УДК 620.179.132

Изучение структурных переходов в полимерах методом неразрушающего контроля
Study of structural transitions in polymers by non-destructive testing

О.Н. ПОПОВ[1], Н.Ф. МАЙНИКОВА[1], Н.В. КОСТРОМИНА[2], Т.П. КРАВЧЕНКО[2], И.Ю. ГОРБУНОВА[2]

O.N. POPOV[1], N.F. MAINIKOVA[1], N.V. KOSTROMINA[2], T.P. KRAVCHENKO[2], I. YU. GORBUNOVA[2]

[1]ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
[2]ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
[1] Tambov State Technical University
[2] D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
maynikova.nf@yandex.ru, kravchenkopolimer@gmail.com

Представлены примеры реализации неразрушающего контроля структурных переходов в полимерных материалах. Метод определения значений температуры структурных переходов разработан на основе сформулированной краевой задачи нестационарной теплопроводности и её решения. При нагреве полимеров значения теплофизических свойств аномально изменяются в области структурного перехода. Представлены измерительная и тепловая схемы метода, структурная схема и описание измерительной системы. Приведены результаты экспериментальной реализации метода.

Ключевые слова: измерительная система, неразрушающий контроль, полимерный материал, структурный переход, теплофизические свойства

Examples of the implementation of non-destructive testing of structural transitions in polymer materials are presented. The method for determining the temperature of structural transitions is developed on the basis of the formulated boundary value problem of non-stationary thermal conductivity and its solution. When the polymers are heated, the values of the thermophysical properties change abnormally in the region of the structural transition. The measuring and thermal schemes of the method, the block diagram and the description of the measuring system are presented. The results of the experimental implementation of the method are presented.

Keywords: measuring system, unbrakable control, polymer material, structural transition, thermophysical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-11-13

Полимеры и композиты на их основе широко применяют в различных отраслях промышленности. Физическая структура полимеров характеризуется взаимным расположением макромолекул и их частей, в частности, кристаллической и аморфной структурами. Число кристаллических и аморфных форм в полимерах огромно, что обуславливает различные физические свойства, а также многообразие релаксационных явлений в полимерах [1–3]. Известно влияние процессов релаксации на скорость механизма разрушения, долговечность и прочность конкретных изделий из полимерных материалов [4]. Практическое использование полимерных материалов невозможно без глубокого изучения суперпозиций их состояний и переходов, информация о которых необходима для назначения технологических режимов их переработки и определения условий эксплуатации изделий [2]. Во многих случаях технические системы с деталями и узлами из полимерных материалов функционируют в режиме повышенных тепловых нагрузок. Отсюда в процессе проектирования и эксплуатации таких систем требуется, во-первых, применение полимерных материалов с более высокой теплопроводностью и, во-вторых, наличие информации о технологии получения таких полимерных материалов.

Известны контактные методы теплового неразрушающего контроля структурных переходов в полимерных материалах по изменениям их теплофизических свойств [5].

Указанные методы базируются на моделях плоского и сферического полупространств при воздействии на поверхность объекта исследования от круглого источника тепла постоянной мощности в виде диска, встроенного в подложку измерительного зонда (ИЗ). Однако данные методы имеют существенные ограничения по времени и температуре, так как при их использовании реализуется квазистационарная стадия [6–9]. В то же время достичь увеличения скорости нагрева поверхности объекта исследования, уменьшения ограничений по времени и температуре при неразрушающем контроле возможно при использовании теплопереноса от иных источников тепла без реализации квазистационарной стадии нагрева [10].

Контроль температурного распределения в полимерном материале осуществляли с использованием зондового метода, позволяющего осуществлять тепловое воздействие с постоянной мощностью от двух нагревателей в виде узкой полосы каждый [10]. В ходе эксперимента термоприемниками фиксируется зависимость избыточной температуры T поверхности полимера от времени: один термоприемник расположен на центральной оси контактной поверхности ИЗ между нагревателями, два других находятся по обе стороны от нее на осях нагревателей.

На рис. 1 представлены температурно-временные зависимости $T = f(\tau)$, полученные в ходе проведения эксперимента на изделии из наполненного коксом (углеродистый остаток, получаемый от прокаливания каменного угля) политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки Ф4К20.

Эксперименты проводились при мощности на нагревателях P_1 = 0,78 Вт и P_2 = 0,75 Вт с временным шагом измерения температуры $\Delta\tau$ = 1 с. Начальная температура опыта $T_н$ = 16°С, толщина исследуемого изделия $7 \cdot 10^{-3}$ м.

Термограмма 1 (рис. 1) зафиксирована термоприемником на центральной оси контактной поверхности ИЗ. Термограммы 2 и 3 (рис. 1) зафиксированы термоприемниками на центральных осях нагревателей.

Для расчета текущих значений теплофизических свойств термограмму, полученную экспериментально, пошагово разделили на интервалы с номерами точек 1, …, k; 2, …, k + 1; $n - k$ + 1, …, n, где

k – количество точек в интервале (целое нечетное положительное число $k \geq 3$); n – количество точек в термограмме; i – номер интервала (целое число $i = 1, \ldots, n - k$).

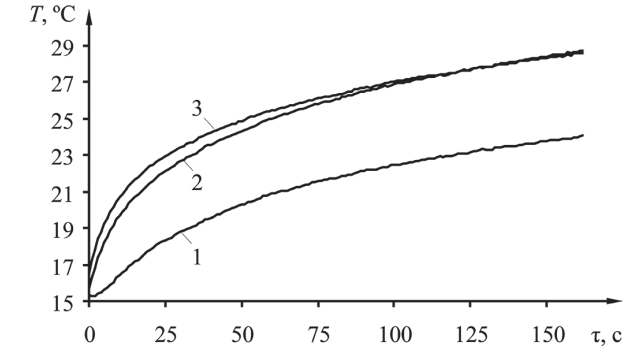

Рис. 1. Зависимости $T = f(\tau)$, зафиксированные на изделии из Ф4К20: *1* – на центральной оси контактной поверхности ИЗ между осями нагревателей; *2, 3* – на нагревателях 1 и 2.

Текущие значения теплофизических свойств по каждому интервалу имеют вид:

$$\lambda_i^* = \frac{\alpha}{b_{1i}};\ a_i^* = \sqrt{\exp\left[\frac{b_{0i}}{b_{1i}} - \beta\right]}; \qquad (1), (2)$$

$$\varepsilon_i^* = \frac{\lambda_i^*}{\sqrt{a_i^*}};\ c_{\rho i}^* = \frac{\lambda_i^*}{a_i^*}; \qquad (3), (4)$$

$$b_{1i} = \frac{\sum_{j=i}^{i+(k-1)} T_j (z_j - \bar{z}_i)}{\sum_{j=i}^{i+(k-1)} (z_j - \bar{z}_i)^2};\ \bar{z}_i = \frac{1}{k}\sum_{j=i}^{i+(k-1)} z_j; \qquad (5), (6)$$

$$b_{0i} = T_s - b_{1i}\bar{z}_i;\ T_s = \frac{1}{k}\sum_{j=i}^{i+(k-1)} T_j, \qquad (7), (8)$$

где λ – теплопроводность полимерного материала; a – температуропроводность полимерного материала; ε – тепловая активность полимерного материала; c_{ρ} – объемная теплоемкость полимерного материала; T_s – среднее значение температуры из k измерений в каждом интервале; T_j – температура на j-м шаге измерения; $z_j = h[\tau^2_j]$; b_{1i}, b_{0i} – текущие значения коэффициентов b_1 и b_0, определенных из термограмм, снятых на исследуемом ПМ и стандартном образце.

По термограмме 1 (рис. 1), полученной на изделии из Ф4К20, построены зависимости $b_{0i} = f(T_s)$ и $b_{1i} = f(T_s)$. Переход проявился при $T_{фп} = 20°C$. Данный материал относится к классу аморфно-кристаллических ПМ (рис. 2).

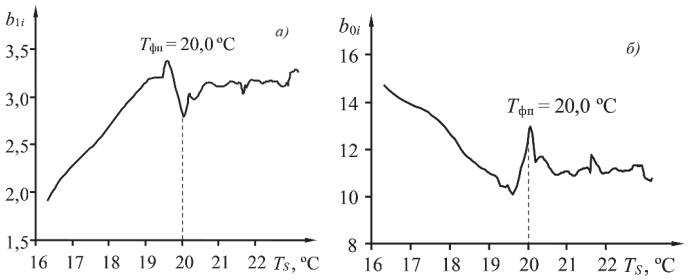

Рис. 2. Зависимости: а) $b_{1i} = f(T_s)$; б) $b_{0i} = f(T_s)$. Получены по термограмме, зафиксированной на изделии из Ф4К20.

При значениях температуры ниже $T = 19{,}6°C$ элементарная ячейка кристалла ПТФЭ состоит из 13 групп CF_2, выше $T = 19{,}6°C$ – из 15 групп CF_2. Триклиническая упаковка переходит в гексагональную.

На рис. 3 представлены зависимости $\varepsilon_i^* = f(T_s)$ и $c_{\rho i}^* = f(T_s)$ для изделия из поликапроамида (ПА6). Графики построены по термограмме (здесь не приведена), зафиксированной термоэлектрическим преобразователем, расположенным на горизонтальной (центральной) оси контактной поверхности ИЗ между нагревателями.

Эксперимент проводился при следующих значениях: мощность на нагревателях $P_1 = 0{,}86$ Вт и $P_2 = 0{,}73$ Вт; временной шаг измерения температуры $\Delta\tau = 0{,}3$ с; начальная температура опыта – $T_н = 19{,}5°C$. Толщина исследуемого изделия из ПА6 составляла $18{,}5 \cdot 10^{-3}$ м.

На представленных зависимостях (рис. 3) зафиксированы релаксационные переходы в ПА6 при $T_п = 27{,}1°C$ ($V = 2°C$/мин). Полученные результаты согласуются с известными данными, представленными в работах [4, 11]. Известно, что в ПА6 релаксационный α-переход связан с сегментальным движением в аморфной части полимера [4].

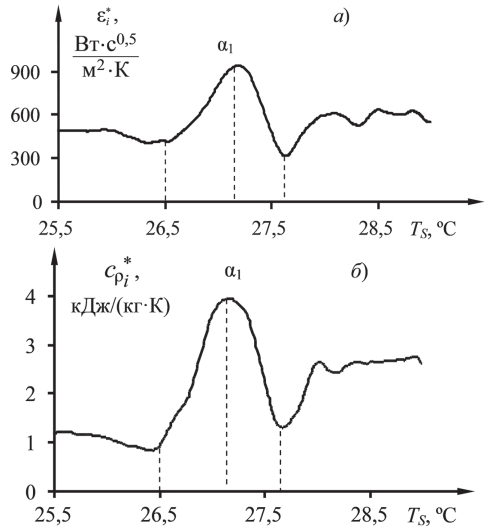

Рис. 3. Зависимости: а) $\varepsilon_i^* = f(T_s)$; б) $c_{\rho i}^* = f(T_s)$. Полимер – ПА6.

Известно, что в области структурных превращений ПМ наблюдаются аномалии, выражающиеся в скачках и разрывах на зависимостях ТФС от температуры (времени), которые могут быть зафиксированы по изменениям текущих значений коэффициентов математической модели b_1 и b_0 (или их дисперсий) [5]. Построив зависимости между каждым из коэффициентов модели и температурой исследуемого изделия, по характерным пикам определяют температурно-временные характеристики структурных превращений.

На рис. 4 представлены зависимости $b_{1i} = f(T_s)$ и $b_{0i} = f(T_s)$ для изделия из ПА6. Графики построены по термограмме (здесь не приведена). Условия экспериментов были следующие: мощность на нагревателях $P_1 = P_2 = 0{,}76$ Вт; временной шаг измерения температуры $\Delta\tau = 1$ с; начальная температура опыта $T_н = 20°C$; толщина исследуемого изделия $18{,}5 \cdot 10^{-3}$ м.

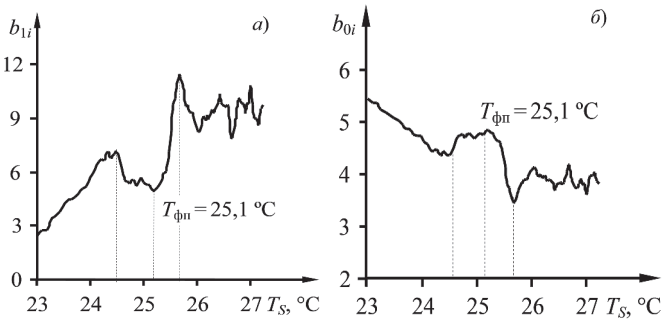

Рис. 4. Зависимости: а) $b_{1i} = f(T_s)$; б) $b_{0i} = f(T_s)$. Полимер – ПА6.

На представленных зависимостях зафиксирован твердофазный переход в ПА6 при $T_п = 25{,}1°C$ ($V = 2{,}5°C$/мин). Полученные результаты согласуются с известными данными: в ПА6 твердофазный переход обусловлен переходом одной кристаллической формы (гексагональная решётка) в другую (моноклинная решётка).

Таким образом, показана возможность неразрушающего контроля значений температуры структурных переходов (фазовых, релаксационных) в полимерных материалах с помощью разработанного метода.

Достоинство неразрушающего контроля – тепловое воздействие на исследуемое изделие осуществляется через небольшой участок его поверхности, где создаётся температурное поле. При разработке метода неразрушающего контроля применены решения краевых задач теплопроводности. Основываясь на возможностях практической реализации и простого математического описания теплового процесса в объекте контроля, была выбрана схема с двумя нагревателями в виде узкой полосы каждый.

Способ неразрушающего контроля реализован на базе современной микропроцессорной техники с использованием метода агрегатно-модульного построения измерительной системы из сравнительно ограниченного набора унифицированных, конструктивно законченных узлов и блоков.

Литература

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. 573 с.
2. Производство изделий из полимерных материалов / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко; под общ. ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 460 с.
3. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю. Физические и химические процессы при переработке полимеров. – СПб.: НОТ, 2013. – 314 с.
4. Карташов Э.М., Цой Б., Шевелев В.В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. – М.: Химия, 2002. – 736 с.
5. Майникова Н.Ф., Мищенко С.В., Жуков Н.П., Рогов И.В. Методы и средства неразрушающего теплового контроля структурных превращений в полимерных материалах. – Тамбов: ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 320 с.
6. Пат. 2493558 РФ, МПК G 01 N 25/02; G 01 N 25/18. Способ неразрушающего определения температурных характеристик структурных переходов в полимерных материалах / Н.Ф. Майникова, Н.П. Жуков, И.В. Рогов, А.А. Балашов, О.Н. Попов. Бюл. № 26 от 20.09.2013.
7. Об одном методе термического анализа для неразрушающего контроля теплофизических свойств полимеров/ Майникова Н.Ф., Муромцев Ю.Л., Рогов И.В., Балашов А.А. //Пластические массы. 2001. № 2. С. 33.
8. Об одном методе исследования твердофазных переходов в полимерах / Майникова Н.Ф., Муромцев Ю.Л., Жуков Н.П., Балашов А.А.// Пластические массы. 2002. № 6. С. 23.
9. Метод и измерительно-вычислительная система неразрушающего теплофизического контроля / Жуков Н.П., Майникова Н.Ф.// Пластические массы. 2005. №2. С. 39.
10. Мищенко С.В., Муромцев Ю.Л., Жуков Н.П., Майникова Н.Ф., Рогов И.В., Попов О.Н. Многомодельные методы в микропроцессорных системах неразрушающего контроля теплофизических характеристик материалов. – Тамбов: ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – 2012. – С. 48–52.
11. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. 384 с.