wówczas elektrochemiczne polerowanie warstwy. W przypadku płatków (rys. 2) warunki elektrolizy



Rys. 1. Mikrofotografie SEM cząstek nanoproszków miedzi o budowie sferycznej otrzymanych na blaszce stalowej w elektrolicie przemysłowym o zawartości miedzi $0,2 \text{ g/dm}^3$, w różnych warunkach elektrolizy: a) $E = -0,4 \text{ V}$ (1 s), b) $E = -0,4 \text{ V}$ (60 s)

Fig. 1. SEM images of copper nanopowders of spherical shape obtained at stainless steel plate from industrial electrolytes of 0.2 g/l copper content and different electrolysis conditions: a) $E = -0,4 \text{ V}$ (1 s), b) $E = -0,4 \text{ V}$ (60 s)



Rys. 2. Mikrofotografia SEM płatków miedzi o grubości 500–600 nm otrzymanych na drodze elektrolizy galwanostaticznej ze zmianą kierunku prądu na katodzie stalowej

Fig. 2. SEM image of copper flakes of thickness approximately of 500–600 nm obtained by current pulse electrolysis with a reverse of the current direction at stainless steel cathode

były następujące: 6 pulsów: $i_1 = -0,025 \text{ A/cm}^2$ (30 s), $i_2 = +0,025 \text{ A/cm}^2$ (3 s), $i_3 = -0,01875 \text{ A/cm}^2$ (10 s), $i_4 = +0,025 \text{ A/cm}^2$ (3 s), $i_5 = -0,01875 \text{ A/cm}^2$ (10 s), $i_6 = +0,025 \text{ A/cm}^2$ (3 s); zawartość miedzi w elektrolicie 40 g/dm^3 .

Rysunki 3 i 4 przedstawiają przykładowe mikrofotografie SEM próbek kompozytów polimerowych z dodatkiem proszków (rys. 3) lub płatków miedzi (rys. 4). Jak widać, opracowany sposób wytwarzania kompozytów polimerowych pozwolił na otrzymanie materiału o stosunkowo równomiernym rozmieszczeniu napełniacza w osnowie polimerowej, niezależnie od jego zawartości.

Na podstawie mikrofotografii SEM można stwierdzić, że struktura nadcząsteczkowa kompozytów zależy

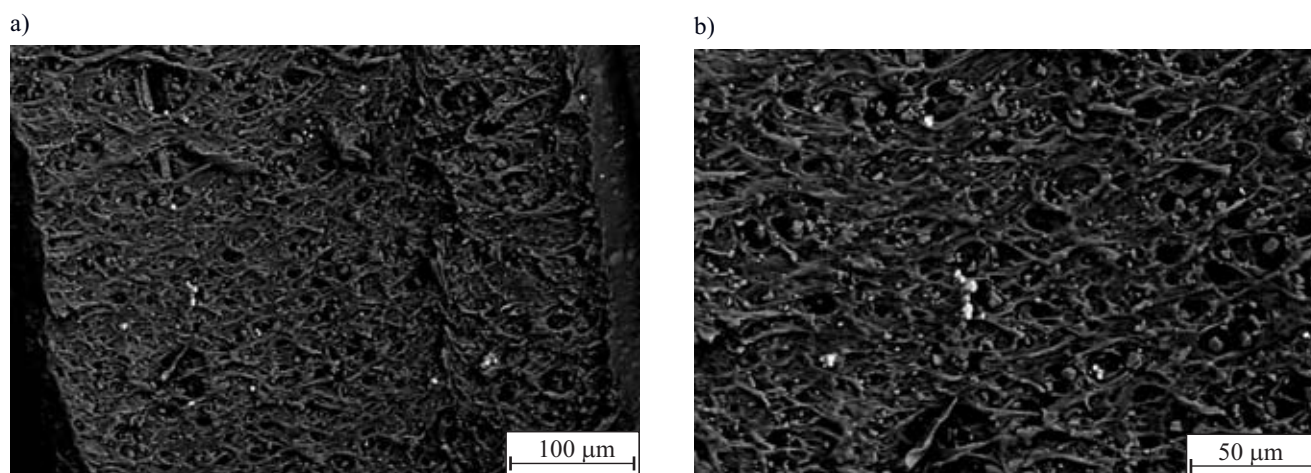
w dużej mierze od rodzaju stosowanej osnowy polimerowej. Zaobserwowane różnice są prawdopodobnie spowodowane różnymi oddziaływaniami na granicy faz polimer–napełniacz. W przypadku kompozytu na osnowie PE-LD (rys. 4b) występują liczne puste miejsca po wyciągniętych cząstkach napełniacza, świadczące o gorszej adhezji płatków miedzi do PE-LD niż do EVA (rys. 4a), PE-LLD (rys. 4c) oraz PP (rys. 4d), skutkującej gorszymi właściwościami mechanicznymi.

Właściwości mechaniczne

W tabeli 1 zestawiono właściwości mechaniczne kompozytów polimerowych na osnowie EVA, PE-LD, PE-LLD i PP, zawierających płatki miedzi o grubości 150 nm bądź 400 nm.

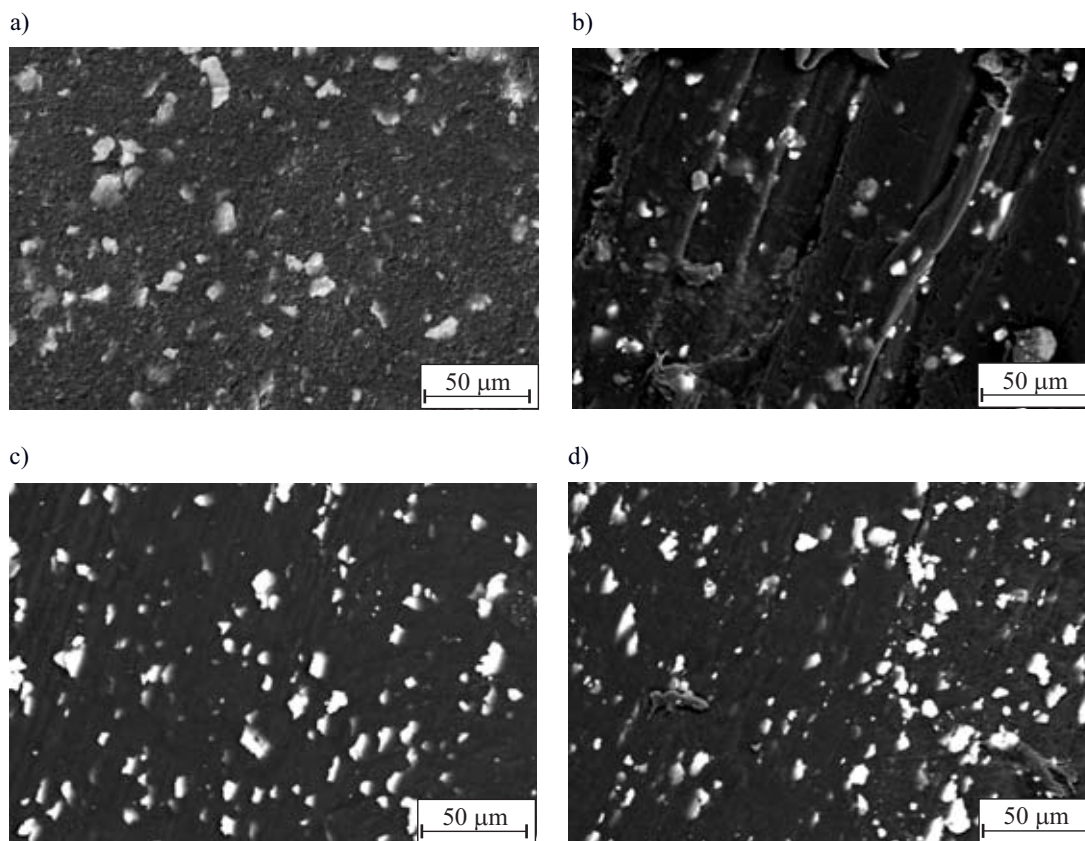
Kompozyty na osnowie EVA wykazują naprężenie przy zerwaniu większe niż nienapełniony polimer. Największą wartość naprężenia przy zerwaniu uzyskano w przypadku kompozytu z udziałem 40 % mas. napełniacza (wzrost o 33 %). Dodatek płatków miedzi do osnowy EVA również skutkuje wzrostem wydłużenia względnego przy zerwaniu, ale tylko do zawartości 2,5 % mas. napełniacza, po osiągnięciu maksymalnej wartości równej 191 %, bardzo wyraźnie zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału płatków miedzi w kompozycie, w badanym zakresie stężeń. Wartość wydłużenia przy zerwaniu zależy w niewielkim stopniu od grubości napełniacza. Większe niż nienapełnionego EVA wartości naprężenia oraz wydłużenia przy zerwaniu kompozytów na osnowie EVA może wskazywać na zachodzenie procesów międzyfazowych i ustabilizowanie struktury na poziomie mikrofazowym potwierdzone już w badaniach SEM.

Naprężenie przy zerwaniu kompozytów na osnowie polietylenu (PE-LD, PE-LLD) jest większe o 11–21 % niż nienapełnionego polimeru, i zależy zarówno od rodzaju



Rys. 3. Mikrofotografie SEM kompozytu polimerowego na osnowie PVC z udziałem nanoproszku miedzi otrzymanego na drodze elektrolizy potencjostatycznej z elektrolitów przemysłowych: a) 0,25 % mas. Cu, b) 1,25 % mas. Cu

Fig. 3. SEM images of polymer composite based on PVC filled with copper nanopowder obtained by potentiostatic electrolysis from industrial electrolytes: a) 0.25 wt. % Cu, b) 1.25 wt. % Cu



Rys. 4. Mikrofotografie SEM kompozytów polimerowych zawierających 20 % mas. płatków miedzi, na osnowie EVA (a), PE-LD (b), PE-LLD (c) oraz PP (d)

Fig. 4. SEM images of polymer composites based on EVA (a), PE-LD (b), PE-LLD (c), PP (d) containing 20 wt.% of copper flakes

stosowanego polietylenu, jak i od zawartości napełniacza. Dodatek płatków miedzi powoduje zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu, przy czym efekt ten jest znacznie większy w przypadku kompozytów na osnowie PE-LD (spadek o 26 % przy zawartości 20 % mas. napełniacza) niż kompozytów na osnowie PE-LLD (spa-

dek o 17 % przy zawartości 20 % mas. napełniacza). Zaobserwowane różnice wynikają prawdopodobnie z gorszej adhezji płatków miedzi do PE-LD niż do PE-LLD, co potwierdziły badania struktury metodą SEM (rys. 4).

Otrzymywane kompozyty na osnowie PP z dużym udziałem napełniacza (10 oraz 20 % mas.) charakteryzują

Tabela 1. Właściwości mechaniczne kompozytów polimerowych z udziałem płatków miedzi**T a b l e 1. Mechanical properties of polymer composites filled with copper flakes**

Zawartość napełniacza % mas.	Naprężenie przy zerwaniu, MPa					Wydłużenie względne przy zerwaniu, %				
	EVA + Cu 150 nm	EVA + Cu 400 nm	PE-LD + Cu 150 nm	PE-LLD + Cu 150 nm	PP + Cu 150 nm	EVA + Cu 150 nm	EVA + Cu 400 nm	PE-LD + Cu 150 nm	PE-LLD + Cu 150 nm	PP + Cu 150 nm
0,0	10,3	10,3	12,0	29,0	31,5	151	151	614	1196	855
0,1	12,4	12,1				178	198			
0,5	11,9	12,0				176	200			
1,0	11,9	12,1	14,0	35,0	27,7	181	205	612	1054	
2,5	12,1					191				
5,0	12,1	11,3				172	149			
10,0	11,6				28,5	145				665
15,0	11,5			33,3		130			1032	
20,0	11,4	10,7	13,0	33,1	25,5	95	89	456	988	630
25,0	11,4	10,8				68	43			
30,0	12,1	11,8	13,3			44	38	134		
35,0	13,5					29				
40,0	13,7	13,2				24	20			

się mniejszym naprężeniem i wydłużeniem przy zerwaniu niż nienapełniony PP. Obserwowane zmiany prawdopodobnie spowodowała częściowa degradacja PP podczas mieszania w trakcie wytłaczania.

Różnice wytrzymałości kompozytów zawierających miedź na osnowie EVA i kompozytów na osnowie poliolefin można wyjaśnić różnym stopniem dyspersji miedzi w osnowie polimerowej (tworzeniem się aglomeratów), wynikającym z odmiennych oddziaływań na granicy faz polimer-napełniacz, co potwierdziły badania struktury nadcząsteczkowej metodą SEM.

Właściwości elektromagnetyczne

Emisji promieniowania elektromagnetycznego z danego urządzenia do otoczenia (lub na odwrót) można przeszkodzić albo poprzez absorpcję tego promieniowania, albo poprzez jego odbicie w innym kierunku; materiały w konstrukcjach zabezpieczających przed EMI dzielą się zatem na: odbijające (ekranujące) lub absorbujące. Właściwości tych materiałów charakteryzuje się ilościowo za pomocą: efektywności ekranowania SE_T (ang. *Shielding Effectiveness*), wyrażonej równaniem (1) [3]:

$$SE_T = 10 \log(P_{in}/P_{out}) = SE_A + SE_R + SE_I \quad (1)$$

gdzie: P_{in} – amplituda składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej padającej na powierzchnię ekranującą, P_{out} – amplituda składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej, która przeniknęła przez powierzchnię ekranującą, SE_A – tłumienie absorpcyjne (zmniejszenie amplitudy) fali podczas jej przechodzenia przez wnętrze elementu ekranującego (pochlamanie fali), SE_R – tłumienie refleksyjne (zmniejszenie amplitudy) fali podczas jej odbicia od powierzchni ekranującej, SE_I – współczynnik uwzględniający osłabienie fali padającej podczas

jej wielokrotnych odbić we wnętrzu elementu ekranującego, zanedbywalny gdy $SE_A > 15$ dB.

Składowe równania można opisać wzorami [3]:

$$SE_A = 8,68\alpha l \quad (2)$$

$$SE_R = 20 \log \frac{|1+n|^2}{4|n|} \quad (3)$$

$$SE_I = 20 \log \left| 1 - \frac{1-n^2}{1+n^2} \exp(-2\gamma l) \right| \quad (4)$$

gdzie: l – grubość bariery ekranowania,

$$\alpha = f(\lambda_0, \epsilon_r, \delta) \quad (5)$$

$$n = f(\epsilon_r, \delta) \quad (6)$$

$$\gamma = f(\lambda_0, \delta, \epsilon_r) \quad (7)$$

λ_0 – długość fali, ϵ_r – część rzeczywista przenikalności względnej, ϵ_i – część urojona przenikalności względnej, ϵ_0 – stała dielektryczna próżni, δ – kąt stratności, $\tan \delta = \epsilon_i/\epsilon_r = \sigma/\epsilon_0\epsilon_r$, σ – przewodnictwo.

Oba parametry SE_A oraz SE_R są ściśle powiązane ze stałą dielektryczną i tangensem kąta δ (kąt stratności) [3]. Materiały o wartości $\tan \delta \gg 1$ są dobrymi przewodnikami elektrycznymi, a materiały, których $\tan \delta \ll 1$ – słabymi przewodnikami elektrycznymi. W przypadku, gdy $\tan \delta \gg 1$, właściwości ekranujące materiału są zależne głównie od wartości przewodnictwa, a nie przenikalności dielektrycznej. W przypadku, gdy $\tan \delta \ll 1$, wartość współczynnika przenikalności dielektrycznej odgrywa większą rolę.

Elektromagnetyczne właściwości kompozytów polimerowych zależą od wielu czynników, takich jak: przewodnictwo elektryczne, przenikalność elektryczna, jak również zawartość, struktura i wymiary napełniacza. W szczególności, wartość stosunku długości l do grubo-

ci d przewodzących cząstek napełniacza, zwany „współczynnikiem kształtu”, odgrywa istotną rolę w przewidywaniu właściwości ekranujących kompozytów polimerowych. Ogólnie, im większy „współczynnik kształtu” tym większa przenikalność elektryczna kompozytów polimerowych w odniesieniu do danego stężenia napełniacza [6, 12]. Dla uzyskania materiału o właściwościach ekranujących jest istotne również właściwe wymieszanie składników oraz zastosowanie odpowiedniej procedury wytworzenia kompozytu polimerowego.

Wartości przenikalności dielektrycznej i tangensa kąta stratności, wyznaczone w warunkach częstotliwości 1,9 GHz, kompozytów polimerowych na bazie EVA z udziałem płatków miedzi o grubości ok. 150 nm (współczynnik kształtu > 100) i ok. 400 nm (współczynnik kształtu ok. 50) przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2. Przenikalność dielektryczna (ϵ_r) oraz tangens kąta stratności ($\text{tg } \delta$) kompozytów polimerowych na osnowie EVA z udziałem płatków miedzi

T a b l e 2. The values of permittivity and loss tangent of polymer composites based on EVA filled with copper flakes

Zawartość napełniacza % mas.	Cu (150 nm)		Cu (400 nm)	
	ϵ_r	$\text{tg } \delta (-)$	ϵ_r	$\text{tg } \delta (-)$
0,0	3,52	0,006	3,52	1,000
0,1	3,63	0,007	3,52	0,009
0,5	3,81	0,010	3,78	0,027
1,0	3,84	0,014	3,94	0,035
5,0	4,98	0,039	4,48	0,138
10,0	6,27	0,059	4,89	0,284
20,0	10,27	0,079	8,22	0,324
25,0	12,11	0,082	10,24	0,342
30,0	15,63	0,079	14,08	0,330
40,0	22,98	0,078	21,96	0,303

Przenikalność dielektryczna badanych kompozytów zmienia się monotonicznie wraz ze wzrostem zawartości napełniacza (miedzi). Podobnie, zwiększa się też rzeczywista część przenikalności elektrycznej. Tangens kąta stratności kompozytów rośnie wraz ze wzrostem udziału płatków miedzi do stężenia ok. 25 %, po czym nie ulega dalszej zmianie. Badany kompozyt EVA/Cu charakteryzuje się więc niewielkim przewodnictwem elektrycznym, podczas gdy jego przenikalność dielektryczna jest stosunkowo duża, co wskazuje na zdolności ekranujące. Podobne właściwości zaobserwowano również w przypadku kompozytów polimerowych na osnowie PE-LD, PE-LLD oraz PP [11]. Przenikalność dielektryczna kompozytu rośnie wraz ze wzrostem wartości „współczynnika kształtu” napełniacza. Podobne wyniki badań otrzymano w odniesieniu do kompozytów z napełniaczem w postaci rurek węglowych – zaobserwowano, że lepsze właściwości ekranujące wykazywał kompozyt

z udziałem napełniacza o większym współczynniku kształtu [13].

Można również zauważyć pewną korelację między niektórymi właściwościami mechanicznymi i dielektrycznymi kompozytów polimerowych na osnowie EVA. Na podstawie danych z tabel 1 i 2 stwierdzono, że osiągnięte maksimum wartości kąta stratności w przybliżeniu jest skorelowane ze skokową zmianą wydłużenia względnego przy zerwaniu.

Zbadano również kompozyty polimerowe na osnowie twardego PVC napełnionego proszkiem miedzi otrzymanym na drodze elektrolizy potencjostatycznej z roztworów przemysłowych. Uzyskane proszki miały wymiary poniżej 1 μm . W badanym zakresie wraz ze wzrostem zawartości napełniacza, wartość przenikalności dielektrycznej i tangensa kąta stratności kompozytów również rośnie (tabela 3). Obserwowane zmiany są jednak mniej wyraźne niż w przypadku zastosowania płatków miedzi.

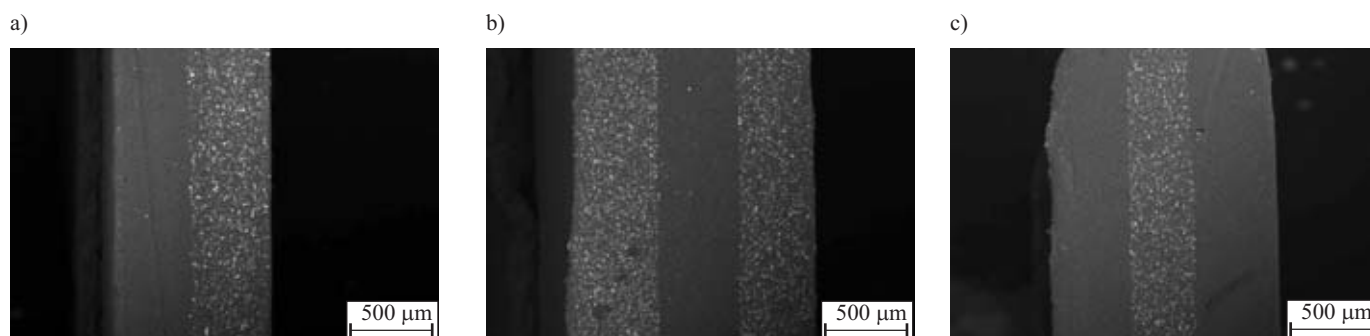
T a b e l a 3. Wartości przenikalności dielektrycznej (ϵ_r) i tangensa kąta stratności ($\text{tg } \delta$) kompozytów polimerowych na osnowie PVC z udziałem proszków miedzi

T a b l e 3. The values of permittivity and loss tangent of polymer composites based on PVC filled with copper powders

Zawartość napełniacza % mas.	2,659–2,667 GHz		4,892–4,921 GHz	
	ϵ_r	$\text{tg } \delta$	ϵ_r	$\text{tg } \delta$
0,00	2,98	0,013	2,98	0,011
0,25	3,00	0,014	2,97	0,012
0,74	3,05	0,015	3,04	0,014
1,23	3,07	0,017	3,06	0,015
2,34	3,16	0,019	3,12	0,018

Badania właściwości magnetycznych, opisane w pracach [11, 12], wykazały także, że w przypadku kompozytów polimerowych na osnowie zarówno EVA, jak i PE-LD, PE-LLD i PP, wzrostowi zawartości napełniacza miedziowego w kompozycie powyżej 1 %, towarzyszy spadek poniżej 1 wartości rzeczywistej części przenikalności magnetycznej. Oznacza to, że badane kompozyty polimerowe wykazują cechy typowe dla, tzw. metamateriałów. Metamateriały tego typu wykazują zarówno diamagnetyczne efektywne przenikalności magnetyczne (mniejsze od jedności), jak i bardzo duże (*in-plane*) efektywne przenikalności elektryczne. Pierwszy efekt jest związany z występowaniem prądów wirowych indukowanych w rozproszonym metalu, drugi zaś jest wywołany dużymi pojemnościami występującymi pomiędzy sąsiadującymi warstwami kompozytu polimerowego [14].

W celu zapewnienia ochrony przed promieniowaniem elektromagnetycznym w praktyce stosuje się warstwowe kompozyty polimerowe, wykorzystując wiele



Rys. 5. Mikrofotografie warstwowych kompozytów polimerowych na osnowie EVA z udziałem płatków miedzi. Zawartość napełniacza w poszczególnych warstwach (% mas.): a) 0/20, b) 20/0/20, c) 0/20/0

Fig. 5. Microphotographs of multilayer polymer composites based on EVA filled with copper flakes. Filler content in particular layers (wt. %): a) 0/20, b) 20/0/20, c) 0/20/0

warstw materiałów o różnych zdolnościach do absorpcji i odbicia promieniowania elektromagnetycznego. Efektywność ekranowania za pomocą takich materiałów jest większa dzięki występowaniu odbić na każdej granicy poszczególnych warstw (odbicie wewnętrzne) [15]. Najlepszą miarą efektywności ekranowania jest w tym przypadku dobroć układu Q oraz wartości przenikalności dielektrycznej i tangensa kąta stratności. W niniejszej pracy zbadano szereg materiałów: dwu- i trójwarstwowych, w których każda warstwa różniła się zawartością napełniacza miedziowego. Przykładową strukturę badanych kompozytów warstwowych ilustruje rys. 5. W tabeli 4 zestawiono wartości oznaczonych właściwości elektromagnetycznych materiałów wielowarstwowych. Jak widać, najlepsze działanie ekranujące, odniesione do kosztu materiału, wykazują materiały dwuwarstwowe.

T a b e l a 4. Przenikalność dielektryczna (ϵ_r), tangens kąta stratności ($\text{tg } \delta$) i dobroć układu (Q) warstwowych kompozytów polimerowych na osnowie EVA, z udziałem płatków miedzi o grubości 150 nm

T a b l e 4. The values of permittivity (ϵ_r), loss tangent ($\text{tg } \delta$) and quality factor (Q) of multilayer polymer composites based on EVA filled with copper flakes of thickness of 150 nm

Zawartość Cu w poszczególnych warstwach % mas. / % mas. / % mas.	ϵ_r	$\text{tg } \delta$	Q
5/20	6,57	0,091	176
5/20/5	5,71	0,076	167
20/5/20	7,58	0,120	83
0/5	3,97	0,029	889
5/5	4,57	0,044	499
20/20	8,97	0,088	138
0/20	6,21	0,075	230
5/0/5	4,15	0,037	458
20/0/20	7,07	0,094	109
0/20/0	5,11	0,054	272
0/5/0	3,73	0,021	890

PODSUMOWANIE

Zbadano właściwości mechaniczne, elektromagnetyczne oraz strukturę kompozytów polimerowych, w tym wielowarstwowych, na osnowie polimerów, takich jak: EVA, PE-LD, PE-LLD, PP oraz PVC, z udziałem proszków lub płatków miedzi jako napełniaczy, oceniając ich przydatność jako materiałów ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne.

Stwierdzono, że badane kompozyty cechują się mniejszą od jedności efektywną przenikalnością magnetyczną oraz względnie dużą efektywną przenikalnością dielektryczną, co jest charakterystyczne dla metamateriałów złożonych z dielektryka i metalu. W przypadku niektórych kompozytów zaobserwowano korelację między wartościami kąta stratności i wydłużenia względnego przy zerwaniu.

Wykazano także, że wśród badanych kompozytów dwu- i trójwarstwowych, o różnej zawartości napełniacza miedziowego w poszczególnych warstwach, najlepsze właściwości ekranujące, w odniesieniu do kosztu materiału, cechują materiały dwuwarstwowe.

LITERATURA

- Hoffman A. J., Alekseyev L., Howard S. S., Franz K. J., Wasserman D., Podolskiy V. A., Narimanov E. E., Sivco D. L., Gmachl C.: *Nature Mater.* 2007, **6**, 946.
- Koledintseva M. Y., Drewniak J., DuBro R.: *Prog. Electromagnet. Res. B* 2009, **15**, 197.
- Liu Z., Bai G., Huang Y., Ma Y., Du F., Li F., Guo T., Chen Y.: *Carbon* 2007, **45**, 821.
- Wong K. H., Pickering S. J., Rudd C. D.: *Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.* 2010, **41** (6), 693.
- Gelves G. A., Lin B., Sundararaj U., Haber J. A.: *Nanotechnology* 2008, **19**, 215 712.
- Chung D. D. L.: *Carbon* 2001, **39**, 279.
- Pat. PCT/PL 000 022 (2010).
- Łukomska A., Plewka A., Los P.: *J. Electroanal. Chem.* 2009, **633**, 92.

9. Łukomska A., Plewka A., Łoś P.: *J. Electroanal. Chem.* 2009, **637**, 50.
10. *Zgłosz. pat. P* 3922 82 (2010).
11. Łoś P., Łukomska A., Kowalska S., Jeziórska R., Krupka J.: *Polimery* 2011, **56**, 324.
12. Łoś P., Łukomska A., Kowalska S., Jeziórska R., Zaprzalski P., Krupka J.: *Mater. Sci. Poland* 2011, **29** (1), 35.
13. Wang L. L., Tay B. K., See K. K., Sun Z., Tan L. K., Lua D.: *Carbon* 2009, **47**, 1905.
14. Krupka J., Derzakowski K., Hartnett J. G.: *Meas. Sci. Technol.* 2009, **20**, 105 702.
15. Pande S., Singh B. P., Mathur R. B., Dhama T. L., Saini P., Dhawan S. K.: *Nanoscale Res. Lett.* 2009, **4**, 327.

ACHEMA

18 – 22 czerwca 2012

W dniach 18–22 czerwca 2012 roku we Frankfurcie nad Menem odbędzie się kolejna edycja targów AICHEMA – największych Międzynarodowych Targów Inżynierii Chemicznej, Ochrony Środowiska i Biotechnologii.

Na 140 tys. m² powierzchni wystawienniczej 3600 wystawców z całego świata, w tym 23 wystawców z Polski, zaprezentuje najnowsze osiągnięcia. Tematem przewodnim najbliższej edycji Targów będzie innowacyjne przesyłanie i magazynowanie energii.

Równoległe z targami odbędzie się Kongres, podczas którego ponad 27 000 uczestników wysłucha wykładów i weźmie udział w dyskusjach związanych z pełnym spektrum zagadnień inżynierii procesowej.

Firmy i instytucje zainteresowane wystawieniem się zachęcamy do jak najszybszego przesłania formularzy rejestracyjnych. Nadchodząca edycja targów AICHEMA cieszy się bowiem ogromnym zainteresowaniem i wiele sektorów jest już całkowicie zajętych.

W naszym Przedstawicielstwie można zakupić KARTY WSTĘPU NA TARGI (120 zł / karta jednorazowego wstępu oraz 320 zł / karta wstępu na wszystkie dni targowe).

Zapraszamy!

Przedstawicielstwo Targów Achema na Polskę

Osoba kontaktowa: Dorota Zapisek, tel.: 22 494 32 03

Dorota.Zapisek@poland.messefrankfurt.com

www.targifrankfurt.pl

