

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ
Кафедра медичної радіофізики

«На правах рукопису»

Робота допущена до захисту в ЕК
рішенням кафедри медичної радіофізики
від _____ 2026 року, протокол № ____.
Завідувач кафедри канд. фіз.-мат. наук, доцент
_____ Сергій РАДЧЕНКО

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА
на тему:
**«АНІЗОТРОПНІ МІКРОХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ СУЛЬФУРОВАНИХ
ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН»**

Виконав:

студент 2-го курсу магістратури
денної форми здобуття освіти
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОНП Біомедична фізика, інженерія та інформатика
Шушкевич Андрій Миколайович _____

Наукові керівники:

канд. хім. наук, с.н.с.
Гріщенко Людмила Миколаївна _____
канд. хім. наук
Кириченко Вадим Вікторович _____

Рецензент:

канд. ф.-м. наук, с.н.с.
Лісова Оксана Мирославівна _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань
Студент _____ Андрій ШУШКЕВИЧ

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. РАДІОЛОКАЦІЙНА НЕПОМІТНІСТЬ.....	9
1.1. Основні концепції радіопоглинання	9
1.2. Механізми поглинання мікрохвиль.....	11
1.2.1. Діелектричні втрати	12
1.2.2. Магнітні втрати	14
1.2.3. Втрати на вихрові струми.....	16
1.2.4. Багаторазове розсіювання та інтерференційні ефекти.....	18
1.3. Зменшення радіолокаційної ефективної площі розсіювання (ЕПР).....	19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ТА РАДІОФІЗИЧНІ МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ	25
2.1. Радіофізичні методики визначення мікрохвильових властивостей.....	25
2.1.1. Матриця розсіювання та S-параметри	25
2.1.2. Методика дослідження мікрохвильових характеристик.....	26
2.2. Методи дослідження структурних та спектроскопічних характеристик .	28
2.2.1 Скануюча електронна мікроскопія (SEM)	29
2.2.2. Методика вимірювання провідності	29
2.2.3 ІЧ-Фур'є спектроскопія	30
2.2.4. Методика модифікування зразків вуглецевих волокон парою сірки	31
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ	33
3.1 Результати дослідження питомого опору та питомої провідності модифікованих вуглецевих волокон	33
3.2 Результати дослідження вихідних та сірковмісних ВВ Бус методом ІЧ-Фур'є спектроскопії.....	35
3.3. Результати дослідження вихідних та сірковмісних вуглецевих волокон ВВ ПАН методом ІЧ-Фур'є спектроскопії	38
3.4 Результати дослідження вихідних та сірковмісних вуглецевих волокон методом SEM.....	40
3.4.1 Морфологія та елементний склад вихідного та сульфурованих зразків вуглецевого волокна Бусофіт.....	40
3.4.2 Морфологія та елементний склад вуглецевих волокон на основі поліакрилонітрилу (ВВ ПАН)	43

3.5. Мікрохвильові властивості вуглецевих волокон	46
3.5.1. Аналіз частотних залежностей пропускання ВВ ПАН (S_{21}).....	46
.....	49
3.5.2. Аналіз частотних залежностей відбиття ВВ ПАН (S_{11})	50
3.5.3. Розрахунок поглинальної здатності та коефіцієнта анізотропії ВВ ПАН	51
3.5.4. Аналіз частотних залежностей коефіцієнта відбиття ВВ Бус (S_{11})....	53
3.5.5. Аналіз частотних залежностей коефіцієнта пропускання ВВ Бус (S_{21})	58
3.5.6. Розрахунок поглинальної здатності та коефіцієнта анізотропії ВВ Бус	62
ВИСНОВКИ.....	65
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	68
ДОДАТОК 1	73
ДОДАТОК 2.....	74

РЕФЕРАТ

Дипломна робота магістра: 75 сторінок, 37 джерел, 20 рисунків, 7 таблиць.

Дипломна робота присвячена дослідженню анізотропних мікрохвильових властивостей сульфурованих вуглецевих волокон на основі поліакрилонітрилу (ВВ ПАН) та віскози (ВВ Бусофіт). У роботі досліджено вплив хімічного модифікування парами сірки при різних температурах (400 – 800 °С) на електромагнітні характеристики матеріалів у мікрохвильовому діапазоні, зокрема на поведінку коефіцієнтів відбиття (S_{11}) та пропускання (S_{21}) залежно від орієнтації поляризації падаючої хвилі відносно осі волокон. У роботі встановлено, що сульфуризація вуглецевих волокон ПАН та Бусофіт призводить до формування розвиненої дефектної структури поверхні та введення різних типів сірковмісних функціональних груп (сульфонів, сульфоксидів, сульфідів, меркаптогруп та тіофеноподібних структур) без руйнування механічної цілісності волокон. Вміст сірки у сульфурованих зразках становить від 5,3 до 14,9 мас.% для волокон ПАН та від 7,87 до 31,62 мас.% для волокон Бусофіт. Показано, що вуглецеві волокна Бусофіт у всьому діапазоні температур термообробки демонструють властивості "мікрохвильового дзеркала", відбиваючи 80 – 95% падаючої енергії. Волокна Бусофіт є високоефективним електромагнітним екраном, що стабільно блокує понад 99% випромінювання (S_{21} нижче -20 дБ), а максимальна непрозорість досягається у зразку ВВ Бус/S2 600. Для волокон ПАН встановлено, що проходження електромагнітної енергії через усі досліджені зразки є дуже низьким (не більше 1 – 4% енергії). Виявлено виражену поляризаційну анізотропію: мінімальне проходження хвилі спостерігається при паралельній орієнтації вектора електричного поля відносно осі волокон (0°), а максимальне - при перпендикулярній (90°). Показано, що зразки ВВ ПАН/S2 400 та ВВ ПАН/S2 500 демонструють гострі резонансні провали у проходженні, які зменшуються при підвищенні температури обробки до 700 °С. Отримані результати мають прикладне значення для розробки анізотропних електромагнітних екранів, частотно-селективних поверхонь та

поляризаційно-чутливих мікрохвильових компонентів у галузях телекомунікацій, авіації та радіоелектроніки.

Ключові слова: вуглецеві волокна, сульфуровання, мікрохвильове поглинання, електромагнітне екранування, анізотропія, поляризаційна залежність, діелектричні втрати, вуглецеві волокна, коефіцієнт відбиття, коефіцієнт пропускання, частотно-селективна поверхня.

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

- АПФ** (APP) - Амоній поліфосфат (поліфосфат амонію)
- БВНТ** (MWCNTs) - Багатостінні вуглецеві нанотрубки
- БЦ** (BC) - Бактеріальна целюлоза
- ВА** - Вуглецевий аерогель
- ВВ** (CFs) - Вуглецеві волокна
- ВН** - Вуглецеві нанолісти
- ВНТ** (CNTs) - Вуглецеві нанотрубки
- ВОГ** (rGO) - Відновлений оксид графену
- ВП** (CF) - Вуглецеві піни
- ВС** (CB) - Вуглецева сажа
- ЕПДМ** (EPDM) - Етилен-пропілен-дієновий мономер
- ЕПР** (RCS) - Ефективна площа розсіювання
- ЕШСП** (EAB) - Ефективна ширина смуги поглинання
- ІЧ** - Інфрачервоний (спектр / випромінювання)
- КЗП** (CIP) - Карбонільний залізний порошок
- МОК** (MOF) - Метало-органічні каркаси
- НВЧ** - Надвисока частота (мікрохвильове випромінювання)
- НЦА** (NCA) - Наноцелюлозний аерогель
- ОВНТ** (SWCNTs) - Одностінні вуглецеві нанотрубки
- ОГ** (GO) - Оксид графену
- ОІО** (ITO) - Оксид індію-олова

ПАНІ (PANI) - Поліанілін

ПДМС (PDMS) - Полідиметилсилоксан

ПІ (PI) - Поліімід

ПММА (PMMA) - Поліметилметакрилат

РПМ - Радіопоглинаючі матеріали

РФА - Рентгенофазовий аналіз

РФЕС (XPS) - Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

СЕМ (SEM) - Скануюча електронна мікроскопія

ССМ (SSM) - Симетрична сендвічева мікростільникова структура

ТГА - Термогравіметричний аналіз

ТЕМ (TEM) - Трансмісійна електронна мікроскопія

ЧСП (FSS) - Частотно-селективна поверхня

ВСТУП

Бурхливий розвиток телекомунікаційних технологій, систем радіолокації, портативної електроніки в останні десятиріччя зумовив гостру потребу у створенні нових високоефективних матеріалів для екранування електромагнітного випромінювання. Надійний захист від електромагнітних перешкод є критично важливим не лише для забезпечення безперебійної роботи чутливих пристроїв, але й для вирішення специфічних завдань у сфері технологій зниження радіолокаційної помітності. Серед широкого спектра радіопоглинальних і радіоекрануючих матеріалів особливу увагу привертають структури на основі вуглецю завдяки їхній низькій питомій вазі, високій хімічній і термічній стійкості, а також можливості гнучкого регулювання електрофізичних характеристик.

На практиці вуглецеві волокна найчастіше використовуються не як окремі ізолювані нитки, а у вигляді тканих матеріалів, що формують складні макроскопічні структури. У таких системах важливо розрізняти два масштаби: якщо на мікрорівні кожна окрема нитка виступає класичною 1D-структурою з відповідним розподілом властивостей, то на макрорівні переплетення цих ниток у двох напрямках (основа та піткання) створює повноцінне 2D-полотно. Це забезпечує розподіл електродинамічного навантаження у двовимірній площині, формуючи складнішу, макроскопічну анізотропію. Властивості такої тканини, зокрема параметри відбиття та пропускання електромагнітної хвилі, будуть суттєво змінюватися залежно від кута падіння випромінювання та орієнтації його вектора поляризації відносно осей симетрії полотна, що відкриває шлях до створення просторово-селективних екрануючих матеріалів.

Проте, незважаючи на високу електропровідність вихідних вуглецевих тканин, їхнє безпосереднє використання як ефективних мікрохвильових поглиначів часто ускладнюється проблемою неузгодженості імпедансів. Через занадто високу провідність значна частина мікрохвильової енергії відбивається

від поверхні 2D-полотна, замість того щоб проникати в його об'єм і розсіюватись. Одним із найперспективніших шляхів подолання цієї проблеми є спрямована хімічна модифікація волокон, зокрема гетероатомне легування сіркою (сульфування). Введення атомів сульфуру у вуглецеву матрицю призводить до перерозподілу електронної густини, утворення топологічних дефектів та виникнення нових дипольних центрів. Це може дозволити оптимізувати рівень провідності тканини для кращого узгодження імпедансів і водночас значно посилити механізми діелектричних втрат, такі як поляризація дефектів та міжфазна поляризація між переплеченими волокнами.

Зважаючи на вищезазначене, дослідження впливу сульфування на мікрохвильові властивості вуглецевих волокон з урахуванням макроскопічної 2D-анізотропії їхніх тканих структур становить значний науковий та практичний інтерес. Дана дипломна робота спрямована на комплексне вивчення електродинамічних характеристик таких модифікованих матеріалів, зокрема в X-діапазоні частот (8–12 ГГц), який є ключовим для багатьох радіолокаційних та телекомунікаційних систем. Отримані результати дозволять розширити фундаментальні уявлення про механізми взаємодії електромагнітного випромінювання з анізотропними вуглецевими тканинами та обґрунтувати перспективи їх практичного впровадження як ефективних, легких та структурно міцних радіопоглиначів нового покоління.

РОЗДІЛ 1. РАДІОЛОКАЦІЙНА НЕПОМІТНІСТЬ

1.1. Основні концепції радіопоглинання

Радіопоглинаючі матеріали (РПМ) - це матеріали, що використовуються для зменшення ефективної площі розсіювання (ЕПР) цільового об'єкта (рис. 1.1). Поглинаючи електромагнітні хвилі та перетворюючи їх на інші форми енергії (наприклад, тепло), РПМ зменшують інтенсивність відбитих радіолокаційних хвиль, тим самим знижуючи ймовірність виявлення цілі (рис. 1.2a) [1]. Основи використання радіопоглинаючих матеріалів базуються на властивостях поширення електромагнітних хвиль у матеріалі, зокрема з огляду на їх діелектричну проникність (ϵ_r) та магнітну проникність (μ_r), які впливають на узгодження імпедансу та поглинання енергії електромагнітних хвиль.



Рис. 1.1. Застосування вуглецевих радіолокаційно-інфрачервоно сумісних стелс-матеріалів.

Коли електромагнітна хвиля потрапляє в радіопоглинаючий матеріал, для ідеального поглинання потрібно, щоб поверхневий імпеданс матеріалу відповідав імпедансу вільного простору, щоб мінімізувати відбиття та послабити падаючу електромагнітну хвилю всередині матеріалу (рис. 1.2 b) [2,3].

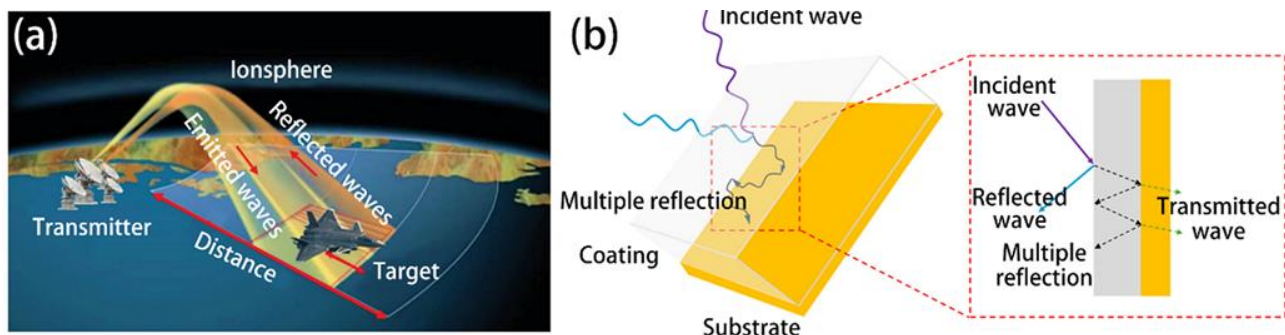


Рис. 1.2: (a) Схематична візуалізація принципу роботи радару [1]; (b) множинне відбиття електромагнітних хвиль у покритті [3].

Отже, проектування радіопоглинаючих матеріалів вимагає всебічного врахування діелектричної та магнітної проникності та товщини матеріалу для

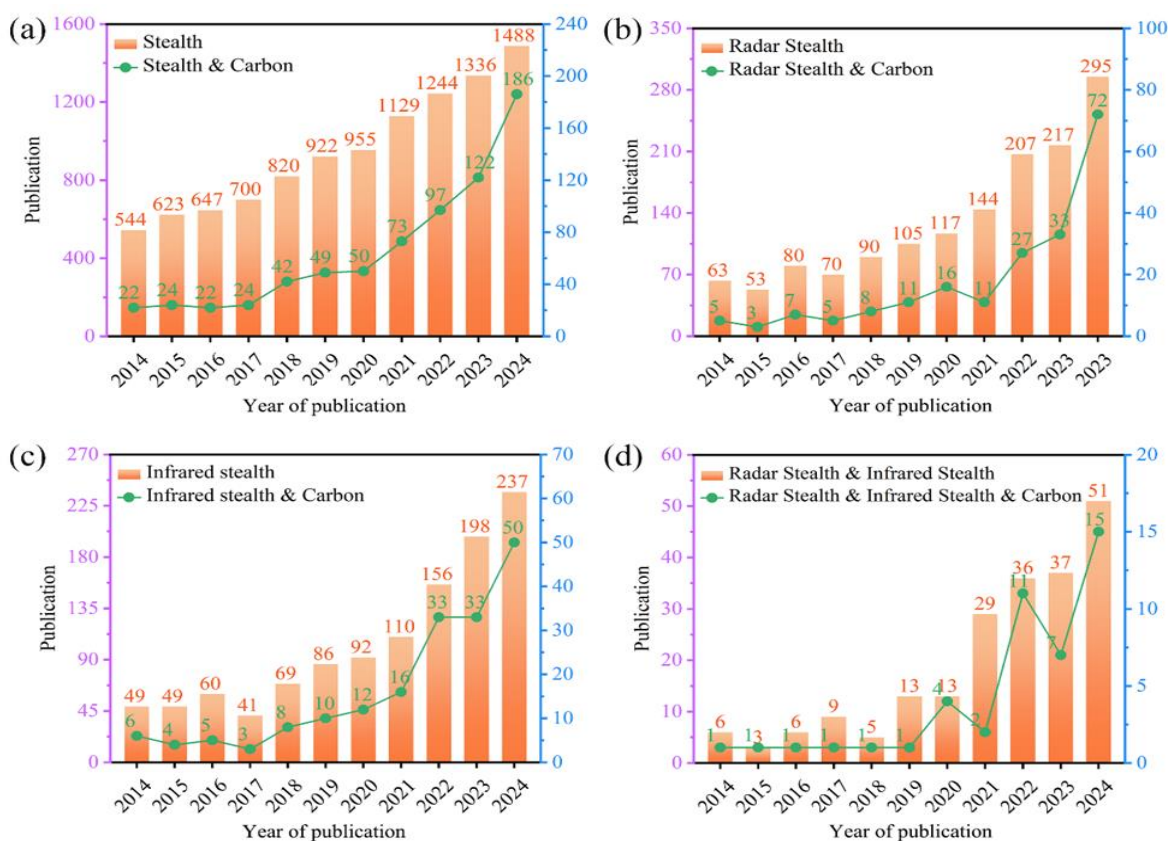


Рис. 1.3.Опубліковані статті за останнє десятиліття (з бази Web of Science). Дані щодо публікацій були зібрані окремо за ключовими словами у грудні 2024 року. (a) “Stealth” та “Stealth & Carbon”.(b) “Radar Stealth” та “Radar Stealth & Carbon”. (c) “Infrared Stealth” та “Infrared Stealth & Carbon”.(d) “Radar Stealth & Infrared Stealth” та “Radar Stealth & Infrared Stealth & Carbon”.

досягнення ефективного поглинання електромагнітних хвиль. Очевидно, що з розвитком матеріалознавства майбутні дослідження будуть спрямовані на підвищення продуктивності радіопоглинаючих матеріалів за допомогою інноваційного проектування матеріалів та композитних процесів їх створення для досягнення ширшого діапазону частот та вищої ефективності поглинання [4]. Протягом останнього десятиріччя численні дослідження вуглецевих матеріалів довели їх важливість для майбутніх стелс-систем (рис. 1.3).

1.2. Механізми поглинання мікрохвиль

Різні діапазони відповідають різним властивостям непомітності (рис. 1.4) [5]. Дослідження механізмів поглинання мікрохвиль радаром є фундаментальним для розробки ефективних радіопоглинаючих матеріалів. Коефіцієнти відбиття та поглинання радіолокаційних хвиль у матеріалі слугують ключовими показниками для оцінки ефективності поглинання хвиль. **Втрати на відбиття (RL)** можна математично виразити за допомогою наступного рівняння [6]:

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right| \quad (1.1)$$

де Z - поверхневий імпеданс матеріалу, а Z_0 - імпеданс вільного простору.

Коефіцієнт поглинання (A) визначається як [7]:

$$A = 1 - R - T \quad (1.2)$$

де T - коефіцієнт пропускання, а R - коефіцієнт відбиття. Коли матеріал здатний ефективно поглинати хвилі, і R , і T будуть дуже малими, в результаті чого A буде близьким до 1, а більша частина енергії буде поглинатись матеріалом.

З метою оптимізації поглинання радіопоглинаючими матеріалами часто використовується чвертьхвильовий ($\lambda/4$) дизайн. Принцип цього дизайну полягає

в тому, що коли товщина матеріалу становить чверть довжини падаючої хвилі, відбита хвиля буде інтерферувати з падаючою хвилею з різницею фаз 180 градусів, що призводить до взаємного гасіння відбитих хвиль для досягнення оптимального ефекту поглинання [8].

Розуміючи та оптимізуючи різні фізичні механізми, такі як діелектричні втрати, магнітні втрати, втрати на вихрові струми та ефекти багаторазового розсіювання та інтерференції, можна значно покращити поглинальну здатність матеріалів для електромагнітних хвиль [9]. У цьому розділі ці механізми поглинання детально розглядаються з прикладами відповідних досліджень.

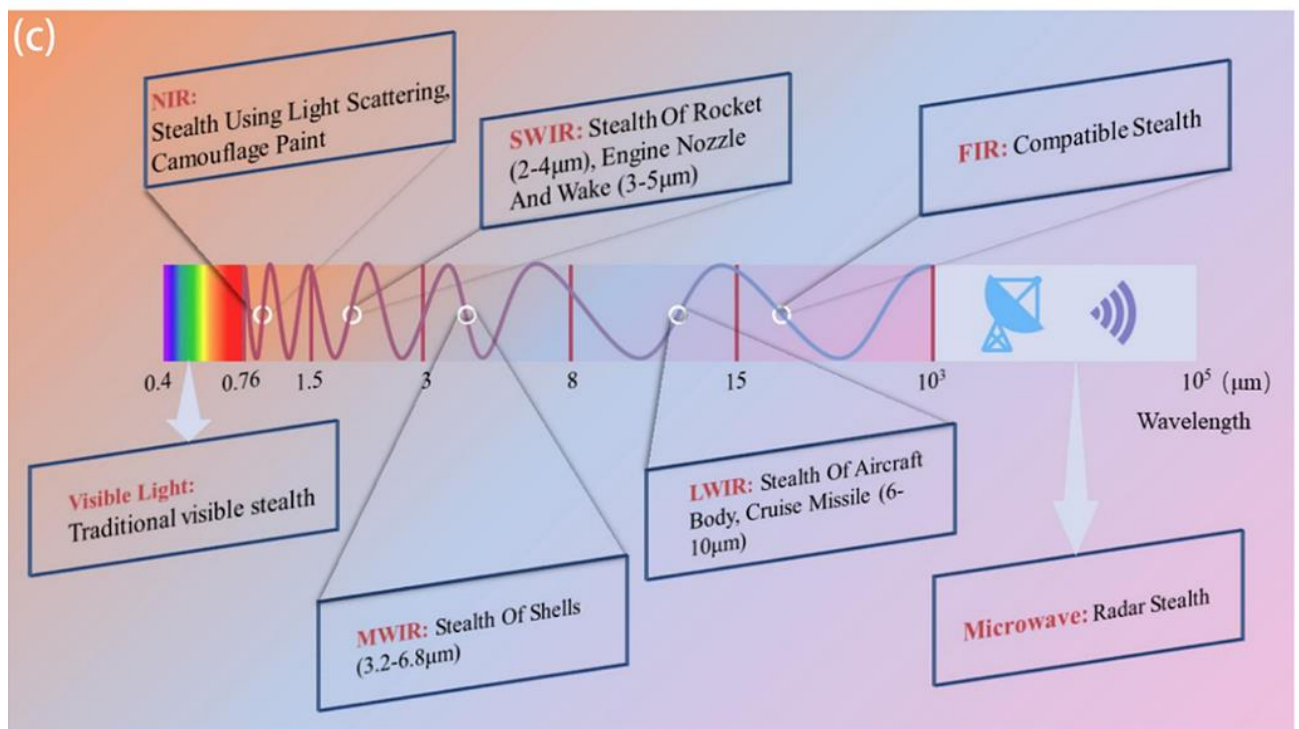


Рис. 1.4. Порівняння різних діапазонів хвиль та відповідних застосувань технологій малопомітності [5].

1.2.1. Діелектричні втрати

Діелектричні втрати - це розсіювання енергії, що виникає внаслідок зміщення зарядів і поляризації диполів, індукованих електромагнітною хвилею, що взаємодіє з діелектричним матеріалом. Коли електромагнітна хвиля проходить через матеріал, заряди всередині цього матеріалу не можуть миттєво

реагувати на зовнішньо прикладене електричне поле. Ця затримка в поляризації призводить до розсіювання енергії у вигляді тепла, що в кінцевому підсумку спричиняє поглинання електромагнітної хвилі [10]. Діелектричні втрати можна описати за допомогою **тангенса кута діелектричних втрат ($\tan \delta_e$)**, який задається формулою [11]:

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.3)$$

де ε' — дійсна частина діелектричної проникності матеріалу, що представляє кількість електричної енергії, яку матеріал здатний накопичувати, а ε'' — уявна частина діелектричної проникності, що означає втрату енергії всередині матеріалу. Чим більший тангенс кута втрат, тим сильніший ефект діелектричних втрат і вища здатність поглинання хвиль.

Ху та ін. використовували мікрохвильову та карботермічну редукцію для отримання унікальних та нових двовимірних композитів SiC/C, схожих на аккордеон [12]. Ця унікальна двовимірна структура надає носіям заряду більше шляхів для покращення втрат провідності та посилення загальних характеристик поглинання хвиль (рис. 1.5a). SiC/C-2 (температура карботермічної редукції 1400°C) демонструє чудові мінімальні втрати на відбиття -54,52 дБ на частоті 8,72 ГГц, при цьому маючи надзвичайно низький вміст наповнювача - лише 3%. Ефективний діапазон поглинання охоплює від 7,60 ГГц до 18 ГГц, що становить загальну смугу пропускання 11,40 ГГц. Важливо, що це ефективне поглинання досягається при загальній товщині всього 1,2 мм, що становить приблизно 71,25% від усього розглянутого діапазону частот, де товщина змінюється від 1,23 мм до 2,43 мм [12]. Іншим прикладом є синтез порожнистих вуглецевих сфер зі складною гетерогенною структурою, здійснений за допомогою простого та ефективного методу росту *in situ*, розробленого Yu та ін [13]. У цьому методі MXene та вуглецеві матеріали створюють щільну провідну мережу під час процесу поглинання електромагнітних хвиль, створюючи таким чином

оптимальне середовище для втрат провідності та демонструючи чудові можливості поглинання електромагнітних хвиль (рис. 1.5 b). Максимальна ефективна смуга поглинання досягає 7,20 ГГц при товщині 2,1 мм, тоді як мінімальні втрати на відбиття становлять -53,99 дБ.

1.2.2. Магнітні втрати

Магнітні втрати - це втрати енергії, спричинені зміною намагніченості магнітного матеріалу в прикладеному магнітному полі. Рух магнітних доменів, гістерезисні ефекти та явища магнітного резонансу в магнітних матеріалах призводять до магнітних втрат і є одним із важливих механізмів поглинання мікрохвиль радаром. Магнітні втрати, що включають втрати на резонанс

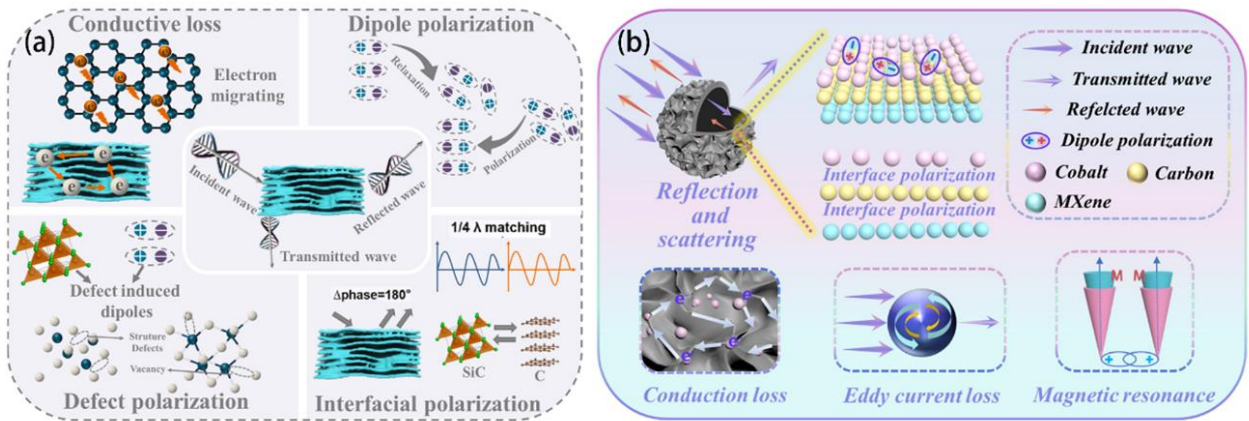


Рис. 1.5. (a) Схематичне зображення механізму поглинання електромагнітних хвиль (EMX) у двовимірних гофрованих композитах SiC/C [12]; (b) схема механізму поглинання електромагнітних хвиль у MXene@Co/C [13].

доменних стінок, гістерезисні втрати, втрати на вихрові струми, а також обмінний резонанс та природний резонанс, зазвичай виникають внаслідок релаксаційних процесів, що відбуваються під час намагнічування. Магнітні втрати можна виразити через уявну частину **магнітної проникності (μ_r)** [14]:

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (1.4)$$

де μ' представляє дійсну частину проникності, що вказує на здатність матеріалу накопичувати магнітну енергію. Натомість, μ'' позначає уявну частину

проникності, що відображає схильність матеріалу до магнітних втрат. Магнітні втрати мають місце переважно під час зміщення доменних стінок або ефектів магнітного резонансу в магнітних матеріалах.

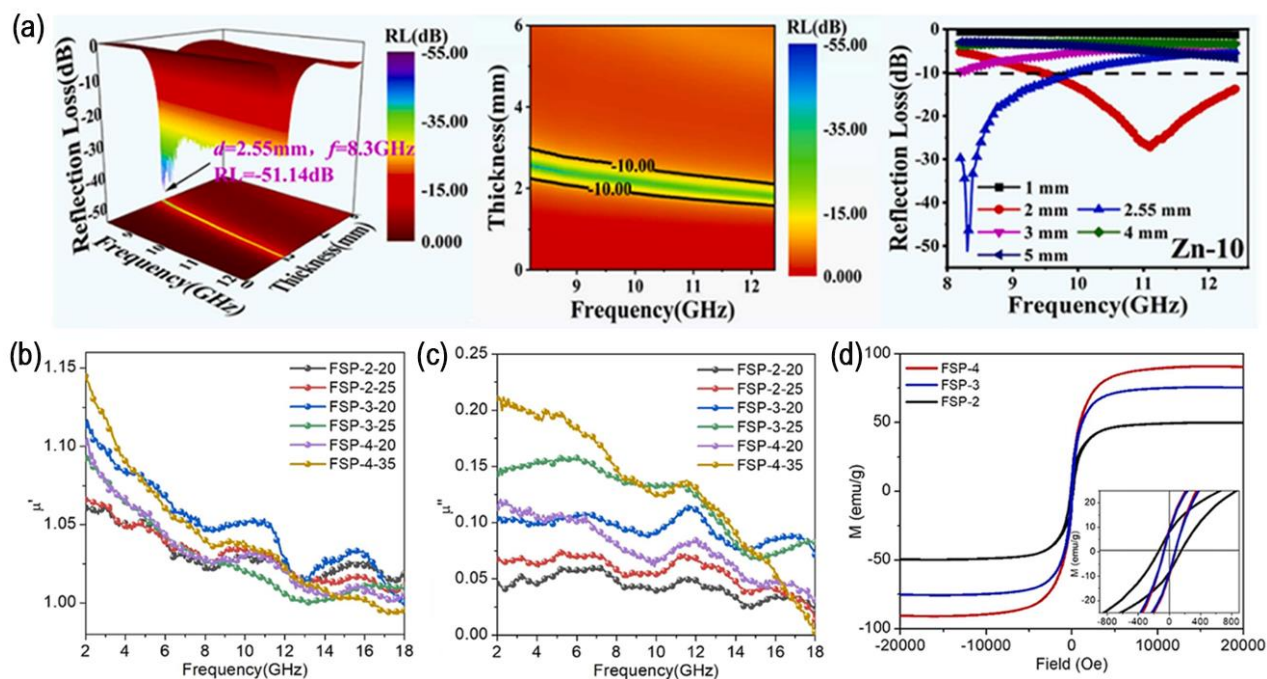


Рис. 1.6. (а) Втрати на відбиття: пористий матеріал Fe/C, отриманий на основі біомаси грибів та активований ZnCl_2 [15]; (b-с) дійсна частина магнітної проникності (μ'); (е) уявна частина магнітної проникності (μ'') та (d) петля гістерезису для $\text{FeNi-NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{@PC}$ [16].

Su та ін. використовували $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (нітрат заліза) як джерело заліза, яке може забезпечити отримання магнітних частинок Fe під час високотемпературної карбонізації, і синтезували пористий матеріал Fe/C, отриманий з грибної біомаси шляхом активації ZnCl_2 [15]. Ці магнітні частинки є ключовими для досягнення магнітних втрат, коли на них діє мікрохвильове магнітне поле, це викликає обертання магнітних доменів всередині частинок та процес намагнічування, що споживає мікрохвильову енергію. Крім того, на межі розділу композиту, утвореного частинками Fe та вуглецевим матеріалом,

виникає міжфазна поляризація, що додатково збільшує магнітні втрати і тим самим покращує властивості поглинання мікрохвиль матеріалу (рис. 1.6 а).

Лі та ін. сформували пористий композитний нанолістовий матеріал, що містить магнітні FeNi/NiFe₂O₄ та діелектричні наночастинки SiO₂ [16]. Поверхневі атомні магнітні моменти магнітних наночастинок призвели до нерівномірного просування через дефекти вуглецю, локальні магнітні моменти утворилися на межах розділу FeNi-C та NiFe₂O₄-C, і це нерівномірне просування індукує обмінний резонанс, що призводить до магнітних втрат (рис. 1.6 b-d).

1.2.3. Втрати на вихрові струми

Втрати на вихрові струми - це розсіювання енергії внаслідок індукованих струмів, що створюються електромагнітними хвилями всередині провідного матеріалу. Коли електромагнітна хвиля потрапляє в провідний матеріал, всередині нього індукуються вихрові струми, які спричиняють розсіювання тепла через опір, поглинаючи таким чином енергію електромагнітної хвилі [17].

Коефіцієнт вихрових струмів (C_0) зазвичай використовується для визначення форми магнітних втрат і розраховується як [18]:

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1} \quad (1.5)$$

де C_0 - коефіцієнт вихрових струмів (eddy current coefficient).

μ' - дійсна частина комплексної магнітної проникності (**реальна складова**), що описує здатність матеріалу накопичувати магнітну енергію.

μ'' - уявна частина комплексної магнітної проникності (**уявна складова**), що характеризує **втрати енергії** під час перемагнічування (тобто магнітні втрати).

f - частота електромагнітного поля (у герцах, Гц).

Bala та ін. поєднали наночастинки нікелевого фериту з вуглецевим матеріалом методом механічного легування для утворення композитного матеріалу з магнітними та діелектричними властивостями [19]. Коли ці магнітні частинки поміщаються в змінне електромагнітне поле, всередині частинок індукуються вихрові струми. Введення вуглецевого матеріалу покращує загальну провідність композитного матеріалу, а також сприяє генерації вихрових струмів та збільшує втрати на вихрові струми під впливом змінного електромагнітного поля.

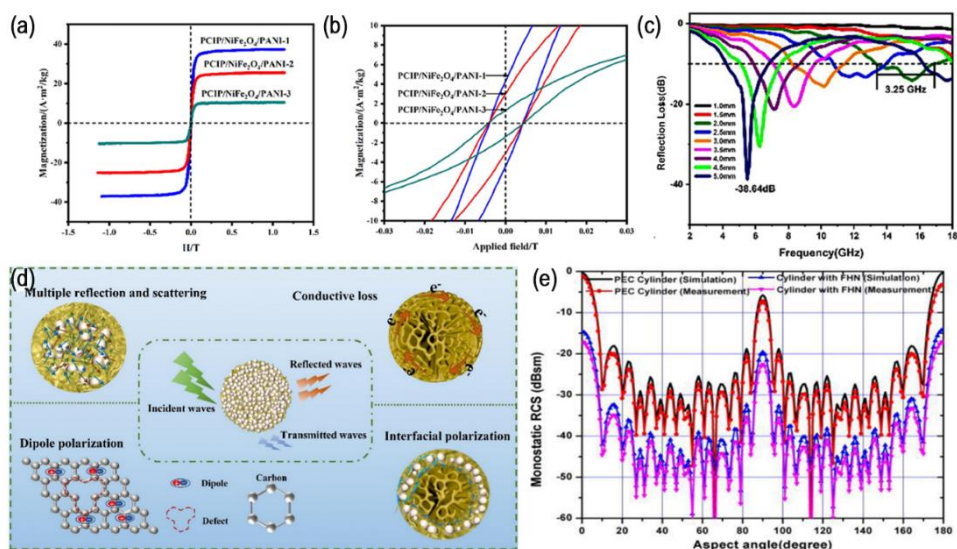


Рис. 1.7. (a-b): петлі гістерезису та збільшене зображення намагніченості пористого композиту з карбонільного заліза/NiFe₂O₄/поліаніліну; (c): криві RL – частота для пористого карбонільного заліза/NiFe₂O₄/поліаніліну [20]; (d): схематична діаграма механізму поглинання EMX у композитах порошку карбонізованих цукрових залишків@ZnO@ZnSe [23]; (e): порівняння змодельованої та виміряної моностатичної ефективної площі розсіювання циліндра при вертикальній поляризації [26].

Wu та ін. розробили пористий композит на основі карбонільного заліза/NiFe₂O₄/поліаніліну, що поглинає хвилі та має широкосмугові можливості поглинання мікрохвиль, де втрати на вихрові струми в основному походять від провідності всередині матеріалу [20]. У змінному електромагнітному полі

всередині провідного матеріалу генеруються індуковані струми, які утворюють замкнуті контури, тобто вихрові струми всередині матеріалу. Через наявність електричного опору вихрові струми перетворюють електромагнітну енергію на теплову під час протікання, генеруючи таким чином втрати. Введення поліаніліну (PANI), як провідного полімеру, підвищує електропровідність матеріалу, що робить його більш схильним до втрат на вихрові струми під впливом електромагнітного випромінювання (рис. 1.7 а-б). Результати показали, що композити демонструють широку смугу пропускання та сильні поглинальні характеристики з мінімальними втратами на відбиття 45,45 дБ та ефективною смугою поглинання 7,5 ГГц при додаванні PANI на рівні 0,7 мл (рис. 1.7 с).

1.2.4. Багаторазове розсіювання та інтерференційні ефекти

Багаторазове розсіювання та інтерференційні ефекти використовуються для подовження шляху поширення електромагнітних хвиль через численні відбиття, розсіювання та інтерференцію електромагнітних хвиль у матеріалах із багат шаровими або пористими структурами, тим самим посилюючи ефект поглинання хвиль. Багат шарова структура може ефективно розширити смугу поглинання та покращити характеристики поглинання в різних діапазонах частот [21].

Wu та ін. синтезували композит на основі MXene з порожнистою структурою "ядро-оболонка", підтримуваний кобальт-вуглецевим (C-Co) екзоскелетом та внутрішньо вирощеними багатостінними вуглецевими нанотрубками (MWCNTs), де сферична оболонка MXene забезпечує численні внутрішні шляхи відбиття та розсіювання для електромагнітних хвиль. Ця структура оптимізує характеристики поглинання мікрохвиль, збільшуючи шлях поширення електромагнітних хвиль усередині матеріалу, тим самим покращуючи коефіцієнт поглинання. Тим часом, MWCNTs, вирощені всередині

сферичної оболонки MXene утворюють унікальну провідну мережу. З одного боку, ці вуглецеві нанотрубки збільшують провідність матеріалу. З іншого боку, вони сприяють багаторазовому розсіюванню електромагнітних хвиль всередині матеріалу, тим самим посилюючи здатність матеріалу до втрат. По-перше, такий структурний дизайн не тільки покращує узгодження імпедансу матеріалу. По-друге, він підсилює його здатність послаблювати електромагнітні хвилі [22].

Не та ін. синтезували новий потрібний композитний матеріал на основі біомаси з деревного вугілля, покритого ZnO та ZnSe, з використанням гідротермального методу. Матеріал має структуру "ядро-оболонка", в якій порошок карбонізованих залишків цукру (CBP) виступає ядром, а ZnO та ZnSe - оболонкою. Цей дизайн сприяє багаторазовому відбиттю та розсіюванню електромагнітних хвиль усередині матеріалу, збільшуючи таким чином шляхи передачі цих хвиль та покращуючи ефективність поглинання (рис. 1.7 d). Завдяки своїй унікальній структурі "ядро-оболонка" та морфології покриття, ефекти багаторазового розсіювання та інтерференції ефективно використовуються для досягнення чудових характеристик поглинання електромагнітних хвиль [23].

1.3. Зменшення радіолокаційної ефективної площі розсіювання (ЕПР)

ЕПР є ключовим параметром, що оцінює легкість, з якою об'єкт може бути виявлений під радіолокаційним випромінюванням. ЕПР відображає здатність цілі відбивати радіолокаційні хвилі та є одним з основних показників для оцінки виявлюваності цілі. Зменшення ЕПР є основним елементом у стелс-технології, і зменшуючи ЕПР цілі, можна значно знизити ймовірність її виявлення радаром. Розмір ЕПР пов'язаний не тільки з геометрією та розміром цілі, але й тісно пов'язаний з електромагнітними властивостями поверхні цілі, а також з кутом падіння та частотою радіолокаційної хвилі. Основна формула для ЕПР [24]:

$$\sigma(\text{dBm}^2) = 10\log\left(\left(\frac{4\pi S}{\lambda^2} \cdot \left|\frac{E_s}{E_i}\right|\right)^2\right) \quad (1.6)$$

де E_s - напруженість електричного поля розсіяного поля, E_i - напруженість електричного поля падаючого поля, S - відстань від цілі. ЕПР можна ефективно зменшити, контролюючи відбивні властивості поверхні цілі, оптимізуючи геометричний дизайн або використовуючи радіопоглинаючі матеріали.

Використання РПМ є найпоширенішою технікою для зменшення ЕПР. РПМ можуть поглинати падаючі радіолокаційні хвилі та перетворювати їх на тепло або інші форми енергії, зменшуючи таким чином інтенсивність електромагнітних хвиль, що відбиваються до радіолокаційної системи. В останні роки вуглецеві матеріали, магнітні матеріали та багатофункціональні композити досягли успіху в застосуваннях РПМ. Крім того, сучасні радіопоглинаючі покриття зазвичай проектуються з багатошаровою структурою для досягнення ширококутового зменшення ЕПР за допомогою комбінації різних шарів матеріалів. Цей структурний дизайн зазвичай поєднує переваги діелектричних, магнітних та провідних матеріалів, що призводить до оптимальних радіопоглинаючих характеристик у ширшому діапазоні частот. Наприклад, Liu та ін. виготовили композити на основі вуглецю леговані Fe-S матеріали з шаруватою пористою структурою, яка забезпечує більше меж розділу та шляхів, дозволяючи падаючим електромагнітним хвилям проникати глибше в матеріал, збільшуючи ймовірність багаторазових відбиттів та розсіювання, мінімізуючи енергію електромагнітних хвиль, що відбиваються до радіолокаційного детектора та зменшуючи ЕПР [25].

Геометрія цілі має значний вплив на ЕПР. Використання нерегулярних форм або проектування специфічних геометрій, таких як похилі площини, вигнуті поверхні або багатогранні структури, може зменшити ЕПР, спрямовуючи відбиття падаючих радіолокаційних хвиль у напрямки, відмінні від напрямку приймання сигналу радара. Ця ідея дизайну часто зустрічається в проектуванні форми стелс-літаків та військових кораблів. Наприклад, Baskey та ін. використали нову гнучку гібридну нанокомпозитну (FHN) структуру для

проектування цілі зі широкосмуговим зменшенням ЕПР. Ця **частотно-селективна поверхня (FSS)** складається з періодичного візерунка, надрукованого на тонкій гнучкій поліімідній плівці-підкладці. Вона додатково інтегрована зі спеціально розробленим гнучким нанокомпозитним листом. Нанокомпозитний лист містить суміш графітових наповнювачів та порошку оксиду цинку, все це інкапсульовано в термопластичну поліуретанову матрицю. Загальна товщина структури FHN становить 1,335 мм, демонструючи мінімальний коефіцієнт відбиття (RC) -28 дБ на частоті 10,2 ГГц, а також смугу RC -10 дБ по всьому X-діапазону. Крім того, сконструйована структура FHN була розміщена на циліндричній цілі, що призвело до мінімального зменшення ЕПР на 10 дБ при різних поляризаціях (рис. 1.7e) [26].

Зі збільшенням попиту на стелс-технології в умовах сучасної війни, важливим питанням стало розроблення вуглецевих матеріалів, які забезпечують невидимість як у радарному, так і в інфрачервоному діапазонах. Ця тема набуває значної актуальності в галузі матеріалознавства. Вуглецеві матеріали мають унікальні властивості, такі як високі діелектричні характеристики, здатність до управління теплом, легкість та висока міцність, що робить їх перспективними для застосування в технологіях радарно-інфрачервоної сумісної невидимості. Зважаючи на основні принципи дії таких матеріалів, в огляді літератури наведено аналіз поточного стану їх застосування в стелс-технологіях та процеси приготування, модуляцію мікроструктури й стратегії для підвищення їх поглинальних характеристик. Основні висновки, що ґрунтуються на останніх досягненнях у цій галузі:

1. Технічні виклики та проблема вартості. Хоча вуглецеві матеріали демонструють значний потенціал у технології радарно-інфрачервоної сумісної невидимості, наукові дослідження все ще стикаються з технічними труднощами, зокрема у виробництві таких матеріалів. Процес їх приготування є складним і дорогим, що ускладнює реалізацію в масштабах промислового виробництва. Зниження вартості матеріалів без втрати їхніх стелс-характеристик є важливим

завданням для майбутніх досліджень. Потрібно розвивати недорогі прекурсори матеріалів, наприклад, на основі біомаси, а також удосконалювати методи виготовлення, зокрема золь-гель метод та метод хімічного осадження з парової фази, що дозволить знизити витрати і покращити ефективність виробництва. Застосування новітніх технологій, таких як 3D-друк, може сприяти спрощенню процесу виготовлення і зниженню витрат, даючи можливість точніше контролювати складні структури.

2. Обмеження у сумісності матеріалів у різних діапазонах частот.

Сучасні матеріали, хоча й демонструють покращене поглинання хвиль або стелс-ефекти в певних частотних діапазонах (наприклад, в мікрохвильовому та інфрачервоному), мають обмежену сумісність у багатьох частотних діапазонах. Оскільки в сучасних системах виявлення використовуються різні частотні діапазони, є потреба в матеріалах, які забезпечують ефект невидимості в широкому діапазоні частот. Для вирішення цієї проблеми слід зосередитися на розробці мікро- та наноструктур, таких як пористі ієрархічні структури, що підвищують поглинання радарних хвиль і знижують коефіцієнт випромінювання в інфрачервоному діапазоні. Також можливо застосування покриттів з низьким коефіцієнтом випромінювання для подальшої оптимізації інфрачервоної невидимості без шкоди для радарного поглинання.

3. Важливість наноструктур у проектуванні матеріалів.

Проектування наноструктур стане важливим напрямком у майбутніх дослідженнях. Використання нанопористих, ядро-оболонкових або шаруватих композитних структур може значно покращити поглинання електромагнітних хвиль і підвищити здатність матеріалів до управління теплом. Систематичне моделювання мікроструктури матеріалів, регулювання розмірів пор і міжшарової відстані, а також хімічна модифікація поверхні допоможуть оптимізувати багатодіапазонні стелс-характеристики. Водночас розвиток композитів, таких як графенові матеріали з магнітними наночастинками, може

підвищити ефективність як в поглинанні електромагнітних хвиль, так і в інфрачервоній невидимості.

4. Перспективи розумних матеріалів. Сучасні дослідження розумних матеріалів відкривають нові можливості для розвитку вуглецевих стелс-матеріалів. Такі матеріали можуть адаптивно реагувати на зміну зовнішнього середовища (температура, тиск, електромагнітне поле) і регулювати свої фізичні властивості для підсилення стелс-ефекту. Майбутні дослідження повинні зосередитися на розробці багатофункціональних розумних матеріалів, поєднуючи можливості динамічного відгуку з багатодіапазонними стелс-характеристиками. Для цього можна використовувати матеріали зі зміною фази або полімери з пам'яттю форми. Також необхідно вивчити стабільність таких матеріалів для забезпечення їх надійності у складних умовах.

5. Базуючись на аналізі літератури у якості об'єкта подальших досліджень у дипломній роботі було обрано вуглецеве волокно. Такий вибір зумовлений його поєднанням високої міцності, термостійкості, хімічної інертності та значної питомої поверхні. Вуглецеві волокна є стабільною і водночас технологічно зручною платформою, яка добре піддається поверхневій модифікації, що дозволяє цілеспрямовано змінювати їх фізико-хімічні властивості відповідно до поставлених завдань роботи. Наступним етапом стало визначення оптимального напрямку функціоналізації, і в даному випадку було обрано введення сірковмісних груп. Така модифікація є доцільною, оскільки сульфогрупи здатні істотно впливати на мікрохвильові властивості матеріалу, зокрема змінювати його діелектричні параметри, покращувати поглинання НВЧ-випромінювання та сприяти ефективнішому перетворенню електромагнітної енергії на тепло. Крім того, процес сульфування є технологічно доступним та відтворюваним, що робить його практично зручним для реалізації в рамках експериментальної частини. Отже, логічним є використання саме вуглецевого волокна як вихідного матеріалу та подальше його сульфування для цілеспрямованого покращення його властивостей. Такий підхід дозволяє дослідити, як введення сульфогруп

впливає на функціональні характеристики волокна, зокрема його мікрохвильві властивості та розширює можливості його практичного застосування. Таким чином, метою даною роботи є дослідження впливу сульфування на мікрохвильові властивості сірковмісних вуглецевих волокон та вивчення анізотропії їх мікрохвильових властивостей.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ТА РАДІОФІЗИЧНІ МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Радіофізичні методики визначення мікрохвильових властивостей

Вимірювання параметрів матеріалів на мікрохвильових частотах робить неможливим використання традиційних понять абсолютної напруги чи струму, оскільки розміри зразків та вимірювальних трактів стають співмірними з довжиною хвилі. Замість цього аналіз базується на хвильових величинах: падаючій хвилі a (інцидентній) та відбитій хвилі b . Інтенсивність цих величин нормується так, що квадрат їхнього модуля безпосередньо відображає потік активної потужності. Взаємодія хвилі з межею розділу середовищ описується комплексним коефіцієнтом відбиття $\Gamma = b/a$, який несе інформацію про зміну амплітуди та фази електромагнітної хвилі і безпосередньо залежить від комплексного хвильового імпедансу досліджуваного матеріалу.

2.1.1. Матриця розсіювання та S-параметри

Оскільки для повного електродинамічного опису зразка матеріалу необхідно знати не лише його здатність відбивати сигнал, але й пропускати його крізь свою товщу, матеріал розглядається як двопортовий НВЧ-пристрій. Поведінка такого пристрою зазвичай описується матрицею розсіювання (S-матрицею), елементи якої (S_{11} , S_{12} , S_{21} , S_{22}) пов'язують падаючі та відбиті хвилі на обох портах системою лінійних рівнянь:

$$b_1 = S_{11}a_1 + S_{12}a_2 \quad (2.1)$$

$$b_2 = S_{21}a_1 + S_{22}a_2 \quad (2.2)$$

Фізичний зміст S-параметрів визначається умовами ідеального узгодження портів. Параметр S_{11} є комплексним коефіцієнтом відбиття на вході, виміряним за умови відсутності зустрічної хвилі з другого порту ($a_2 = 0$). Відповідно, S_{21} є коефіцієнтом прямого проходження (трансмисії) хвилі крізь зразок від першого до другого порту.

Для ізотропних і пасивних матеріалів, до яких належить вуглецевісна віскоза без прикладеного зовнішнього магнітного поля, виконується принцип взаємності ($S_{21} = S_{12}$), а за умови геометричної однорідності зразка - рівність діагональних елементів ($S_{11} = S_{22}$). Значення S-параметрів є безрозмірними комплексними числами, модулі яких традиційно виражаються в децибелах (дБ). Внесені втрати (Insertion Loss), що характеризують загасання хвилі у матеріалі внаслідок діелектричних та омичних втрат на вуглецевих кластерах, обчислюються як $IL = -20 \log_{10} |S_{21}|$.

2.1.2. Методика дослідження мікрохвильових характеристик

Для аналізу високочастотного електромагнітного відгуку розроблених композитів було застосовано скалярний аналізатор ланцюгів, що працює в X діапазоні частот (8 – 12 ГГц). Експериментальна установка базується на використанні вимірювальної комірки, сформованої з двох сегментів стандартного прямокутного металевого хвильоводу, що має внутрішній переріз $23 \cdot 10 \text{ мм}^2$. Детальна візуалізація установки, включаючи схему вимірювань, принципи позиціонування осей та систему обертання, наведена на рис. 2.1.

Об'єктом дослідження виступав одинарний шар хімічно обробленої вуглецевої тканини з визначеною середньою товщиною d . Зразок фіксували між фланцями хвильоводу таким чином, щоб він повністю перекривав його робочу зону. Така геометрія забезпечувала перпендикулярність площини зразка до вектора поширення k основної електромагнітної моди хвильоводу – H_{10} . Важливою умовою було те, що вектор напруженості лінійно поляризованого електричного поля (Е-поля) падаючої хвилі знаходився безпосередньо в площині досліджуваного матеріалу.

Конструкція вимірювального вузла дозволяла здійснювати контрольоване обертання вуглецевої тканини навколо поздовжньої осі хвильоводу. Це дало можливість плавно змінювати кут φ між орієнтацією вуглецевих волокон та напрямком поляризації Е-поля в межах від 0° до 90° .

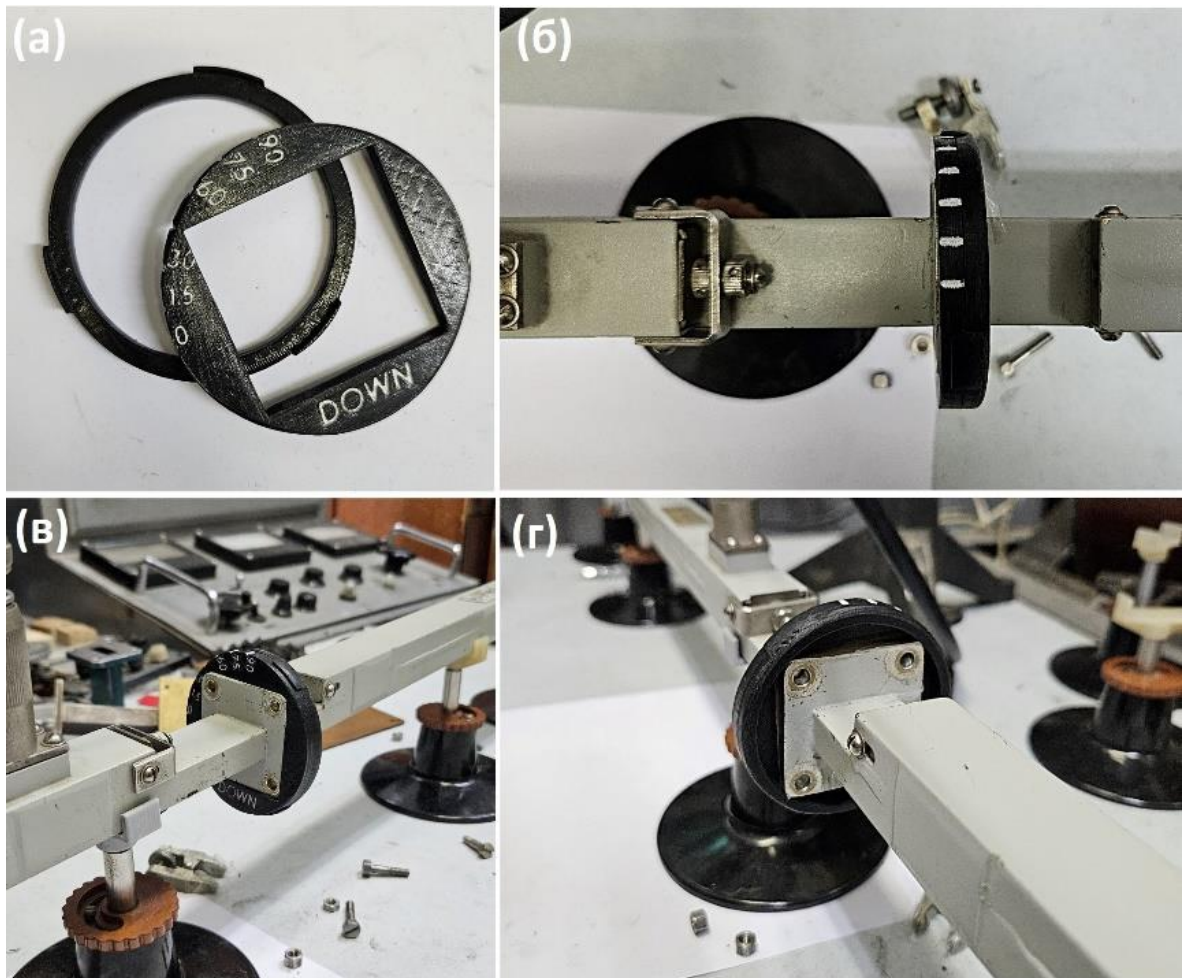


Рис. 2.1. Експериментальна установка для вимірювань у мікрохвильовій спектроскопії в діапазоні Х: (а) установка для обертання зразка, що складається з двох частин, (б - г) вигляд фланців хвилеводу.

Технічно це реалізували за допомогою спеціального поворотного механізму з двох взаємопов'язаних частин, які мали кутові мітки з кроком у 15° для точного позиціонування. Під час експерименту тримач із зразком послідовно виймали, повертали на заданий кут і знову фіксували в хвилеводі.

У процесі вимірювань за допомогою аналізатора фіксувалися логарифмічні модулі параметрів розсіювання (S-параметрів), що відображають амплітудні зміни хвиль:

Коефіцієнт проходження (S_{21}) визначає частку енергії, що пройшла крізь матеріал:

$$S_{21} = 10 \lg \left(\frac{P_T}{P_I} \right) = 10 \lg \left(\frac{E_T^2}{E_I^2} \right) \quad (2.3)$$

Коефіцієнт відбиття (S_{11}) характеризує частку енергії, відбитої від поверхні зразка:

$$S_{11} = 10 \lg \left(\frac{P_R}{P_I} \right) = 10 \lg \left(\frac{E_R^2}{E_I^2} \right) \quad (2.4)$$

Тут P_I , P_T та P_R позначають потужність падаючої, прохідної та відбитої хвиль відповідно. Для подальшого аналізу ці логарифмічні величини переводили у безрозмірні коефіцієнти потужності T та R :

$$T = 10^{S_{21}/10} \quad (2.5)$$

$$R = 10^{S_{11}/10} \quad (2.6)$$

Підсумковий **коефіцієнт поглинання A** , що вказує на реальні втрати енергії всередині структури зразка, розраховували на основі рівняння енергетичного балансу:

$$A = 1 - R - T \quad (2.7)$$

Для мінімізації систематичних похибок систему попередньо калібрували, встановлюючи опорні площини на фланцях комірки, що дозволило виключити з результатів втрати в перехідниках та з'єднувальних лініях. Після отримання первинних даних частотні спектри в діапазоні 8 – 12 ГГц піддавалися математичній обробці з використанням фільтрації швидким перетворенням Фур'є (FFT) для усунення паразитних шумів та отримання згладжених характеристик [27].

2.2. Методи дослідження структурних та спектроскопічних характеристик

Хоча радіофізичні вимірювання кількісно визначають мікрохвильові втрати, вони не розкривають мікроструктурних причин цих явищ. Електропровідність композиту є наслідком формування перколяційної сітки вуглецевого наповнювача та хімічної деструкції полімерної матриці. Тому

макроскопічні вимірювання обов'язково доповнюються мікроскопічними та спектроскопічними методами.

2.2.1 Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ)

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) застосовується для візуалізації субмікронної топографії поверхні волокон та оцінки рівномірності розподілу вуглецевого модифікатора. Принцип дії СЕМ полягає у скануванні зразка сфокусованим електронним пучком у високому вакуумі. Детектування вторинних електронів (Secondary Electrons, SE), що вибиваються з приповерхневого шару (5-10 нм), дозволяє отримати зображення з високим топографічним контрастом, виявляючи пори, тріщини та структурні дефекти модифікованої віскози.

Головною проблемою при СЕМ-дослідженні полімерів є накопичення поверхневого заряду (charging effect). Оскільки базова віскоза є діелектриком, електрони накопичуються на поверхні, що призводить до спотворення зображення та термічної деградації зразка. Хоча наявність вуглецевого наповнювача частково покращує провідність, часто для отримання зображень високої роздільної здатності зразки попередньо закріплюють на струмопровідній стрічці та покривають ультратонкою плівкою золота або платини (5-15 нм) методом плазмового напилення. Це забезпечує стік заряду і значно підвищує рівень емісії вторинних електронів.

2.2.2. Методика вимірювання провідності

Електричний опір виготовлених зразків вимірювали на спеціально сконструйованій установці для вимірювання поверхневого питомого опору за допомогою цифрового мультиметра. Під час вимірювань зразки розміщували на плоскій ізолюючій пластині з двома електродами однакового розміру та міцно фіксували на ній під постійним тиском, щоб забезпечити хороший електричний контакт між електродами та поверхнею зразка. Цей тип вимірювання зазвичай застосовують для визначення поверхневого електричного опору плоских

матеріалів, проте його можна використовувати й для вимірювання об'ємного опору (якщо відома товщина матеріалу).

Після вимірювання електричного опору кожного зразка було розраховано питомий опір ρ_{vol} (Ом·м) та питому провідність σ_{vol} (См/м) за формулами

$$\rho_{vol} = Rbd/l, \quad (2.8)$$

$$\sigma_{vol} = 1/\rho_{vol} \quad (2.9)$$

$$\epsilon''_{cond} = \sigma_{vol}/(2\pi f\epsilon_0) \quad (2.10)$$

де R – виміряний електричний опір, b – ширина зразка, d – товщина зразка, l – відстань між електродами (фіксована).

2.2.3 ІЧ-Фур'є спектроскопія

Для ідентифікації хімічних перетворень макромолекул вуглецевих матеріалів під час модифікації та карбонізації застосовується інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є у режимі порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR-FTIR). Цей метод реєструє резонансне поглинання ІЧ-випромінювання молекулярними осциляторами, генеруючи спектр, що є "відбитком пальця" функціональних груп матеріалу. Використання ATR-приставки з діамантовим кристалом дозволяє аналізувати волокна без складної пробопідготовки (наприклад, пресування таблеток з KBr) [28].

З літературних даних відомо що у вихідній віскозі (гідратована целюлоза) домінують інтенсивні смуги поглинання: широка смуга 3300-3400 cm^{-1} (валентні коливання О-Н груп, що утворюють водневі зв'язки), піки 2850-2950 cm^{-1} (зв'язки С-Н), а також складний кластер 1027-1062 cm^{-1} , який відповідає за етерні С-О та С-О-С зв'язки піранозного кільця. При введенні вуглецевого модифікатора або термічній карбонізації спектр зазнає радикальних змін. Фіксується стрімке падіння інтенсивності гідроксильної смуги (процес дегідратації) та руйнування смуг глюкопіранозного кільця. Натомість з'являється виражений пік в околі 1620 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням подвійних зв'язків С=С у новоутворених спряжених ароматичних макроструктурах. Саме процес

графітизації та ароматизації волокна формує систему делокалізованих π -електронів, які забезпечують електропровідність композиту та зумовлюють високі мікрохвильові втрати, зафіксовані під час вимірювань S-параметрів [29]. На поверхні вихідних вуглецевих матеріалів, зокрема вуглецевих волокон, як правило присутні різні кисневмісні групи в певній кількості, також ці групи можуть додатково утворюватися при модифікуванні цих матеріалів. Ідентифікація та положення смуг поглинання в ІЧ- Фур'є спектрах на основі літературних даних наведено в додатку 1 (табл. 1).

2.2.4. Методика модифікування зразків вуглецевих волокон парою сірки

Як вихідні матеріали було використано промислові зразки вуглецевих волокон двох типів: «Бусофіт», яке виготовляється на основі технічної віскозної нитки, що має кінцеву температура карбонізації 600 °С; активація волокна здійснювалась водяною парою при температурі 870 °С. Надалі у роботі зразки ВВ «Бусофіт» позначали як ВВ Бус.

Інше вуглецеве волокно, що використовували в дослідженнях було виготовлене на основі поліакрилонітрилу. Карбонізація цього волокна проводилась з одночасною активацією в атмосфері водяної пари при 1000 °С. Надалі у роботі зразки поліакрилонітрильного волокна позначали як ВВ ПАН.

Нижче наведені фотографії вихідних зразків ВВ Бусофіт та ВВ ПАН (рис. 2.2).

Спочатку зразки вихідних волокон промивали дистильованою водою до рН промивних вод 5,5 – 6,0, потім – сушили на повітрі при 120°С. Сульфурування проводили в газовій фазі за рахунок обробки зразків волокна парою сірки в потоці аргону в ізотермічних умовах протягом 2-х годин. Температури обробки зразків волокон складали 400, 500, 600, 700, 800 °С. Ці температури були використані для позначення модифікованих зразків.

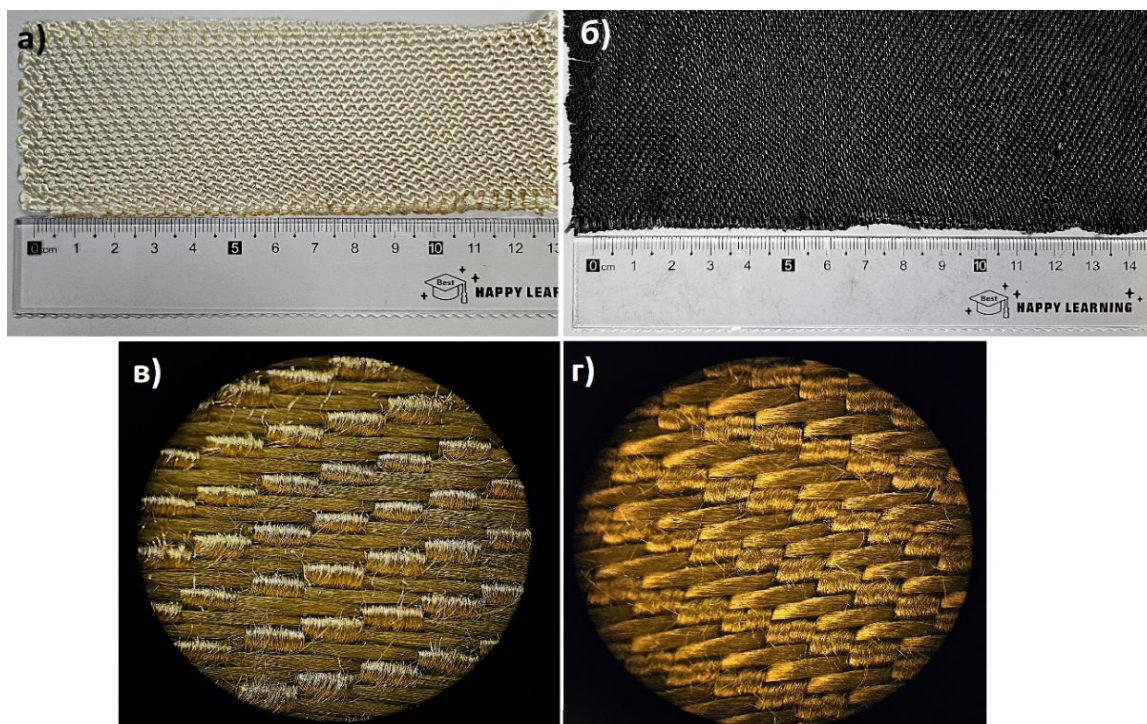


Рис. 2.2 Фотографії зразків вихідних та карбонізованих волокон: а – вихідне віскозне волокно (прекурсор Бусофіту); б – карбонізоване вуглецеве волокно Бусофіт; в – оптична фотографія поверхні вуглецевого поліакрилонітрильного волокна (ВВ ПАН); г – оптична фотографія поверхні карбонізованого вуглецевого волокна Бусофіт (ВВ Бус).

Після обробки сіркою зразки волокон швидко охолоджували, не від'єднуючи від лінії подачі аргону. Дану методику сульфування зразків назвали S2 (на відміну від S1, коли зразки після сульфування витримувались в потоці аргону протягом ще 1 години при відповідній температурі обробки). Зразки волокон позначали як ВВ/S2/Т, де Т- це температура обробки. Для даної роботи було використано зразки волокон, отриманих саме за методикою S2, оскільки ця методика забезпечує можливість введення в поверхневий шар волокон більшої кількості сірковмісних функціональних груп (на відміну від S1), що може мати сильніший відгук при взаємодії отриманих зразків з НВЧ випромінюванням Х – діапазону.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження питомого опору та питомої провідності модифікованих вуглецевих волокон

Результати дослідження питомого опору та питомої провідності наведено в табл. 3.1 та 3.2. Видно, що зразки демонструють досить низьке значення ρ_{vol} , що вказує на велику, напівпровідникову електричну провідність, типову для вуглецевих композитів. Чистий Бусофіт має найнижчий питомий опір (тобто найбільшу провідність), тоді як усі матеріали, оброблені сіркою, мають значно вищі значення ρ_{vol} (нижчі значення σ_{vol}). Оскільки внесок втрат на провідність в уявну частину діелектричної проникності пропорційний провідності, це означає, що чистий Бусофіт повинен мати вищі мікрохвильові втрати порівняно з сірковмісними зразками. Зміни об'ємної питомої провідності залежно від температури сульфуровування є незначними і не виявляють чіткої тенденції. Єдина істотна відмінність спостерігається для зразка Bus/S2/800, який має на $\approx 15\%$ нижчу питому провідність порівняно з іншими сульфурованими матеріалами. Загалом можна зробити висновок, що обробка зразків вуглецевого волокна Бусофіт сіркою призводить до зниження їхньої провідності, однак провідність досить слабо залежить від температури сульфуровування і чіткої тенденції не спостерігається.

В свою чергу, для композитів на основі вуглецевого волокна ПАН характерні значно вищі значення електричного опору порівняно зі зразками волокна Бусофіт. Чисте ВВ ПАН демонструє питому провідність $\sigma_{vol} = 9,861$ См/м при товщині 353 мкм. Це значення є на порядок нижчим за показники чистого вуглецевого волокна Бусофіт (122,9 См/м). Обробка зразків ВВ ПАН сіркою призводить до неоднозначних змін провідності, залежно від типу функціоналізації. Сульфуровані зразки серії ПАН/S2 (-SH) демонструють відносну стабільність питомої провідності в діапазоні температур 400–700 °С (11,04–13,45 См/м). Цікаво, що в цьому випадку провідність модифікованих зразків є навіть дещо вищою за показник чистого ВВ ПАН.

Таблиця 3.1. Товщина, електричний опір та питома провідність зразків ВВ Бусофіт.

Зразок	Товщина (d), мкм	Опір (R), Ω	Питомий опір ρ_{vol} , $\Omega \cdot m$	Питома провідність σ_{vol} , S/m
ВВ Бусофіт	320 ± 10	12 ± 1	$0,011 \pm 0,001$	92 ± 8
ВВ Бус/S2/400	370 ± 10	61 ± 1	$0,062 \pm 0,002$	$16,2 \pm 0,3$
ВВ Бус/S2/500	370 ± 10	59 ± 1	$0,060 \pm 0,002$	$16,7 \pm 0,3$
ВВ Бус/S2/600	360 ± 10	59 ± 1	$0,058 \pm 0,002$	$17,1 \pm 0,3$
ВВ Бус/S2/700	360 ± 10	64 ± 1	$0,063 \pm 0,002$	$15,9 \pm 0,3$
ВВ Бус/S2/800	340 ± 10	54 ± 1	$0,051 \pm 0,002$	$19,8 \pm 0,3$

Таблиця 3.2. Товщина, електричний опір та питома провідність зразків ВВ ПАН.

Зразок	Товщина (d), мкм	Опір (R), Ω	Питомий опір ρ_{vol} , $\Omega \cdot m$	Питома провідність σ_{vol} , S/m
ПАН (чистий)	350 ± 10	158 ± 1	$0,101 \pm 0,003$	$9,7 \pm 0,3$
ПАН/S2 400 (-SH)	350 ± 10	77 ± 1	$0,074 \pm 0,002$	$13,45 \pm 0,3$
ПАН/S2 500 (-SH)	370 ± 10	73 ± 1	$0,075 \pm 0,002$	$12,6 \pm 0,3$
ПАН/S2 600 (-SH)	370 ± 10	90 ± 1	$0,091 \pm 0,003$	$11,04 \pm 0,3$
ПАН/S2 700 (-SH)	370 ± 10	78 ± 1	$0,079 \pm 0,002$	$12,60 \pm 0,3$

3.2 Результати дослідження вихідних та сірковмісних ВВ Бус методом ІЧ-Фур'є спектроскопії

На рис. 3.1 наведено FTIR ATR спектри вихідного і сульфурованих зразків ВВ Бусофіт. Для вихідного зразка Бусофіту найбільш інтенсивне поглинання в інтервалі $1590\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$ відповідає скелетним коливанням ароматичних та/або спряжених зв'язків $\text{C}=\text{C}$. Як відомо, вихідні вуглецеві волокна переважно складаються з вуглецю у sp^2 -гібридизованому стані. Уширена смуга поглинання при $1730\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ належить до коливань $\text{C}=\text{O}$ зв'язків, які входять до складу ангідридних, лактонних, карбоксильних і хінонних груп.

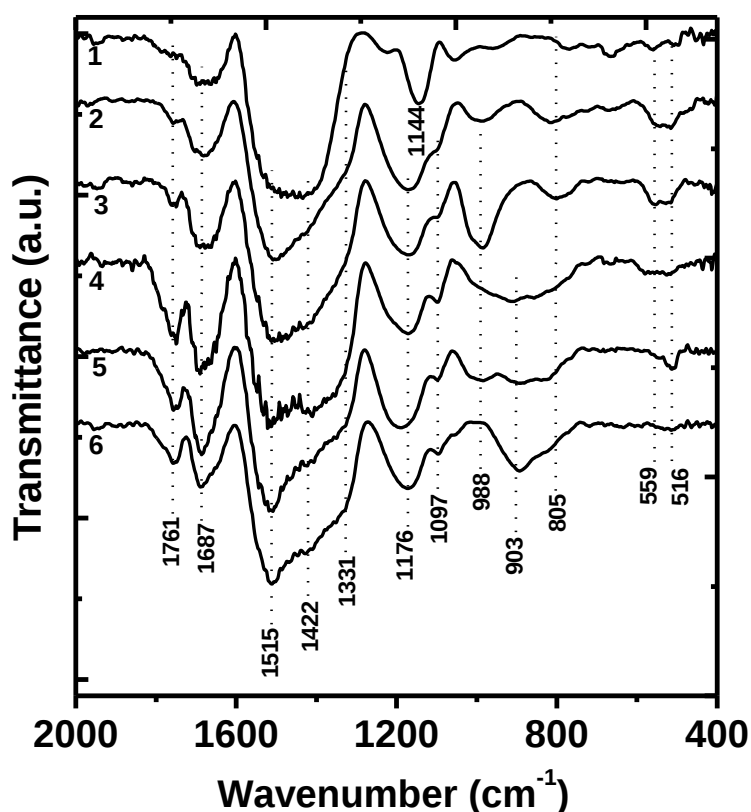


Рис. 3.1. FTIR ATR-спектри вихідних та сульфурованих зразків ВВ Бусофіт: 1 – Бус, 2 – Бус/S2 400, 3 – Бус/S2 500, 4 – Бус/S2 600, 5 – Бус/S2 700, 6 – Бус/S2 800.

Ще одна помітна смуга поглинання при 1144 cm^{-1} відноситься до поглинання зв'язків $\text{C}-\text{O}$ у складі фенольних груп. Інші смуги поглинання мають низьку інтенсивність, що узгоджується з малою концентрацією функціональних груп на поверхні ВВ.

Порівняно з вихідним зразком у FTIR ATR спектрах сульфурованого ВВ Бусофіт відбуваються значні зміни. Форма смуги поглинання зв'язків C=C ($1590\text{--}1310\text{ см}^{-1}$) помітно змінюється, що означає не лише утворення функціональних поверхневих S-вмісних груп, а й модифікування приповерхневого шару вуглецевої матриці. Смуги поглинання зв'язків C=O при 1761 і 1687 см^{-1} змінюють свою інтенсивність внаслідок термічної обробки при сульфуванні та можливого постокиснення/гідролізу при зберіганні сульфурованих зразків волокна. В результаті сульфування у FTIR ATR спектрах сульфурованих зразків ВВ Бусофіт виникають декілька смуг поглинання різної інтенсивності. Широкі смуги поглинання при 1331 (плече) і 1176 см^{-1} , що спостерігаються для всіх сульфурованих зразків, можна віднести до асиметричних і симетричних коливань S=O зв'язків у сульфонах. Деякий внесок у поглинання при 1176 см^{-1} також можуть мати C=S групи у складі тіокетонів. Малоінтенсивна смуга поглинання при 1097 см^{-1} може бути віднесена до поглинання зв'язків Ar-S у складі сульфідів (полісульфідів) і тіоефірів, зв'язків S=O у сульфоксидах, деяких зв'язків C-O-C, або відповідати поглинанню сульфокислотних груп. Смуга поглинання при 988 см^{-1} може бути віднесена до поглинання зв'язків C-S у складі угруповання O=C-S, тобто характерна для окиснених ділянок поверхні. Ця смуга має найбільшу інтенсивність для зразка ВВ Бус/S2 500 і найменшу для ВВ Бус/S2 800, що добре узгоджується з вмістом кисню за даними елементного аналізу. Уширена смуга поглинання при 903 см^{-1} відносяться до поглинання C-O зв'язків, O-H груп кислот та C-O-C груп поверхневих ангідридів і лактонів. Ця смуга характерна для зразків отриманих внаслідок сульфування ВВ Бусофіт при високих ($600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Малоінтенсивна смуга поглинання при 805 см^{-1} характерна для всіх сульфурованих зразків і може бути віднесена до деформаційних коливань S-H груп у складі сульфідів і полісульфідів. Дві смуги поглинання при 559 і 516 см^{-1} відносяться до коливань зв'язків S-S у арилдисульфідах і полісульфідах. Ці смуги мають найбільшу інтенсивність для зразків ВВ Бус/S2 400 і ВВ Бус/S2 500 та майже зникають для зразків сульфузованих при високих температурах.

Таким чином, сульфування за низьких температур приводить до помітного утворення сульфідів і полісульфідів на поверхні ВВ Бусофіт. Сульфування при високих (600–800 °С) температурах приводить до утворення більш стійких зв'язків C=S та C–S у складі тіокетонів (тіохінонів) і тіоефірів та S=O зв'язків, внаслідок постокиснення/гідролізу найбільш хімічно активних ділянок вуглецевої матриці.

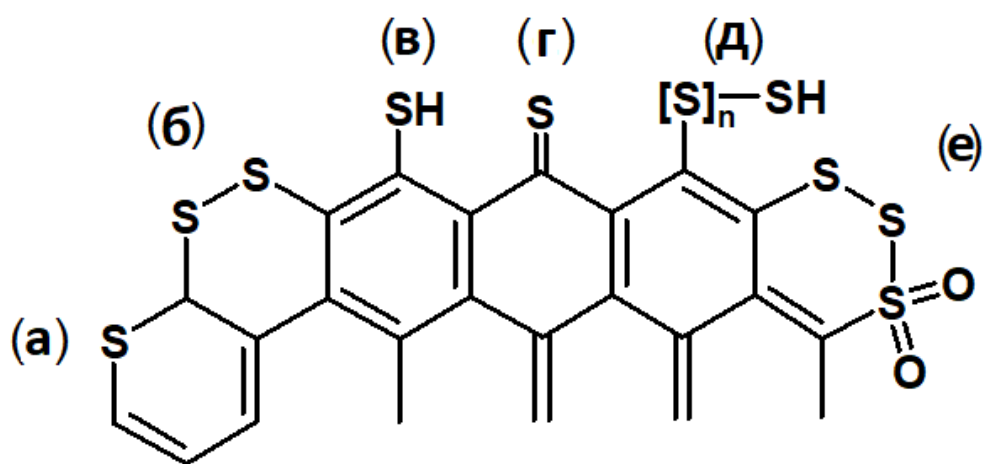


Рис. 3.2. Різні типи сірковмісних функціональних груп на поверхні зразків вуглецевих волокон.

В результаті сульфування у поверхневому шарі волокон можуть реалізовуватися реакції двох типів: 1) атоми сірки можуть заміщати атоми вуглецю у вуглецевій матриці або добудовувати вуглецеву матрицю; 2) утворювати поверхневі функціональні групи. До першого типу належать продукти (а), (б) та (в), до другого - (г), (д) and (е). Деякі S-вмісні функціональні групи можуть зазнавати окиснення та/або гідролізу, що може приводить до утворення SO-вмісних функціональних груп. Окиснення може не обмежуватися утворенням сульфонів (е), як це показано на рис. 3.2, а може приводити до утворення сульфоксидів, сульфокислот тощо. Згідно літературних даних найменш термічно стійкими продуктами сульфування є сульфідні (в), полісульфідні (д) і деякі кисневмісні (е) функціональні групи.

Результати дослідження вихідних та сірковмісних вуглецевих волокон ВВ ПАН методом ІЧ-Фур'є спектроскопії

Для ідентифікації функціональних груп, що сформувалися на поверхні вуглецевих волокон (ВВ) у процесі сульфуровування, проведено аналіз FTIR ATR спектрів вихідного та модифікованого ВВ ПАН (Рис. 3.3).

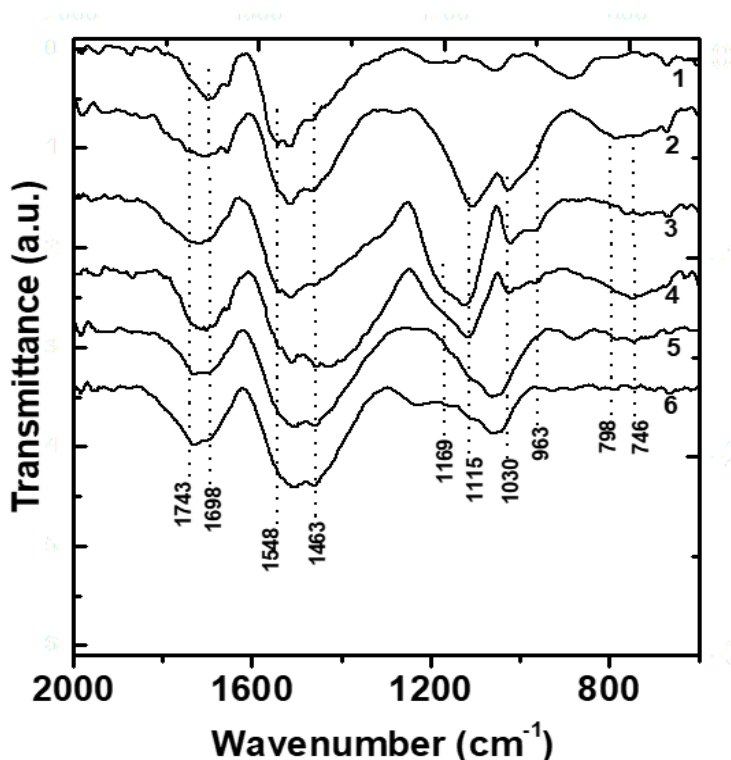


Рис. 3.3. FTIR-ATR-спектри вихідних та сульфурованих зразків ВВ ПАН: 1 – ВВ ПАН, 2 – ВВ ПАН/S2 400, 3 – ВВ ПАН/S2 500, 4 – ВВ ПАН/S2 600, 5 – ВВ ПАН/S2 700, 6 – ВВ ПАН/S2 800.

Вихідні волокна (спектр 1) характеризуються найбільш інтенсивним поглинанням в інтервалі $1630\text{--}1380\text{ см}^{-1}$, що відповідає коливанням спряжених $\text{C}=\text{C}$ зв'язків вуглецевої матриці. Слабка інтенсивність смуг у ділянці $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ узгоджується з малою концентрацією функціональних груп на поверхні вихідних зразків ВВ ПАН та практичною відсутністю сірки. Наявність смуг при 1548 та 1463 см^{-1} підтверджує вміст азоту ($\sim 5.3\text{ мас.}\%$), що залишився після сульфуровування ВВ ПАН.

Порівняно з вихідним зразком, у спектрах сульфурованих ВВ ПАН відбуваються значні зміни, що вказує на модифікування приповерхневого шару матриці. Зразок ПАН/S2 400 (Спектр 2) демонструє найбільш різке зростання інтенсивності смуг у діапазоні $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, що відповідає максимальному вмісту сірки (14.9 мас.%). Поява інтенсивних піків при 1169 та 1030 см^{-1} свідчить про формування сульфонів, сульфоксидів та зв'язків Ar-S .

Смуга поглинання при 963 см^{-1} (O=C-S) має найбільшу інтенсивність для зразка ПАН/S2 500 і найменшу для ПАН/S2 800. Для зразків ПАН/S2 500–ПАН/S2 800 (Спектри 3–6) з підвищенням температури спостерігається поступове зниження інтенсивності «сірковмісних» смуг, що корелює з процесом часткового десульфурування. При температурах $700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ спектр стає більш стабільним; збереження смуг 798 та 746 см^{-1} вказує на утримання термічно стійких форм сірки (зокрема S-N груп та тіофеноподібних структур). Зниження інтенсивності смуг C=O при високих температурах свідчить про відновлення поверхні.

ІЧ-спектроскопія підтверджує, що сірка вступає у хімічну взаємодію з матрицею ВВ ПАН, утворюючи різноманітні S -вмісні групи. Максимальна функціоналізація досягається при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, тоді як подальший нагрів сприяє формуванню більш термічно стійкої гетероатомної структури.

3.4 Результати дослідження вихідних та сірковмісних вуглецевих волокон методом СЕМ

Для оцінки структурних змін та особливостей морфології поверхні, що виникають внаслідок введення сірки, було проведено комплексне дослідження зразків методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). У цьому розділі наведено результати порівняльного аналізу мікроструктури та елементного складу вихідних вуглецевих волокон і відповідних сірковмісних композитів на їх основі.

3.4.1 Морфологія та елементний склад вихідного та сульфурованих зразків вуглецевого волокна Бусофіт

Морфологія поверхні вихідних та оброблених сіркою зразків ВВ Бусофіт представлена на рисунках 3.4 та 3.5. Вихідні волокна (рис. 3.4 а – в) демонструють **однорідну циліндричну геометрію** з гладкими контурами та середнім діаметром **~6 – 8 мкм**, що є типовим для карбонізованих віскозних волокон. Волокна є суцільними, щільними та не мають видимих дефектів, таких як тріщини або сторонні забруднення.

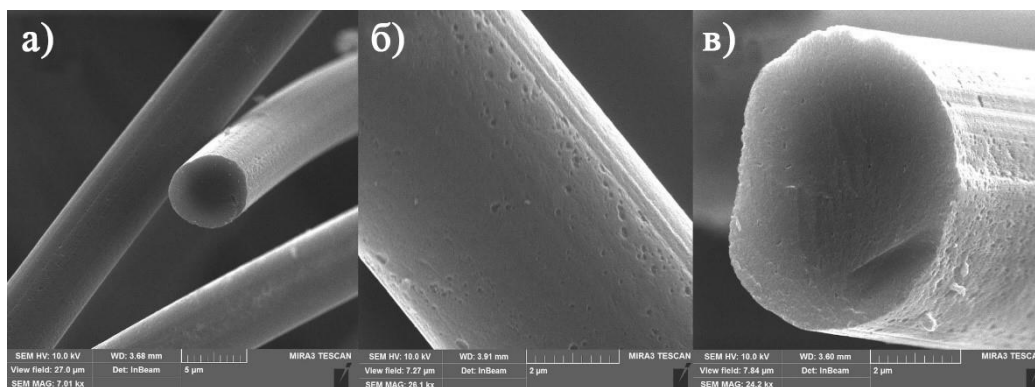


Рис. 3.4. (а–в) СЕМ-зображення ВВ Бус: (а) вигляд при малому збільшенні, що демонструє безперервні циліндричні філаменти; (б) морфологія поверхні, на якій видно дрібні наноямки; (в) вигляд поперечного перерізу, що виявляє щільну (компактну) внутрішню структуру без видимих порожнин.

При більшому збільшенні зовнішня поверхня виглядає відносно гладкою, проте містить дрібні наноямки та неглибокі пори, що, ймовірно, виникли внаслідок виділення летких речовин під час карбонізації целюлозного

прекурсору. Вигляд у поперечному перерізі підтверджує наявність щільної внутрішньої структури без видимих порожнин.

Після обробки парами сірки при температурі 500 °C (рис. 3.5 а – в) волокна зберігають свою циліндричну морфологію та структурну цілісність; це вказує на те, що помірна сульфуризація не спричиняє механічної деградації. Однак поверхня стає помітно шорсткішою та більш пористою, вкритою численними ямками та заглибинами, що утворилися внаслідок локального травлення та виділення газів (наприклад, сполук SO_x) під час реакції сірки з поверхневим вуглецем.

Приповерхнева область демонструє частково невпорядковану зернисту текстуру, що узгоджується із введенням сірки та порушенням графітового упорядкування (стекінгу). Така модифікація підвищує щільність поверхневих дефектів та крайових ділянок, що сприяє міжфазній поляризації та посилює потенціал для хімічного зв'язування у полімерних композитах. Загалом, сульфуризація при 500 °C створює ієрархічно шорстку, багату на дефекти поверхню при збереженні структурної безперервності, що є корисним для покращення як міжфазної адгезії, так і характеристик електромагнітних втрат.

У табл. 3.3 наведено дані СЕМ – ЕДС (енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії) аналізу зразків ВВ Бусофіт до та після сульфуровання. Вихідні волокна складаються переважно з вуглецю ($\text{C} \approx 97,9$ мас.%) з незначним вмістом кисню ($\sim 2,0$ мас.%) та лише слідовими кількостями сірки ($\sim 0,17$ мас.%). Сульфуровання при 400–700 °C суттєво змінює склад, причому вміст сірки сильно залежить від температури обробки.

При 400 °C вміст сірки досягає максимуму ($\text{S} = 31,6 \pm 1,7$ мас.%), що супроводжується зниженням вмісту вуглецю ($\text{C} = 67,0 \pm 1,6$ мас.%), це вказує на інтенсивне поглинання сірки на дефектних ділянках та пористих областях поверхні вуглецевої матриці. При 500 °C відбувається часткове десульфуровання ($\text{S} \approx 17$ мас.%) разом із відновленням вмісту вуглецю ($\text{C} \approx 75$ мас.%), тоді як вміст

кисню зростає ($O \approx 7$ мас.%), що свідчить про утворення оксигенованих сірчано-вуглецевих сполук або помірне окиснення поверхні.

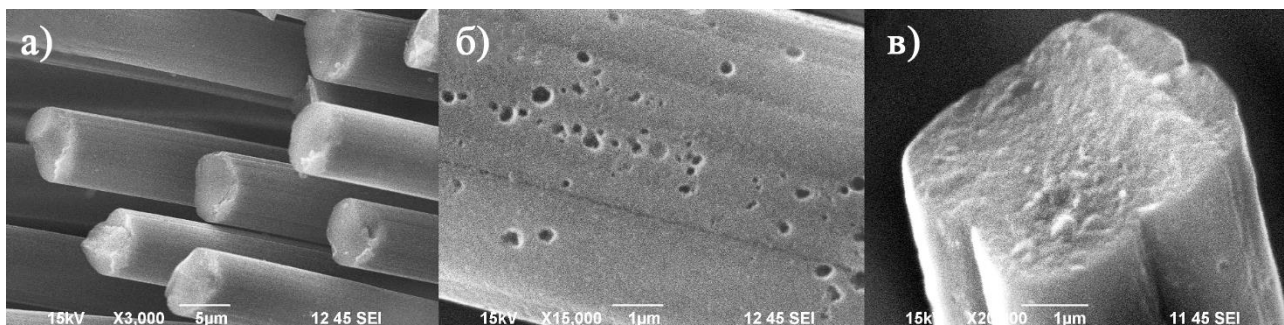


Рис. 3.5. СЕМ-зображення поверхні після сульфуризації при 500 °С (Бус/S2/500):

(а) вигляд при малому збільшенні, що демонструє збережену циліндричну морфологію волокон; (б) морфологія поверхні з вираженою шорсткістю, великою кількістю мікроямок та нанопор; (в) вигляд поперечного перерізу, що виявляє частково невпорядкований зовнішній шар, що може бути пов'язаний із прищепленням сірки.

Таблиця 3.3. Елементний склад (мас. %) вихідних та сульфурованих зразків ВВ Бус, визначений методом СЕМ – ЕДС.

Зразок	С, мас.%	О, мас.%	S, мас.%
ВВ Бусофіт	97,86	1,97	0,17
ВВ Бус/S2/400	66,97	1,42	31,62
ВВ Бус/S2/500	75,37	7,39	17,24
ВВ Бус/S2/600	84,21	3,90	11,88
ВВ Бус/S2/700	84,36	4,08	11,56
ВВ Бус/S2/800	90,65	1,48	7,87

При вищих температурах (600 – 700 °С) склад стабілізується на рівнях приблизно $C \approx 84$ мас.%, $O \approx 4$ мас.% та $S \approx 12$ мас.%, що вказує на формування термічно стабільних форм сірки. Ця тенденція відображає поступове видалення

слабозв'язаної сірки (наприклад, полісульфідів або фізично адсорбованих форм) і утримання більш стабільних конфігурацій, ймовірно пов'язаних з ароматичними або тіофеновими зв'язками.

3.4.2 Морфологія та елементний склад вуглецевих волокон на основі поліакрилонітрилу (ВВ ПАН)

Морфологія поверхні вихідних та оброблених сіркою ВВ ПАН представлена на рисунках 3.6 та 3.7. Вивчення мікроструктури дозволяє оцінити вплив термічної сульфуровання на цілісність вуглецевої матриці.

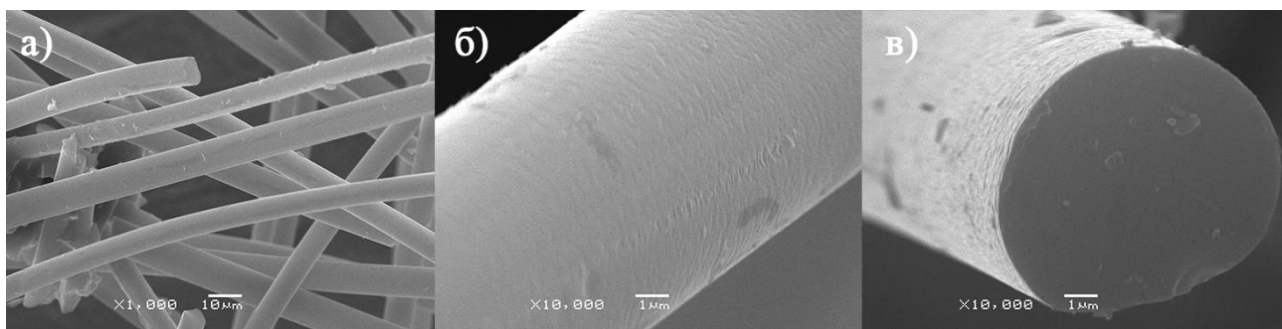


Рис. 3.6. СЕМ-зображення вихідного ВВ ПАН: (а) вигляд при малому збільшенні, що демонструє однорідні безперервні циліндричні філаменти; (б) морфологія поверхні з характерними поздовжніми стріаціями (борозенками); (в) вигляд поперечного перерізу, що виявляє щільну (компактну) внутрішню структуру без видимих порожнин.

Вихідні ПАН-волокна (рис. 3.6 а-в) демонструють однорідну циліндричну геометрію з гладкими контурами. На зображеннях при малому збільшенні (рис. 3.6 а) видно безперервні філаменти з характерним для ПАН-прекурсору середнім діаметром. При більшому збільшенні (рис. 3.6 б) на зовнішній поверхні спостерігаються поздовжні стріації (борозенки), що виникають під час формування волокна. Поперечний переріз (рис. 3.6 в) підтверджує наявність щільної (компактної) внутрішньої структури без видимих порожнин.

Після обробки парами сірки при температурі 500 °С (зразок ПАН/S2/500, рис. 3.7 а-в) волокна зберігають свою структурну цілісність та циліндричну морфологію. Це свідчить про те, що обраний режим сульфуризації не спричиняє механічної деградації матеріалу. Проте, поверхня стає помітно шорсткішою (рис. 3.7 б). Спостерігається поява дрібних нанопор та мікроямок, що може бути результатом локальної взаємодії сірки з найбільш дефектними ділянками вуглецевої поверхні. Вигляд поперечного перерізу (рис. 3.7 в) демонструє збереження щільної основи, хоча зовнішній шар виглядає дещо менш упорядкованим через прищеплення атомів сірки.

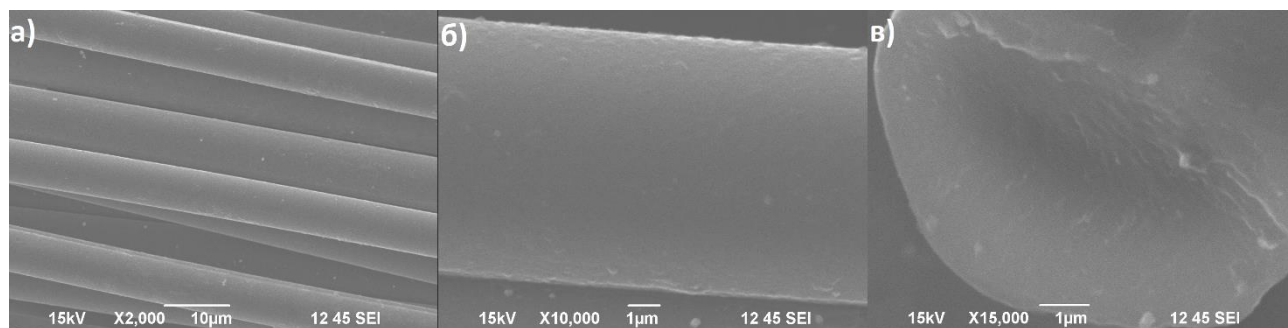


Рис. 3.7. СЕМ зображення обробленого ВВ ПАН: (а) вигляд при малому збільшенні, що демонструє збережену циліндричну морфологію та структурну цілісність волокон; (б) морфологія поверхні з вираженою шорсткістю та появою дрібних нанопор і мікроямок; (в) вигляд поперечного перерізу, що демонструє збереження цілісності матриці при введенні сірки.

Елементний склад вихідних та сульфурованих ВВ ПАН, визначений методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС), наведено у табл. 3.4. Аналіз даних табл. 3.4 показує, що вихідні ВВ ПАН складаються переважно з вуглецю (91,1 мас.%) та містять значну частку азоту (5,3 мас.%). Сульфуровання при 500 °С призводить до впровадження 11,2 мас.% сірки, що супроводжується пропорційним зниженням вмісту вуглецю. Це підтверджує ефективність модифікації ВВ ПАН при цій температурі. Найвищий вміст сірки зафіксовано при 400 °С (14,9 мас.%), а при підвищенні температури до 800 °С

цей показник знижується до 5,3 мас.%, що вказує на поступове видалення менш стабільних сірковмісних сполук.

Таблиця 3.4. Елементний склад (мас. %) вихідних та сульфурованих ВВ ПАН.

Зразок	C, мас.%	O, мас.%	N, мас.%	S, мас.%
ВВ ПАН	91,1	3,6	5,3	~0
ВВ ПАН/S2/400	77,4	2,9	4,8	14,9
ВВ ПАН/S2/500	80,3	3,5	5,0	11,2
ВВ ПАН/S2/600	82,4	3,7	5,1	8,8
ВВ ПАН/S2/700	84,0	3,8	5,1	7,1
ВВ ПАН/S2/800	85,4	4,1	5,2	5,3

3.5. Мікрохвильові властивості вуглецевих волокон

3.5.1. Аналіз частотних залежностей пропускання ВВ ПАН (S_{21})

Для комплексного розуміння механізмів взаємодії електромагнітного випромінювання з досліджуваними структурами першочерговим є аналіз спектрів пропускання. На рис. 3.8 наведено частотні залежності модуля коефіцієнта пропускання (S_{21}) для п'яти зразків при різних кутах орієнтації φ (від 0° до 90°) в діапазоні 8 – 12 ГГц. Усі без винятку графіки демонструють яскраво виражену анізотропну поведінку, де зміна кута φ призводить до системних зсувів амплітуди S_{21} .

Розглядаючи графік пропускання для ВВ ПАН/S2 400 (Рис 3.8 б), можна зробити висновок, що спостерігається щільне групування кривих S_{21} , що свідчить про низький загальний рівень прозорості. Для паралельної орієнтації $\varphi = 0^\circ$ (чорна крива), значення S_{21} є найнижчими, розпочинаючись приблизно з -20,9 дБ при частоті 8 ГГц. Зі збільшенням частоти крива демонструє спад, досягаючи глибокого локального мінімуму (резонансного провалу) близько -21,8 дБ на частоті 11,4 – 11,5 ГГц, після чого дещо зростає до -21,1 дБ при 12 ГГц. Це свідчить про те, що матеріал блокує понад 99% енергії хвилі (пропускаючи менше 1%) при збігу вектора поляризації з віссю волокон. Збільшення кута до $\varphi = 45^\circ$ (мажентова крива) призводить до підвищення пропускання: від -20,4 дБ при 8 ГГц до -20,3 дБ при 12 ГГц, при цьому резонансний провал стає менш глибоким. Для строго перпендикулярної орієнтації $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива) рівень пропускання є найвищим: S_{21} становить -19,7 дБ при 8 ГГц і плавно підвищується до -19,3 дБ при 12 ГГц. Наявність характерних резонансних провалів у високочастотній зоні вказує на формування специфічної провідної мікроструктури в матеріалі вже на етапі сульфуровання при 400°C .

Вигляд кривих пропускання для ВВ ПАН/S2 500 демонструє подібний спектральний профіль, але з дещо зміщеним динамічним діапазоном.

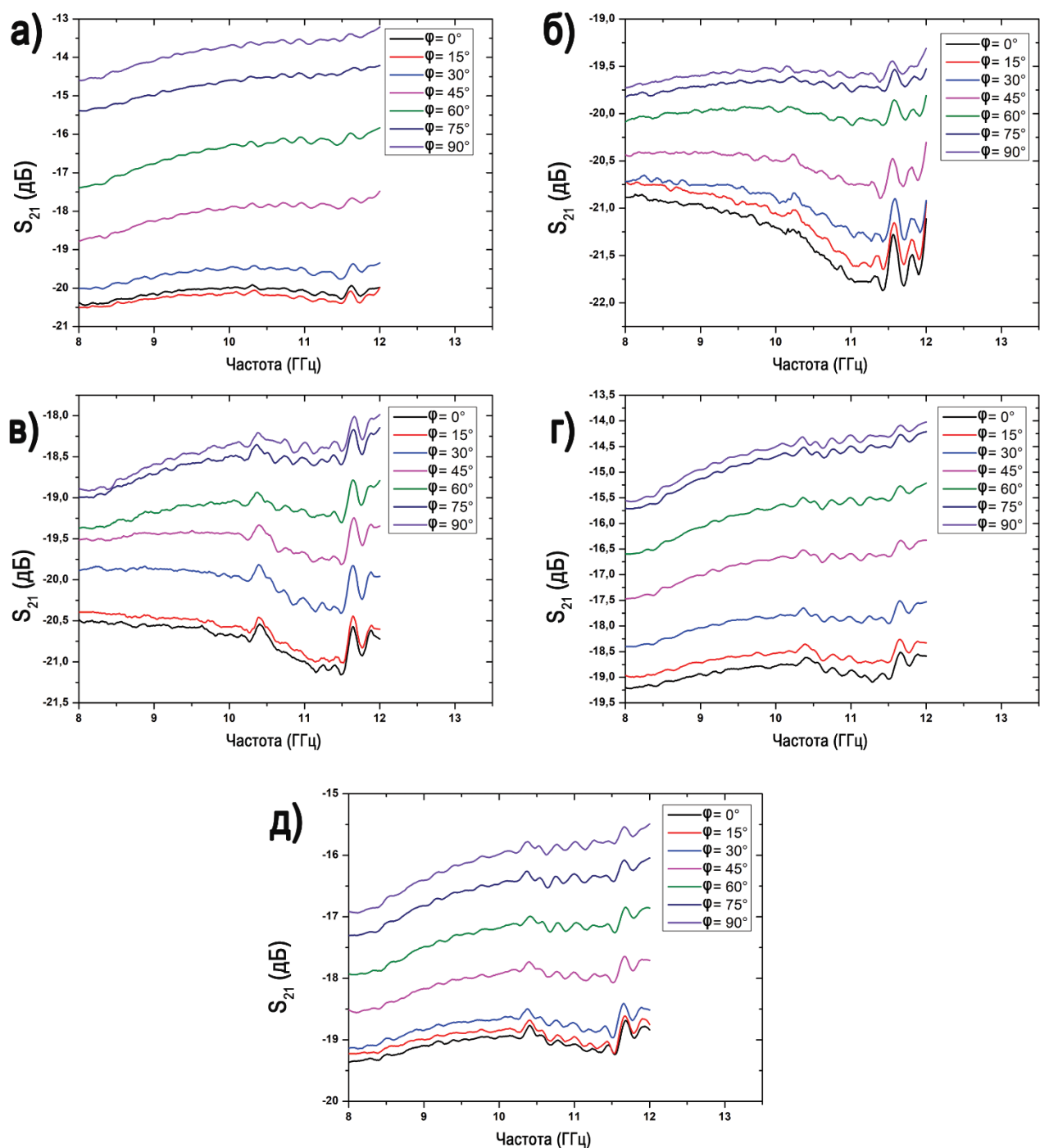


Рис. 3.8. Залежність коефіцієнта пропускання для зразків: ВВ ПАН (а), ВВ ПАН/S2 400 (б), ВВ ПАН/S2 500 (в), ВВ ПАН/S2 600 (г) та ВВ ПАН/S2 700 (д) від частоти в X-діапазоні.

Криві S_{21} для всіх кутів тут також щільно згруповані у вузькому діапазоні значень від -18,1 дБ до -21,1 дБ, що вказує на вищу загальну непрозорість матеріалу, сформовану при вищій температурі обробки. Для $\varphi = 0^\circ$ (чорна крива)

значення починаються з -20,5 дБ при 8 ГГц і демонструють спадний тренд, досягаючи глибокого мінімуму близько -21,1 дБ у високочастотній зоні. Унікальною особливістю цього зразка є наявність гострих резонансних провалів: перший фіксується в районі 10,4 – 10,5 ГГц, а другий, надзвичайно різкий і глибокий - на частоті 11,6 ГГц. Цей резонанс на 11,6 ГГц присутній на кривих для всіх кутів φ . При $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива) пропускання є найвищим серед групи: від -18,9 дБ при 8,0 ГГц до -18,1 дБ при 12,0 ГГц. Цей зразок має специфічний розподіл провідних кластерів, що генерує локальні резонанси на довжинах хвиль, співмірних з елементами мікроструктури.

Аналіз ВВ **ПАН/S2 600** демонструє проміжну поведінку. Криві S_{21} також мають характерні резонансні провали на частотах 10,4 ГГц та 11,6 ГГц, однак розмах значень між різними кутами є більшим, ніж у ВВ ПАН/S2 500. При $\varphi = 0^\circ$ (чорна крива) пропускання збільшується з -19,2 дБ при 8,0 ГГц до -18,6 дБ при 11,5 ГГц. Зі збільшенням кута φ криві плавно піднімаються: для $\varphi = 45^\circ$ (мажентова крива) значення коливаються від -17,5 до -16,5 дБ, а для $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива) вони зростають з -15,6 дБ при 8,0 ГГц до приблизно -14,0 дБ при 12,0 ГГц. Резонансна структура кривих зберігається незалежно від орієнтації.

Графіки пропускання для ВВ **ПАН/S2 700** демонструють повернення до рівномірно розподіленої анізотропної поведінки без екстремальних гострих резонансів, що може свідчити про завершення формування стабільної провідної матриці при 700 °С. При $\varphi = 0^\circ$ (чорна крива) значення S_{21} стартують з -19,4 дБ при 8,0 ГГц і плавно зростають до -18,8 дБ при 12,0 ГГц. Зі збільшенням кута рівень пропускання рівномірно зростає. Для $\varphi = 45^\circ$ (мажентова крива) значення збільшуються від -18,5 дБ до -17,7 дБ. Найвища прозорість матеріалу фіксується при $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива), де коефіцієнт S_{21} зростає з -16,9 дБ до -15,5 дБ.

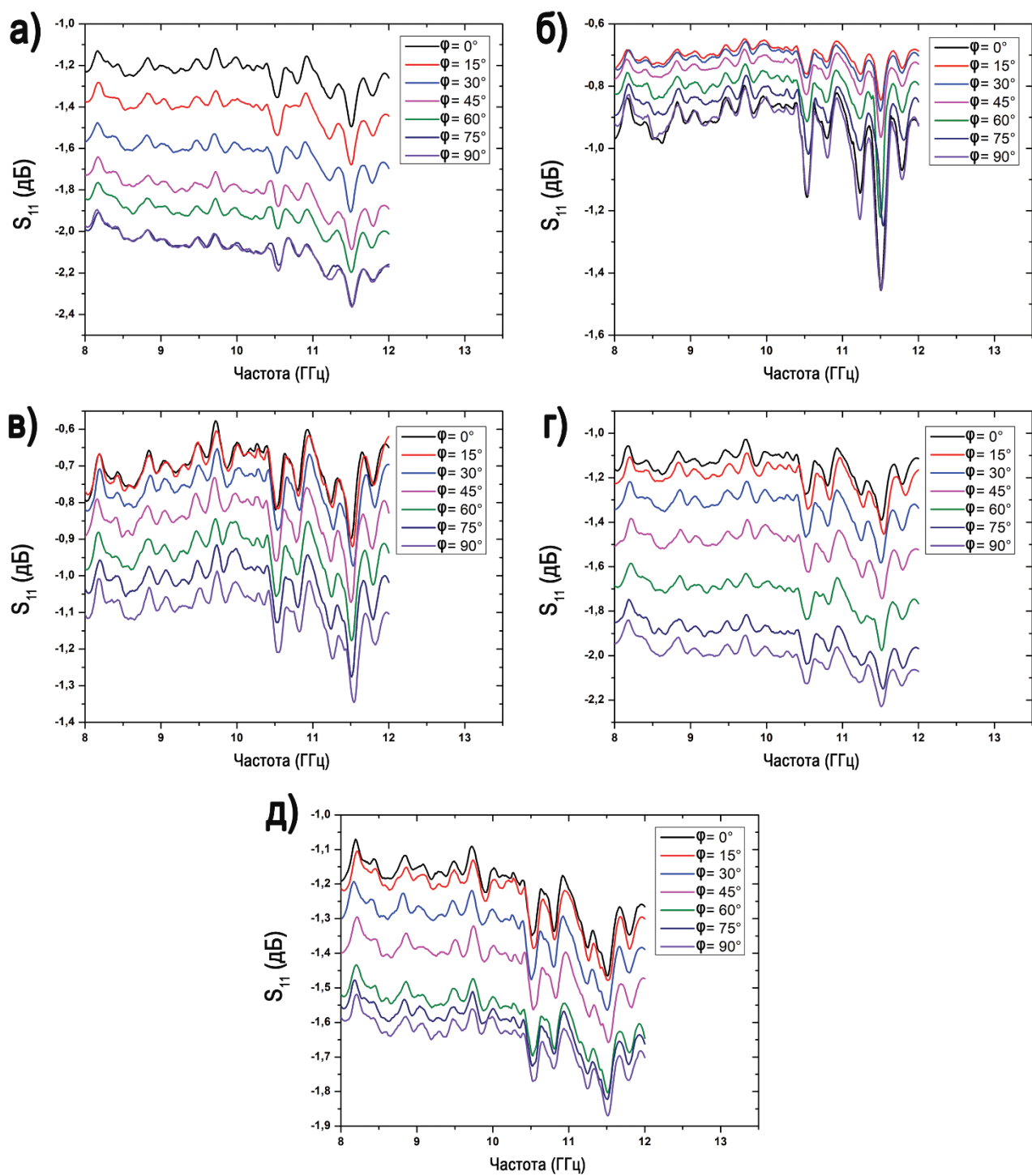


Рис. 3.9. Залежність коефіцієнта відбиття для зразків: ВВ ПАН (а), ВВ ПАН/S2 400 (б), ВВ ПАН/S2 500 (в), ВВ ПАН/S2 600 (г) та ВВ ПАН/S2 700 (д) від частоти в Х-діапазоні.

ВВ ПАН вихідне характеризується кривими пропускання, які лежать у діапазоні від -20,5 дБ до -13,2 дБ. Для $\varphi = 0^\circ$ (чорна крива) пропускання плавно коливається від -20,5 дБ до -20,0 дБ з помітним локальним провалом поблизу 11.6 ГГц. Для перпендикулярної орієнтації - при $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива) спостерігається найвищий рівень S_{21} , який стартує від -14.6 дБ при 8.0 ГГц і зростає до -13,2 дБ при 12.0 ГГц. Анізотропна розбіжність між кутами 0° і 90° становить близько 6-7 дБ.

3.5.2. Аналіз частотних залежностей відбиття ВВ ПАН (S_{11})

Для формування повного розуміння розподілу енергії необхідно зіставити дані пропускання з даними відбиття. Спектри відбиття для **ВВ ПАН/S2 400** (рис. 3.9 б) показують високий загальний рівень відбиття та чітку кутову сепарацію. Для $\varphi = 15^\circ$ (червона крива) значення S_{11} є найвищими (найближчими до нуля), коливаючись у межах від -0,7 дБ до -0,9 дБ. Це означає, що при такій орієнтації матеріал діє майже як металеве дзеркало, відбиваючи переважну більшість (близько 70-75%) падаючої енергії. Зі збільшенням кута φ відбиття поступово зменшується. Для $\varphi = 45^\circ$ (мажентова крива) S_{11} знижується до рівня від -0,8 дБ до -1,0 дБ. Найнижче відбиття фіксується при $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива), де значення коливаються між -0,7 дБ та -1,5 дБ.

Спектри відбиття для **ВВ ПАН/S2 500** (рис. 3.9 в) демонструють екстремально високий рівень відбиття у всьому діапазоні, з кривими, які дуже щільно прилягають одна до одної. Для $\varphi = 0^\circ$ (чорна крива) значення S_{11} знаходяться в діапазоні від -0,6 дБ до -0,9 дБ на більшості частот. Найбільш вражаючою характеристикою є наявність глибоких структурних резонансів: різкі провали у відбитті спостерігаються на частотах 10.5 ГГц та 11.5 ГГц. На частоті 11.5 ГГц значення S_{11} для $\varphi = 0^\circ$ різко падає до -0,9 дБ. Для $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива) загальний рівень відбиття коливається від -1,35 до -1,0 дБ.

На рис. 3.9 г видно, що **ВВ ПАН/S2 600** також характеризується дуже високим відбиттям, але з кращою кутовою сепарацією порівняно з **ВВ ПАН/S2**

500. Для $\varphi = 0^\circ$ (чорна крива) значення S_{11} коливаються в діапазоні від -1,05 дБ до -1,4 дБ, що свідчить про відбиття близько 80-85% потужності. Збільшення кута орієнтації призводить до монотонного зменшення відбиття. При $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива) відбиття є найнижчим, складаючи від -1,75 дБ до -2,18 дБ. Резонансні провали на частотах 10,5 ГГц та 11,5 ГГц також чітко простежуються для всіх кутів.

Для ВВ ПАН/S2 700 (рис. 3.9 д) спектри S_{11} демонструють плавний, стабільний характер без різких резонансних провалів. При $\varphi = 0^\circ$ (чорна крива) коефіцієнт відбиття коливається від -1,07 дБ до -1,45 дБ. Зі збільшенням кута φ відбиття систематично знижується. Найменше відбиття досягається при $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива) і знаходиться в межах від -1,47 дБ до -1,87 дБ. Цей зразок демонструє класичну, передбачувану електродинамічну поведінку.

3.5.3. Розрахунок поглинальної здатності та коефіцієнта анізотропії ВВ ПАН

Таблиця 3.5 Середній коефіцієнт поглинання мікрохвиль (A) у X діапазоні залежно від кута вимірювання φ для ВВ ПАН.

Середній коефіцієнт поглинання мікрохвиль у діапазоні X, A					
$\varphi, ^\circ$	ВВ ПАН	ВВ ПАН/S2 400	ВВ ПАН/S2 500	ВВ ПАН/S2 600	ВВ ПАН/S2 700
0	0,24	0,14	0,14	0,22	0,23
15	0,27	0,14	0,14	0,23	0,24
30	0,30	0,15	0,15	0,25	0,25
45	0,33	0,16	0,17	0,27	0,27
60	0,34	0,17	0,18	0,30	0,29
75	0,35	0,18	0,20	0,32	0,29
90	0,34	0,19	0,21	0,34	0,29
90/0	Коефіцієнт анізотропії, K				
	1,43	1,31	1,48	1,53	1,26

У таблиці 3.5 зведено розраховані середні коефіцієнти поглинання мікрохвиль (A) у X діапазоні для різних кутів орієнтації φ (від 0° до 90° з кроком 15°), а також відповідні безрозмірні коефіцієнти анізотропії K для матеріалів серії ВВ ПАН. Коефіцієнт A відображає ефективну частку енергії, яка безповоротно дисипує всередині матеріалу. Водночас коефіцієнт K визначається як відношення поглинання при ортогональній поляризації до поглинання при паралельній (A_{90}/A_0) і виступає кількісною мірою поляризаційної залежності відгуку матеріалу.

Аналіз даних чітко демонструє, що поглинальна здатність усіх зразків має виражену кутову залежність (анізотропію), при цьому характер цієї залежності сильно змінюється залежно від температури обробки.

Для вихідного зразка **ВВ ПАН** (рис. 3.9 а) поглинання поступово зростає від 0,24 при паралельній орієнтації ($\varphi = 0^\circ$) до пікового значення 0,35 при $\varphi = 75^\circ$, після чого мінімально знижується до 0,34 при $\varphi = 90^\circ$. Загальний коефіцієнт анізотропії K для цього матеріалу становить 1,43, що вказує на помітну чутливість структури до орієнтації вектора електричного поля електромагнітної хвилі.

Зразки, оброблені за нижчих температур (**ВВ ПАН/S2 400** та **ВВ ПАН/S2 500**), характеризуються значно нижчим загальним рівнем поглинання порівняно з вихідним матеріалом, поглинаючи лише 14–21% енергії. Для ВВ ПАН/S2 400 значення A рівномірно зростають від 0,14 ($\varphi = 0^\circ$) до 0,19 ($\varphi = 90^\circ$), формуючи найнижчу поглинальну здатність у серії та помірний коефіцієнт анізотропії $K = 1,31$. Зразок ВВ ПАН/S2 500 демонструє дуже схожу динаміку (зростання A від 0,14 до 0,21), однак його поляризаційна чутливість є дещо вищою ($K = 1,48$). Зниження загального поглинання для цих зразків може бути пов'язане зі структурними перетвореннями на ранніх етапах термообробки, які призводять до збільшення частки відбитої енергії з поверхні.

Зразок **ВВ ПАН/S2 600** демонструє суттєве відновлення поглинальних властивостей та найвиразнішу електродинамічну поведінку. Його поглинання монотонно та інтенсивно зростає від 0,22 при 0° до 0,34 при 90° , практично досягаючи показників вихідного ВВ ПАН на перпендикулярній поляризації. При цьому коефіцієнт анізотропії досягає свого абсолютного максимуму в серії: $K = 1.53$. Це свідчить про те, що саме за температури 600°C у матеріалі формується найбільш виражена орієнтована провідна мікроструктура, яка забезпечує найбільший контраст у взаємодії з паралельними та перпендикулярними хвилями.

Натомість для зразка **ВВ ПАН/S2 700** спостерігається своєрідна стабілізація та "насичення" властивостей. Значення коефіцієнта A стартують з 0,23 при $\varphi = 0^\circ$ і поступово зростають до 0,29 при $\varphi = 60^\circ$, після чого залишаються абсолютно незмінними (0,29) при подальшому збільшенні кута до 75° та 90° . Через таку незмінність параметрів на високих кутах загальний коефіцієнт анізотропії різко падає, стаючи найнижчим серед усіх досліджених зразків ($K = 1,26$). Це свідчить про те, що термічна обробка при 700°C призводить до формування більш однорідної та ізотропної вуглецевої матриці, яка частково втрачає свою мікроструктурну чутливість до напрямку поляризації хвилі.

Отже, можна зробити висновок, що температура термічної обробки є критичним інструментом для налаштування мікрохвильового відгуку. Найкращим балансом між високим загальним рівнем поглинання та здатністю гнучко керувати цим поглинанням через зміну кута орієнтації (найвища анізотропія) володіє зразок ВВ ПАН/S2 600.

3.5.4. Аналіз частотних залежностей коефіцієнта відбиття ВВ Бус (S_{11})

Аналіз коефіцієнта відбиття (S_{11}) є фундаментальним для розуміння того, яка частка енергії електромагнітної хвилі відбивається від межі розділу середовищ "вільний простір - матеріал". Відомо, що для ефективного

радіопоглинання необхідне так зване узгодження імпедансів: хвильовий опір матеріалу має бути максимально наближеним до хвильового опору повітря (приблизно 377 Ом). Дослідження п'яти серій зразків Бусофіту у діапазоні 8–12 ГГц при різних кутах поляризації (від 0° до 90° з кроком 15°) розкриває надзвичайно складну картину.

Рис. 3.10 а демонструє спектри відбиття матеріалу ВВ Бус/S2 400, який відповідає початковому етапу термічної обробки. Рівень відбиття є екстремально високим, що свідчить про значне неузгодження імпедансів. Значення S_{11} локалізовані у надзвичайно вузькому діапазоні від -0.2 дБ до -1.0 дБ. Це означає, що матеріал відбиває переважну більшість (понад 80-90%) потужності падаючої електромагнітної хвилі. Детальний розгляд експериментальних кривих виявляє чітку кутову анізотропію з мінімальним амплітудним розкидом (щільним групуванням) спектральних ліній. При паралельній орієнтації вектора електричного поля ($\varphi = 0^\circ$, чорна крива) спостерігаються найнижчі значення відбиття у цьому наборі, які стартують від -0,3 дБ на частоті 8 ГГц, плавно коливаються у середній частині діапазону (9-11 ГГц) на рівні близько -0,4 дБ, і лише у високочастотній зоні (після 11,2 ГГц) демонструють більш виражені структурні провали, досягаючи локального мінімуму близько -0,85 дБ на частоті 11,5 ГГц та -0,7 дБ на частоті 11,8 ГГц. Зі збільшенням кута φ криві відбиття поступово піднімаються ближче до нульової позначки. Для строго перпендикулярної орієнтації ($\varphi = 90^\circ$, фіолетова крива) відбиття є найсильнішим: воно починається майже від -0,25 дБ при 8 ГГц і демонструє значно менш глибокі провали у високочастотній зоні.

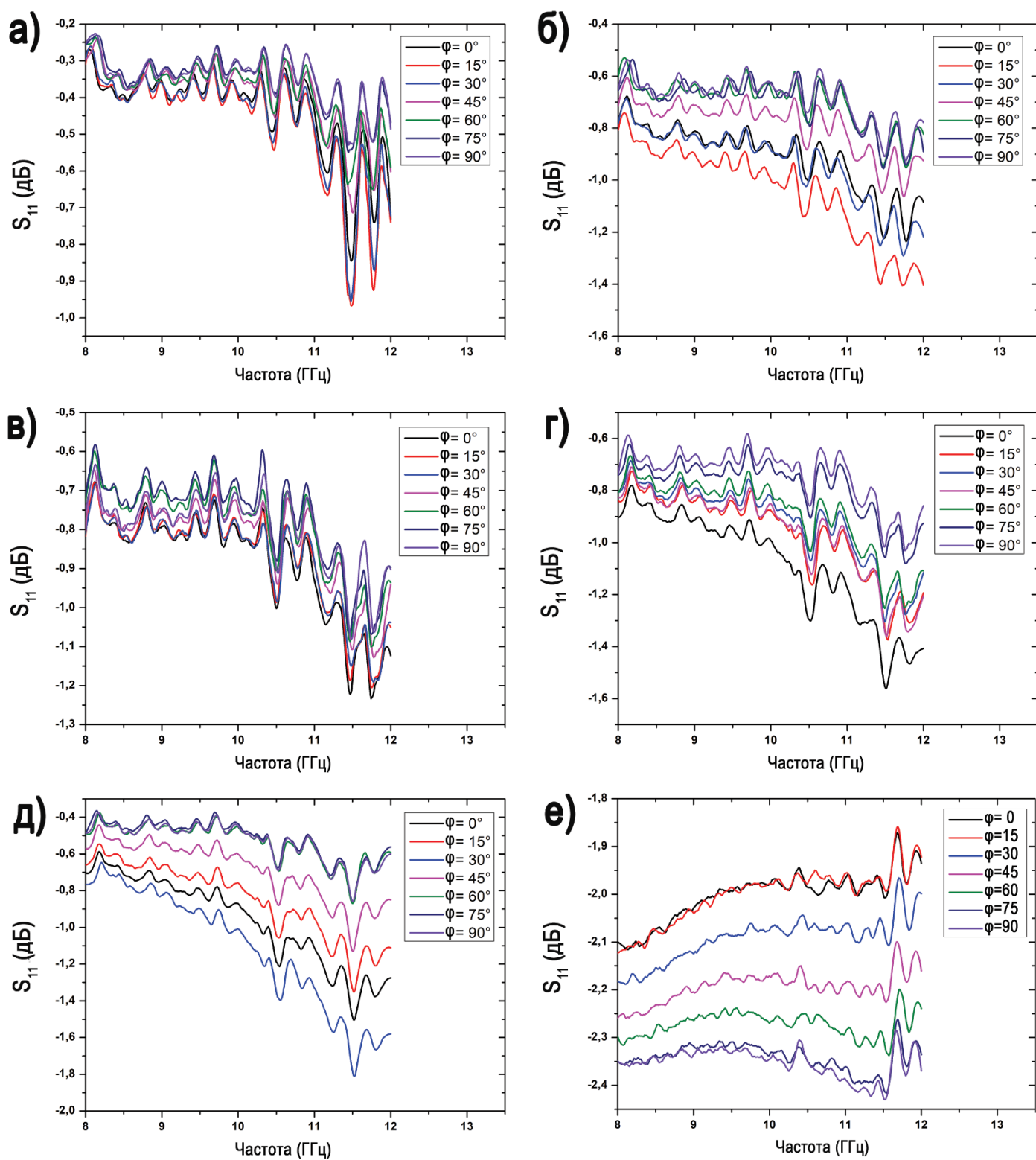


Рис. 3.10. Залежність коефіцієнта відбиття для зразків: ВВ БУС/S2 400 (а), ВВ Бус 500 (б), ВВ Бус 600 (в), ВВ Бус 700 (г), ВВ Бус 800 (д) та ВВ Бус(е) від частоти в Х-діапазоні.

Така поведінка свідчить про те, що навіть після обробки за 400 °С поверхня волокон формує потужний екран для поперечно поляризованих хвиль, ймовірно, через щільне переплетення структури тканини.

Рис. 3.10 б фіксує результати термічної обробки матеріалу ВВ Бус/S2500. Загальний динамічний діапазон відбиття дещо розширюється, охоплюючи значення від -0,5 дБ до -1,4 дБ. Це розширення діапазону вказує на формування такої структури, яка дозволяє хвилям частково проникати у поверхневі шари матеріалу, зменшуючи дзеркальне відбиття. Цікавою особливістю Бус/S2 500 є нелінійність кутової залежності. При паралельній орієнтації ($\varphi = 0^\circ$, чорна крива) значення стартують від -0,8 дБ при 8 ГГц і демонструють спадний тренд, опускаючись до -1,1 дБ при 12 ГГц. Однак, найнижчий рівень відбиття (найбільше проникнення хвилі) спостерігається не при 0° , а при куті $\varphi = 15^\circ$ (червона крива), де значення досягають мінімуму близько -1,4 дБ у високочастотній ділянці. Ця аномалія може бути пояснена складною геометрією саржевого або полотняного переплетення тканини Бусофіт. Криві для кутів від 45° до 90° групуються значно вище, у діапазоні від -0,55 дБ до -1,0 дБ. Зокрема, фіолетова крива (90°) та темно-синя крива (75°) практично збігаються, демонструючи стабільне і дуже високе відбиття.

Матеріал ВВ Бус/S2 600 (рис. 3.10 в) демонструє радикальну зміну електродинамічної поведінки. Графіки S_{11} для всіх кутів екстремально щільно згруповані у надзвичайно вузькому діапазоні від -0,6 дБ до -1,25 дБ. На частоті 8 ГГц усі криві незалежно від кута лежать у проміжку між -0,7 дБ та -0,8 дБ. Така висока щільність кривих означає, що матеріал стає квазіізотропним з точки зору поверхневого відбиття - електромагнітна хвиля сприймає його як суцільну металізовану площину. Найбільш критичною та вражаючою ознакою цього стану є поява глибоких, гострих, майже сингулярних резонансних провалів у високочастотній зоні. Ці провали фіксуються синхронно для всіх кутів поляризації на частотах 10,5 ГГц (де S_{11} падає до -1,0 дБ), 11,5 ГГц (падіння до -

1,2 дБ) та 11,8 ГГц (падіння до -1,25 дБ). Те, що ці резонанси присутні при всіх кутах, підтверджує, що вони пов'язані з внутрішньою мікроструктурою вуглецевих доменів.

Четвертий набір спектрів (рис. 3.10 г) ілюструє перехід до зразка ВВ Бус/S2 700 з повноцінно сформованою макроскопічною провідністю вздовж осі волокон. Спостерігається чітка стратифікація (розділення) кривих S_{11} залежно від кута орієнтації, при цьому загальний розмах значень збільшується від -0,6 дБ до -1,56 дБ. При паралельній орієнтації ($\varphi = 0^\circ$, чорна крива) відбиття є найменшим. Значення стартують від -0,9 дБ при 8 ГГц і демонструють глибокі резонансні провали, опускаючись до -1,3 дБ на 10,5 ГГц та досягаючи абсолютного мінімуму для ВВ Бус/S2 700 на рівні -1,56 дБ при 11,5 ГГц. Цей факт свідчить про те, що поздовжня провідність досягла рівня, коли хвиля починає взаємодіяти з матеріалом як з провідним середовищем. Зі збільшенням кута φ криві систематично зміщуються вгору. Для строго перпендикулярної орієнтації ($\varphi = 90^\circ$, фіолетова крива) відбиття є найвищим: воно плавно коливається між -0,6 дБ і -1,0 дБ. Це класична поведінка анізотропної провідної решітки: паралельні хвилі генерують потужні струми і частково поглинаються, тоді як перпендикулярні хвилі відбиваються від циліндричних поверхонь волокон.

П'ятий графік відбиття (рис. 3.10 д) демонструє еволюцію властивостей ВВ Бус/S2 800, характерну для глибокої графітизації та часткової ізотропізації. Розмах значень S_{11} сягає від -0,36 дБ до -1,8 дБ. Характерною рисою цього стану є подальше згладжування гострих резонансних піків, які стають більш розмитими і широкими. Найвищий рівень відбиття (найближче до нуля) тут спостерігається для $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива) та $\varphi = 60^\circ$ (зелена крива), які лежать у діапазоні від -0,4 дБ до -0,8 дБ. Паралельна орієнтація ($\varphi = 0^\circ$, чорна крива) демонструє стабільне зниження відбиття від -0,7 дБ на початку до -1,5 дБ у кінці діапазону. Проте найцікавішим є те, що мінімальне відбиття (найбільше

проникнення хвилі у матеріал) фіксується для кута $\varphi = 30^\circ$ (синя крива), де коефіцієнт S_{11} падає від -0,76 дБ на 8 ГГц до рекордних -1,8 дБ на 11,5 ГГц. Завершення формування тривимірної провідної вуглецевої матриці призводить до того, що хвиля ефективно проникає в матеріал лише під специфічними кутами, що відповідають діагоналям комірок плетіння.

Спектри відбиття вихідного (Рис. 3.10 е) (немодифікованого) зразка ВВ Бус у вихідному стані знаходяться в інтервалі від -1,85 дБ до -2,42 дБ. Це свідчить про те, що хоча рівень відбиття залишається високим, він є суттєво нижчим порівняно з модифікованими зразками (де S_{11} часто перевищує -1,0 дБ). При паралельній орієнтації $\varphi = 0^\circ$, чорна крива) відбиття є найвищим (найближчим до нуля) і становить від -2,1 дБ на частоті 8 ГГц до -1,93 дБ на частоті 12 ГГц. При збільшенні кута φ криві монотонно зсуваються вниз (відбиття зменшується). Для перпендикулярної орієнтації ($\varphi = 90^\circ$, фіолетова крива) відбиття є мінімальним, коливаючись у межах від -2,32 дБ до -2,42 дБ. У високочастотній ділянці біля 11,7 ГГц спостерігається виражена коливальна структура з різким піком відбиття (до -1,86 дБ для 0°), що відображає геометричний резонанс на неоднорідностях плетіння вихідної тканини.

3.5.5. Аналіз частотних залежностей коефіцієнта пропускання ВВ Бус (S_{21})

Паралельно з аналізом відбиття, критично важливим є вивчення здатності матеріалу блокувати проходження електромагнітної хвилі, що описується коефіцієнтом пропускання (S_{21}). Для вуглецевих тканин S_{21} залежить від наскрізної провідності матеріалу, товщини шару та наявності наскрізних макропор. Аналіз серії графіків (рис. 3.11) виявляє, що Бусофіт володіє надзвичайно потужними екрануючими властивостями. Загальний рівень пропускання знаходиться в межах від -19,8 дБ до -25,7 дБ, що означає, що матеріал пропускає крізь себе менше ніж 1% потужності падаючої хвилі.

Графік пропускання для ВВ БУС/S2 400 (Рис. 3.11 а) характеризується динамічним діапазоном від -21,2 дБ до -23,7 дБ. Криві демонструють виражений

спадний тренд зі збільшенням частоти. Найвища прозорість (найбільші значення S_{21}) фіксується для кута $\varphi = 30^\circ$ (синя крива), де пропускання зменшується від -21,2 дБ при 8 ГГц до -22,7 дБ при 11,2 ГГц. Чорна крива ($\varphi = 0^\circ$) та червона крива ($\varphi = 15^\circ$) проходять дуже близько одна від одної в діапазоні від -21,4 дБ до -22,7 дБ. Найбільш непрозорим матеріалом виступає під кутом $\varphi = 45^\circ$ (мажентова крива), де S_{21} лежить у межах від -22,0 дБ до -23,7 дБ. У високочастотній зоні (від 11.4 до 12.0 ГГц) на всіх кривих виникає потужна резонансна структура у вигляді W-подібного провалу. Це вказує на те, що макроструктура тканини Бусофіт діє як дифракційна решітка.

Термообробка ВВ Бус/S2 500 (Рис. 3.11 б) призводить до подальшого зниження прозорості. Значення S_{21} зсуваються вниз, у діапазон від -23,6 дБ до -25,4 дБ. Матеріал стає практично непроникним для мікрохвиль.

Найменший опір проходженню хвилі (найвище пропускання) чинить матеріал при строгій перпендикулярній орієнтації ($\varphi = 90^\circ$, фіолетова крива). Значення S_{21} тут коливаються у вузькому діапазоні від -23,6 дБ до -24,5 дБ. Це логічно, оскільки поперечний опір волокон залишається високим. Абсолютний мінімум пропускання фіксується для кута $\varphi = 45^\circ$ (мажентова крива), яка пролягає значно нижче за всі інші, стартуючи від -24,8 дБ і досягаючи глибокого резонансного мінімуму -25,4 дБ на частоті 11,4 ГГц.

Для ВВ Бус/S2 600 (рис. 3.11 в) графік S_{21} демонструє найвищу щільність і найекстремальніший рівень екранування у всій дослідженій серії. Значення екранування стиснуті у вузькому діапазоні: від -24,45 дБ до -25,7 дБ.

Таке щільне групування кривих свідчить про те, що вплив кута поляризації на загальну прозорість матеріалу стає мінімальним - матеріал блокує понад 80% енергії незалежно від того, як орієнтована хвиля.

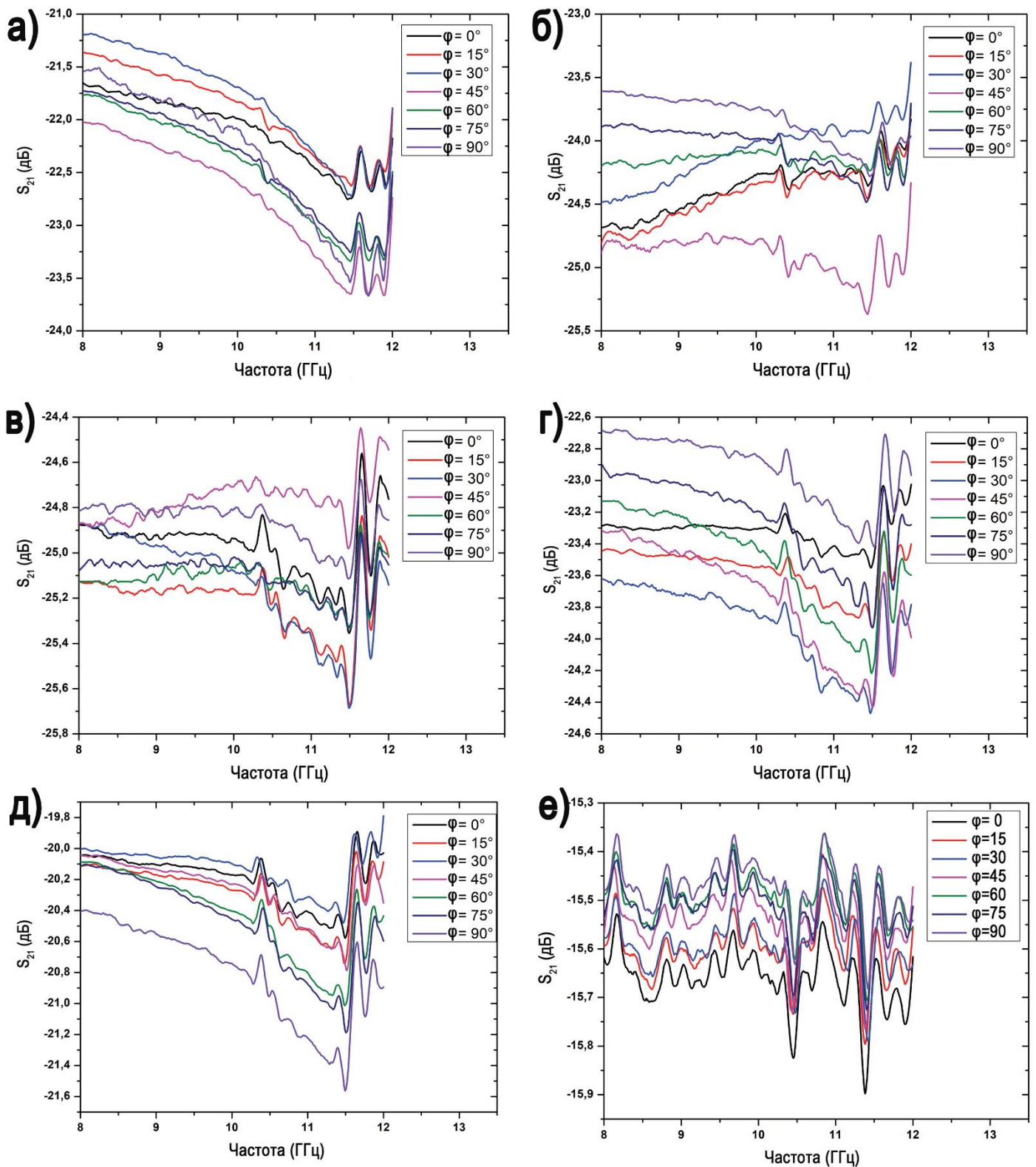


Рис. 3.11. Залежність коефіцієнта пропускання для зразків: ВВ Бус 400 (а), ВВ Бус 500 (б), ВВ Бус 600 (в), ВВ Бус 700 (г), ВВ Бус 800 (д) та ВВ Бус (е) від частоти в Х-діапазоні.

Найбільш визначною рисою цього графіка є сильне падіння пропускання у високочастотній ділянці. Усі без винятку криві демонструють синхронний,

надзвичайно гострий резонансний провал на частоті точно 11,5 ГГц. Значення S_{21} у цій точці для синьої ($\varphi = 30^\circ$) та червоної ($\varphi = 15^\circ$) кривих перевищують -25,7 дБ.

Для зразка ВВ Бус/S2 700 (рис. 3.11 г) графік пропускання демонструє часткове, але помітне просвітлення матеріалу. Значення S_{21} піднімаються у діапазон від -22,67 дБ до -24,5 дБ. Це явище може бути пояснене тим, що висока провідність означає радикальне зменшення глибини скін-шару, струми локалізуються на самій поверхні матеріалу. В результаті, внутрішній об'єм волокон перестає брати участь у поглинанні, а енергія, що дифрагує через мікропори та щілини між волокнами, збільшує загальний коефіцієнт пропускання. На цьому етапі чітко відновлюється поляризаційна анізотропія. Найвища прозорість строго відповідає перпендикулярній поляризації ($\varphi = 90^\circ$, фіолетова крива), де значення плавно коливаються від -22,67 дБ до -23,4 дБ. Натомість найнижче пропускання спостерігається для проміжних кутів $\varphi = 30^\circ$ (синя крива) та $\varphi = 45^\circ$ (мажентова крива), де значення опускаються до -24,5 дБ.

Графік пропускання для матеріалу ВВ Бус/S2 800 (рис. 3.11 д) демонструє подальшу еволюцію властивостей при високотемпературній обробці. Загальний рівень пропускання знаходиться в межах від -19,8 дБ до -21,6 дБ. Спостерігається чітка та рівномірна стратифікація кривих залежно від кута орієнтації, що свідчить про високий ступінь структурної впорядкованості вуглецевої матриці.

Найбільш особливою рисою ВВ Бус/S2 800 є зміна характеру поляризаційної анізотропії на протилежний порівняно з нижчими температурами. Якщо раніше (наприклад, для ВВ Бус/S2 500 чи ВВ Бус/S2 700) найвища прозорість фіксувалася для перпендикулярної орієнтації ($\varphi = 90^\circ$), то для ВВ Бус/S2 800 саме кут $\varphi = 90^\circ$ (фіолетова крива) демонструє найнижче пропускання (найкраще екранування), опускаючись від -20,4 дБ до -21,6 дБ на частоті 11,5 ГГц. Натомість найвище пропускання фіксується для кута $\varphi = 30^\circ$ (синя крива), де значення S_{21} лежать близько -20,0 дБ. Резонансні провали в

ділянці 11.5 ГГц зберігаються і стають особливо гострими та глибокими саме для перпендикулярної та близьких до неї поляризацій, що може вказувати на певну оптимізацію провідних шляхів при 800 °С.

Коефіцієнт пропускання для немодифікованого зразка лежить у значно вищому амплітудному діапазоні — від -15,37 дБ до -15,9 дБ, що в лінійному масштабі відповідає проходженню близько 2,5–3,0% потужності падаючої хвилі. Це вказує на те, що вихідний матеріал володіє суттєво вищою мікрохвильовою прозорістю порівняно з усіма сульфованими серіями (де S_{21} стабільно нижче -20 дБ). Найнижча прозорість (найбільше екранування) фіксується при паралельній орієнтації ($\varphi = 0^\circ$, чорна крива) — від -15,53 дБ до -15,9 дБ, оскільки хвиля взаємодіє з провідними волокнами вздовж їхньої осі. Найвища прозорість відповідає перпендикулярній орієнтації ($\varphi = 90^\circ$, фіолетова крива), пролягаючи в межах -15,37...-15,55 дБ. Усі спектральні криві мають виражений хвилеподібний характер із чіткими резонансними провалами поблизу 10,5 ГГц (до -15,8 дБ) та 11,4 ГГц (до -15,9 дБ). Це свідчить про наявність значної внутрішньої інтерференції хвиль, зумовленої високою власною пористістю та регулярною структурою чистої віскозної тканини Бусофіт.

3.5.6. Розрахунок поглинальної здатності та коефіцієнта анізотропії ВВ Бус

Справжня цінність будь-якого радіоматеріалу визначається не лише його здатністю відбивати чи пропускати хвилі, а здатністю безповоротно дисипувати електромагнітну енергію в об'ємі. Ця здатність математично описується коефіцієнтом поглинання A .

Аналіз розрахованих даних виявляє суттєву відмінність Бусофіту від класичних ПАН-волокон. Якщо для ПАН-волокон поглинання монотонно зростало при переході до кута 90° , демонструючи коефіцієнти анізотропії $K > 1,3$, то для Бусофіту спостерігається зворотна або нелінійна тенденція. Рівень поглинання (A) для Бусофіту є загалом відносно низьким і коливається в межах 10 – 28%. Це прямий наслідок надвисокого поверхневого відбиття. Для ВВ

Бус/S2 400 коефіцієнт $K = 0,91$ свідчить про майже ізотропну, злегка інвертовану поведінку. На етапі ВВ Бус/S2 600 матеріал стає абсолютно поляризаційно-нечутливим, $K = 1,00$.

Таблиця 3.6. Середній коефіцієнт поглинання (A) мікрохвиль у X діапазоні залежно від кута вимірювання φ для ВВ Бус.

$\varphi, ^\circ$	ВВ Бус	ВВ Бус/S2 400	ВВ Бус/S2 500	ВВ Бус/S2 600	ВВ Бус/S2 700	ВВ Бус/S2 800
0	0,34	0,11	0,18	0,15	0,22	0,20
15	0,34	0,12	0,25	0,15	0,21	0,20
30	0,35	0,12	0,19	0,15	0,20	0,28
45	0,36	0,13	0,17	0,15	0,19	0,18
60	0,37	0,14	0,15	0,15	0,17	0,16
75	0,38	0,14	0,15	0,15	0,17	0,16
90	0,39	0,10	0,15	0,15	0,16	0,12
Коефіцієнт анізотропії, K	1,15	0,91	0,83	1,00	0,72	0,60

Зникнення поляризаційної залежності для поглинання та відбиття є ознакою того, що матеріал втратив свою мікроструктурну анізотропію. При подальшій термообробці (ВВ Бус/S2 700 та ВВ Бус/S2 800) коефіцієнт анізотропії падає до 0,72 та 0,60 відповідно. Це означає, що при паралельній поляризації (0°) поглинання стає суттєво вищим (близько 22%), ніж при перпендикулярній (близько 12%). Цей "інвертований" ефект може бути зумовлений тим, що при куті 90° сформована графенова оболонка волокон працює як ідеальний дзеркальний екран, що мінімізує будь-які внутрішні втрати, тоді як при 0° наведені макроскопічні струми генерують інтенсивні джоулеві втрати вздовж макродефектів та міжволоконних контактів.

Для **вихідного зразка ВВ Бус** поглинальна здатність є вищою ніж для сірковмісних і становить **34–39%** ($A \sim 0,34$ для $\varphi = 0^\circ$ та $A \sim 0,39$ для $\varphi = 90^\circ$).

Проведений спектральний аналіз частотних залежностей пропускання та відбиття розкриває колосальний інженерний потенціал вуглецевих тканин Бусофіт. Зважаючи на екстремально високий рівень відбиття та практично нульове пропускання для більшості досліджених зразків, Бусофіт у чистому вигляді (особливо ВВ Бус/S2 500 та ВВ Бус/S2 600) виступає не стільки як класичний радіопоглинач, скільки як надзвичайно ефективний, легкий і гнучкий електромагнітний екран (EMI Shielding).

Унікальна резонансна поведінка ВВ Бус/S2 600 відкриває шлях до створення частотно-селективних поверхонь та радіочастотних фільтрів. Крім того, наявність поляризаційної анізотропії на вищих стадіях карбонізації (ВВ Бус/S2 700 та ВВ Бус/S2 800) робить матеріал ідеальним кандидатом для конструювання поляризаційних ділянок, хвилеводних вентилів та мікрохвильових лінз для систем супутникового зв'язку. Для перетворення Бусофіту з рефлектора на ідеальний стелс-матеріал з високим коефіцієнтом поглинання, його можна використовувати як базову матрицю в багатокомпонентних метаматеріалах, зокрема таких, що містять магнітні наповнювачі. Симбіоз магнітних втрат від наночастинок магнітних наповнювачів та діелектричних втрат від вуглецевої матриці ВВ Бусофіт дозволить мінімізувати поверхневе відбиття, що можливо дасть змогу досягти ефективного поглинання мікрохвиль у широкому діапазоні частот. Модифіковані сірковмісні волокна можуть бути використані як екрануючі матеріали, що ефективно відбивають електромагнітні хвилі як альтернатива металевим екранам та/або в складі багатокомпонентних систем при створенні поглинальних ієрархічних шаруватих структур.

ВИСНОВКИ

1. Проведено обробку зразків вуглецевих волокон ПАН та Бусофіт парами сірки та отримано сульфуровані матеріали, що містять від 7,87 до 31,62 % мас сірки для ВВ Бусофіт та від 5,3 до 14,9 % мас сірки для ВВ ПАН. Вихідні волокна були досліджені методами СЕМ та ІЧ- спектроскопії. Встановлено, що вуглецеве волокно Бусофіт складається із вуглецю (до 98%) та кисню (до 2%) та містить слідові кількості сірки, а вуглецеве волокно ПАН – з вуглецю (до 91%), кисню (до 4%) та азоту (до 5%). Морфологічний аналіз показав, що вихідні волокна мають переважно гладку циліндричну поверхню та щільну структуру.

2. Показано, що після сульфуровання при 500 °С обидва матеріали повністю зберігають механічну цілісність, проте їхня поверхня дещо трансформується: вона стає більш шорсткою та пористою. У ВВ ПАН утворюються нанопори та мікроямки, а поверхня ВВ Бусофіт набуває вираженої ієрархічної шорсткості та зернистої текстури. Таким чином, можна стверджувати, що модифікування сіркою сприяє утворенню розвиненої дефектної структури поверхні без руйнування основи волокна, що може бути ключовим фактором для покращення міжфазної адгезії та характеристик електромагнітних втрат при подальшому застосування волокон у складі композитних матеріалів, а запропонований в роботі метод модифікування є оптимальним для введення великої кількості гетероатомів у поверхню вуглецевого матеріалу, що не призводить до значних деструктивних змін.

3. Проведено ідентифікацію поверхневих кисневмісних груп вихідних та сірковмісних зразків волокна за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Було встановлено наявність хінонних, карбоксильних, лактонних та фенольних груп на поверхні вихідних вуглецевих волокон, а також формування сульфонів, сульфоксидів, сульфідів, меркаптогруп та тіофеноподібних структур у процесі сульфуровання.

4. Показано, що всі зразки ВВ Бусофіт у всьому діапазоні термообробки демонструють властивості "мікрохвильового дзеркала", відбиваючи від 80% до

95% падаючої енергії. Встановлено, що середній коефіцієнт поглинання (A) сульфурованих волокон Бусофіт становить 10–28%. Для Бусофіту поглинання є вищим при паралельній поляризації ($\varphi = 0^\circ$), ніж при перпендикулярній $\varphi = 90^\circ$), а коефіцієнт анізотропії K зменшується до 0,60 (для зразка ВВ Бус 800). Показано, що коефіцієнт пропускання (S_{21}) є низьким (менше 1%). У процесі підвищення температури термообробки екрануючі характеристики матеріалу змінюються. При нагріванні від 400 °С до 600 °С прозорість тканини постійно знижується, досягаючи максимуму екранування та найменшої залежності від кута поляризації саме при 600 °С. Подальша термообробка при 700 °С спричиняє часткове просвітлення матеріалу та відновлення анізотропії. При досягненні 800 °С відбувається зміна характеру анізотропії на протилежний: перпендикулярна орієнтація, яка при нижчих температурах була найбільш прозорою, починає забезпечувати найкраще екранування.

5. Показано, що проходження електромагнітної енергії через усі досліджені зразки ВВ ПАН є дуже низьким (зазвичай пропускається не більше 1 – 4% енергії), що свідчить про їхню високу загальну екрануючу здатність. Проходження має строго анізотропний характер: воно є мінімальним (хвиля блокується найсильніше), коли вектор електричного поля падаючої хвилі паралельний осі волокон (0°), і поступово зростає до свого максимуму при перпендикулярній орієнтації (90°). Встановлено, що відбивання є домінуючим механізмом для ВВ ПАН - зразки працюють подібно до металевих екранів, відбиваючи від 60% до 90% енергії. Показано, що поглинання мікрохвиль та анізотропія матеріалів ВВ ПАН свідчить про виражену залежність їхніх електродинамічних властивостей від кута орієнтації хвилі та температури термообробки. Вихідний матеріал має вище поглинання, термічна обробка при 400 °С та 500 °С призводить до зниження поглинальної здатності через можливі структурні перетворення, що збільшують частку відбитої енергії. Оптимальним температурним режимом виступає обробка при 600 °С, за якої матеріал не лише

суттєво відновлює рівень поглинання, але й досягає абсолютного максимуму коефіцієнта анізотропії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] S.H. Kim, S.Y. Lee, Y.L. Zhang, S.J. Park, Carbon-based radar absorbing materials. toward stealth technologies, *Adv. Sci.* 10 (2023) 2303104.
- [2] Z.Z. He, H.X. Xu, L.Z. Shi, X.R. Ren, J. Kong, P.B. Liu, Hierarchical $\text{Co}_2\text{P}/\text{CoS}_2@\text{MoS}_2$ composites with hollow cavity and multiple phases toward wideband electromagnetic wave absorption, *Small* 20 (2024) 2306253.
- [3] Y. Jin, H.J. Yu, Y. Wang, L. Wang, B.H. Nan, Recent progress in electromagnetic wave absorption coatings: From design principles to applications, *Coatings* 14 (2024) 607.
- [4] J. Li, D. Zhou, P.J. Wang, C. Du, W.F. Liu, J.Z. Su, L.X. Pang, M.S. Cao, L.B. Kong, Recent progress in two-dimensional materials for microwave absorption applications, *Chem. Eng. J.* 425 (2021) 131558.
- [5] J.H. Hu, Y. Hu, Y.H. Ye, R.Q. Shen. Unique applications of carbon materials in infrared stealth: A review, *Chem. Eng. J.* 452 (2023) 139147.
- [6] G.L. Wu, Y.H. Cheng, Z.H. Yang, Z.R. Jia, H.J. Wu, L.J. Yang, H.L. Li, P.Z. Guo, H. L. Lv, Design of carbon sphere/magnetic quantum dots with tunable phase compositions and boost dielectric loss behavior, *Chem. Eng. J.* 333 (2018) 519-528.
- [7] J.N. Zhang, Z. Liu, M.Y. Han, J.I. Zhang, Y.S. Tang, Y.J.W. Gu, Block copolymer functionalized quartz fibers/cyanate ester wave-transparent laminated composites, *J. Mater. Sci. Technol.* 139 (2023) 189-197.
- [8] S.I. Deng, J. Jiang, D. Wu, Q.C. He, Y.Q. Wang, Three-dimensional conductive network constructed by in-situ preparation of sea urchin-like NiFe_2O_4 in expanded graphite for efficient microwave absorption, *J. Colloid Interface Sci.* 650 (2023) 710-718.
- [9] R.W. Shu, J.J. Wu, X.H. Yang, Fabrication of Co/C composites derived from Co-based metal organic frameworks with broadband and efficient electromagnetic absorption, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 173 (2023) 107677.

- [10] N.X. Zhai, J.H. Luo, P.C. Shu, J. Mei, X.P. Li, W.X. Yan, 1D/2D CoTe₂@MoS₂ composites constructed by CoTe nanorods and MoS₂ nanosheets for efficient electromagnetic wave absorption, *Nano Res.* 16 (2023) 10698-10706.
- [11] W. Shen, B.Y. Ren, S.Z. Wu, W. Wang, X.F. Zhou, Facile synthesis of rGO/SmFe₅O₁₂/CoFe₂O₄ ternary nanocomposites: Composition control for superior broadband microwave absorption performance. *Appl. Surf. Sci.* 453 (2018) 464-476.
- [12] B.K. Xu, Q.C. He, Y.Q. Wang, X.M. Yin, Novel accordion-like structure of SiC/C composites for enhanced electromagnetic wave absorption, *Carbon* 215 (2023) 118470.
- [13] L.Y. Yu, D. Lan, Z.Q. Guo, A.L. Feng, G.L. Wu, Z.R. Jia, X. Feng, P.F. Yin, Multi-level hollow sphere rich in heterojunctions with dual function: Efficient microwave absorption and antiseptic, *J. Mater. Sci. Technol.* 189 (2024) 155-165.
- [14] C.X. Wang, B.B. Wang, X. Cao, J.W. Zhao, L. Chen, L.G. Shan, H.N. Wang, G. L. Wu, 3D flower-like Co-based oxide composites with excellent wideband electromagnetic microwave absorption, *Compos. Part B Eng.* 205 (2021) 108529.
- [15] J.B. Su, Y.Y. Xu, R. Yang, X.L. Lin, Y.N. Xie, H. Zhao, C.Y. Shi, X.Y. Dong, C. B. Wang, Y.C. Qing, F. Luo, Agarics-derived porous Fe/C material activated by ZnCl₂ and its enhanced microwave absorption performance, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 701 (2024) 134964.
- [16] X.X. Ji, Y. Wan, D. Xu, X.T. Pang, Y.G. Tong, J.Z. Fang, W. Xie, Y.Q. Luo, Y. Q. Ren, Y.L. Hu, Porous carbon composite nanosheets loaded with magnetic FeNi/NiFe₂O₄ and dielectric SiO₂ nanoparticles for adjustable microwave absorption, *J. Alloys Compd.* 1002 (2024) 175390.
- [17] Z.Y. Jiang, Y.J. Gao, Z.H. Pan, M.M. Zhang, J.H. Guo, J.W. Zhang, C.H. Gong, Pomegranate-like ATO/SiO₂ microspheres for efficient microwave absorption in wide temperature spectrum, *J. Mater. Sci. Technol.* 174 (2024) 195-203.

- [18] W.T. Yan, J.W. Sun, D.Y. Liu, W.W. Fu, Y.B. Dong, Y.Q. Fu, Y.F. Zhu, Rational design of hierarchical structure of carbon@polyaniline composite with enhanced microwave absorption properties, *Carbon* 194 (2022) 114-126.
- [19] M. Bala, V.D. Shivling, S. Tyagi, Enhancing X-band microwave absorption properties with nickel ferrite and carbon-based composites, *Ceram. Int.* 50 (2024) 34123-34132.
- [20] G.F. Wu, Z.J. Wang, Core-shell PCIP/NiFe₂O₄/PANI composite: Preparation, characterization, and applications in microwave absorption, *Mater. Res. Bull.* 177 (2024) 112859.
- [21] Y.T. Zhao, J.Z. Chen, Y.Q. Wei, C.W. Zhang, L. Li, B. Wu, T. Su, Single-layer absorption-diffusion-integrated metasurface for high-performance radar cross section reduction using hybrid copper-graphene structure, *J. Appl. Phys.* 131 (2022) 165108.
- [22] Z. Wu, X.L. Tan, J.Q. Wang, Y.Q. Xing, P. Huang, B.J. Li, L. Liu, MXene hollow spheres supported by a C-Co exoskeleton grow MWCNTs for efficient microwave absorption, *Nano-Micro Lett.* 16 (2024) 107.
- [23] Y.J. Nie, J.X. Liu, H.H. Zhu, H. Chen, W. Zhou, A novel biomass-derived carbon@ZnO@ZnSe composites for efficient electromagnetic wave absorption, *Mater. Sci. Eng. B* 309 (2024) 117628.
- [24] L.D. Liu, Y.P. Duan, L.X. Ma, S.H. Liu, Z. Yu, Microwave absorption properties of a wave-absorbing coating employing carbonyl-iron powder and carbon black, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 842-846.
- [25] M.Y. Liu, B. Gu, Y.K. Jiang, W.Y. Xue, J.M. Li, H.Z. Wei, C.L. Sun, Facile synthesis of hierarchical Fe-S co-doped carbon-based composites with superior microwave absorption, *Chem. Eng. J.* 497 (2024) 154403.

[26] H.B. Baskey, M.J. Akhtar, Design of flexible hybrid nanocomposite structure based on frequency selective surface for wideband radar cross section reduction, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 65 (2017) 2019-2029.

[27] L.M. Grishchenko, M.A. Popov, H.L. Chumak, V.E. Diyuk, V.D. Malovychko, I.P. Matushko, V.Y. Malyshev, R.T. Mariychuk, O.Y. Boldyrieva, O.V. Mischanchuk, M.O. Kremenskoy, V.V. Lisnyak, Anisotropic X-Band Microwave Properties of Amine-Functionalized Carbon Fibers Derived from Polyacrylonitrile, *Textiles* 5 (2025) 58.

[28] Breitenbach S. Viscose-based porous carbon fibers: improving yield and porosity / S. Breitenbach, C. Unterweger, A. Lumetzberger [та ін.] // *Journal of Porous Materials*. — 2021.

[29] Pozar D. M. *Microwave Engineering* / D. M. Pozar. — 4th ed. — Hoboken : John Wiley & Sons, 2012. — 732 p.

[30] Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994. Vol. 32, no. 5. P. 759–769.

[31] Figueiredo J. L. [et al.]. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999. Vol. 37, no. 9. P. 1379–1389.

[32] Radovic L. R. [et al.]. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and Physics of Carbon*. 2001. Vol. 27. P. 227–405.

[33] Dreyer D. R. [et al.]. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*. 2010. Vol. 39, no. 1. P. 228–240.

[34] Biniak S. [et al.]. The characterization of active carbons with quantum chemical and spectroscopic methods. *Carbon*. 1997. Vol. 35, no. 12. P. 1799–1810.

[35] Stobinski L. [et al.]. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2014. Vol. 195. P. 145–154.

[36] Shen W. [et al.]. Preparation of titania supported on activated carbon fibers from viscose and its photocatalytic activity. *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 254, no. 15. P. 4726–4731.

[37] Kumar R. [et al.]. Surface chemistry of carbon nanospheres and their role in physical properties. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 415. P. 128911

Таблиця 1. Положення в ІЧ-спектрах смуг поглинання, які відповідають кисневмісним групам вуглецевих матеріалів

Функціональні групи	Хвильове число, см ⁻¹	Посилання
Карбоксильні (–COOH)		
C=O валентні	1700–1730 1714	[30, 31]
C–O валентні	1120–1200	[34, 36]
O–H валентні (широка смуга)	2500–3300	[33]
Лактонні (–COO–)		
C=O валентні	1730–1760 1687	[30,32, 34]
C–O валентні	1160–1300	[31, 33]
Ангідридні (–CO–O–CO–)		
C=O асиметричні валентні	1830	[30, 31, 34]
C=O симетричні валентні	1760	[30, 31]
C–O валентні	900–1300	[36]
Фенольні (Ar–OH)		
O–H валентні	3200–3600	[33, 35, 37]
C–O валентні	1140–1230 1180	[31]
O–H деформаційні	1330–1390	[36, 37]
Етерні (C–O–C)		
C–O–C валентні асиметричні	1000–1300	[30, 34]
Карбонільні / Хітонні (>C=O)		
C=O валентні кон'юговані	1550–1680 1747	[30,33]

Таблиця 2. Ідентифікація основних смуг ІЧ-спектрів вихідних та сульфурованих ПАН-ВВ

Хвильове число (cm^{-1})	Віднесення коливань	Коментар
1770–1640 (піки 1743, 1698)	Валентні коливання (C=O)	Наявність оксигеновмісних груп (ангідридних, лактонних, карбоксильних і хінонних).
1630–1380 (зокрема 1548, 1463)	Скелетні коливання (C=C) та (C=N)	Свідчать про сформовану ароматичну структуру вуглецевої матриці та наявність залишку азоту.
1400–1280, 1169	Валентні коливання (S=O)	Асиметричні та симетричні коливання у сульфонах; внесок C=S груп у складі тіокетонів (1169 cm^{-1}).
1115, 1030	Валентні коливання (Ar–S) та (S=O)	Наявність сульфідів, тіоефірів, сульфоксидів або сульфокислотних груп.
963	Валентні коливання (C–S)	Характерні для угруповання O=C–S на окиснених ділянках поверхні.
798	Деформаційні коливання (S–H)	Присутність S–H груп у складі сульфідів та полісульфідів.
746	Позаплощинні деформаційні (C–H)	Характерні для заміщених ароматичних кілець.