

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА

и 14,3 моль/л NaOH с теми же добавками NaCl.

Так как $I_{gi} = B - A_{эфф.}/2,3RT$, то $A_{эфф.} = 2,3RT \times \text{tg}\alpha$.

Результаты расчета энергии активации приведены в таблице 2. Здесь же указаны значения стационарного потенциала стали Ст 3 в растворах различного количественного и качественного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значения эффективной энергии активации находятся в интервале от 2580,97 до 13560,0 Дж/моль. Сопоставление энергии активации исследуемого коррозионного процесса с энергией активации вязкого течения позволило установить диффузионную кинетику коррозионного процесса.

Во всех исследуемых растворах коррозия малоуглеродистой стали протекает с кислородной деполяризацией и лимитируется стадией диффузии растворенного кислорода,

что подтверждается низкими значениями рассчитанной энергии активации анодного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачев С. В. Влияние температуры на электролиз, как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Четвертое совещания по электрохимии. Сб. научных трудов – М.: АН СССР, 1959. – С. 61-71.
2. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Г. Кеше. – М. : Металлургия, 2004. 400 с.
3. В. В. Экилик, Е. Н. Балакшина // Коррозия: материалы, защита. – 2008. № 2. – С. 2-6.
4. ГОСТ 9.908-85. Методы коррозионных испытаний. Общие требования – Введ. 1986-10-05. – М. : Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1986. – 19 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА

А.Ю. Данилов, П.М. Пахомов, О.В. Малышкина, И.В. Платонова

Получен новый композиционный материал на основе матрицы из смеси поливинилиденфторид (ПВДФ) / полиамидбензимидазол (ПАБИ) и пьезокерамики НЦТС-1 в качестве наполнителя. Исследованы диэлектрические свойства композиционных материалов со связностью 0 – 3 типа. Обнаружено высокое значение диэлектрической проницаемости композиционного материала в электрических полях при низких частотах.

ВВЕДЕНИЕ

Среди новых материалов, способных эффективно преобразовывать механическое воздействие в электрический заряд, всё большее внимание привлекают электроактивные полимеры [1]. В 60-х годах XX века был открыт пьезоэффект в электретах из поливинилиденфторида (ПВДФ). У первых образцов величина пьезомодуля была относительно невелика, однако после ориентационной вытяжки пленок из ПВДФ [2] или же их поляризации пьезомодуль возрастал в несколько раз. Другим преимуществом ПВДФ являлось то, что из него легко получать тонкие пленки [1].

При кристаллизации ПВДФ возможно

образование разных модификаций: α , β , γ и α_p . Особый интерес представляет кристаллическая β -фаза, которая построена из транс-конформаций молекулярной цепи. Наличие высоко электроотрицательных атомов фтора и соответственно больших дипольных моментов обуславливает электроактивное поведение полимера [3]. Получить пленку из ПВДФ возможно двумя путями: кристаллизацией из раствора и кристаллизацией из расплава. В первом случае, как правило, в полимере преобладает слабополярная α -фаза, которая не представляет особого интереса. Во втором случае кристаллизация проходит с преобладанием полярной β -фазы. Одним из способов увеличения содержания полярной

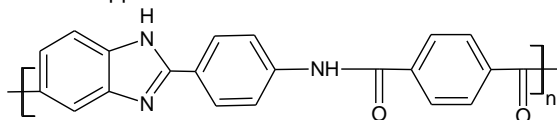
β -фазы является ориентационная вытяжка [4]. В настоящее время на основе ПВДФ и его сополимеров уже получают композиционные материалы с неплохими сегнетоэлектрическими свойствами.

Повышенный интерес среди электроактивных материалов также представляют композиты с матрицей на основе термостойких и прочных ароматических полиамидов [5]. К таким полимерам относится полиамидбензимидазол (ПАБИ), имеющий температуру стеклования 350°C и используемой для производства высокопрочных термостойких волокон под торговой маркой «Армос».

Цель данной работы заключается в создании «растворным методом» новых композиционных материалов на основе матрицы из смеси полимеров (ПВДФ и ПАБИ), обладающих хорошими сегнетоэлектрическими и термическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали поливинилиденфторид $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ в виде порошка марки ПВДФ Ф-2М, синтезированный на Охтинском производственном объединении «Пластполимер» г. Санкт-Петербург и раствор полиамидбензимидазола (ПАБИ) (конц. 4,35%) изготовленного на Тверском производственном объединении «Химволокно».



Для приготовления композиционных полимерных пленок был использован метод формования из раствора. В раствор ПАБИ вносился порошок ПВДФ в соотношении 1:1, после чего добавлялся растворитель диметилацетамид (ДМАА). Полученная смесь нагревалась до 80°C , для удаления пузырьков воздуха из смеси, и перемешивалась в течение 10-15 мин. Полученный однородный раствор охлаждался до комнатной температуры, далее в него вносился порошок пьезокерамики НЦТС-1 в различных процентных соотношениях для придания сегнетоэлектрических свойств композиту. После чего раствор снова нагревали до 80°C и перемешивали в течение 10-15 мин. Гомогенный раствор выливался тонким слоем на стекло и помещался в сушильный шкаф, где выдерживался в течение 1,5 – 2,0 ч при температуре 140°C , до постоянной массы пленки. Толщина пленочных образцов составляла 30 – 70 мкм., в зависимости от процентного содержания наполнителя. Полученные образцы не под-

вергались внешним воздействиям (ориентационная вытяжка, поляризация, облучение и т.д.)

В работе удалось получить новый пленочный композиционный материал на основе матрицы из смеси полимеров ПВДФ, ПАБИ состава 1:1, и пьезокерамики НЦТС-1.

Поскольку при формовании пленок из раствора, как правило, получались пористые образцы, то их пористость оценивали с помощью метода ИК-спектроскопии [6].

Для исследования сегнетоэлектрических свойств на поверхность образцов наносились серебряные электроды. Исследование диэлектрических характеристик пленок осуществляли с помощью полуавтоматического универсального моста Tesla VM-509 в температурном интервале от $25 - 160^{\circ}\text{C}$. Для исследования электрического гистерезиса использовалась установка на основе схемы Соiera – Тауэра [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа пористой структуры были записаны ИК спектры пленочных образцов. Видно, что пленки проявляют различный рассеивающий эффект (рисунок 1).

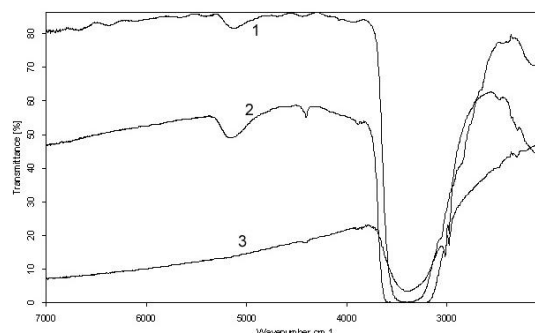


Рисунок 1. ИК спектры пропускания пленок: ПАБИ (1), ПВДФ (2), ПАБИ+ПВДФ (3)

Исходя из этих данных, в соответствии с методикой, приведенной в работе [6], были рассчитаны распределения пор по размерам, представленные на рисунке 2, из которого видно, что средний диаметр пор пор в образцах имеет микронный размер (1–3 мкм).

Как правило, при кристаллизации ПВДФ из раствора образуется преимущественно неполярная α -фаза, которая не вызывает особого интереса. При анализе ИК спектров (рисунок 3) видно, что у матрицы на основе смеси полимеров имеются полосы поглощения на частотах 510 см^{-1} и 442 см^{-1} , которые характерны для кристаллической β -фазы, которая в свою очередь является полярной. У

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА

пленки ПВДФ в данной области характерных полос не наблюдается.

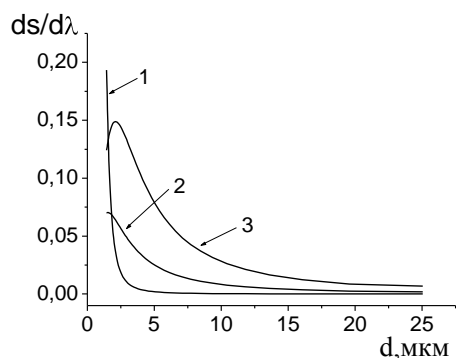


Рисунок 2. Распределение пор по размерам в пленках: ПАБИ (1), ПВДФ (2), ПАБИ+ПВДФ (3)

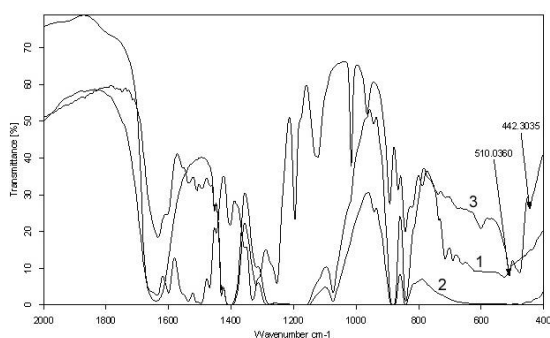


Рисунок 3. ИК спектры пропускания пленок: ПАБИ (1), ПВДФ (2), ПАБИ+ПВДФ (3)

При анализе температурной зависимости диэлектрической проницаемости композиционных материалов (рисунок 4) у всех образцов наблюдается максимум, в величину которого вносят свой вклад частицы пьезокерамики.

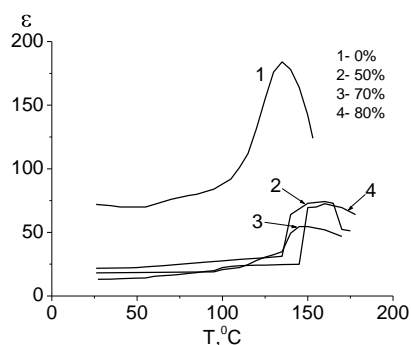


Рисунок 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости композитов с различным процентным наполнением НЦТС-1

Наличие высокого значения диэлектрической проницаемости у чистой полимерной матрицы вероятно связано подвижностью полимерных цепочек в электрическом поле. В

композиционных материалах на основе матрицы из смеси полимеров ПВДФ и ПАБИ значение диэлектрической проницаемости меньше, т.к. внесение в полимерную матрицу частиц керамики уменьшает подвижность полимерных цепочек.

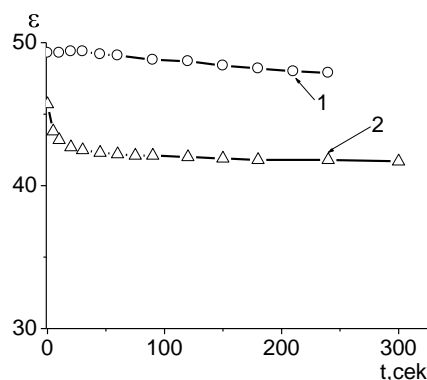


Рисунок 5. Зависимость риверсивной диэлектрической проницаемости полимерной матрицы от времени при различных электрических полях: 1- 10 В, 2- 20 В

В постоянном электрическом поле изучаемые образцы ведут себя неоднозначно. У чистой матрицы наблюдается незначительное падение емкости (рисунок 5) в начальный момент времени, при подачи на образец электрического поля. У композиционных же материалов наблюдается стабильное во времени значение диэлектрической проницаемости.

Изучение частотных зависимостей эффективной диэлектрической проницаемости в переменном поле 1 В (рисунок 6) показало, что при низких частотах (4 Гц) исходная полимерная матрица и композиты на ее основе проницаемости.

С увеличением частоты происходит падение ϵ , и, начиная с частоты 100 Гц и выше, диэлектрическая проницаемость низкая, и ее изменения практически не происходит. Полученные результаты можно объяснить тем, что при высоких частотах полимерные цепи не успевают перестраиваться при изменении электрического поля и, вследствие этого, полимерная матрица находится в стабильном состоянии, т.е., внутри самой полимерной матрицы не происходит никаких перегруппировок полимерных цепочек. У полимерной матрицы при частотах < 20 Гц значение диэлектрической проницаемости примерно в 2 раза выше, чем у композита на ее основе с 50% содержанием пьезокерамики (рисунок 6). Вероятно, это связано с экранированием электрических зарядов на частицах сегнето-

керамического наполнителя полимерной матрицей.

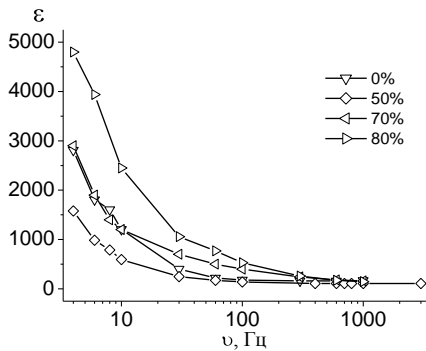


Рисунок 6. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля, при напряжении 1 В для композитов с различным содержанием НЦТС-1

Для данных материалов исследовалось поведение тангенса потерь при наложении и снятии постоянного электрического поля. У полимерной смеси подвергшейся нагреву до 160 °С наблюдается резкое увеличение тангенса потерь (рисунок 7а). При подаче на образец постоянного поля происходит падение $\text{tg}\delta$ более чем в 2 раза, после снятия поля $\text{tg}\delta$ начинает возрастать практически до исходного значения. В образце, который не подвергался термическому воздействию значение $\text{tg}\delta$ значительно ниже (рисунок 7б). Важно заметить, что при постоянном поле у полимерной матрицы тангенс потерь падает, но незначительно, а после снятия поля он начинает возрастать, но не до исходного значения, а несколько ниже. В композите на основе матрицы из смеси полимеров и частиц пьезокерамики, который не подвергался термическому воздействию, никаких изменений диэлектрических характеристик не происходит: при электрическом поле 10В $\text{tg}\delta=0,15$, а при 20В $\text{tg}\delta=0,14$.

После температурного воздействия значение $\text{tg}\delta$ возрастает в 2 раза и так же происходит релаксация в постоянном поле с течением времени. Введение в полимерную матрицу частиц пьезокерамики приводит к существенному снижению тангенса диэлектрических потерь (рисунок 8).

Проведенные исследования показали, что у всех образцов, как чистой полимерной матрицы, так и у композитов на ее основе наблюдается зависимость диэлектрической проницаемости от частоты измеряемого поля. При увеличении частоты имеет место резкое падение диэлектрической проницаемости. Обнаружено высокое значение диэлектри-

ческой проницаемости матрицы на основе смеси полимеров, которое в несколько раз превышает значение диэлектрической проницаемости отдельно взятых полимеров (таблица).

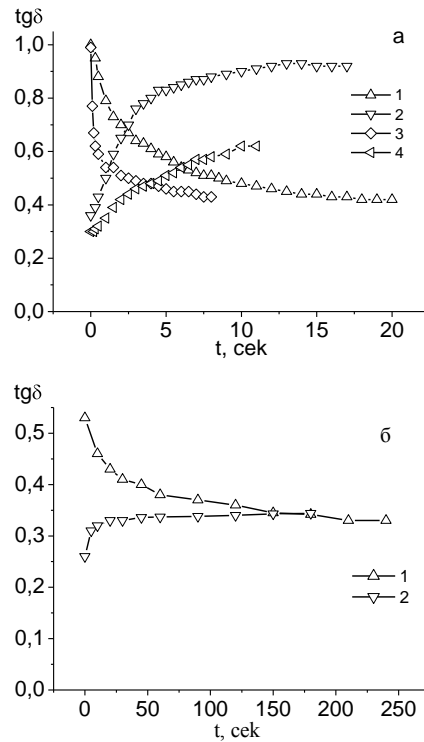


Рисунок 7. Зависимость тангенса потерь от времени для чистой полимерной матрицы: при наложении поля 10 В: а–после нагрева кривая 1, б–до нагрева кривая 1, снятие поля кривые 2а, 2б; при наложении поля 20 В кривая 3а, при снятии кривая 4а

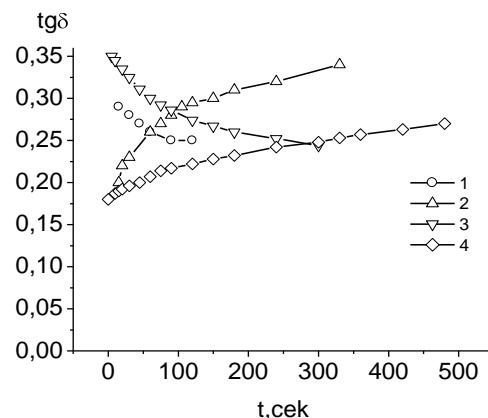


Рисунок 8. Зависимость тангенса диэлектрических потерь от времени для композиционного материала при наложении электрического поля 10 В кривая 1, при снятии кривая 2; при наложении поля 20 В кривая 3, при снятии кривая 4

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА

Таблица

Значения диэлектрической проницаемости для различных полимерных матриц

	ПАБИ	ПВДФ	ПАБИ+ПВДФ
ϵ	3,75	16,5	72

В постоянном электрическом поле композиционные материалы находятся в стабильном состоянии (имеют постоянную емкость и $\tan\delta$), что является положительной характеристикой материала. Существенное влияние оказывает термическое воздействие, после которого происходит увеличение тангенса потерь, но у композитов он значительно ниже, чем у чистой полимерной матрицы.

Полученная полимерная матрица из смеси полимеров ПВДФ+ПАБИ имеет существенно более высокое значение диэлектрической проницаемости, чем отдельно взятые исходные полимеры. Это позволит в дальнейшем получать полимерные композиционные материалы с высокими диэлектрическими свойствами, что является одним из необходимых условий их применения в микроэлектронике в качестве эффективных пьезодатчиков и преобразователей сигналов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриев И.Ю. Электроактивные полимерные системы на основе пористых пленок поливинилиденфторида, автореферат. 2007. С.-Пб.
2. Луцейкин Г.А. // Физика твердого тела. 2006. Т.46, С. 963.
3. M.C. Branciforti, V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, R. Gregorio, Jr. // J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics. 2007. V.45, 2793.
4. Солнышкин А.В., Wegener M., Kunstler W., Gerhard-Multhaupt R. // Физика твердого тела. 2008. Т.50, вып.3, С. 542.
5. Платонова И.В., Сидоров О.В., Татарский С.А. // Физико-химии полимеров. Тверь, 2004. Вып.10, С. 34.
6. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn K.-J., Пахомов П.М. // Высокомолекулярные соед. 2008. Т.50Б, №6. С.1116.
7. Желудев И.С. «Основы Сегнетоэлектричества». 1973.М., Атомиздат. С.472.
8. Naegele D., Yoon D.Y. // Appl.Phys.Lett. – 1978. – V.33. N2.- P. 132-137.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ В ЛОПАСТНОМ СМЕСИТЕЛЕ

В.А. Кудрявцев, Н.С. Левина, С.А. Светлов

Исследован процесс перемешивания компонентов смесевых составов в лопастном смесителе. Рассмотрено влияние скорости вращения вала перемешивающего устройства на мощность потребляемую приводом смесителя. В результате проведенного исследования определены технологические режимы процесса перемешивания компонентов смеси. Разработана методика определения коэффициентов сопротивления перемешиваемых сред в смесителе с лопастной и рамной мешалками.

Процесс смешивания компонентов имеет большое значение в различных отраслях промышленности при получении порошкообразных и высоковязких составов и смесей, в том числе в производстве промышленных взрывчатых веществ (ВВ). Из смесевых взрывчатых веществ наиболее широко применяются в промышленности взрывчатые вещества на основе аммиачной селитры: аммониты, аммотолы, детониты, углениты и другие ВВ [1].

Промышленные взрывчатые вещества классифицируют по области использования и

условиям безопасного их применения. К классу предохранительных ВВ, предназначенных для использования при добыче угля в угольных шахтах опасных по газу и пыли, относятся нитроглицериновые углениты марок Э-6 и № 5. Угленит Э-6 относится к ионообменным ВВ, в исходном составе не содержит нитрата аммония. Нитрат аммония образуется в ультратонкодисперсном состоянии в результате обменной реакции в процессе взрыва между нитратом натрия и хлористым аммонием, составляющим основу таких ВВ. Угленит представляет собой жирный на ощупь