

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В. А. Банний¹, И. В. Царенко²

¹ К. т. н., доцент, доцент кафедры медицинской и биологической физики УО «Гомельский государственный медицинский университет», Гомель, Беларусь, e-mail: bannyi@hotmail.com

² К. т. н., доцент, доцент кафедры технология машиностроения УО «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого», Гомель, Беларусь, e-mail: tsarenkoira@gstu.by

Реферат

Дана характеристика материалов, применяемых в качестве электромагнитных экранов. Установлены основные технологические параметры формирования волокнистого композиционного радиопоглощающего материала (РПМ) на основе полиэтиленовой матрицы, наполненной магнитомягким ферритом (ММФ), методом аэродинамического диспергирования расплава. Методом электронной микроскопии изучены структурные особенности волокнистого РПМ, модифицированного ММФ.

Ключевые слова: радиопоглощающие материалы, волокнистые композиционные полимерные материалы, метод аэродинамического диспергирования расплава.

TECHNOLOGICAL FEATURES OF RADIOABSORBING FIBROUS POLYMER COMPOSITES FORMATION

V. A. Bannyi, I. V. Tsarenko

Abstract

Characterization of materials for electromagnetic screens was done. Basic technological parameters for formation of fibrous polymer radioabsorbing materials (RAM) based on modified by soft ferrite (SF) polyethylene using the melt blowing technique. Structural features of fibrous SF-containing RAM were investigated by electron microscopy technique.

Keywords: radioabsorbing materials, fibrous polymer composites, melt-blowing technique.

Введение

В связи с интенсивным развитием радио- и электронной техники к естественному фоновому радиоизлучению Земли добавились новые источники электромагнитного излучения. Это, прежде всего, сотовая и спутниковая связь, системы навигации и радиолокации, радиотехнические установки, бытовая и медицинская радиотехника и др. Во многих из этих технических систем используется энергия электромагнитных волн сверхвысоких частот (СВЧ). При эксплуатации радиотехнических систем СВЧ возникают проблемы электромагнитной безопасности. Повышенные уровни электромагнитных полей и излучений оказывают отрицательное влияние на биологические объекты, организм человека. Кроме этого, паразитные переотражения и интерференция электромагнитных волн могут быть серьезным источником помех для эффективного функционирования технических устройств СВЧ. Они обостряют проблему электромагнитной совместимости радиоэлектронных средств и систем защиты информации.

Эффективным средством обеспечения требований электромагнитной экологии, электромагнитной совместимости и электромагнитной безопасности являются электромагнитные экраны. Один из наиболее перспективных способов экранирования СВЧ-излучений связан с применением полимерных композитных РПМ [1–3]. Свою нишу в современном разнообразии РПМ занимают волокнистые полимерные композиты благодаря оптимальному сочетанию целого ряда полезных свойств: они легкие, могут работать одновременно как радиопоглопители, теплозащита, шумоизоляция, что обуславливает эффективность их применения в гражданском и военном строительстве, для создания маскирующих изделий военного и гражданского назначения. Необходимость такой защиты продиктована тем, что мощный электромагнитный импульс может моментально вывести из строя практически любую незащищенную радио- и электронную технику.

Данная работа посвящена разработке радиопоглощающего волокнистого полимерного композиционного материала на основе полиэтилена. Выбор полиэтилена в качестве полимерного связующего обусловлен выгодным сочетанием его свойств: высокой химической стойкостью, удовлетворительными механическими харак-

теристиками, технологичностью переработки и низкой стоимостью. Основной акцент в исследовании сделан на изучении влияния технологических факторов процесса аэродинамического диспергирования расплава на качество (адгезию частиц наполнителя к полимерному волокну, структурные параметры) радиопоглощающего волокнистого полимерного композита.

Материалы и методика эксперимента

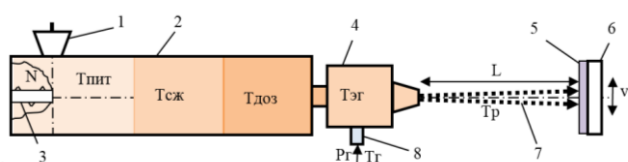
В качестве полимерного связующего использовали полиэтилен высокого давления (ПЭ, ГОСТ 16803-070). В качестве наполнителя – магнито-мягкий феррит (ММФ, ТУ 6-09-5111-84 марка 2500 НМС). Концентрация наполнителя – 30 масс %. По проведенной ранее рецептурной оптимизации состава материала на образцах, полученных методом термического прессования, наилучшие радиопоглощающие характеристики показали материалы, содержащие 38 масс % наполнителя [4]. В качестве пластификатора использовали диоктилфталат в количестве 0,5 масс %. Волокнистый материал формировали на лабораторной установке для переработки полимеров пневмоэкструзионным методом (метод аэродинамического диспергирования расплава, метод melt-blowing) [5]. Установка оснащена одношнековым экструдером с диаметром шнека 20 мм и одно сопловой распылительной головкой.

Исследование структурных элементов волокнистого материала, таких как диаметр волокна, плотность упаковки, проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo 982.

Результаты исследования

На сегодняшний день существует достаточно большое количество методик введения частиц наполнителя в волокнистую полимерную матрицу. Самым простым способом наполнения волокнистого РПМ частицами ММФ является введение порошка наполнителя в газо-полимерный поток сразу после выхода полимера из экструзионной головки 4 (рисунок 1). В результате такой технологии частицы закрепляются на волокнах, находящихся в вязкотекучем состоянии. При этом порошок наполнителя можно подавать в различных

направлениях: как перпендикулярно газо-полимерному потоку, так и противотоком газо-полимерному потоку. Но ни один из этих вариантов не позволил получить материал с наполнением более 20 масс % ММФ размером частиц более 10 мкм. Приемлемой адгезией наполнителя к основе обладали только материалы, наполненные ММФ с размером частиц менее 10 мкм (таблица 1). Увеличение концентрации более крупных частиц приводит к существенному ослаблению адгезионной связи ММФ-ПЭ. Проведенные ранее исследования по изучению влияния концентрации и размера частиц ММФ на радиопоглощающие характеристики композита [4] показали, что для расширения области защитного действия и достижения максимального защитного эффекта материала требуется наполнение полимерной матрицы полидисперсными частицами. Рассеяние электромагнитных волн (ЭМВ) происходит вследствие многократных внутренних переотражений ЭМВ главным образом от мелких частиц, тогда как эффект поглощения определяется преимущественно содержанием крупных частиц. Поскольку наилучшими радиозащитными свойствами обладают материалы с размером частиц более 10 мкм и содержанием наполнителя 38–40 масс % [4], данная технология наполнения РПМ принята как неприемлемая. Кроме этого для нее характерен и очень большой расход наполнителя.



1 – бункер; 2 – экструдер; 3 – шнек; 4 – распылительная головка; 5 – волокнистая масса; 6 – формообразующая подложка; 7 – газо-полимерный поток; 8 – патрубок подачи сжатого воздуха

Рисунок 1 – Схема технологического процесса формирования волокнистого полимерного материала:

Таблица 1 – Технологии наполнения волокна крупнодисперсными твердыми частицами ММФ

Технология наполнения волокна твердыми частицами	Качество наполнения волокна (адгезия наполнителя к полимеру, расход наполнителя) частицами ММФ различных размеров			
	1–10 мкм	10–50 мкм	50–100 мкм	100–150 мкм
Введение порошка наполнителя в газо-полимерный поток с подачей перпендикулярной газо-полимерному потоку	+/-	-	-	-
	большой расход наполнителя, слабая адгезия			
Введение порошка наполнителя в газо-полимерный поток с подачей противотоком газо-полимерному потоку	+/-	-	-	-
	большой расход наполнителя, слабая адгезия			
Введение порошка наполнителя обсыпанием на осажденную на подложку волокнистую массу	+/-	-	-	-
	слабая адгезия			
Совместная переработка в экструдере: смешивание порошка наполнителя с полимером в процессе переработки	+	+/-	-	-
		неравномерное распределение наполнителя в материале		засорение экстр. головки
Совместная переработка в экструдере: смешивание порошка наполнителя с полимером предварительно с изготовлением гранулята	+	+	+/-	-
				засорение экстр. головки

Введение порошка ММФ обсыпанием на волокнистую массу 5, осажденную на подложку 6 (рисунок 1), также не позволило получить РПМ с необходимой степенью наполнения и размерами частиц ММФ из-за слабой адгезии частиц, крупнее 10 мкм.

При совместной переработке полиэтилена с ММФ смешивание порошка наполнителя с полимером происходит в экструдере 2. Используя такую технологию наполнения, можно получить удовлетворительный по показателям адгезии РПМ с размерами частиц до 50 мкм. Однако для материалов, наполненных ММФ с размерами более 10 мкм, отмечается неравномерное распределение частиц

наполнителя в материале. Наблюдалось оседание более крупных частиц наполнителя при больших концентрациях в процессе переработки в экструдере. А наполнение по этой технологии материала ММФ с размерами более 100 мкм приводило к засорению экструзионной головки.

Получение волокнистого РПМ, модифицированного ММФ частицами с размером более 10 мкм и в концентрации 30–32 масс % оказалось возможным только в результате переработки в экструдере предварительно изготовленного гранулята полимера с наполнителем. Но даже с использованием этой технологии наполнения получить волокнистый РПМ, модифицированный частицами более 100 мкм, не удалось также из-за засорения экструзионной головки частицами ММФ.

Качество и структурные особенности волокнистого РПМ определяются множеством технологических показателей процесса аэродинамического диспергирования расплава. Во-первых, плотность и качество упаковки материала в целом определяются достигнутой в результате нагрева в экструдере текучести расплава полимера. Существует зависимость показателя текучести расплава от распределения температур по зонам экструдера (градиент температур) [5]. Всего в процессе экструзии выделяют три основные температурные зоны, определяющие достигаемую текучесть расплава (рисунок 1): зона питания, характеризуемая температурой $T_{пнт}$; зона сжатия (зона пластификации), характеризуемая температурой $T_{сж}$; зона дозирования (зона выдавливания), характеризующаяся температурой $T_{доз}$. Очень важной характеристикой при формировании волокна является также температура экструзионной головки $T_{эг}$. Для наиболее эффективного выдавливания экструдата и получения качественного волокна необходимо добиться показателя текучести расплава порядка 0,2 г/мин. Значения температур в различных областях экструдера устанавливаются экспериментально в зависимости от материала гранулята (полимерной матрицы и наполнителей). Для исследуемого состава (ПЭ+30 масс % ММФ) требуемая текучесть расплава была достигнута при $T_{пнт} = 185 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{сж} = 325 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{доз} = 430 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{эг} = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

На качество и структурные особенности экструдата, такие как: плотность упаковки волокон и их диаметр, прочность когезионного взаимодействия между слоями оказывают существенное влияние частота вращения шнека N , расстояние от сопла до формообразующей поверхности L , температура распыляющего воздуха T (рисунок 1).

Увеличение частоты вращения шнека N ведет к увеличению диаметра волокон и плотности материала (таблица 2). Но, помимо структурных характеристик, частота вращения шнека влияет на прочность получаемого материала и на производительность процесса экструзии: с увеличением скорости вращения растет производительность. Однако, в связи с тем, что пропускная способность распылительной головки намного ниже производительности экструдера, при больших скоростях вращения шнека возникает опасность перегрева расплава в камере экструдера и термоокислительной деградации его макромолекул. И поскольку твердые частицы наполнителя накапливают дополнительную теплоту, то с увеличением содержания наполнителя растет вероятность термоокислительной деградации материала. При частоте вращения шнека 10 мин⁻¹ наблюдалась слишком низкая производительность процесса, а при 30 мин⁻¹ ухудшались прочностные свойства материала, в качестве оптимального значения частоты вращения шнека было выбрано значение 20 мин⁻¹.

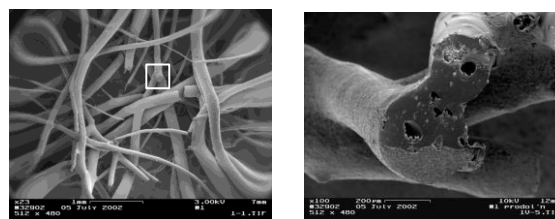
Одним из важнейших технологических факторов, определяющих структуру волокнистого материала и его качество, является расстояние от сопла экструзионной головки до формообразующей поверхности L . Именно в пространстве между соплом и оправкой происходит диспергирование расплава и вытягивание волокна. Поэтому, если расстояние недостаточное для вытягивания волокна, то структура материала наполняется затвердевшими частицами – бусинками (как при $L = 15 \text{ см}$). С другой стороны, при $L = 25 \text{ см}$ терялась стабильность формы из-за ослабления когезионного связывания волокон вследствие их остывания при транспортировании в газовом потоке. Такой материал приобретал структуру ваты, состоящей из отдельных волокон. В качестве оптимального расстояния от сопла экструзионной головки до формообразующей поверхности было выбрано значение $L = 18 \text{ см}$.

Таблица 2 – Влияние технологических характеристик на структурные особенности волокнистого РПМ

Технологические характеристики процесса экструзии	Объемная плотность упаковки, г/см ³	Диаметр волокон, мкм	Особенности	
Частота вращения шнека N , мин ⁻¹ ($L = 18$ см, $P = 100$ кПа, $T = 50$ °С)	10	0,2	20–250	низкая производительность
	20	0,3	20–350	–
	30	0,6	50–400	термоокислительная деструкция макромолекул полимера
Расстояние от сопла до формообразующей поверхности L , см ($N = 20$ мин ⁻¹ , $P = 100$ кПа, $T = 50$ °С)	15	0,5	20–200	«бусинки», т. к. нет достаточной вытяжки волокон
	18	0,3	20–350	–
	25	0	50–500	теряется стабильность формы, много отдельных несвязанных волокон, т.к. ослабилось когезионное связывание из-за остывания волокон
Температура распыляющего газа T , °С ($N = 20$ мин ⁻¹ , $P = 100$ кПа, $L = 18$ см)	30	0,2	45–440	низкая производительность
	50	0,3	20–350	оптимальная энергоёмкость, средняя производительность
	150	0,8	5–30	высокая производительность, риск термоокислительной деструкции полимера

Еще один важный технологический фактор, определяющий качество получаемого волокнистого материала – температура распыляющего газа T (позиция 7 на рисунок 1). В погоне за высокой скоростью и высокой производительностью процесс пневмоэкструзии волокнистых материалов обычно ведется на грани термоокислительной деструкции полимера. Применение высоких температур обеспечивает, с одной стороны, низкую вязкость полимерной массы, позволяющую увеличить производительность процесса, а с другой – приводит к интенсивному окислению полимера и потере его механических характеристик. Оптимальный выбор температурного режима позволяет уменьшить энергоёмкость процесса, избежать термоокислительной деструкции всего материала, но повысить адгезионное взаимодействие полимера с наполнителем в результате только поверхностного окисления волокна. С ростом температуры распыляющего газа возрастает липкость волокон, растёт количество «мостиков» сварки между ними. Сваривание волокон обуславливает их более плотную упаковку в структуре материала [6]. В качестве оптимальной температуры распыляющего газа была выбрана $T = 50$ °С. Поток газа с температурой более низкой, чем температура плавления полимера (для нашего случая – 110 °С) позволяет сократить L (расстояние от сопла до формообразующей поверхности) и вести процесс без образования «бусинок» и других неоднородностей структуры.

Таким образом, экспериментальным путем были определены следующие технологические параметры: $N = 20$ мин⁻¹, $L = 18$ см, $T = 50$ °С. Такие режимы экструдирования позволяют получить структуру, представленную на рисунке 2, характеризующуюся стабильностью формы, объемной плотностью упаковки 0,3 г/см³, диаметром волокон, изменяющимся в диапазоне от 23 до 320 мкм. Частицы наполнителя не выступают за контуры волокна, не вызывают появления «бусинок» (затвердевших капелек расплава) и других неоднородностей волокнистого каркаса. По данным электронно-микроскопических исследований нетканые волокнистые РПМ представляют собой совокупность наполненных полимерных волокон, когезионно связанных в местах контакта. Частицы наполнителя ММФ закапсулированы внутри волокон (рисунок 2).



а – нетканый волокнистый РПМ состава ПЭ + ММФ;
б – поперечный срез волокон

Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения

Заключение

Установлены основные технологические параметры для формирования волокнистого композиционного РПМ на основе полиэтиленовой матрицы, наполненной ММФ, методом аэродинамического диспергирования расплава. При частоте вращения шнека 20 мин⁻¹, расстоянии от сопла распылительной головки до формообразующей поверхности 18 см и температуре распыляющего воздуха 50 °С был получен волокнистый композиционный материал на основе полиэтиленовой матрицы, содержащий до 30 масс % частиц ММФ различной дисперсности. Методом электронной микроскопии были изучены его структурные параметры. Полученный материал характеризуется отсутствием дефектов структуры, затвердевших частиц-бусинок и других неоднородностей волокнистого каркаса; диаметром волокон, изменяющимся в диапазоне от 23 до 320 мкм, объемной плотностью упаковки 0,3 г/см³ и стабильностью формы.

Список цитированных источников

1. Банний, В. А. Радиопоглощающие материалы на основе полимерных композитов как средства защиты от СВЧ-излучения / В. А. Банний, А. В. Макаревич // Материалы международной науч. конф. по военнотехническим проблемам, проблемам обороны и безопасности, использованию технологий двойного применения. – Минск, 2003. – С. 104–105.
2. Банний, В. А. Радиопоглощающие материалы на основе полимерных композитов как средства обеспечения электромагнитной совместимости и безопасности радиоэлектронных систем / В. А. Банний, А. В. Макаревич, Л. С. Пинчук // Материалы V междунар. симпоз. по электромагнитной совместимости и экологии (ЭМС – 2003). – СПб., 2003. – С. 95–97.
3. Банний, В. А. Радиопоглощающие материалы на основе наполненного полиэтилена / В. А. Банний, И. В. Царенко // Вестник Гомельского государственного университета им. П. О. Сухого. – 2009. – № 3. – С. 3–6.
4. Банний, В. А. Влияние размерных и рецептурных параметров полимерных композитов на их радиофизические характеристики [Текст] / В. А. Банний, А. В. Макаревич, Л. С. Пинчук // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2000. – Т. 44, № 4. – С. 109–111.
5. Полимерные волокнистые melt-blown материалы / В. А. Гольдаде [и др.]. – Гомель : ИММС НАНБ, 2000. – 260 с.
6. Melt blowing: equipment, technology and polymer fibrous materials / L. S. Pinchuk [et al.]. – Berlin : Springer, 2002. – 212 p.

References

1. Bannyj, V. A. Radiopogloshchayushchie materialy na osnove po-limernyh kompozitov kak sredstva zashchity ot SVCh-izlucheniya / V. A. Bannyj, A. V. Makarevich // Materialy mezhdunarodnoj nauch. konf. po voennotekhnicheskim problemam, problemam obrony i bezopasnosti, ispolzovaniyu tekhnologii dvojnogo primeneniya. – Minsk, 2003. – S. 104–105.
2. Bannyj, V. A. Radiopogloshchayushchie materialy na osnove po-limernyh kompozitov kak sredstva obespecheniya elektromagnitnoj sovmestimosti i bezopasnosti radioelektronnyh si-stem / V. A. Bannyj, A. V. Makarevich, L. S. Pinchuk // Materialy V mezhdunar. simpoz. po elektromagnitnoj sovmestimosti i ekologii (EMS – 2003). – SPb., 2003. – S. 95–97.
3. Bannyj, V. A. Radiopogloshchayushchie materialy na osnove napolnennogo polietilena / V. A. Bannyj, I. V. Careno // Vestnik Gomeľ'skogo gosudarstvennogo universiteta im. P. O. Suhogo. – 2009. – № 3. – S. 3–6.
4. Bannyj, V. A. Vliyanie razmernih i recepturnyh parametrov polimernyh kompozitov na ih radiofizicheskie harakteristiki [Tekst] / V. A. Bannyj, A. V. Makarevich, L. S. Pinchuk // Doklady Nacional'noj akademii nauk Belarusi. – 2000. – T. 44, № 4. – S. 109–111.
5. Polimernye voloknistye melt-blown materialy / V. A. Gol'dade [i dr.]. – Gomeľ : IMMS NANB, 2000. – 260 s.
6. Melt blowing: equipment, technology and polymer fibrous materials / L. S. Pinchuk [et al.]. – Berlin : Springer, 2002. – 212 p.

Материал поступил 21.03.2023, одобрен 24.03.2023, принят к публикации 29.04.2023