

УДК 662.34:537.529

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА I. ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Д. Н. Садовничий, Ю. М. Милёхин, С. А. Малинин, И. Д. Воропаев,
Е. В. Богданова

Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Дзержинский, fcdt@monnet.ru

В диапазоне частот электрического поля от 40 до $1.2 \cdot 10^9$ Гц экспериментально исследованы особенности диэлектрической релаксации в энергетических конденсированных системах на основе эфируретанового каучука, пластифицированного тринитратом глицерина, а также порошков перхлората аммония, октогена и алюминия. В зависимости от частоты поля обнаружены процессы релаксации, обусловленные дипольной поляризацией, объемной электропроводностью полимерного связующего и влиянием поверхности частиц алюминия.

Ключевые слова: энергетические конденсированные системы, тринитрат глицерина, перхлорат аммония, октоген, диэлектрическая релаксация, комплексная диэлектрическая проницаемость, импеданс.

DOI 10.15372/FGV20170516

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические характеристики позволяют установить условия воспламенения энергетических конденсированных систем (ЭКС) в переменном электрическом поле. Так, в адиабатическом режиме удельная мощность диэлектрических потерь (ΔW), определяющая повышение температуры, связана с амплитудой напряженности электрического поля (E) и диэлектрическими характеристиками материала простым соотношением

$$\Delta W \sim E^2 f \varepsilon'' \varepsilon_0,$$

где ε'' — мнимая часть комплексной относительной диэлектрической проницаемости, ε_0 — электрическая постоянная, f — частота электрического поля.

Значительный интерес к воспламенению ЭКС при воздействии электромагнитных полей обусловлен тем, что в диапазоне высоких и сверхвысоких частот нагрев диэлектриков происходит по всему объему образца. Диэлектрическая релаксация ЭКС, определяющая особенности поглощения энергии, в основном зависит

от частоты электрического поля и температуры, тогда как амплитуда электрического поля до достаточно высоких значений влияния не оказывает. Поэтому появляется возможность рассчитать повышение объемной температуры вплоть до воспламенения ЭКС при реализации низких градиентов температуры по толщине образца.

Перспективы применения в качестве связующего ЭКС полимеров и пластификаторов, содержащих эксплозифорные группы [1–3], которые, как правило, обладают собственным дипольным моментом, повышают актуальность изучения их диэлектрических характеристик. Чем выше полярность ЭКС, тем больше ε'' и, следовательно, при меньших амплитудах электрического поля возможен нагрев ЭКС до температуры воспламенения. В полярных материалах диэлектрические характеристики в сильной степени зависят от частоты электрического поля: наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости [4, 5]. Отметим, что диэлектрические характеристики имеют большое значение для разработки методов изучения скорости горения ЭКС с использованием СВЧ-излучения [6], а наличие порошков металлов служит источником их дополнительного очагового нагрева за счет реализации частичных электрических разрядов [7, 8].

До настоящего времени сведения о диэлектрических свойствах ЭКС немногочисленны и даже для твердых ракетных топлив носят эмпирический характер [9–12].

Цель работы заключалась в изучении и анализе частотной зависимости диэлектрических свойств ЭКС на основе эфировуретанового каучука, тринитрата глицерина, перхлората аммония, октогена и алюминиевого порошка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали энергоемкий эластомер (обозначим его SV) на основе эфировуретанового сополимера, пластифицированного тринитратом глицерина (соотношение сополимер/тринитрат глицерина составляет 15.3/83.7, остальное — добавки). Ранее была показана термодинамическая совместимость эфировуретанового сополимера и тринитрата глицерина в широком диапазоне их соотношений [13]. В качестве дисперсной фазы использовали порошки перхлората аммония (AP), октогена (HMX) и алюминия. Обозначения ЭКС, содержание и средний размер частиц дисперсных наполнителей представлены в табл. 1.

Пастообразные образцы отверждали в специальных формах с использованием динитрил-оксидов в режиме, исключающем седиментацию частиц наполнителя. Толщина образцов составляла 2.5 ÷ 3.5 мм. Для оценки влияния толщины образцов на результаты измерений специально были приготовлены образцы SV толщиной 0.8 мм.

Комплексную диэлектрическую проницаемость определяли RF-методом с использованием диэлектрического спектрометра Novocontrol BDS-70 и радиочастотной ячейки BDS2200 с измерительными электродами BDS2214 (диаметр измерительного электрода 10 мм). Ам-

плитуда подаваемого на образец синусоидального электрического поля 0.5 В, частота f — от 1 до 1 264 МГц. Измеряли активную Z' и реактивную Z'' составляющие импеданса, а также емкость C и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$.

В области частот электрического поля 40 ÷ 5 · 10⁶ Гц использовали автобалансируемый мост Agilent 4294А с ячейкой для измерения параметров твердых диэлектриков 16451В. Амплитуда подаваемого синусоидального напряжения составляла 1 В. Измерения амплитуды и сдвига фаз протекающего через образец тока выполняли по трехэлектродной схеме, что позволяет повысить точность измерения активной и реактивной составляющих тока, по которым определяются емкость и $\text{tg } \delta$.

Измерения диэлектрической проницаемости в каждом из диапазонов частот проведены не менее чем при 80 значениях частоты электрического поля f с почти равномерным логарифмическим шагом. Рассчитывали действительную $\epsilon' = 4Ch/(\epsilon_0 \pi d^2)$ и мнимую $\epsilon'' = \epsilon' \text{tg } \delta$ части комплексной относительной диэлектрической проницаемости (ϵ_0 — электрическая постоянная). Действительную часть электрической проводимости рассчитывали обычным способом: $\sigma' = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''$. Измерения проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты по зависимости действительной части относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты электрического поля для энергоемкого эластомера SV и гетерогенных ЭКС. Отметим, что в области частот, которые доступны обоим методам, получены хорошо согласующиеся между собой результаты. Во всех ЭКС с увеличением частоты поля наблюдается снижение ϵ' , а изменение $\text{tg } \delta$ имеет сложный характер. В ЭКС, не содержащих алюминиевого порошка, отчетливо наблюдаются два максимума $\text{tg } \delta$, а в ЭКС, содержащих алюминиевый порошок (композиции SV_A и SV_PA), таких максимумов три.

Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' от частоты электрического поля (рис. 2) оказалась более простой, чем зависимость $\text{tg } \delta$ от частоты (см. рис. 1, б). Видно, что при $f > 10^7$ Гц присутствует от-

Таблица 1
Компонентный состав и средний размер частиц дисперсных наполнителей в образцах ЭКС

Образец	Наполнитель / массовая доля / средний размер частиц, мкм	Массовая доля SV
SV_P	AP/0.15/25	—
SV_H	HMX/0.50/50	—
SV_A	Al/0.2/5	—
SV_PA	AP/0.15/25	Al/0.2/5

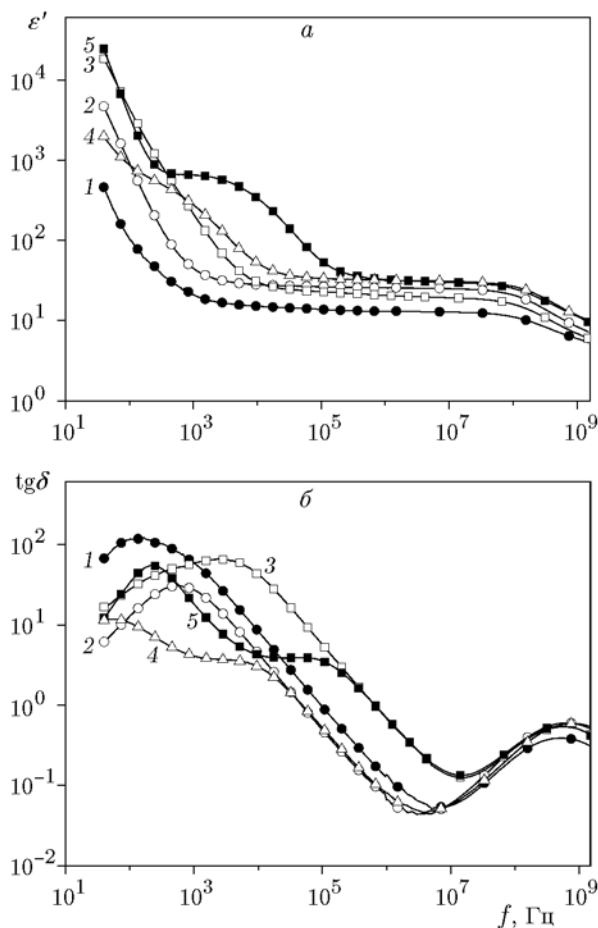


Рис. 1. Зависимости действительной части комплексной относительной диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от частоты электрического поля для образцов SV_H (1), SV (2), SV_P (3), SV_A (4), SV_PA (5)

четливо выраженный максимум диэлектрических потерь, а при $f < 10^7$ Гц во всех образцах ЭКС достаточно хорошо выполняется зависимость $\epsilon'' \sim f^{-1}$, что указывает на определяющий вклад в диэлектрические потери процессов электрической проводимости. Найденный максимум ϵ'' характеризует частоту движений диполей, он реализуется на частоте ≈ 310 МГц у энергоемкого эластомера SV и снижается до ≈ 230 МГц в ЭКС, содержащих AP.

Предложено много различных соотношений, позволяющих рассчитать действительную часть ϵ' относительной диэлектрической проницаемости композита по концентрациям компонентов и их диэлектрическим проницаемостям [5]. Принимая во внимание, что AP является ионным кристаллом, а HMX — молеку-

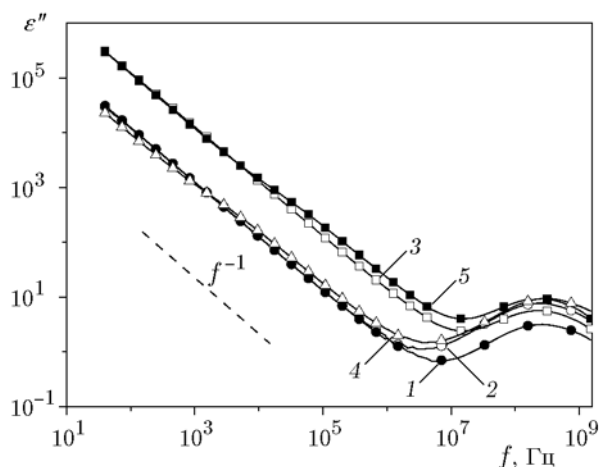


Рис. 2. Зависимость мнимой части комплексной относительной диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля для образцов SV_H (1), SV (2), SV_P (3), SV_A (4), SV_PA (5)

лярный кристалл, в изучаемой области частот не следует ожидать дисперсии их диэлектрической проницаемости. Как известно, β -модификация HMX обладает скомпенсированным дипольным моментом $\epsilon' \approx 3 \div 4$ [14]. Для перхлората аммония $\epsilon' \approx 7$. Действительно, в области частот $f > 10^5$ Гц наличие в SV таких веществ, как HMX или AP с меньшей действительной частью ϵ' , сопровождается снижением значения ϵ' композиций SV_H или SV_P по сравнению с ненаполненным эластомером SV.

Влияние металлических порошков на характеристики диэлектрических сред давно изучается и обусловлено высокой поляризуемостью частиц металла, а также их способностью образовывать электропроводящие кластеры [15, 16]. То есть в ЭКС, содержащих металлическое горючее, следует ожидать повышенных значений ϵ' и электропроводности. Именно такое поведение наблюдается в SV_PA и SV_A, кроме того, в области частот поля $\approx 10^4$ Гц для SV_PA и $\approx 10^3$ Гц для SV_A наблюдаются особенности в поведении ϵ' .

Изучение диэлектрических характеристик ЭКС в области частот $f \lesssim 10^4$ Гц, где начинается резкое повышение ϵ' , требует специального анализа приэлектродной поляризации. Такому поляризационному процессу должен соответствовать максимум на зависимости $\epsilon''(f)$, частота которого изменяется обратно пропорционально толщине образца, и в области этого максимума должно наблюдаться снижение уг-

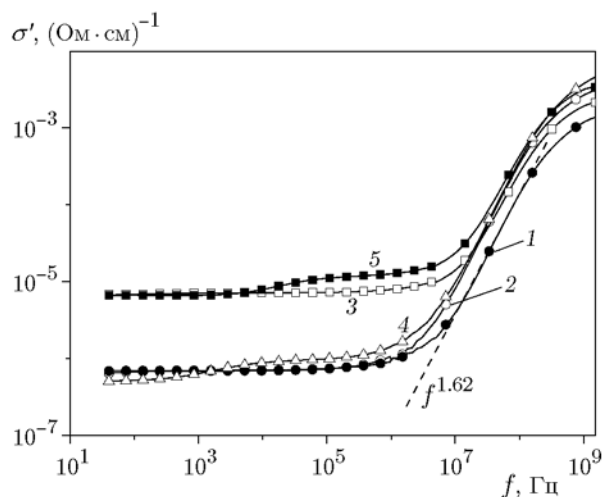


Рис. 3. Зависимость действительной части комплексной электропроводности от частоты электрического поля для образцов SV_H (1), SV (2), SV_P (3), SV_A (4), SV_PA (5)

ла наклона зависимости $\varepsilon'(f)$ [17]. Однако нами не отмечено изменения зависимости $\varepsilon''(f)$ в области частот $f = 40 \div 10^4$ Гц при снижении амплитуды напряжения на образце от 1 до 0.1 В или нанесении на электроды диэлектрических пленок из тефлона толщиной 20 мкм. При уменьшении толщины образца SV от 3.5 до 0.8 мм наблюдалось только некоторое смещение максимума $\text{tg } \delta$ в область более высоких частот. Совокупность указанных особенностей может быть связана с началом формирования двойного электрического слоя в приэлектродной области образцов, но блокирование электрических зарядов в приэлектродной области еще не происходит. Поэтому в диапазоне частот от 40 до $\approx 10^6$ Гц для всех ЭКС значение σ' практически постоянно (рис. 3).

Как видно из рис. 3, частотная зависимость σ' состоит из трех участков. При $f \lesssim 10^7$ Гц электропроводность практически не зависит от частоты, формируя плато «статической» составляющей σ_0 , а при $f > 10^7$ Гц зависимость близка к степенной: $\sigma' \sim f^{-\nu}$, где $\nu \approx 1.6 \div 1.7$. В области частот $f > 700$ МГц показатель степени ν снижается до $0.5 \div 0.8$. Как известно, повышение частоты поля вызывает возрастание тока смещения, который при некоторой частоте превышает ток, связанный с объемной электропроводностью σ_0 . В рамках модели RC-цепочек [18] при достаточно высокой частоте ток смещения способен замыкать области с низкой электропро-

водностью и изменять топологию путей протекания тока, выпрямляя проводящие пути, что приводит к формированию высокочастотного «плато» электропроводности. Близость величин электропроводности композиций при $f > 700$ МГц независимо от электрофизических свойств используемого наполнителя показывает, что электропроводность ЭКС в этом частотном диапазоне обусловлена в основном диэлектрическими потерями полимерного горючего связующего.

Наличие AP в композиции вызывает повышение σ_0 ЭКС (кривые 3 и 5 на рис. 3). Поскольку AP является ионным кристаллом, в полярном полимерном связующем возможна его диссоциация на ионы. Появление в полимерном связующем дополнительных ионов может служить объяснением повышения σ_0 при $f < 10$ МГц в образцах SV_PA и SV_P. Теоретически возможна и некоторая растворимость НМХ в эластомере SV, однако на изменение электропроводности это не влияет.

При содержании алюминиевого порошка ≈ 20 % (масс.) в ЭКС SV_PA и SV_A в области частот $\approx 10^4 \div (5 \cdot 10^6)$ Гц объемная электропроводность σ_0 увеличивается в ≈ 1.5 раза по сравнению с SV_P и SV соответственно, в которых алюминиевый порошок отсутствует. То есть повышение электропроводности ЭКС частицами алюминия в рассматриваемой частотной области не зависит от переноса в полимерном горючем связующем других ионов, например связанных с диссоциацией перхлората аммония. Как известно, поляризация на границе с электропроводящими частицами способна увеличивать электропроводность в некоторой области частот, что и отмечается для систем SV_A и SV_PA (кривые 4 и 5 на рис. 3) [16, 19]. При дальнейшем понижении частоты поля межфазная поляризация разрушается и электропроводность композиции определяется свойствами сплошной полимерной фазы.

Здесь уместно отметить, что статическая электрическая проводимость образцов ЭКС, измеренная по постоянному току, составляет $(1 \div 4) \cdot 10^{-8}$ $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ [20], т. е. почти на два порядка величины меньше, чем на частоте 10^3 Гц. Таким образом, приэлектродная поляризация действительно оказывает значительное влияние на электропроводность изучаемых композиций в области частот $f < 10$ Гц.

Для анализа диэлектрической релаксации в условиях высокой электрической проводи-

мости образцов достаточно эффективен метод анализа экспериментальных данных с использованием электрического модуля (M^*), который представляет собой обратную величину комплексной диэлектрической проницаемости [14]:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = M' + iM'' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} + i \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}.$$

Также его можно определить из измерений импеданса:

$$M^* = 2\pi f Z^* C_0 = 2\pi f C_0 (Z' + iZ''),$$

где C_0 — емкость пустой измерительной ячейки.

Зависимость $M''(f)$ приведена на рис. 4, а на рис. 5 — зависимость $M''(M')$. Из рисунков видно, что в диапазоне частот $f < 10$ МГц во всех исследованных ЭКС наблюдается только один релаксационный процесс, который не обнаруживается на зависимости $\varepsilon''(f)$. Отметим, что наличие AP в композиции (SV_P, SV_PA) вызывает смещение максимального значения M'' в область более высоких частот ≈ 1 МГц по сравнению с остальными ЭКС.

Другим способом представления результатов измерений является использование так называемого метода импеданса (полного комплексного сопротивления) $Z^* = Z' + iZ''$ [21].

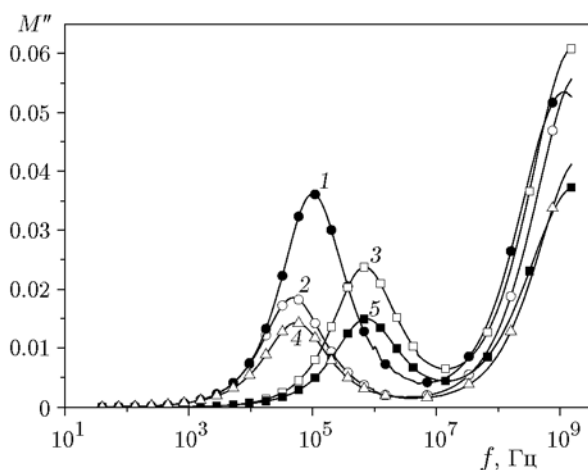


Рис. 4. Зависимость мнимой части электрического модуля от частоты электрического поля для образцов SV_H (1), SV (2), SV_P (3), SV_A (4), SV_PA (5)

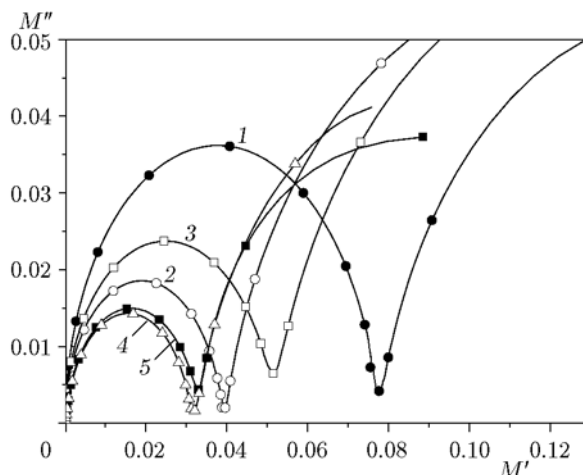


Рис. 5. Зависимость мнимой части электрического модуля от его действительной части в диапазоне частот электрического поля $40 \div (5 \cdot 10^6)$ Гц для образцов SV_H (1), SV (2), SV_P (3), SV_A (4), SV_PA (5)

Построенные при различных частотах электрического поля зависимости $Z''(Z')$ — годографы импедансов или диаграммы Найквиста позволяют идентифицировать параметры модели эквивалентной электрической цепи, ее активные и реактивные элементы.

Экспериментальные результаты, представленные в виде зависимости $Z''(f)$ и диаграммы Найквиста, приведены на рис. 6 и 7 соответственно. Из рис. 6 видно, что изученные ЭКС разделяются на две группы. В пер-

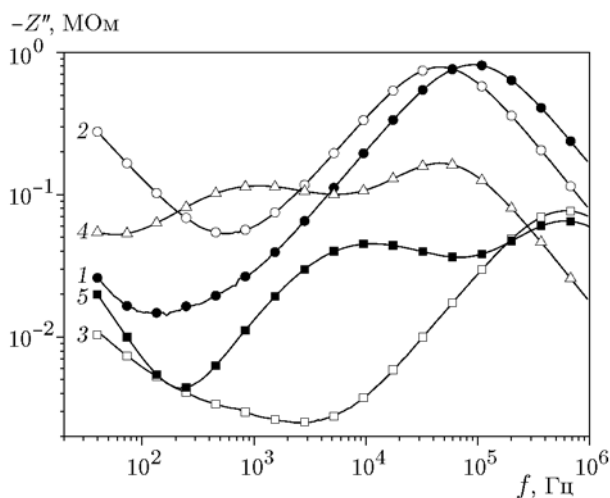


Рис. 6. Зависимость мнимой части импеданса от частоты электрического поля для образцов SV_H (1), SV (2), SV_P (3), SV_A (4), SV_PA (5)

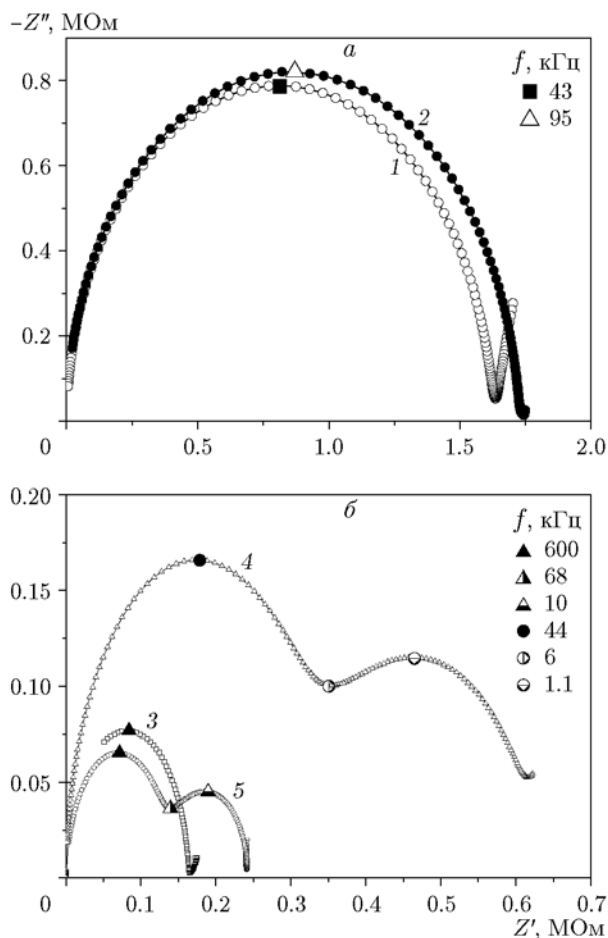


Рис. 7. Диаграммы Найквиста для образцов SV_H (1), SV (2), SV_P (3), SV_A (4), SV_PA (5)

вой группе находятся SV, SV_H и SV_P, у которых в указанной области частот $40 \div 10^6$ Гц реализуется один максимум $|Z''|$ при $f = 44, 95$ и 600 кГц соответственно. Во вторую группу входят ЭКС, содержащие алюминиевые порошки SV_A и SV_PA, у которых в указанной области частот реализуются два максимума $|Z''|$. Отметим, что высокочастотные экстремумы Z'' реализуются практически при одинаковой частоте в композициях SV и SV_A или SV_P и SV_PA, а дополнительный экстремум Z'' расположен в области более низких частот (кривые 4 и 5 на рис. 6).

Из рис. 7 видно, что наличие в ЭКС алюминиевого порошка сопровождается формированием на диаграмме Найквиста двух прилегающих друг к другу полуокружностей, тогда как в остальных ЭКС наблюдается только одна полуокружность.

Частотную зависимость импеданса мож-

но эмпирически описать элементом цепи, который содержит эквивалентные сопротивление R и емкость C . Достаточно симметричная форма полуокружностей годографа импедансов указывает на близость релаксационного процесса к дебаевскому, который характеризуется только одним временем релаксации. Импеданс для одного дебаевского процесса релаксации может быть представлен параллельно включенными эквивалентными сопротивлением и емкостью (RC -элементом), связанными простым соотношением

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC},$$

где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота.

При $\omega \rightarrow 0$ легко определить эквивалентное сопротивление $Z' = R$. В максимуме $Z'(\omega)$ для каждого i -го процесса выполняется соотношение $\omega_{\max} RC = 1$, по которому легко рассчитать параметры данной эквивалентной RC -цепи. В случае реализации двух простых релаксационных процессов частотная зависимость общего импеданса определяется суммой импедансов для каждого из процессов.

Полученный вид диаграмм Найквиста показывает, что удовлетворительное описание может быть получено с использованием двух последовательно включенных RC -элементов. Видно, что наличие AP в системе вызывает снижение Z' (кривые 3 и 4 на рис. 7), тогда как годографы импедансов эластомера SV и SV_H, содержащего $\approx 50\%$ НМХ, очень близки (кривые 1 и 2 на рис. 7). То есть наличие НМХ в ЭКС практически не оказывает влияния на электропроводность сплошной полимерной фазы. Характерное время τ_i каждого процесса рассчитывали из частоты f_{\max} , соответствующей максимуму $|Z''_i|$: $\tau_i = (2\pi f_{\max})^{-1}$. Результаты расчетов эквивалентных элементов цепи для образцов ЭКС представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают почти стократное различие эквивалентных емкостей в двух процессах релаксации ЭКС, содержащих алюминиевый порошок (SV_A и SV_PA). Поскольку эквивалентные емкости можно рассматривать как соединенные последовательно, то суммарная емкость в основном определяется наименьшей из них, в данном случае емкостью C_1 . Это позволяет понять, почему в области частот $f \leq 10$ МГц на частотной зависимости электрического момента отмечено проявление только одного релаксационного процесса.

Таблица 2
 Параметры элементов эквивалентной цепи ЭКС
 в диапазоне частот электрического поля $40 \div (5 \cdot 10^6)$ Гц

Образец	Первая полуокружность			Вторая полуокружность		
	R_1 , МОм	C_1 , пФ	τ_1 , мкс	R_2 , МОм	C_2 , пФ	τ_2 , мкс
SV	1.60	2.30	3.70	—	—	—
SV_H	1.70	0.98	1.70	—	—	—
SV_P	0.16	1.70	0.26	—	—	—
SV_A	0.36	9.85	3.50	0.240	558	136.0
SV_PA	0.14	1.90	0.27	0.095	143	13.5

ОБСУЖДЕНИЕ

Естественно, что диэлектрические характеристики ЭКС формируются как полимерной матрицей, так и дисперсной фазой, которая может быть как диэлектрической (AP, НМХ), так и электропроводной (алюминиевый порошок). Наблюдается сложная зависимость диэлектрических характеристик от частоты электрического поля, сочетающая особенности поведения в переменных электрических полях составляющих ЭКС — полимерной основы, низкомолекулярных соединений и дисперсных наполнителей.

В полимерных материалах диэлектрические характеристики обычно объясняются диполь-групповыми и диполь-сегментальными процессами, которые зависят от частоты поля и температуры [5]. Относительная диэлектрическая проницаемость полярных жидкостей обычно обнаруживает частотную дисперсию при $f \gtrsim 10^8$ Гц, которая обусловлена ориентационной дипольной поляризацией [22, 23].

Зависимость $\varepsilon''(f)$ полимерной матрицы SV характеризуется максимумом диэлектрических потерь в области частот ≈ 310 МГц. То есть практически совпадает с максимумом частоты диэлектрических потерь жидкого тринитрата глицерина (NG), используемого в качестве пластификатора [24]. Как известно [5, 25], пластификация полимеров хорошо совместимыми низкомолекулярными соединениями смещает характерные частоты релаксаций полимерной цепи в область более высоких частот с утратой кооперативности процесса релаксации макромолекул полимера. Сшивка SV динитрилоксидами достаточно редкая и не должна сказываться на молекулярной по-

движности полярных групп в полимерном гребне связующем SV. Близость максимальных частот изученных ЭКС и NG в области $f > 100$ МГц свидетельствует о том, что диэлектрическая релаксация определяется ориентационной поляризацией молекул NG и, возможно, полярных групп эфируретанового каучука. Отмеченное снижение частоты максимума ε'' до 230 МГц в SV_AP указывает, что AP понижает частоту движений полярных фрагментов полимерного связующего. Как известно [26], вблизи поверхности дисперсных наполнителей могут формироваться слои полимерного связующего с меньшей молекулярной подвижностью участков полимерной цепи, чем в объеме.

Важно учитывать, что электропроводность SV соответствует электропроводности ионных электролитов [27, 28], поэтому в области частот $f < 10$ МГц во всех системах хорошо выполняется зависимость $\varepsilon'' \sim f^{-1}$. Достаточно высокая электропроводность SV в этом диапазоне частот может быть обусловлена многими причинами: образованием полярных комплексов NG и функциональных групп эфируретанового сополимера, дополнительным вкладом ионов, кислых продуктов распада компонентов SV, а также ионогенных примесей, оставшихся после синтеза полиэфируретана. Отметим, что собственно NG на частоте 1 МГц обладает электрической проводимостью $\approx 10^{-7}$ (Ом·см) $^{-1}$ [21], т. е. на порядок меньше, чем в SV.

Химическая природа дисперсного наполнителя способна оказывать влияние на диэлектрические свойства ЭКС за счет образования дополнительных источников электрических зарядов (в основном ионов), появления новых пу-

тей [15, 17] переноса электрического заряда, а также скопления зарядов у поверхности наполнителей — межфазная поляризация, в том числе с образованием двойных электрических слоев.

Проведенные эксперименты показали, что АР является поставщиком дополнительных заряженных частиц в объем SV, что прямо следует из рис. 3 (кривые 3, 5). Естественно, что большая объемная электропроводность образцов SV_P сопровождается повышением частоты поля до 10^4 Гц, при которой начинается резкое нарастание ϵ' , как мы полагаем, связанное с эффектом приэлектродной поляризации.

Использование представления диэлектрических характеристик с помощью электрического модуля M^* показывает, что положение максимума M'' на частотной зависимости в основном чувствительно к объемной электрической проводимости образца. Поэтому максимум M'' в системах, содержащих АР, наблюдается на более высокой частоте и связан с участием в переносе зарядов дополнительных заряженных частиц от диссоциации АР в полярном горючем связующем SV. Однако использование формата представления данных в виде электрического модуля не позволяет выделить влияние электропроводящего алюминиевого порошка.

Применение импедансного формата представления экспериментальных результатов дает возможность различить в ЭКС два релаксационных процесса, которые связаны с электрической проводимостью полимерного связующего и поляризацией, обусловленной поверхностью металлических частиц. Так, релаксационные процессы переноса заряда в объеме полимерного связующего SV и после его наполнения порошком алюминия SV_A реализуются на одной частоте 44 кГц. Аналогичный эффект наблюдается для ЭКС с более высокой объемной электропроводностью SV_P и SV_PA на частоте ≈ 600 кГц. В ЭКС, содержащих алюминиевый порошок (SV_A и SV_PA), частота появления дополнительного (низкочастотного) максимума на диаграмме Найквиста почти линейно зависит от объемной электрической проводимости и составляет примерно 1 и 11 кГц в SV_A и SV_PA соответственно. То есть релаксационный процесс у поверхности алюминиевых частиц реализуется при более низких частотах, чем в объеме ЭКС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования энергетических конденсированных систем на основе эфируретанового эластомера показали сложную зависимость диэлектрической релаксации от частоты переменного электрического поля и состава композиции.

В области частот электрического поля ниже 10 МГц энергетические конденсированные системы на основе эфируретанового эластомера характеризуются высокой электрической проводимостью, свойственной полимерным электролитам, и анализ экспериментальных данных по электрической релаксации наиболее информативен при использовании импедансного метода. На диаграммах Найквиста удается выделить электрическую релаксацию, обусловленную объемным свойством энергетических конденсированных систем и формируемую поверхностью алюминиевых частиц. Показано, что в области частот электрического поля ниже 10 МГц повышение электропроводности энергетических конденсированных систем, содержащих перхлорат аммония, можно объяснить частичной диссоциацией перхлората аммония на ионы.

При частотах электрического поля более 10 МГц диэлектрическая релаксация изучаемых энергетических конденсированных систем в основном связана с релаксационными процессами пластификатора тринитрата глицерина и, возможно, полярных групп полиэфируретана, которые могут зависеть от химической природы применяемых дисперсных наполнителей.

Таким образом, при воздействии электрического поля с частотами от 10 МГц до 1 ГГц нагрев энергетических конденсированных систем на активном горючем связующем будет определяться поглощением энергии излучения за счет диэлектрических потерь. В области частот поля менее 1 МГц энерговыделение обусловлено электропроводностью композиции. Наиболее сложный случай реализуется при частотах поля ниже 10 кГц, поскольку здесь необходимо учитывать эффекты приэлектродной поляризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Энергетические** конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / под ред. акад. Б. П. Жукова. — М.: Янус-К, 1999.

2. Михайлов Ю. М., Бадамшина Э. Р. Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства. — М.: ГосНИП «Расчет», 2008.
3. Green Energetic Materials / T. Brinck (Ed.). — Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2014.
4. Челидзе Т. Л., Деревянко А. И., Куриленко О. Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных сред. — Киев: Наук. думка, 1977.
5. Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская О. С., Эйдельмант М. П., Койков С. Н., Шувалов В. П., Борисова М. Э. Электрические свойства полимеров. — Л.: Химия, 1986.
6. Зарко В. Е., Вдовин Д. В., Петров В. В. Методические проблемы измерения скорости горения твердых топлив с использованием СВЧ-излучения // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 1. — С. 68–78.
7. Милехин Ю. М., Юшков Е. С., Глухарев И. И., Садовничий Д. Н. Воздействие мощного потока СВЧ-излучения на энергетические материалы // Тез. XIII междунар. конф. «Уравнения состояния вещества». — Терскол, 1998. — С. 59–60.
8. Кучинский Г. С. Частичные разряды в высоковольтных конструкциях. — Л.: Энергия, 1979.
9. Нишпал Г. А., Милехин Ю. М., Смирнов Л. А., Осавчук А. Н., Гусаковская Э. Г. Теория и практика взрывобезопасности энергоемких материалов. — М.: ЦЭИ «Химмаш», 2002.
10. Encyclopedia of Explosives and Related Items / V. T. Fedoroff, O. E. Sheffield (Eds). — 1972. — PATR 2700. — V. 5. — P. E38–E55.
11. Dean J. C., Williams G. M. Evaluation of propellant hazards using high frequency electrical property measurements // Workshop on ESD Ignition of Composite Solid Propellants. — Nashville, USA: Vanderbilt Univ., 1989. — P. 71–82.
12. Reuter R. W., Church R. A. Ballistic missile electrostatic control program // Workshop on ESD Ignition of Composite Solid Propellants. — Nashville, USA: Vanderbilt Univ., 1989. — P. 25–44.
13. Лотменцев Ю. М., Бутенко Е. А., Бестужева Т. А., Плешаков Д. В., Демченко М. Д., Шишов Н. И. Исследование термодинамической совместимости нитроглицерина с полэфируретанами // Вооружение. Политика. Конверсия. — 2002. — № 5 (47). — С. 79–80.
14. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. — Л.: Химия, 1973.
15. Снарский А. А., Безсуднов И. В., Севрюков В. А. Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных системах: от теории среднего поля до перколяции. — М.: Изд-во ЛКИ, 2015.
16. Абрурахманов У., Боймуратов Ф. Т., Мухамедов Г. И., Фионов А. С., Юрков Г. Ю. Диэлектрическая проницаемость композиционных материалов на основе фенилона и частиц никеля // Радиотехника и электроника. — 2011. — Т. 56, № 2. — С. 160–162.
17. Broadband Dielectric Spectroscopy / F. Kremer, A. Schönhals (Eds). — Berlin: Springer, 2002.
18. Чмутин И. А., Рывкина Н. Г., Пономаренко А. Т., Шевченко В. Г. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1996. — Т. 38, № 2. — С. 291–296.
19. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. — М.: Химия, 1984.
20. Sadovnichii D. N., Milekhin Yu. M., Lopatkin S. A., Zhgun D. V., Vazhov V. F., Butenko Ye. A., Malinin S. A. Influence of microsecond electrical breakdown on polymeric energy absorbing systems filled with dispersed aluminum // Изв. вузов. Сер. Физика. — 2012. — Т. 55, № 11/3. — С. 183–187.
21. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Согова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. — М.: Наука, 1991.
22. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. — М.: Изд-во МАИ, 1999.
23. Потапов А. А. Ориентационная поляризация: поиск оптимальных моделей. — Новосибирск: Наука, 2000.
24. Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Малинин С. А., Воропаев И. Д. Некоторые особенности диэлектрической релаксации тринитрата глицерина // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 1. — С. 57–63.
25. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. — Л.: Химия, 1986.
26. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. — М.: Химия, 1991.
27. Köhler M., Lunkenheimer H., Loidl A. Dielectric and conductivity relaxation in mixtures of glycerol with LiCl // Eur. Phys. J. E. — 2008. — V. 27, N 1. — P. 115–122.
28. Klein R. J., Zhang S., Dou S., Jones B. H., Colby R. H., Runt J. Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes // J. Chem. Phys. — 2006. — V. 124, N 14. — P. 144903(1–8).

Поступила в редакцию 20/XII 2016 г.