

УДК 867.11.16.004

В.О. ПРИВАЛА

Хмельницький національний університет

А.А. МИЧКО

Східноукраїнський національний університет ім. В.Дала, Северодонецьк

## ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ НВЧ-ПОЛЯ ДЛЯ СТРУКТУРНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ГОТОВИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКОВОК РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

*В статті проаналізовано недоліки існуючих методів отримання пористих полімерних плівок. Запропоновано отримувати пори у вже готових плівках за допомогою електромагнітного поля надвисокої частоти та вакуумного розрідження.*

*Ключові слова: полімерні плівки, НВЧ- поле, пори, вакуумне розрідження, поєднання процесів.*

V.O. PRIVALA

Khmelnitsky National University

A.A. MYCHKO

Eastern Volodymyr Dahl National University, Severodonetsk

## THEORETICAL EXPLANATION MICROWAVE USE FOR STRUCTURAL MODIFICATION FIELD FINISHED FILM POLYMER MATERIAL DIFFERENT PURPOSE

*Shortcomings of existing methods for porous polymer films indicate the need for new, more sophisticated methods that involve the use of clean and energy saving technologies. In our opinion it is possible in the case of ready-made films of polyamide, polyethylene and other groups that are produced by domestic industry and are widely used as packaging materials for food, industrial and medical products, construction materials for greenhouses and hothouses, and more. In connection with this proposed new method of pore formation in thermoplastic films, which is the synthesis of natural processes as heating using microwave field, followed by evacuation.*

*Keywords: polymer films microwave field seasons, vacuum depression, a combination of processes.*

### Вступ

У зв'язку із постійним зростанням попиту на пористі полімерні плівкові матеріали та через необхідність заміни імпортованих товарів на аналогічні товари вітчизняного виробництва, ведеться постійна робота над пошуком інноваційних технологій їх отримання в умовах промислового виробництва. Пористі полімерні матеріали малої та надмалої товщини у всьому світі широко використовують для виготовлення різноманітних мембран, фільтраційних систем медичного і промислового призначення, створення захисних пакетів та матеріалів, упаковки з певними водо- і вітрозахисними властивостями [1]. Так, наприклад, в Німеччині роботи даного напрямку зосереджені в Дрезденському текстильному університеті, в Оснабрюкській вищій технічній школі, а також у приватних фірмах: «Europlast», «Kale» та інших. Наукові дослідження проводяться в напрямку синтезу полімерних матеріалів із комбінованих полімерів різних структур: поліамід, поліетерблокамід, поліамід + поліетилен, поліамід на основі модифікованих каучуків тощо. Наукові розробки в галузі створення таких полімерних матеріалів в Україні переважно зосереджені в Київському національному університеті технологій і дизайну (КНУТД) та в науково-дослідному інституті хімічних волокон (м. Чернігів). Розробки чернігівських вчених спрямовані на створення оболонкових матеріалів з поліамідних (ПА) і поліетиленових (ПЕ) плівок для використання в харчовій промисловості. В КНУТД найбільших досягнень досягли у створенні фільтрувальних матеріалів на поліамідній основі для тонкої очистки рідин.

На сьогодні існують такі основні методи по виготовленню пористих полімерних матеріалів:

а) введення в полімер спеціальних речовин – порофорів, які при певних умовах розпадаються з утворенням газоподібних продуктів, що викликає “розбухання” полімеру з наступною фіксацією отриманої пористої структури;

б) введення в мономерні суспензії органічних або неорганічних твердих речовин певних розмірів з послідовним вилученням їх з отриманого полімеру;

в) проведення синтезу або формування виробу у присутності розчинника з наступним вилученням його, після чого в полімері залишаються порожнини досить великих розмірів, які до цього були наповнені розчинником; в процесі вилучення розчинника шляхом сушіння виникають деформації зсідання полімеру по всій його площі, що дозволяє зменшити первинні порожнини до необхідних, тобто, оптимальних розмірів пор;

г) отримання пористої структури інклудуванням, тобто послідовна заміна “якісних” розчинників “неякісними”;

д) отримання пористої структури шляхом ліофільного сушіння. Цей метод полягає у заморожуванні розчину полімеру при температурі рідкого азоту та вакуумуванні його при цій же температурі, внаслідок чого розчинник сублимується, а заморожена структура полімеру порівняно мало змінюється [1].

### Постановка задачі

Наведені методи недосконалі через те, що їм притаманні наступні недоліки:

- багатостадійний та енерговитратний технологічний процес пороутворення, оскільки це відбувається безпосередньо на етапі виготовлення полімерних плівок, що потребує створення відповідного промислового устаткування, значних витрат енергоресурсів та часу, що впливає на його кінцеву собівартість;

- використання хімічних речовин для пороутворення приводить до того, що частина з них все ж таки залишається у товщині полімеру навіть після ретельного їх вимивання, що зужує практичне використання такої пористої плівки за призначенням, і може завдавати шкоди навколишньому середовищу.

Перелічені недоліки вказують на необхідність розробки нових, більш досконалих методів, а саме тих, які передбачають використання екологічно чистих та енерго- і ресурсозберігаючих технологій. На наш погляд це стає можливим у разі використання вже готових плівок поліамідної, поліетиленової та інших груп, які виробляються вітчизняною промисловістю, і які знайшли широке застосування як пакувальні матеріали для харчових, промислових і медичних товарів, будівельні матеріали для парників і теплиць та інше. У зв'язку з цим пропонується новий метод пороутворення в термопластичних плівках, який полягає у синтезі таких фізичних процесів як нагрів і вакуумування.

### Викладення основного матеріалу

В останній час інтенсивно використовуються наукові дослідження, які передбачають залучення електрофізичних методів з метою скорочення тривалості теплової обробки будь-яких матеріалів. Одним з найефективніших і перспективних шляхів рішення проблем цього напрямку є використання енергії електромагнітного поля надвисокочастотного (НВЧ) діапазону. Нагрівання у такому полі дозволяє значно скоротити тривалість термічної обробки дослідних матеріалів, скоротити площу виробничих цехів, підвищити економічні показники роботи підприємств. Основна перевага об'ємного прогріву у НВЧ-полі перед іншими електромагнітними полями полягає у високій швидкості виконання такого нагріву. При взаємодії змінного електромагнітного поля з об'єктами, які являють собою діелектрики, через наявність діелектричних втрат гріються, тобто енергія поля перетворюється у тепло. Ефективність такого перетворення пропорційна значенню коефіцієнта діелектричних втрат, або коефіцієнту поглинання енергії, частоті поля і квадрату напруженості електричного поля у дослідному об'єкті. Оскільки напруженість поля обмежена електричною міцністю діелектрика, то для прискорення нагріву підвищують частоту електромагнітних коливань. Для термічної обробки виробів використовують електромагнітні поля дециметрового діапазону – 433, 915 і 2450 МГц, що дозволяє отримувати високу швидкість нагріву необхідних розмірів матеріалів [2].

Процес пороутворення в готових плівках необхідно виконувати тоді, коли полімер знаходиться у в'язкотекучому стані, після чого, завдяки зниженню температури, полімер має можливість повернутися до свого первинного склоподібного стану. На підставі цього пропонується така методика пороутворення, яка передбачає виконання попереднього нагріву плівки у НВЧ-полі при частоті електромагнітних коливань 2450 МГц до термопластичного стану полімеру з наступним миттєвим вакуумуванням, що приводить до утворення наскрізних отворів – пор.

Складність фізичних процесів, які відбуваються у сучасних НВЧ-приладах, часто не дозволяє описувати їх аналітично, через що у багатьох випадках необхідно використовувати відповідні чисельні методи розрахунків. В останній час одним з найбільш ефективних методів рішення хвильових і резонаторних задач став метод кінцевих елементів (МКЕ), який має такі особливості:

- а) метод можна застосовувати до структур з будь-якою формою границі;
- б) форма, розміри і число подібностей що розглядаються можуть бути змінними, що дає змогу легко переходити від однієї області визначень до іншої у межах одного алгоритму;
- в) метод надає можливість створення автоматизованої програми для рішення задач на ЕОМ;
- г) МКЕ не накладає обмежень на властивості суміжних осередків в області визначення функції, що розглядається [3].

Ці характеристики є найкращими показниками універсальності методу, який можна застосувати для розрахунку і проектування НВЧ-приладів довільних конфігурацій.

Діелектрична проникність полімерів може бути записана наступним чином [4]:

$$\varepsilon' = n^2 D + \Delta\varepsilon_{pez} + \Delta\varepsilon_{din} \quad (1)$$

де  $n_D$  – показник переломлення;

$\Delta\varepsilon_{pez}$  і  $\Delta\varepsilon_{din}$  – внески в діелектричну проникність від резонансної і дипольно орієнтованої поляризації.

В роботі [5] показано, що в полярних полімерах значення  $\varepsilon'$  при НВЧ звичайно перевищує  $n^2 D$ , а значення відрізняються від нуля. Різниця досягає значень 0,6-0,7, а для неполярних поліетилену і полістиролу ця величина лежить у межах допустимої похибки вимірювань. Важливою особливістю діелектричних властивостей полімерів у діапазоні НВЧ є наявність "фону" втрат, тобто поглинання, що слабо залежить від частоти і температури. На величину  $\varepsilon'$  полімерів впливає також наявність полярних низькомолекулярних домішок. Дослідження діелектричних втрат і проникності в діапазоні міліметрових і

субміліметрових хвиль показало, що при частотах  $10^{11}$  Гц і вище має місце зростання  $tg\delta$ . Діелектричні втрати на НВЧ зростають з температурою. В літературі наведені дані про поведінку у НВЧ-полі переважно тих полімерів, які використовуються в НВЧ-техніці як конструктивні елементи хвилеводних трактів або ліній передачі енергії. До таких матеріалів відносяться: поліетилен, полістирол та цілий ряд їхніх модифікацій. У поліетилені значення  $tg\delta$  діелектричних втрат в основному визначається киснем, який є хімічно зв'язаний з основним ланцюгом полімеру, або залишками каталізаторів, у випадку поліетилену низького тиску. У добре очищеному поліетилені значення  $tg\delta \approx 10^{-4}$  може бути обумовлено наявністю невеликого дипольного моменту  $CN_3$ -груп. У випадку поліетилену з  $tg\delta < 10^{-4}$  на значення цієї величини можуть впливати різного роду порушення електричної симетрії в макромолекулі, наприклад, наявність подвійних зв'язків [6].

При діелектричному нагріванні матеріалів поряд зі слабкими хімічними взаємодіями істотну роль грає реактивна взаємодія полярних молекул з навколишнім середовищем. У цих молекулах спостерігається зсув електронів, виникають невеликі електричні моменти. Поляризація навколишнього середовища - реакція на присутність у ній даної полярної молекули. Ця реакція (поляризація) призводить до виникнення реактивного поля  $\vec{R}$ , яке є рівноспрямованим з електричним моментом диполя даної молекули. Реактивне поле поляризує ту полярну молекулу, завдяки якій воно виникло. Отже діелектричні втрати в поліетилені обумовлені двома причинами: дипольною поляризацією та електричною провідністю. Однак їхнє значення в неполярних полімерів набагато нижче чим у полярних, чому сприяє ретельне очищення мономерів, гарне відмивання полімерів від каталізаторів, стабілізація матеріалів від окислювання стабілітронами з низьким  $tg\delta$ . Ця особливість неполярних полімерів і зокрема поліетилену, обумовила їхнє застосування як високочастотних діелектриків.

Для визначення впливу НВЧ-поля на полімерні плівки розроблена експериментальна установка, до складу якої увійшла робоча камера для СВЧ-нагріву, набір датчиків для визначення температури в середині робочої камери, таймер для відліку часу [7].

Експериментально встановлено, що НВЧ-поле не впливає на структуру і фізико-механічні властивості плівкових матеріалів, на що вказують результати досліджень (таблиця 1).

Таблиця 1

#### Розривальне навантаження поліетиленової плівки до і після обробки її у НВЧ-полі

Час перебування плівки під дією НВЧ, с	Розривальне навантаження дослідних зразків, кН для плівки товщиною:		
	60 мкм	80 мкм	100 мкм
0	3,23	3,50	4,10
60	3,20	3,52	4,20
120	3,20	3,50	4,10
180	3,23	3,60	4,20
240	3,20	3,58	4,20
300	3,22	3,50	4,30

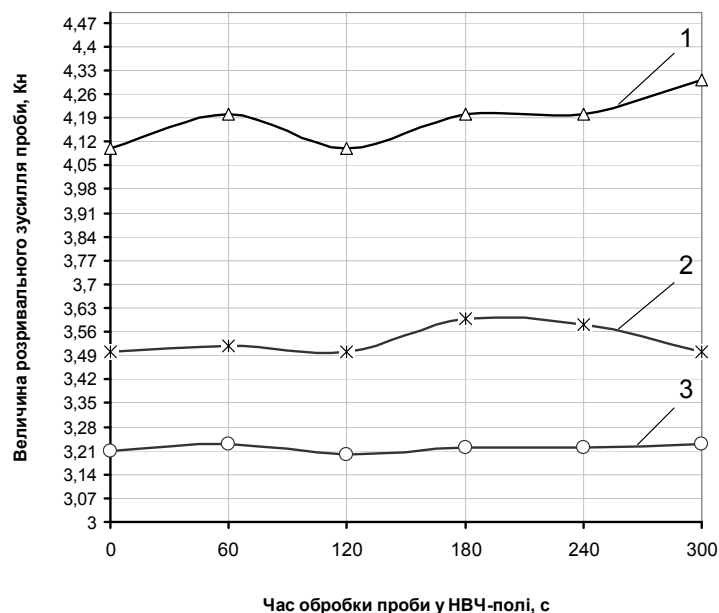


Рис. 1. Графік залежності зміни величини розривального навантаження проби полімерної плівки від тривалості її обробки у НВЧ-полі: 1 – товщина проби 60 мкм; 2 – товщина проби 80 мкм; 3 – товщина проби 100 мкм

Аналіз отриманих результатів (рис. 1) вказує на повну відсутність впливу НВЧ-поля на структуру дослідного матеріалу, оскільки значення розривного навантаження для зразків в межах однієї й тієї ж товщини знаходяться в межах похибки (5%) вимірювання, що і вказує на відсутність зміни внутрішньої морфології полімеру. Крім того встановлено, що температура в робочій камері під час НВЧ-нагріву практично не змінилась, а зразки полімерних плівок не нагрілися під впливом НВЧ-випромінення.

#### Висновки

Експериментально доведено, що НВЧ-поле не впливає на структуру полімерних плівок, а також не спричиняє їх нагрівання. Отже, для нагрівання готових полімерних плівок до температури, при якій вони стають термопластичними, в робочу НВЧ-камеру необхідно додати елемент, який би перетворював електромагнітне поле НВЧ-частоти у теплове. При цьому зазначений елемент повинен мати здатність швидко охолоджуватися після вимкнення НВЧ. Вказаним вимогам, на наш погляд, відповідає графіт, з якого шляхом пресування можна виготовляти деталі (складові) робочої камери необхідної форми і товщини.

#### Література

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – 3-е, доработанное. – М. : Химия, 1978. – 544 с.
2. Рогов И. А. Сверхвысокочастотный и инфракрасный нагрев пищевых продуктов / И. А. Рогов, С. В. Некрутман. – М. : Пищевая промышленность, 1976. – 212 с.
3. Синявский Г. П. Методы расчёта электромагнитных полей и критических частот в волноводах сложных сечений / Г. П. Синявский // Изв. Сев.-Кавказ. Центра Высшей школы. – 1978. – № 2. – С. 25–40.
4. Одинцов А.И. Перспективы использования СВЧ-энергии в пищевой промышленности и общественном питании / Одинцов А.И., Пиденко А.П. – М. : Известия вузов. – 1967. – № 1. – С. 27–31.
5. Сажит Б. И. Электрические свойства полимеров / Б. И. Сажит. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.
6. Немков В. С. Математическое моделирование на ЭВМ устройств высокочастотного нагрева / В. С. Немков, Б. С. Полеводов. – Л. : Машиностроение, 1980. – 64 с.
7. Привала В. О. Розробка методики надання необхідної пористості сучасним плівковим матеріалам / В. О. Привала, А. А. Мичко // Вісник ХНУ. – 2009. – № 3. – С. 109–111.

Рецензія/Peer review : 11.11.2016 р.

Надрукована/Printed : 12.12.2016 р.

Рецензент: к.т.н., проф.. Кушевський М.О.