

На правах рукописи



СТРЕЛЬЦОВ ОЛЕГ БОРИСОВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СВЧ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ
НАПРАВЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 07.00.10 – История науки и техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2018

Работа выполнена на кафедре «Транспорт и хранение нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель доктор технических наук, доцент
Абуталипова Елена Мидхатовна

Официальные оппоненты: **Тальшинский Рашид Мусаевич**
доктор химических наук, профессор
ФГБУН Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии
наук (ИНСХ РАН) / лаборатория химии
нефти и нефтехимического синтеза,
ведущий научный сотрудник

Сафиуллина Ильнара Исрафиловна
кандидат химических наук,
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный
аграрный университет» / кафедра
информатики и информационных
технологий, ассистент

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет им. Ю.А. Гагарина»
(г. Саратов)

Защита состоится 25 декабря 2018 г. в 10:30 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [http:// www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат разослан _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сыркин Алик Михайлович

Актуальность темы исследования

Разработка новых материалов на основе высокомолекулярных соединений (полимеров), а также поиск путей модификации традиционных материалов является одним из приоритетных направлений науки и техники, так как обеспечивает технический прогресс в различных отраслях производства.

Необходимость в альтернативных технологиях модификации полимеров связана с многостадийностью традиционных процессов, высокими энерго- и трудовыми затратами, экологической напряженностью производства. Исследования отечественных и зарубежных ученых по применению электрофизических методов обработки материалов и изделий показали высокую эффективность использования для этой цели энергии сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных колебаний. Объемная обработка полимерных материалов и изделий позволяет значительно ускорить процесс модификации по сравнению с другими методами обработки, при этом повышается качество готовых изделий, уменьшаются термомеханические эффекты, габариты производственной установки, улучшаются экономические показатели процесса.

Систематизация исторических аспектов возникновения и развития научных исследований модификации материалов на основе высокомолекулярных соединений в электромагнитном поле СВЧ диапазона и этапов создания, новых СВЧ устройств является актуальной задачей и имеет существенное значения для определения перспективных направлений производства полимерных материалов с модифицированными свойствами с применением энергии СВЧ излучения.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует формуле, заявленной специальности 07.00.10 – «исследования в рамках указанной специальности способствуют обобщению историко-научного материала с целью воссоздания целостной картины становления и развития отдельных отраслей научного знания и конкретных наук», области исследований п.1 – «исторический анализ становления и развития науки и техники».

Цель работы

Для выявления перспективных направлений создания новых и совершенствования существующих СВЧ техники и технологий производства полимерных материалов с высокими эксплуатационными свойствами проанализировать и установить основные этапы развития технологии модификации материалов на основе высокомолекулярных соединений энергией СВЧ излучения.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

- 1 Установить основные этапы создания и совершенствования СВЧ техники;

2 Установить этапы развития технологий обработки полимерных материалов энергией электромагнитного излучения СВЧ диапазона;

3 Установить предпосылки развития СВЧ техники для модификации свойств полимерных материалов;

4 Установить влияние энергии СВЧ излучения на строение и свойства полимерных материалов;

5 Предложить на основании проведенных исследований научных концепций разработки СВЧ оборудования и технологии обработки полимерных покрытий на основе прогнозируемого изменения их строения и свойств.

Методы исследований

Поставленные цели и задачи были решены путем систематизации результатов анализа и проработки отечественного и зарубежного опыта модификации полимерных материалов энергией СВЧ излучения на основе широкого спектра печатных и электронных источников.

Научная новизна

1 Впервые создана историко-техническая картина становления и развития науки, техники и технологии модификации материалов на основе высокомолекулярных соединений энергией электромагнитного поля СВЧ диапазона. Показан механизм нетеплового воздействия СВЧ электромагнитного поля на полимерные материалы, заключающийся в конформационных изменениях структуры высокомолекулярных соединений и обеспечивающих модификацию физико-механических свойств объекта.

2 Впервые обобщены и систематизированы результаты исследований влияния напряженности электрического поля электромагнитной волны и продолжительности СВЧ воздействия на структуру полимеров различного типа и агрегатного состояния, обеспечивающее модификацию физико-механических свойств объекта.

Показано, что: высокой поглощающей способностью в отношении СВЧ излучения обладают полярные полимеры, молекулы которых имеют высокую поляризуемость; при модификации полимеров в электромагнитном поле в диапазоне допустимой удельной энергии СВЧ излучения 102,5...205,8 кДж/кг в течение 1-3 минуты происходит перестроение структуры полярных полимеров и улучшение физико-механических свойств.

Практическая значимость работы

1 На основе проведенных исследований показано, что нетепловая обработка полимеров энергией электромагнитного поля СВЧ диапазона по сравнению с традиционными методами модификации является экономически выгодной и энергоэффективной технологией с минимальным негативным воздействием на окружающую среду, в связи с этим обобщенный и систематизированный материал

будет полезен при создании инновационных технологий и оборудования, предназначенных для обработки полимерных материалов различного строения и назначения как на стадии производства, так и на стадии эксплуатации, основанных на использовании СВЧ излучения в качестве источника энергии.

2 Материалы исследования используются при чтении курса лекций и при проведении лабораторного практикума у студентов кафедры материаловедения и ремонта вооружения Военной академии ракетных войск стратегического назначения им. Петра Великого.

Апробация результатов диссертационной работы

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на: XII-й международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (г. Уфа, 2012 г.); XXXV-й Всероссийской научно-технической конференции "Проблемы эффективности и безопасности функционирования сложных технических и информационных систем" (г. Серпухов, 2016 г.); на семинарах кафедры "Транспорт и хранение нефти и газ" ФГБОУ ВО "УГНТУ" и кафедре материаловедения и ремонта вооружения ВА РВСН им. Петра Великого; XV-ой международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела», посвященной 100-летию Республики Башкортостан (г. Уфа, 2017 г.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 научных трудах, в том числе 2 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ, 1 статья в научном журнале, индексируемом в международных базах данных WOS / Scopus и 4 тезиса докладов на научно-технических конференциях.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 175 наименования, содержит 146 страниц машинописного текста, 59 рисунков, 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведена общая характеристика диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая ценность работы.

В **первой главе** рассмотрены в историческом аспекте вопросы применения электромагнитного излучения СВЧ диапазона в различных областях науки, значительное внимание уделено промышленному применению СВЧ установок, их конструктивного исполнения.

Начало развития СВЧ электродинамики в целом приходится на 30-40-е годы 20-го века, когда Г. Саусвортом и У. Бэрроу была разработана техника возбуждения различных типов волн в трубах и методика их измерений, а затем М.С. Нейманом была предложена и развита идея полых резонаторов, названных им “эндовибраторами” (1937-1938 гг.), на основе которых были разработаны триодные СВЧ генераторы. Поворотным моментом в развитии СВЧ электроники было изобретение магнетрона, ставшего впоследствии наиболее распространенным СВЧ генератором. Впервые он был предложен Хеллом в 1921 году, а также Ягой и Окабе- в 1928 году, однако это были генераторы малой мощности, не имеющие практического значения.

Практическое же использование радиоволн СВЧ диапазона началось после усовершенствования магнетрона Н.Ф. Алексеевым, Е.М. Маляровым и В.П. Ильясовым (1940 г.), которые создали мощный и эффективный генератор - многорезонаторный магнетрон, нашедший свое первое применение в радиолокации. Большой класс СВЧ приборов (ЛБВ и ЛОВ) для усиления и генерирования радиоволн был создан в конце 40-х на основе эффекта Вавилова-Черенкова.

Следующий значительный шаг в развитии мощной СВЧ электроники был сделан группой ученых под руководством А.В. Гапонова, которые разработали и предложили новый тип СВЧ генератора - гиротрон, в котором энергия неизохронного (из-за слабой релятивистской зависимости массы) вращательного движения электронов в однородном магнитном поле преобразуется в энергию СВЧ поля открытого сверхразмерного резонатора. Гиротрон не содержит замедляющих структур или резонаторов низших типов волн, ограничивающих мощность генерации, что существенно при продвижении в область высоких частот из-за соразмерности этих структур с длиной генерируемой волны.

В 1945 г. американский инженер П. Спенсер первый обнаружил тепловое действие микроволн и ему принадлежит патент на создание первой микроволновой печи, предназначенной для приготовления пищи. Производство крупногабаритных микроволновых печей было начато в США в 1949 г. В 1962 г. японская фирма «Sharp» приступила к массовому производству сверхвысокочастотных установок бытового назначения. В 70-80 годах прошлого века разработка и изготовление бытовой СВЧ техники осуществлялось и в СССР (ПО «Тантал» г. Саратов).

В Саратовском государственном техническом университете (СГТУ) работы в области СВЧ нагрева были начаты в 1967 году по инициативе Ю.С. Архангельского. В начале 70-х годов Ю.С. Архангельским, И.И. Девяткиным разработаны камеры СВЧ установок различной конфигурации для термообработки диэлектриков, а также предложены принципы математического моделирования технологических процессов термообработки.

В конце 1950-х – начале 1960-х гг. в Башкирском филиале АН СССР были начаты исследования в области микроволновой спектроскопии с целью создания

собственного спектроскопа и изучения с его помощью строения, динамических и электрических свойств молекул. Работу возглавлял Н. М. Поздеев - заведующий лабораторией микроволновой спектроскопии и когерентного излучения института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН. В этот же период в Уфимском государственном нефтяном техническом университете под руководством Рахманкулова Д.Л., Бикбулатова И.Х. интенсивно велись опытно-конструкторские разработки по созданию микроволновых установок для отверждения и укрепления грунта в ответственных местах прокладки нефте- и газопроводов и для укрепления фундаментов зданий. В результате обработки излучением грунт приобрел прочность кирпича или искусственного камня. С начала 90-х годов в УГНТУ Рахманкуловым Д.Л., Бикбулатовым И.Х., Шулаевым Н.С., Даминевым Р.Р., Шавшуковой С.Ю. и др. велись исследования в различных направлениях: синтез циклических и линейных ацеталей и их гетероаналогов; разработка электродинамических реакторов для активации гетерогенно-каталитических промышленных процессов под воздействием СВЧ излучения и т.д.

За прошедшие десятилетия отечественными научными школами выполнены разносторонние исследования термического воздействия электромагнитного поля сверхвысокочастотного диапазона на диэлектрические материалы. Важность развития исследований в России эффектов СВЧ диэлектрического нагрева подтверждается принятием 17 декабря 2012 года в нашей стране Стратегической программы исследований технологической платформы «СВЧ – технологии», определяющей развитие наряду с системами военного назначения также комплекса мероприятий в гражданской сфере, в том числе: медицинское оборудование для СВЧ и КВЧ терапии; промышленные установки технологического нагрева.

На Рисунке 1 представлена систематизированная схема применения электротермических установок СВЧ диэлектрического нагрева, в которой области применения расположены в порядке, отражающем их распространение.

Наибольшее распространение получили сверхвысокочастотные установки, генерирующие излучение на частоте 2450 МГц при длине волны 12,2 см. При всем разнообразии СВЧ электротермических установок и реализуемых в них технологических процессов все эти установки имеют одну и ту же структурную схему (рисунок 2).

Современные СВЧ установки представляют собой систему с ограниченным и неограниченным объемом, а распределение энергии может быть мультимодовым (multimode) и мономодовым (monomode).

В начале 90-ых годов фирма LINN HIGH THERM GmbH вместе с фирмой Riedhammer GmbH начала разработку модульных конструкций конвейерных СВЧ печей, особенностью которых являлась равномерная подача энергии за счет размещения на закругленных стенках цилиндрической микроволновой камеры небольших магнетронов.

Область применения СВЧ электротермических установок

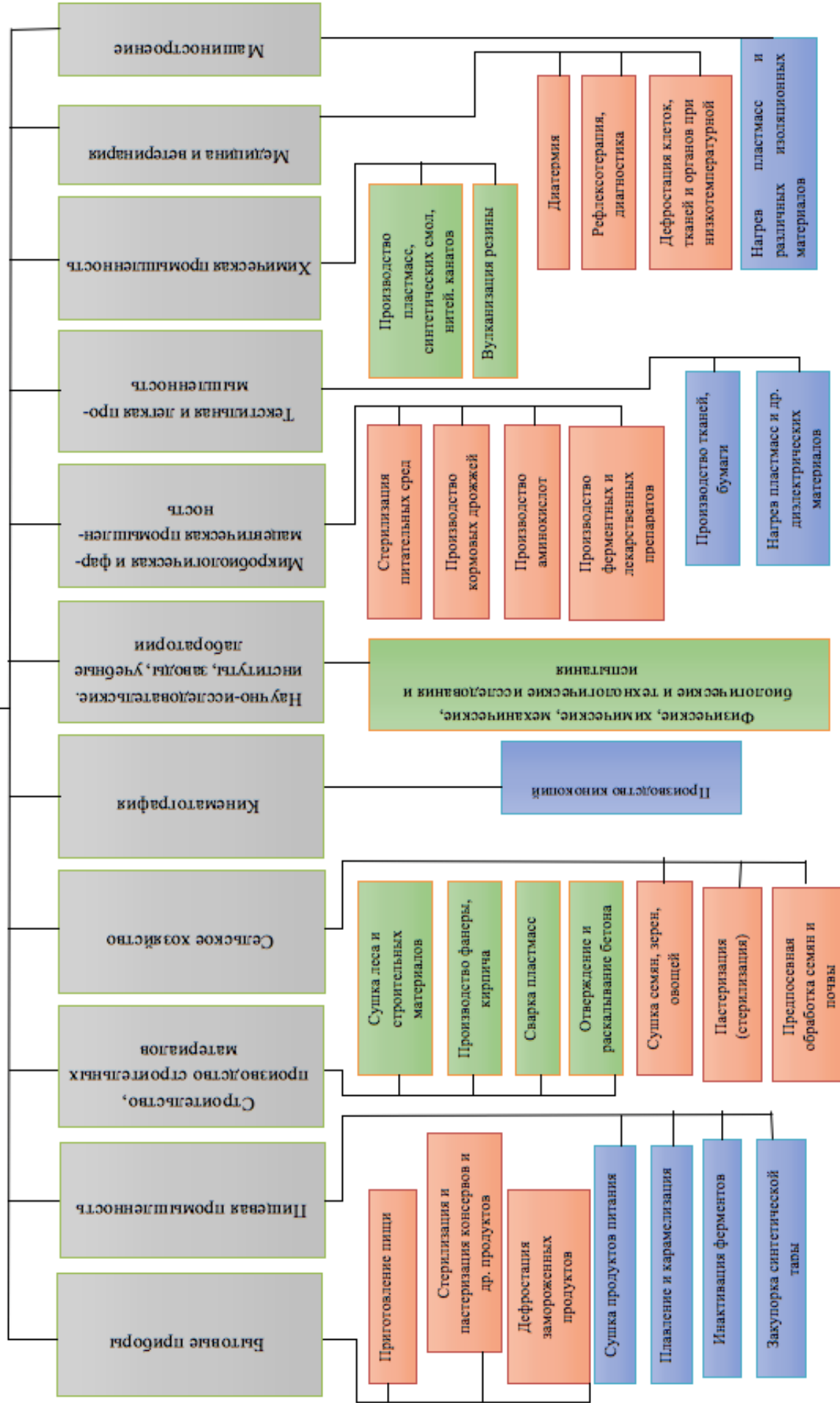


Рисунок 1 - Область применения СВЧ технологии

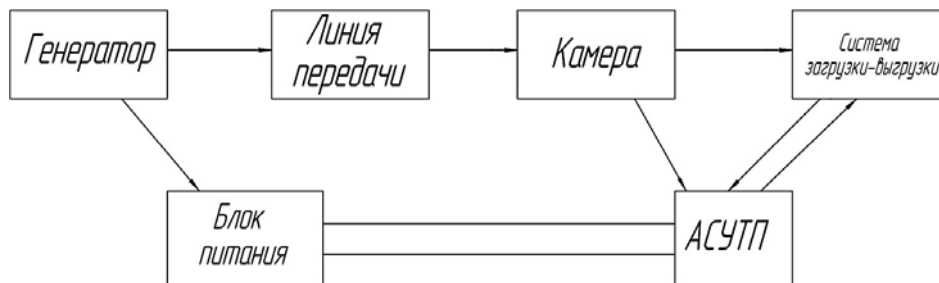


Рисунок 2 – Структурная схема СВЧ установок

Модульные конструкции СВЧ печей, предназначенные для сушки дерева, керамики, химических веществ, продуктов питания, строительных материалов, закалки армированного волокна (стеклопластика), а также для предварительного нагрева каучука дополнительно оснащены роликовой транспортной системой (рисунок 3).

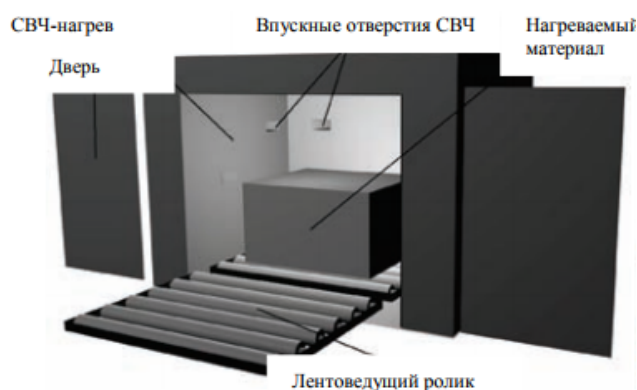


Рисунок 3 - Принципиальная схема установки многомодового периодического режима

В качестве специальных установок для нагрева жидких, высоковязких материалов разработаны проточные СВЧ установки, в которых нагрев происходит в СВЧ камере в виде прозрачной тефлоновой трубы (рисунок 4).

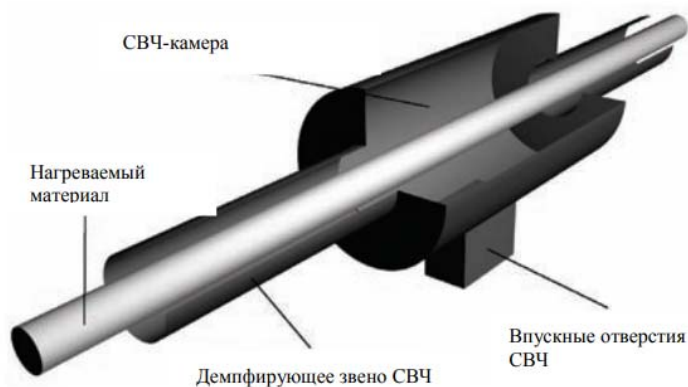
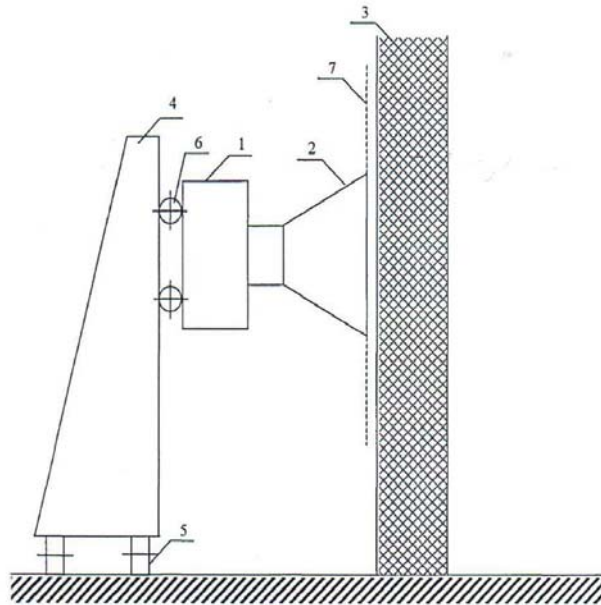


Рисунок 4 - Проточная конструкция СВЧ печи

С конца 1980-х годов в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте велись работы по разработке установок для термообработки материалов строительных конструкций, в результате которых аппаратное оформление СВЧ камеры видоизменяется: камера лучевого типа с ограниченным объёмом превращается в камеру лучевого типа с неограниченным объёмом. Данные установки получили название "мобильные" (рисунок 5).



1-СВЧ-генератор, 2-рупорная антенна, 3-обрабатываемый материал (стена), 4-координатный механизм, 5,6-ролики, 7-защитный экран

Рисунок 5 - Устройство СВЧ установки для термообработки материалов с неограниченным объёмом

В конце XX века появились работы, в которых упоминается о так называемом нетепловом воздействии СВЧ электромагнитного поля на обрабатываемые объекты, описывается полезный технологический эффект от кратковременного воздействия на полимеры СВЧ электромагнитного поля. В то же время совершенно не исследовался все эти годы материаловедческий аспект применения СВЧ энергии в технологических целях. В лучшем случае материаловедческие вопросы решались для конкретных технических задач, однако системного подхода к проблеме изучения свойств диэлектриков, побывавших в СВЧ ЭМП, до сих пор нет.

Во **второй главе** в историческом аспекте рассмотрены вопросы применения электромагнитного излучения СВЧ диапазона для изучения его влияния на полимерные материалы различной природы.

Впервые о нетепловом воздействии СВЧ электромагнитных колебаний на биополимеры первыми заговорили микробиологи, биофизики и технологи пищевых производств. Так Э. Окресса в 1971 году установил, что при достаточной мощности СВЧ генератора происходит гибель микроорганизмов. В 1979 - 1981 годах А.З. Смолянкой и Н.Д. Девятковым проведены исследования воздействия СВЧ ЭМП

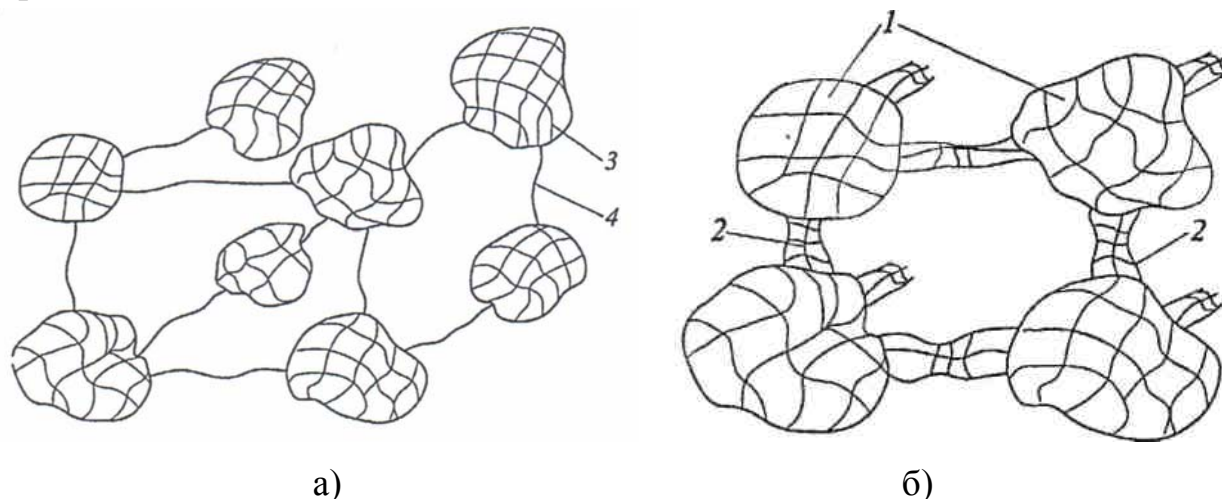
миллиметрового диапазона на биосистемы. Проведенные на молекулярном, клеточном и органном уровнях исследования, показали, что живые системы, независимо от уровня их организации, весьма чувствительны к воздействиям СВЧ электромагнитных колебаний миллиметрового диапазона нетепловой интенсивности, причем существуют общие закономерности биологических реакций на это действие для микроорганизмов, растений и млекопитающих. В 1987 году Панасенко В.И. выявлены факты активации остаточной микрофлоры после нетеплового воздействия СВЧ ЭМП и даже их генетическое воздействие на выжившие бактериальные клетки.

В конце 90-х годов в работах Н. Макаровой, А.А. Назарова, И.А. Назарова, Н.Н. Губаревой, Н.С. Зубковой, М.А. Тюгановой, Н.Ю. Боровкова и т.д. обращалось внимание на необходимость детального изучения механизма воздействия СВЧ электромагнитных колебаний на бактериальную клетку, тем более, что нетепловое действие СВЧ электромагнитных колебаний долгое время ставилось под сомнение некоторыми исследователями, так как, по их мнению, в публикациях о таком действии не содержалось полной информации об условиях экспериментов и научного обоснования этого эффекта. Также результаты многих работ указывают на то, что уровень средней мощности не может служить количественным показателем действия СВЧ электромагнитного поля на биологические объекты.

С начала 2000-х годов в Саратовском государственном техническом университете учеными научной школы Ю.С. Архангельского положено начало исследований в области нетеплового воздействия СВЧ электромагнитного поля на терморезистивные и термопластичные полимерные материалы. Значительный научный вклад в объяснение природы нетепловой СВЧ модификации полимеров в 2009 году внесла Калганова Светлана Геннадиевна. Исследования Калгановой С.Г. показали, что объяснение природы нетепловой СВЧ модификации полимеров следует искать в поляризационных эффектах, их особенностях на сверхвысоких частотах. Калгановой С.Г., Архангельским Ю.С. совместно с Слепцовой С.К., Лаврентьевым В.А. и другими проведены множественные исследования нетеплового воздействия СВЧ электромагнитного поля на полимеры, особое внимание уделялось процессу отверждения эпоксидного компаунда (ЭК) и изменению его физико-механических свойств.

По мнению авторов, механизм нетеплового воздействия СВЧ ЭМП на эпоксидный компаунд заключается в изменении его топологической структуры, характеризующей распределение глобул и их частоту. Повышение температуры ЭК в результате кратковременного воздействия СВЧ ЭМП в среднем на 2-30 °С (за счет теплоты реакции отверждения) на фоне значительного снижения вязкости компаунда (разжижение) увеличивает кинетическую гибкость полимера. Это дает возможность вступать в реакцию отверждения дополнительному количеству эпоксидных групп, в результате чего густосетчатые глобулы увеличиваются в размерах за счет окружающей низкомолекулярной фракции. Кратковременное воздействие СВЧ ЭМП

оказывает специфическое влияние и на низкомолекулярные фракции ЭК, являющиеся матрицей для глобул. СВЧ излучение повышает энергию хаотического теплового движения мономеров, что в свою очередь способствует их интенсивной полимеризации и установления поперечных сшивок. Низкомолекулярная фракция становится менее дефектной с более прочной поперечно-сшитой структурой (рисунок 6). Снижение дефектности структуры низкомолекулярной фракции и увеличение размеров густосетчатых глобул в структуре отвердевшего ЭК приводит к модификации его свойств.



1 - густосетчатые глобулы; 2 - матрица из низкомолекулярных фракций;
3 - глобулы; 4 - низкомолекулярная фракция (матрица)

Рисунок 6 - Структура эпоксидного компаунда в отвержденном состоянии (а) и отвержденного в СВЧ электромагнитном поле (б)

Результаты исследований показали, что СВЧ обработка повышает предел прочности на разрыв σ_B компаунда в 3-4 раза, теплостойкость B в 1,4-1,6 раза по сравнению с компаундом, отвержденным на воздухе в естественных условиях, и интенсифицирует процесс его отверждения в десятки раз (в 5-70 раз для разных режимов СВЧ обработки).

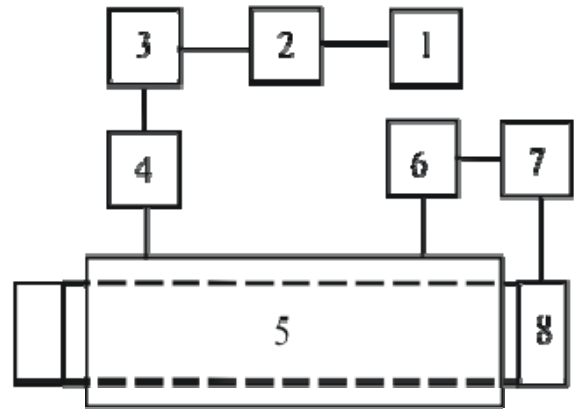
Также было исследовано влияние режимов нетеплового СВЧ воздействия на свойства волокнистого поликапроамида, в результате которых установлено увеличение удельной разрывной нагрузки P_p волокна на 12-15 % и уменьшение относительного разрывного удлинения ε_p на 20-25 % по сравнению с исходным образцом поликапроамида. Эффект наблюдается при кратковременном СВЧ воздействии в течение 5-10 секунд, когда температура объекта в процессе обработки остается постоянной, что свидетельствует о нетепловой природе влияния СВЧ.

Калгановой С.Г. разработаны конструкции СВЧ установок нетеплового модифицирующего воздействия на полимерные материалы различного типа, размеров и агрегатного состояния, а также специализированная конвейерная СВЧ установка для модифицирующего СВЧ воздействия на диэлектрические объекты с регулировкой уровня генерируемой мощности в диапазоне от 130 до 3000 Вт и

продолжительности процесса обработки объекта от 6 до 100 с в методическом режиме (рисунок 7).



а

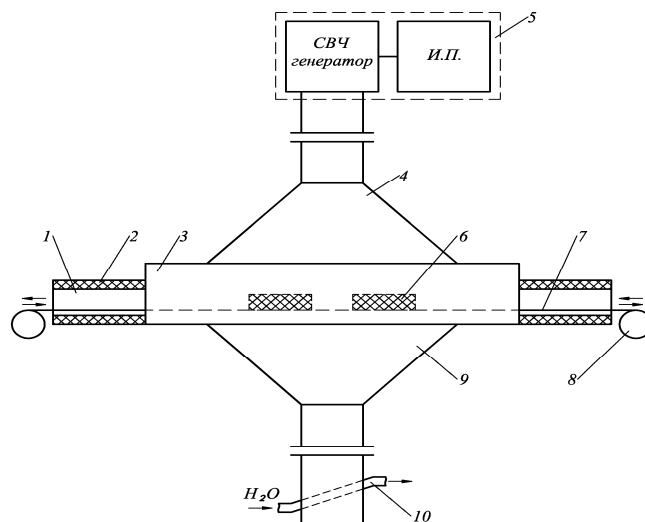


б

а – общий вид; б – структурная схема (1 – источник СВЧ энергии; 2 – ферритовый вентиль; 3 – аттенюатор; 4 – измерители падающей и отражённой мощности; 5 – СВЧ рабочая камера на прямоугольном волноводе с конвейерной лентой; 6 – calorиметрическая балластная нагрузка; 7 – пульт управления; 8 – электрический привод конвейера)

Рисунок 7 - Специализированная СВЧ установка для научных исследований

Наиболее универсальной конструкцией рабочей камеры СВЧ установки для нетепловой модификации объектов любой формы и агрегатного состояния является камера лучевого типа (рисунок 8). В зависимости от площади твердого модифицируемого объекта в этих камерах поперек направлению движения объекта может располагаться любое количество рупоров с источниками СВЧ энергии.



1 – шлюзы; 2 – поглотитель; 3 – рабочая камера; 4 – излучающий рупор; 5 – источник СВЧ энергии; 6 – объект; 7 – транспортная лента; 8 – эл/привод транспортной системы; 9 – приемный рупор; 10 – балластная нагрузка

Рисунок 8 - СВЧ установка с камерой лучевого типа для нетепловой модификации полимеров

Анализ существующих конструкций позволил предположить, что структурная схема СВЧ установок нетеплового модифицирующего воздействия отличается от структурной схемы СВЧ электротермической установки двумя обстоятельствами:

1) в СВЧ установках нетеплового воздействия на модификацию полимерного материала тратится незначительная доля СВЧ мощности, поэтому для её утилизации используется балластная нагрузка;

2) в СВЧ установках нетеплового воздействия существенно выше опасность получения недопустимо больших отражений СВЧ электромагнитной волны от рабочей камеры, поэтому в первую очередь следует обеспечить согласование балластной нагрузки с рабочей камерой и рабочей камеры с линией передачи, соединяющей её с источником СВЧ энергии.

Таким образом, на основании обобщения результатов исследований влияния СВЧ излучения на полимерные материалы установлен механизм нетеплового воздействия СВЧ электромагнитных колебаний на структуру полимерного материала, который сводится к следующему: СВЧ электромагнитное поле вызывает ослабление межмолекулярных сил, при этом улучшаются условия ориентации полярных групп и боковых конечных ответвлений молекулярной цепи вдоль силовых линий напряженности электрического поля, увеличиваются тепловые колебания полярных групп и возрастает интенсивность крутильных колебаний. Последнее приводит к увеличению кинетической гибкости цепи полимера, что, в свою очередь, создает дополнительные энергетические возможности для образования новых межмолекулярных взаимодействий. Под действием внешнего СВЧ электромагнитного поля без разрыва химических связей происходят конформационные изменения макромолекул полимера.

Представленные результаты исследований доказывают принципиальную возможность использования энергии СВЧ излучения для модификации структуры и свойств различных полимерных материалов. Однако при выборе режимов обработки в СВЧ поле необходимо учитывать электрофизические свойства обрабатываемых полимеров и их взаимодействие с электромагнитным полем, так как анизотропия электрофизических свойств, характерная для некоторых полимерных изделий может привести к различной интенсивности и равномерности нагрева в разных направлениях, в результате чего может произойти преждевременная деструкция макромолекул полимера.

В **третьей главе** рассмотрены и обобщены результаты исследований влияния СВЧ излучения на полимерные материалы различной природы. Определены основные конструктивные особенности СВЧ установок, применяемых для модификации свойств и структуры полимерных материалов.

В 2009 году в Стерлитамакском филиале Уфимского государственного нефтяного технического университета под руководством д.т.н., профессора Шулаева Н.С., к.т.н., доцента Абакачевой Е.М. начались исследования излучения влияния

электромагнитного поля СВЧ диапазона на свойства полимерных изоляционных материалов. Идея исследования заключалась в установлении возможности применения электромагнитного излучения СВЧ диапазона для целенаправленного изменения структуры полимеров и улучшения их физико-механических и эксплуатационных свойств. В результате было установлено, что полярные полимеры наиболее восприимчивы к СВЧ излучению.

В 2010-х гг. в Волгоградском государственном техническом университете Кабловым В.Ф., Провоторовой Д.А. проводились исследования модификации каучуков СВЧ излучением. Ими установлено, что в зависимости от длины волны микроволновое воздействие может направленно влиять на определенные типы химических и физических связей, что позволяет избирательно проводить те или иные реакции. В работе рассмотрено распределение некоторых материалов по типу СВЧ воздействия на них.

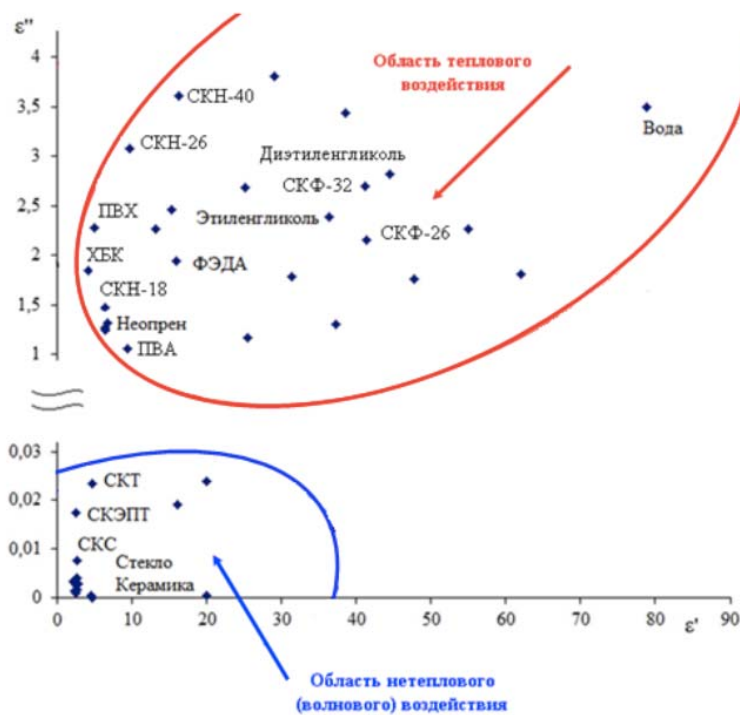
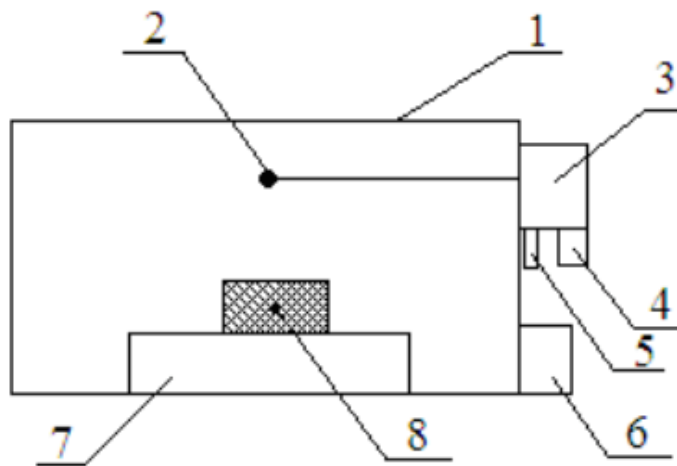


Рисунок 9 – Распределение материалов по типу СВЧ воздействия на них

В работе определялись оптимальные режимы и условия обработки каучуков и композиций на их основе токами СВЧ, установлено, что на полярные каучуки СВЧ излучение оказывает более сильное воздействие, чем на каучуки, не имеющие в своей структуре функционально- активных групп. В работе изучалась возможность модификации микроволновым излучением полярного каучука, в качестве которого был выбран хлоропреновый каучук марки Байпрен, с целью улучшения деформационно-прочностных свойств вулканизованных резин на его основе.

Модификация каучука токами СВЧ проводилась с использованием микроволновой установки, представленной на Рисунке 10.



1 – камера; 2 – волновод; 3 – магнетрон; 4 – конденсатор; 5 – трансформатор; 6 – микроконтроллер, генерирующий импульсы длительностью 0,5 - 60 сек; 7 – вращающийся поддон; 8 – образец

Рисунок 10 – Схема микроволновой установки

Однако в работе было выявлено, что даже при небольшом времени СВЧ обработки происходит достаточно сильный нагрев образца, что подтверждает эффект теплового воздействия микроволнового излучения на полярный каучук.

Результаты проведенных физико-механических испытаний вулканизатов на основе исходного и модифицированных хлоропреновых каучуков показывают повышение показателей условной прочности при разрыве на 20-40% при сохранении значений твердости.

Таким образом, реализация идеи целенаправленного изменения свойств и структуры полимерных материалов возможна, и для этого необходимо исследовать закономерности изменения некоторых наиболее значимых параметров, к числу которых относится глубина проникновения излучения в материал.

Определение глубины проникновения расчетным путем для полимерных сред не представляется возможным, так как отсутствуют аналитические выражения для действительных и мнимых частей диэлектрической и магнитной проницаемости, а также проводимости конкретных полимерных сред в зависимости от частоты излучения и температуры вещества.

Шулаевым Н.С., Абуталиповой Е.М., Сулеймановым Д.Ф. разработана универсальная лабораторная СВЧ установка, позволяющая определять глубину проникновения электромагнитного излучения в полимерные материалы (рисунок 11). Установка включает генератор СВЧ излучения 1 (частота колебаний – 2450 МГц), соединительный волновод 2, фланцы со встроенными мембранами 3 и 5, волновод 4, согласующую камеру 6, штуцеры для ввода 7 и вывода 8 воды из камеры 6, термопару 9, вольтметр 10, амперметр 11 и корпус 12.

Метод определения глубины проникновения СВЧ излучения в полимерные материалы заключался в оценке доли энергии, поглощаемой исследуемым образцом.

Доля поглощенной энергии СВЧ излучения от высоты поглощающего слоя полимера определяется по формуле

$$\eta = \frac{\Delta T_0 - \Delta T_i}{\Delta T_0} \quad (1)$$

где ΔT_0 – изменение температуры балластной нагрузки без исследуемого образца; ΔT_i – изменение температуры балластной нагрузки в i -ом эксперименте с исследуемым образцом.

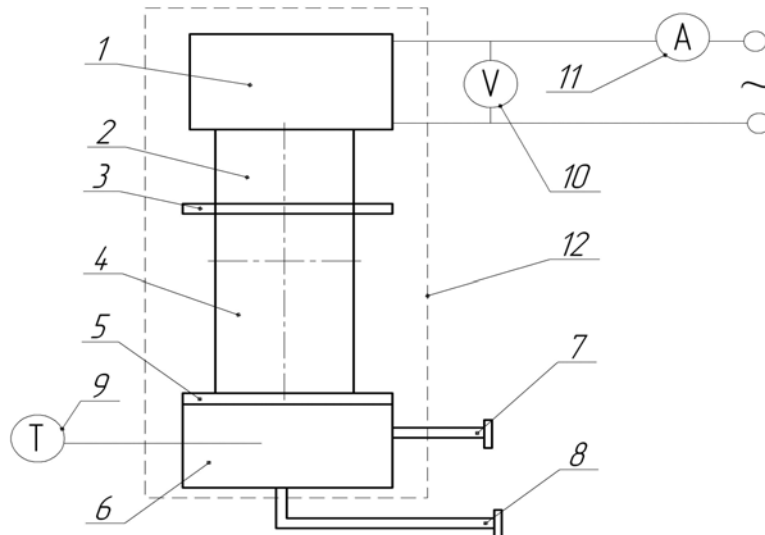


Рисунок 11 – Схема лабораторной СВЧ - установки для определения глубины проникновения СВЧ излучения в полимерный материал

Было установлено, что в отличие от полиэтилена, полиэтилентерефталата и полипропилена ПВХ обладает высокой поглощающей способностью в отношении СВЧ излучения (таблица 1) и объясняется это тем, что ПВХ является полярным полимером, и его молекулы имеют высокую поляризуемость. Дипольный момент молекул ПВХ составляет $4,8 \cdot 10^{-30}$ Кл м, а у остальных исследованных полимеров его значения находятся в диапазоне $(0,8 \dots 1,2) \cdot 10^{-30}$ Кл м.

Таблица 1 – Глубина проникновения СВЧ излучения

Виды полимерных материалов	Глубина проникновения, м
Гранулы полиэтилена	0,412
Гранулы полиэтилентерефталата	0,281
Гранулы полипропилена	0,345
Гранулы кабельного пластиката на основе ПВХ	0,195
Гранулы ПВХ	0,191
ПВХ пленка	0,102

Экспериментально установлен оптимальный диапазон допустимой удельной энергии СВЧ излучения - $102,5 \dots 205,8$ кДж/кг и время обработки - $1 \div 3$ минуты, в течение которого происходит трансформация структуры полимерного материала, и

улучшаются их физико-механические свойства. Показано, что при воздействии сверхвысокочастотного электромагнитного поля на поливинилхлорид полярная группа СНСl начинает ориентироваться вдоль силовых линий напряженности электрического поля, и происходит разрушение узлов сетки. С увеличением излученной удельной энергии число напряженных цепей уменьшается, а число цепей ориентированных вдоль силовых линий напряженности электрического поля увеличивается. Однако при энергии излучения более 250 кДж/кг наблюдается термическая деструкция, приводящая к снижению прочностных свойств.

Экспериментально установлена температура стеклования полимерного материала на основе ПВХ после обработки СВЧ излучением и ее значение (85...89°C) несколько превышает величину, характерную для ПВХ (82...83 °C) (таблица 2). Данное явление объяснялось уменьшением гибкости цепи макромолекул ПВХ и образованием поперечных связей вследствие высокой поляризационной способности молекул. При этом не наблюдалась сшивка макромолекул полимера, которая происходит при более высокой энергии СВЧ излучения, что препятствует потере пленкой эластичности.

Таблица 2 - Температуры начала и завершения процесса стеклования и температура стеклования

Излученная энергия, кДж/кг	Температура начала стеклования, С	Температура стеклования, °С	Температура завершения стеклования, °С
без СВЧ обработки	81,73	82,30	85,44
102,5	81,99	85,06	88,81
205,8	83,44	89,28	93,32
258,0	83,23	88,76	92,11
309,0	82,50	84,47	89,93

Установленное увеличение температуры стеклования ПВХ под воздействием СВЧ излучения способствует повышению теплостойкости полимерных материалов и верхнего температурного предела их эксплуатации, что существенно расширяет практическое использование ПВХ при переработке и эксплуатации готовых изделий.

Абуталиповой Е.М. установлен температурный критерий начала СВЧ обработки, в частности, для поливинилхлорида (ПВХ) им является значение температуры стеклования. На стадии обработки полимерного материала электромагнитным полем установлен генератор СВЧ излучения, регулирование заданной мощности которого осуществляется при помощи тиристорного преобразователя источника питания или внешнего переменного аттенюатора. Обрабатываемый объект должен располагаться в максимуме напряженности электрического поля E электромагнитной волны.

Полученные закономерности легли в основу способа размещения излучающей системы в технологической линии производства полимерных материалов (Патент РФ № 2461586) и метода расчета рабочих параметров рупоров, которые позволяют конструировать различные варианты СВЧ агрегатов и обеспечить формирование необходимой структуры и физико-механических свойств полимерных покрытий.

Принцип действия СВЧ агрегатов един и заключается в следующем. СВЧ излучение частотой 2450 МГц создается генератором 3 (рисунки 12-15) и с помощью излучающего рупора 4 направляется внутрь камеры агрегата, состоящего из загрузочного устройства 1 и резонатора СВЧ излучения 2. Мембрана 5, проницаемая для СВЧ излучения, предохраняет ПВХ пленку от попадания влаги.

Для обеспечения полного поглощения энергии СВЧ излучения высота слоя полимерной пленки 11 на транспортной ленте 8 устанавливается несколько меньше глубины проникновения излучения в материал, при этом необходимо, чтобы поверхность транспортера была хорошим электрическим проводником, что обеспечивает отражение не поглощенного в веществе электромагнитного излучения, и оно вторично взаимодействует с обрабатываемым продуктом.

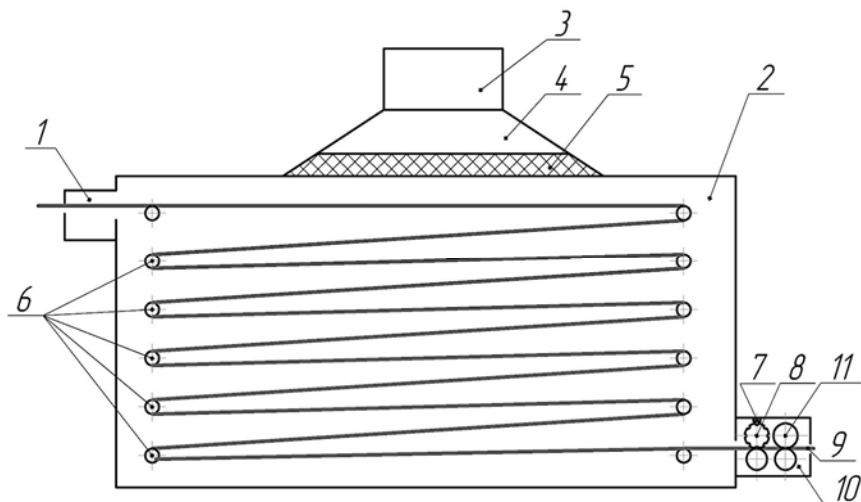


Рисунок 12 – Многоходовой СВЧ агрегат для обработки полимерных материалов

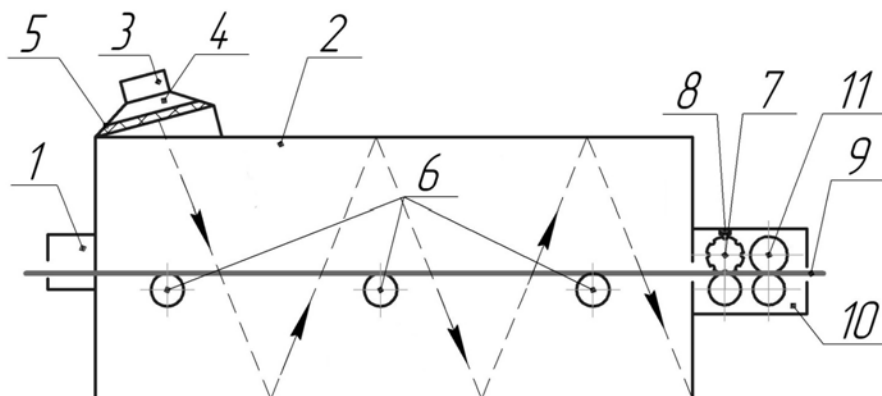


Рисунок 13 – СВЧ агрегат с антенной расположенной под углом к обрабатываемой пленке

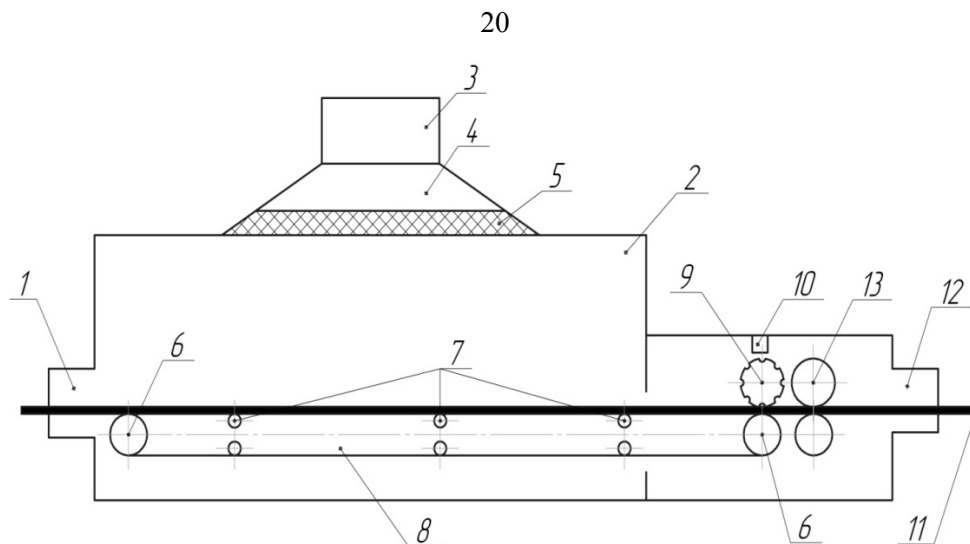
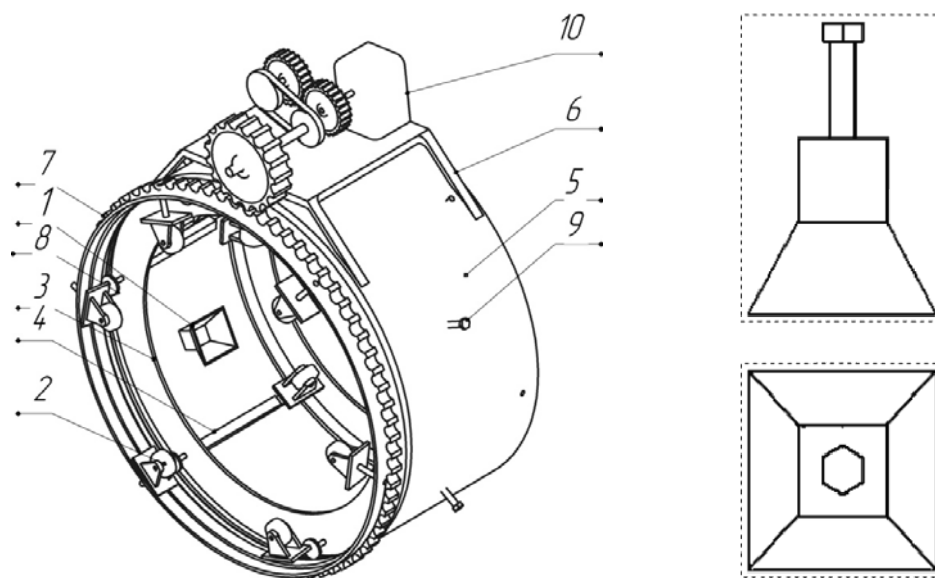


Рисунок 14 - Сверхвысокочастотная электромагнитная установка для модификации полимерных пленок



1- магнетрон; 2 -ролик с кронштейном; 3- металлическая ширма; 4 - рама; 5- цилиндрическая обечайка, 6- платформа; 7 - зубчатое колесо; 8- ролик упорный; 9 - болт; 10 - кожух двигателя

Рисунок 15 – Мобильная установка для обработки полимерных материалов на трубопроводе

Разработанные варианты СВЧ агрегатов при их незначительной модификации, учитывающей конкретные особенности производства, могут существенно расширить область применения СВЧ обработки полимерных материалов.

В четвертой главе представлена разработанная методология построения новых и совершенствования существующих СВЧ установок для обработки полимерных материалов различной природы и агрегатного состояния.

Идея разработки методологии базировалась на анализе установленных ранее проявлений СВЧ воздействий на различные среды, особенно, на полимеры живой и неживой природы и установлении закономерностей модификации их свойств.

Обзор существующих подходов обработки полимерных материалов электромагнитным полем СВЧ диапазона позволил установить, что поглощающая способность излучения материалами определялась нахождением угла диэлектрических потерь. Однако, как показали результаты, данный показатель не всегда корректен в связи с тем, что не учитываются такие характеристики материала как неоднородность, многослойность и т.д. Таким образом, предложенный подход по определению поглощающей способности электромагнитного излучения полимерными материалами по глубине проникновения целесообразно применить при разработке СВЧ оборудования и технологии обработки материалов на основе высокомолекулярных соединений.

Как показывает практика, одним из важнейших требований при разработке рабочих камер СВЧ агрегатов и установок является обеспечение заданного технологического режима, равномерности распределения напряженности электрического поля по заданной поверхности и всему объему объекта и необходимое время пребывания в нем. При расчете и проектировании СВЧ устройств в качестве определяющего признака необходимо выбирать габаритные размеры рабочих камер, а рупорные излучатели открытого типа применять при проектировании мобильных СВЧ устройств для обработки полимерных покрытий.

Упрощение конструкции СВЧ агрегата возможно за счет исключения дополнительной установки балластной нагрузки при условии, что вся энергия СВЧ излучения поглощается обрабатываемым веществом. При этом необходимо рассчитать количество отражений электромагнитного излучения и тем самым обеспечить равенство суммарной толщины обрабатываемого материала и максимальной глубины проникновения электромагнитного излучения в материал.

Равномерность СВЧ обработки полимерного материала мобильными СВЧ агрегатами по объему достигается за счет корректного определения параметров рупоров, которые зависят от площади распределения поля в их раскрытии. При этом высота рупора зависит от угла раскрытия, при котором коэффициент направленного действия электромагнитной волны приближается к единице.

В случае, когда рупор находится под углом к поверхности обрабатываемого материала, необходимо, чтобы выполнялось условие о смещении отраженного сигнала в излучающую систему. Это возможно только в том случае, когда отраженное излучение в продольном направлении превышает диаметр излучающей антенны.

Разработанная методология (рисунок 16) позволяет разрабатывать СВЧ оборудование для технологий производства полимерных материалов с высокими эксплуатационными свойствами, а также мобильные установки для обработки полимерных изделий (покрытий) с изменением их строения и свойств.

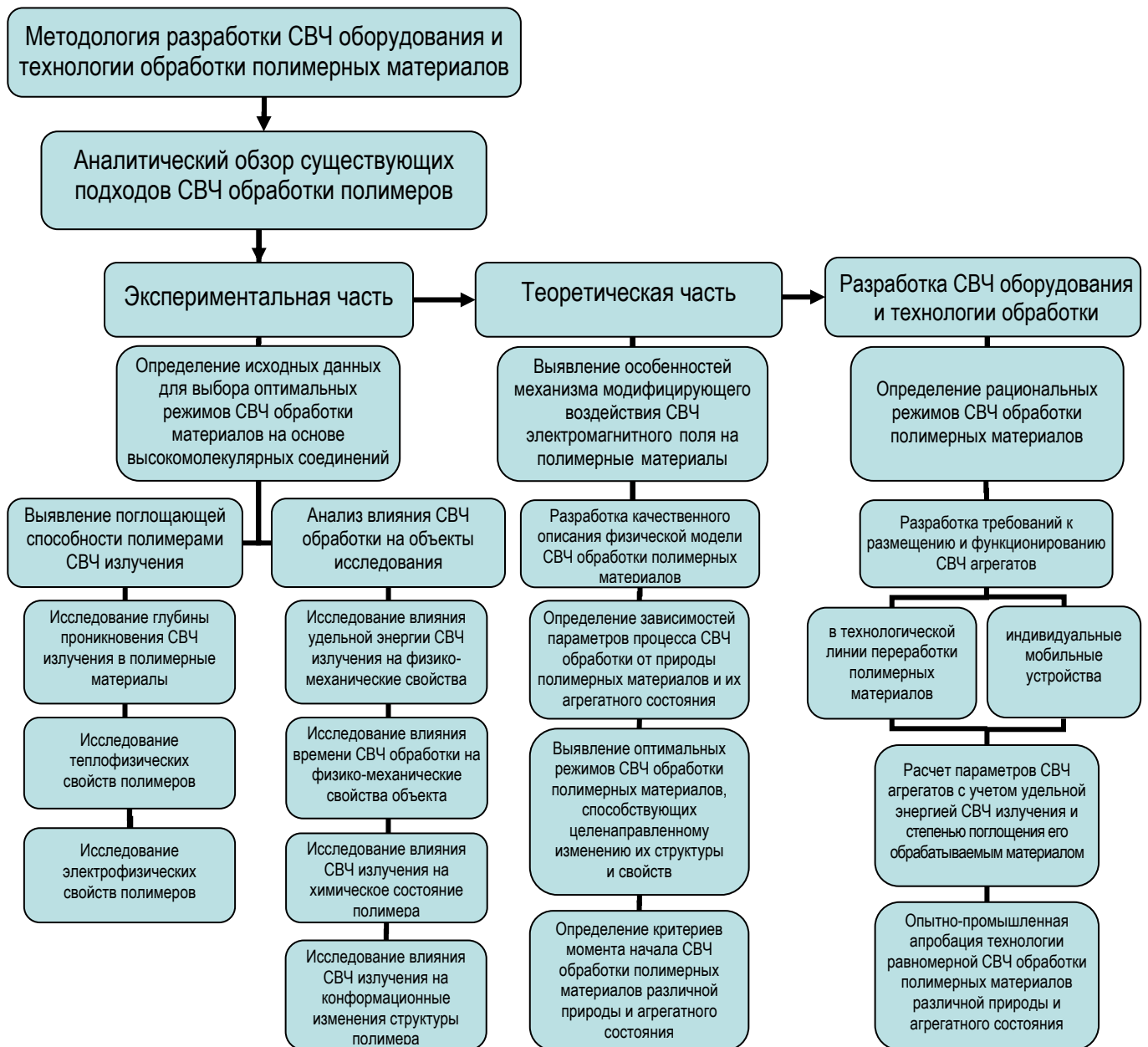


Рисунок 16 - Методология построения новых и совершенствования существующих СВЧ установок для обработки полимерных материалов различной природы и агрегатного состояния

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 Впервые в хронологической последовательности рассмотрены этапы создания и совершенствования СВЧ техники: от магнетронов до современных лабораторных и промышленных установок различного назначения. Показано, что в мировой науке существует значительное количество примеров позитивного влияния СВЧ обработки на различные материалы, процессы и реакции (термообработка грунтов для их укрепления, повышение прочности пенобетона в строительстве, активация некоторых химических реакций, увеличение селективности катализаторов и т.п.).

2 Проанализировано развитие, становление новых технологий и технических средств обработки полимерных покрытий СВЧ излучением. Обобщение данного опыта позволило выдвинуть теоретические концепции целесообразности и эффективности применения СВЧ излучения для улучшения свойств полимерных материалов. Наиболее важной является концепция о возможности использования СВЧ излучения для инициирования перестроения структуры полярных полимеров с целью получения необходимых в конкретном случае свойств.

3 Впервые проведена систематизация результатов исследований воздействия СВЧ излучения на полимерные материалы различной природы. Показано, что в результате СВЧ обработки полимерных материалов изменяются их свойства за счет конформационных превращений в структуре полимера, вызванных увеличением кинетической гибкости цепи полимера и изменением плотности молекулярной упаковки междоменных областей под воздействием электромагнитного излучения.

4 Установлено, что поглощающая способность СВЧ излучения полярных полимеров существенно выше, чем неполярных вследствие значительного дипольного момента, в результате чего можно добиться более глубокого перестроения структуры полярных полимеров. В частности, перестроение полимерного материала на основе поливинилхлорида происходит при удельной энергии излучения в интервале 102,5...205,8 кДж/кг и продолжительности обработки не более трех минут.

5 Разработана методология построения новых и совершенствования существующих СВЧ установок обработки полимерных материалов, основанная на поэтапном изучении проникающей способности СВЧ излучения в полимеры различной природы, влияния различных параметров энергетического потока на структуру полимеров, особенностей формирования физико-механических и эксплуатационных свойств полимеров в ходе проведения данного вида обработки.

Основные работы, опубликованные по материалам диссертации:

- в вудецих рецензируемых журналах и изданиях, утвержденных ВАК РФ:

1. Стрельцов О.Б Исследование влияния энергии электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на структуру и свойства полимерных изоляционных материалов / Абуталипова Е.М., Стрельцов О.Б., Павлова И.В., Гюльмалиев Э.А.// Нефтегазохимия. - 2016. - № 4. - С. 51-55.

2. Исследование влияния энергетического потока свч-излучения на строение и свойства полимерных изоляционных материалов / Абуталипова Е.М., Бугай Д.Е., Авренюк А.Н., Стрельцов О.Б., Сунгатуллин И.Р. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2016. - № 3. - С. 40-43.

- в публикациях в изданиях, включенных в международные базы Web of Science и Scopus:

3. Investigation of the effect of microwave-radiation energy flux on the structure and properties of polymeric insulating materials / Abutalipova E.M., Bugai D.E.,

Avrenyuk A.N., Streltsov O.B., Sungatullin I.R. // Chemical and Petroleum Engineering. 2016. T. 52. № 3. С. 212-216.

- в материалах различных конференций:

4. Стрельцов О.Б. Особенности влияния термомеханической предыстории полимера на технологию СВЧ обработки / О.Б. Стрельцов И.В. Павлова, Д.Ф. Галимова // материалы XV-ой международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела», посвященной 100-летию Республики Башкортостан 2017. – С. 221- 225.

5. Стрельцов О.Б. Особенности динамического поведения гладких круговых цилиндрических многослойных оболочек при воздействии на них внутреннего избыточного давления / Печерских А.А., Печерских А.Н. // Материалы XXXV-й Всероссийской научно-технической конференции "Проблемы эффективности и безопасности функционирования сложных технических и информационных систем".- г. Серпухов, 2016 г. – С. 228-230.

6. Павлов А.А. Оценка эффективности тестово-кодовой коррекции ошибок устройства хранения информации специализированных ЭВМ / Машков Р.С., Стрельцов О.Б., Сорокин Д.Е. // Материалы XXXV-й Всероссийской научно-технической конференции "Проблемы эффективности и безопасности функционирования сложных технических и информационных систем".- г. Серпухов, 2016 г. – С. 22-23.

7. Павлов А.А. Тестово-кодовая коррекция ошибок устройства хранения информации специализированных ЭВМ / Еремин Д.Б., Стрельцов О.Б., Сорокин Д.Е. // Материалы XXXV-й Всероссийской научно-технической конференции "Проблемы эффективности и безопасности функционирования сложных технических и информационных систем".- г. Серпухов, 2016 г. – С. 20-22.