

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ СПОСОБ ИССЛЕДОВАНИЙ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Н. Ф. Майникова¹, А. А. Балашов², С. О. Васильев¹

*Кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника» (1),
«Энергоэффективные системы» (2),
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; teplotehnika@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: аморфная структура; неразрушающий метод; полимерный материал; релаксационный переход; тепловая активность; тепловое воздействие.

Аннотация: Представлены описание и примеры реализации неразрушающего способа исследования релаксационных переходов в полимерных материалах. Способ основан на регистрации изменений теплофизического свойства – тепловой активности. При нагреве полимеров значение тепловой активности аномально изменяется в областях релаксационных переходов. Представлены измерительная и тепловая схемы способа, структурная схема и описание измерительной системы. Приведены последовательность действий при реализации измерений и методика дифференцирования релаксационных и твердофазных превращений в полимерах. Работоспособность метода и реализующего его устройства подтверждены представленными результатами исследований на ряде полимерных материалов.

Обозначения и аббревиатуры

a – температуропроводность, м ² /с; c – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); c_n – теплоемкость единицы площади нагревателя, Дж/(м ² ·К); q – плотность теплового потока, Вт/м ² ; r – радиус, м;	v – скорость нагрева, °С/мин; ε – тепловая активность, Вт·с ^{0,5} /(м ² ·К); ρ – плотность, кг/м ³ ; τ – время, с.
---	--

Индексы

$R_{пл}$ – радиус плоского нагревателя, м; T – избыточная температура, К;	1, 2 – материалы первого и второго тел соответственно.
--	--

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. Известно влияние процессов релаксации на скорость механизма разрушения, долговечность и прочность конкретных изделий из полимерных материалов (ПМ). К таким процессам относятся β -, α -процессы и другие, температурные характеристики которых необходимо знать при эксплуатации полимерных изделий [1, 2].

Методы исследования ПМ: инфракрасная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, дифференциально-термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, диэлектрометрия и другие рассматриваются как разделы единой релаксационной спектроскопии. Методы исследования различных типов релаксационных процессов классифицируют исходя из вида физических воздействий, при помощи которых систему переводят из равновесного в неравновесное состояние. Различают механическое, электрическое, магнитное и температурное воздействия [3, 4].

В данной работе представлены результаты реализации неразрушающего теплового способа исследований релаксационных переходов в ПМ: капролоне, поликапроамиде и полиметилметакрилате.

Способ неразрушающего контроля (НК) температурных характеристик релаксационных переходов в ПМ основан на регистрации аномальных изменений теплофизического свойства – тепловой активности ε – в областях релаксационных переходов при нагреве изделий из ПМ с предварительной градуировкой измерительной системы по образцовым мерам [5 – 7].

Для разработки математических моделей определения теплофизических свойств (ТФС) материалов при НК использована следующая аналогия развития теплового процесса: на начальной стадии развития теплового процесса рассматривается задача распространения тепла от бесконечного плоского нагревателя с плотностью теплового потока q в плоском полупространстве; при больших значениях τ – в предположении, что плоский круглый нагреватель заменен эквивалентным ему поверхностным сферическим, рассматриваются задачи распространения тепла в сферическом полупространстве при нагреве и остывании.

Постановки краевых задач теплопроводности представлены в работах [5 – 7].

Измерительная и тепловая схемы способа НК представлены на рис. 1. Тепловое воздействие на исследуемое тело осуществляется с помощью нагревателя, выполненного в виде тонкого диска радиусом $R_{пл}$, встроенного в подложку измерительного зонда (ИЗ). Температурное распределение контролируется несколькими (не менее трех) термоэлектрическими преобразователями (ТП). При нагреве системы структурные переходы в ПМ проявляются на различных участках экспериментальных термограмм и могут быть выявлены по аномалиям на температурных зависимостях ТФС в соответствии с аналитическими закономерностями регулярных тепловых режимов применительно к моделям плоского и сферического полупространств [8 – 12].

Решение задачи, описывающей процесс распространения тепла в исследуемом объекте контроля (первое тело) по модели плоского полупространства для поверхностного слоя ($x = 0$) в предположении отсутствия структурного перехода, имеет следующий вид

$$T_1(0, \tau) = \frac{2q\sqrt{\tau}}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\sqrt{\pi}} - \frac{qc_H}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2}, \quad \tau > 0. \quad (1)$$

Выражение (1) описывает термограмму на температурно-временном интервале, соответствующем модели плоского полупространства на стадии нагрева изделия из ПМ вне области структурного превращения, и может быть использовано в программном обеспечении информационно-измерительной системы (ИИС) для определения температуры релаксационных переходов в ПМ.

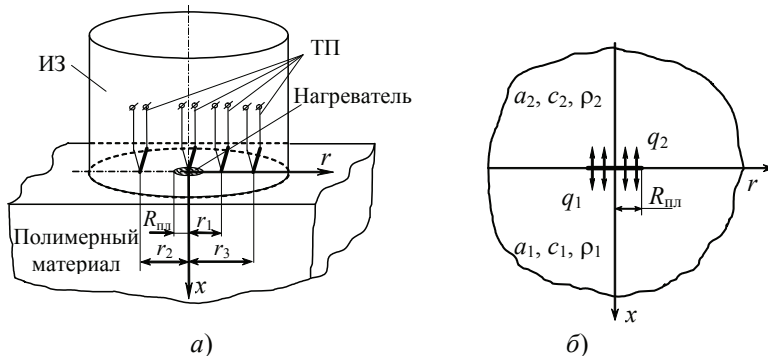


Рис. 1. Измерительная (а) и тепловая (б) схемы способа НК

Расчетные зависимости, реализуемые ИИС при НК структурных превращений (релаксационных и твердофазных) в ПМ получены следующим образом.

Обозначим $\varepsilon_1 = \varepsilon$, $\varepsilon_2 = \varepsilon'$ и $z = \sqrt{\tau}$. Тогда уравнение (1) представим в виде

$$T(0, z) = d_1 z + d_0, \quad (2)$$

где

$$d_1 = \frac{E}{\varepsilon + \varepsilon'}; \quad (3)$$

$$d_0 = -\frac{F}{(\varepsilon + \varepsilon')^2}; \quad (4)$$

$E = 2q/\sqrt{\pi}$, $F = qc_n$, ε' – параметры ИИС, определяемые режимами опыта и свойствами материалов нагревателя и подложки зонда [10, 11].

Для расчета текущих значений коэффициентов ε^* , d_{1i} и d_{0i} термограмму, полученную в центре нагревателя (см. рис. 1), разобьем на интервалы: $1, \dots, k$; $2, \dots, k+1$; \dots ; $u-k+1, \dots, u$, где k – число точек в интервале, целое положительное нечетное число ($k \geq 3$); u – число точек в термограмме. Из уравнения (3) получено соотношение для вычисления текущего значения коэффициента ε^* по каждому интервалу термограммы

$$\varepsilon^* = \frac{E}{d_{1i}} - \varepsilon', \quad (5)$$

где

$$E = \frac{d_{11}d_{12}}{d_{12} - d_{11}}(\varepsilon_{01} - \varepsilon_{02}); \quad \varepsilon' = \frac{\varepsilon_{01}d_{11} - \varepsilon_{02}d_{12}}{d_{12} - d_{11}}; \quad (6)$$

$$d_{1i} = \left[\begin{array}{c} i + \frac{(k-1)}{2} \\ \sum_{j=i-\frac{(k-1)}{2}}^2 T_j(z_j - \bar{z}_i) \\ j=i-\frac{(k-1)}{2} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} i + \frac{(k-1)}{2} \\ \sum_{j=i-\frac{(k-1)}{2}}^2 (z_j - \bar{z}_i)^2 \\ j=i-\frac{(k-1)}{2} \end{array} \right]^{-1}; \quad (7)$$

$$\bar{z}_i = \frac{1}{k} \sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} z_j; \quad (8)$$

d_{1i} – текущие значения коэффициента d_1 ; d_{11} , d_{12} , ε_{01} , ε_{02} – коэффициенты d_1 и тепловые активности образцовых мер; i – номер интервала.

Текущие значения d_{0i} :

$$d_{0i} = T_c - d_{1i}\bar{z}_i; \quad (9)$$

$$T_c = \frac{1}{k} \sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} T_j, \quad (10)$$

где T_c – средняя температура изделия из k измерений в каждом интервале; T_j – температура на j -м шаге измерения.

Регистрация структурных превращений по аномалиям тепловой активности ε^* в узких температурном и временном интервалах с изменением интенсивного параметра (температуры или времени) предусматривает проведение градуировки ИИС по двум образцовым мерам. Способ включает следующие этапы [12]:

1) градуировку ИИС: получение термограмм на двух образцах с известными ТФС; определение рабочих участков термограмм; расчет постоянных ИИС;

2) фиксирование термограмм на исследуемом ПМ. Для расчета текущих значений коэффициентов d_{1i} , d_{0i} экспериментальную термограмму разбивают на интервалы. Для каждого интервала вычисляют значения d_{1i} , d_{0i} и T_c . Вычисление текущего значения ТФС ε^* по каждому интервалу. Построение зависимостей $\varepsilon^* = f(T_c)$. Построение зависимостей $\varepsilon^* = f(\tau)$;

3) определение температурно-временных характеристик структурных превращений, которые сопровождаются аномальными изменениями ε^* на узких температурном и временном интервалах;

4) дифференцирование релаксационных и твердофазных превращений по данным термограмм, зафиксированных при различных скоростях изменения температуры (с ростом скорости изменения температуры релаксационные переходы перемещаются в сторону больших температур, что не происходит с фазовыми).

Информационно-измерительная система (рис. 2) состоит из персонального компьютера (ПК), измерительно-управляющей платы PCI-1202H, сменных ИЗ, регулируемого блока питания (БП). Зонд обеспечивает создание теплового воздействия на исследуемое изделие, фиксирование температуры в заданных точках контроля с использованием ТП. При измерениях ИЗ устанавливают контактной стороной на поверхность исследуемого изделия. Тепловое воздействие осуществляется с помощью нагревателя (Н), выполненного в виде диска и встроенного в подложку ИЗ. Мощность и длительность теплового воздействия БП задаются программно через интерфейс (И), контроллер (К1), цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП). Сигналы с ТП поступают через мультиплексор (П), усилитель (У), аналого-цифровой преобразователь (АЦП), буфер обмена (Б) и интерфейс (И) в ПК. Контроллер (К2) обеспечивает необходимый порядок опроса каналов и различные диапазоны измерения на каждом из них.

На рис. 3 представлены зависимости $\varepsilon^* = f(T_c)$ для изделий из капролона, поликапроамида (ПА-6) и полиметилметакрилата (ПММА). Графики построены по термограммам, зафиксированным в центре зонда. Условия экспериментов: радиус нагревателя $R_{пл} = 4 \cdot 10^{-3}$ м; мощность на нагревателе $W = 1,5$ Вт; временной шаг измерения температуры $\Delta\tau = 0,5$ с; начальные температуры опытов, °С: для капролона – 23,3; поликапроамида – 22; ПММА – 23,4; толщина исследуемого изделия, м: капролона и ПММА – $10 \cdot 10^{-3}$; поликапро-амида – $15 \cdot 10^{-3}$.

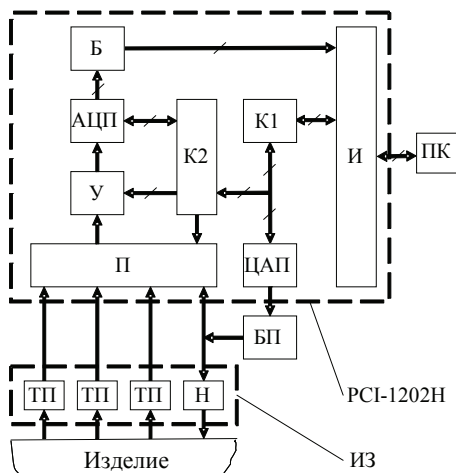


Рис. 2. Структурная схема ИИС

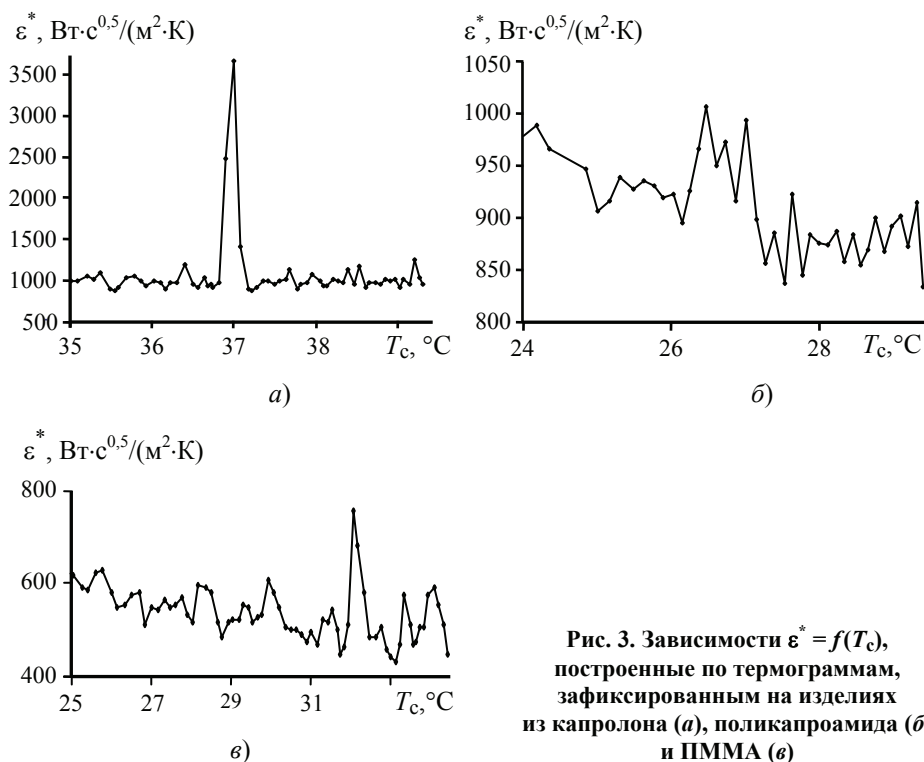


Рис. 3. Зависимости $\varepsilon^* = f(T_c)$, построенные по термограммам, зафиксированным на изделиях из капролона (а), поликапроамида (б) и ПММА (в)

На представленных зависимостях зафиксированы релаксационные переходы: в капролоне при температуре перехода $T_{\text{п}} = 37^{\circ}\text{C}$ ($v = 10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$); в поликапроамиде при $T_{\text{п}} = 26,5^{\circ}\text{C}$ ($v = 16^{\circ}\text{C}/\text{мин}$); в полиметилметакрилате при $T_{\text{п}} = 32^{\circ}\text{C}$ ($v = 16^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). Полученные результаты хорошо согласуются с данными [1 – 3].

Известно, что в капролоне релаксационной α_1 -переход связан с сегментальным движением в аморфной части полимера, расположенной в межфазовых слоях. В поликапроамиде релаксационный α -переход связан с сегментальным движением в аморфной части полимера. Температура около 32°C в ПММА может быть отождествлена с температурой γ_3 -перехода. За γ_3 -переход следует считать ответственным вращение боковых эфирных групп COOCH_3 вокруг оси, направленной вдоль полимерной цепи [2].

Таким образом, показана возможность неразрушающего определения температурных характеристик релаксационных переходов в полимерных материалах разработанным способом.

Список литературы

1. Бартенов, Г. М. Физика полимеров / Г. М. Бартенов, С. Я. Френкель. – Л. : Химия, 1990. – 429 с.
2. Бартенов, Г. М. Релаксационные свойства полимеров / Г. М. Бартенов, А. Г. Бартенева. – М. : Химия, 1992. – 384 с.
3. Карташов, Э. М. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров / Э. М. Карташов, Б. Цой, В. В. Шевелев. – М. : Химия, 2002. – 736 с.

4. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. – Л. : Химия, 1990. – 255 с.
5. Моделирование процесса теплопереноса от плоского источника тепла при теплофизических измерениях / Ю. Л. Муромцев, Н. П. Жуков, Н. Ф. Майникова, И. В. Рогов, А. А. Балашов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 1999. – Т. 5, № 4. – С. 543 – 552.
6. Некорректно поставленные задачи при неразрушающем контроле теплофизических характеристик материалов. Сравнительный анализ методов контроля / Ю. Л. Муромцев, Н. П. Жуков, Н. Ф. Майникова, И. В. Рогов, А. А. Балашов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2001. – Т. 7, № 4. – С. 524 – 533.
7. Об одном методе термического анализа для неразрушающего контроля теплофизических свойств полимеров / Н. Ф. Майникова, Ю. Л. Муромцев, И. В. Рогов, А. А. Балашов // Пласт. массы. – 2001. – № 2. – С. 30 – 33.
8. Об одном методе исследования твердофазных переходов в полимерных материалах / Н. Ф. Майникова, Ю. Л. Муромцев, Н. П. Жуков, А. А. Балашов // Пласт. массы. – 2002. – № 6. – С. 23 – 26.
9. Методы и средства неразрушающего теплового контроля структурных превращений в полимерных материалах : монография / Н. Ф. Майникова, С. В. Мищенко, Н. П. Жуков, И. В. Рогов. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 320 с.
10. Пат. 2167412 Российская Федерация, МПК G 01 N 25/18. Способ комплексного определения теплофизических свойств материалов / Жуков Н. П., Майникова Н. Ф., Муромцев Ю. Л., Рогов И. В. ; заявитель и патентообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – № 99103718 ; заявл. 22.02.1999 ; опубл. 20.05.2001, Бюл. № 14.
11. Пат. 2287152 Российская Федерация, МПК G 01 N 25/18. Способ неразрушающего определения теплофизических свойств твердых материалов / Жуков Н. П., Майникова Н. Ф., Чех А. С., Никулин С. С. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Тамб. гос. техн. ун-т». – № 2005114237 ; заявл. 11.05.2005 ; опубл. 10.11.2006, Бюл. № 31. – 13 с.
12. Пат. 2493558 Российская Федерация, МПК G 01 N 25/02, G 01 N 25/18. Способ неразрушающего определения температурных характеристик структурных переходов в полимерных материалах / Майникова Н. Ф., Жуков Н. П., Рогов И. В., Балашов А. А., Попов О. Н. – № 2012114150 ; заявл. 10.04.2012 ; опубл. 20.09.2013, Бюл. № 26. – 13 с.

Non-Destructive Method of Investigation of Relaxation Transitions in Polymeric Materials

N. F. Maynikova, A. A. Balashov, S. O. Vasilyev

*Department "Energy Supply of Companies and Heat Engineering", TSTU;
teplotehnika@nnn.tstu.ru*

Key words and phrases: amorphous structure; non-destructive method; plastic; relaxation transition; thermal activity; thermal effects.

Abstract: We describe and give examples of a non-destructive method to examine relaxation transitions in polymeric materials. The given method is based on the registration of changes of thermal activity, which is a thermo-physical property. When heating polymers the value of thermal activity abnormally changes in the areas of relaxation transitions. The paper presents the measuring and thermal schemes, the block diagram and the description of the measuring system. The sequence of actions in the

implementation of measurement and methods of differentiation of relaxation and solid-phase transformations in polymers are described. The efficiency of the method and the device is confirmed by the research results on a number of polymeric materials.

References

1. Bartenev G.M., Frenkel' S.Ya. *Fizika polimerov* (Polymer physics), Leningrad : Khimiya, 1990, 429 p.
2. Bartenev G.M. Barteneva A.G. *Relaksatsionnye svoistva polimerov* (Relaxation properties of polymers), Moscow: Khimiya, 1992, 384 p.
3. Kartashov E.M., Tsoi B., Shevelev V.V. *Strukturno-statisticheskaya kinetika razrusheniya polimerov* (Structural and statistical fracture kinetics of polymers), Moscow, Khimiya, 2002, 736 p.
4. Bershtein V.A., Egorov V.M. *Differentsial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya v fizikokhimiya polimerov* (Differential scanning calorimetry in the physical chemistry of polymers), Leningrad: Khimiya, 1990, 255 p.
5. Muromtsev Yu.L., Zhukov N.P., Mainikova N.F., Rogov I.V., Balashov A.A. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 1999, vol. 5, no. 4, pp. 543-552.
6. Muromtsev Yu.L., Zhukov N.P., Mainikova N.F., Rogov I.V., Balashov A.A. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2001, vol. 7, no. 4, pp. 524-533.
7. Mainikova N.F., Muromtsev Yu.L., Rogov I.V., Balashov A.A. *Plasticheskie massy*, 2001, no. 2, pp. 30-33.
8. Mainikova N.F., Muromtsev Yu.L., Zhukov N.P., Balashov A.A. *Plasticheskie massy*, 2002, no. 6, pp. 23-26.
9. Mainikova N.F., Mishchenko S.V., Zhukov N.P., Rogov I.V. *Metody i sredstva nerazrushayushchego teplovogo kontrolya strukturnykh prevrashchenii v polimernykh materialakh* (Methods and tools for non-destructive thermal control of structural transformations in polymeric materials), Tambov: Izdatel'stvo FGBOU VPO «TGTU», 2012, 320 p.
10. Zhukov N.P., Mainikova N.F., Muromtsev Yu.L., Rogov I.V., Tambov State Technical University, *Sposob kompleksnogo opredeleniya teplofizicheskikh svoistv materialov* (The method of complex determination of thermophysical properties of materials), Russian Federation, Pat. 2167412.
11. Zhukov N.P., Mainikova N.F., Chekh A.S., Nikulin S.S., Tambov State Technical University, *Sposob nerazrushayushchego opredeleniya teplofizicheskikh svoistv tverdykh materialov* (The method of non-destructive determination of thermophysical properties of solid materials), Russian Federation, Pat. 2287152.
12. Mainikova N.F., Zhukov N.P., Rogov I.V., Balashov A.A., Popov O.N., *Sposob nerazrushayushchego opredeleniya temperaturnykh kharakteristik strukturnykh perekhodov v polimernykh materialakh* (Non-destructive way to present the definition of the temperature characteristics of structural transitions in polymeric materials), Russian Federation, Pat. 2493558.

Nichtzerstörende Weise der Forschungen der Relaxationsübergänge in den polymeren Materialien

Zusammenfassung: Es sind die Beschreibung und die Beispiele der Realisierung der nicht unterbrochenen Weise der Forschung der Relaxübergänge in den polymerischen Materialien dargelegt. Die Weise ist auf der Registrierung der Veränderungen der wärmephysikalischen Eigenschaften – der Wärmeaktivität gegründet. Bei der Erwärmung der Polymere ändert sich die Bedeutung der thermischen Aktivität

auf den Gebieten der Relaxübergänge. In der Arbeit sind die Mess- und thermischen Schemen der Weise, das Blockdiagramm und die Beschreibung des Meßsystems dargestellt. Es sind die Reihenfolge der Handlungen bei der Realisierung der Messungen und die Methodik der Differenzierung der Relax- und HATRphasenumwandlungen in den Polymeren gebracht. Die Arbeitsfähigkeit der Methode und der es realisierenden Einrichtung werden von den vorgestellten Ergebnissen der Forschungen auf der Reihe der Polymermaterialien bestätigt.

Moyen non destructif des transitions de relaxation dans les matériaux polymères

Résumé: Sont présentés la description et les exemples du moyen non destructif des transitions de relaxation dans les matériaux polymères. Le moyen est fondé sur l'enregistrement des changements des propriétés thermophysiques – activité thermique. Lors du chauffage des polymères la valeur de l'activité thermique change dans les domaines des transitions de relaxation. Sont présentés les schémas de mesure et de chaleur du moyen, le schéma structurel et la description du système de mesure. Sont données la conséquence des actions lors la réalisation des mesures et la méthode de la différenciation des transitions de relaxation et de phase solide dans les polymères. La capacité de fonctionnement de la méthode et des installations la réalisant est confirmée par les résultats présentés des études sur une série des polymères.

Авторы: *Майникова Нина Филипповна* – доктор технических наук, профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника»; *Балашов Алексей Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Энергоэффективные системы»; *Васильев Сергей Олегович* – аспирант кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Соколов Михаил Владимирович* – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
