

*А.С. Медведева, С.А. Исаев, С.О. Васильев, Н.Ю. Тужилина**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

В политермических методах исследования температура выступает не только как термодинамический параметр состояния, но и как кинетический фактор, влияющий на течение собственных полимерным материалам (ПМ) релаксационных процессов, фазовых переходов и химических превращений. Влияние кинетических факторов можно выявить, проводя опыты с различными скоростями нагревания исследуемого материала, при этом одна и та же температура достигается при разной длительности процесса. Следует отметить, что реализация постоянной скорости нагрева полимерного тела играет существенную роль при исследованиях релаксационных переходов в ПМ.

В данной работе для определения значений температуры твердофазных переходов в политетрафторэтилене (ПТФЭ) применен метод неразрушающего контроля (НК), основанный на регистрации первой производной по времени от основной величины – температуры в нескольких точках контроля исследуемого полимерного тела в динамических термических режимах при нагреве [1].

Регистрация первой производной по времени от температуры, выражающей скорость изменения этой величины на кривой температурной зависимости, реализована информационно-измерительной системой (ИИС) с измерительным зондом (ИЗ), снабженным круглым плоским нагревателем, обеспечивающим программным путем постоянную скорость нагрева в локальной области исследуемого изделия (радиус нагревателя $R_{пл}$).

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, проф. ТГТУ Н.Ф. Майниковой.

На рисунке 1, а представлены термограммы, полученные на изделии из ПТФЭ в области нагревателя (кривая 1), на расстояниях 7 мм (кривая 2) и 9 мм (кривая 3) от центра ИЗ при следующих условиях: начальная температура $T_{\text{н}} = 16,5^{\circ}\text{C}$; $R_{\text{пл}} = 4$ мм; шаг измерения температуры $\Delta t = 0,25$ с; скорость нагрева локальной области ПМ, расположенной под нагревателем, $V^* \approx 5$ К/мин. На термограммах (рис. 1, а) твердофазные переходы в ПТФЭ явно не проявились. Зависимости $V^* = f(\tau)$, построенные по термограммам (рис. 1, а), представлены на рис. 1, б.

На кривых 2 и 3 (рис. 1, б) после шестой и восьмой минут нагрева проявились "структурочувствительные" свойства в области, в которой возможны твердофазные превращения ПТФЭ, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Однако по данным, представленным на рис. 1, б, трудно определить значение температуры (интервал температуры), при которой происходит структурное превращение. Построение зависимостей $V^* = f(T_s)$ позволяет выявить это более точно по явным ступенькам на графиках.

На рисунке 2, а, б представлены зависимости $V^* = f(T_s)$, полученные на расстояниях $r_2 = 7$ мм (а) и $r_3 = 9$ мм (б) от центра нагревателя. Скорости нагрева ПТФЭ в области нагревателя: 1) $V^* \approx 9$ К/мин; 2) $V^* \approx 5,9$ К/мин; 3) $V^* \approx 5$ К/мин; 4) $V^* \approx 2,3$ К/мин.

Структурный переход в ПТФЭ на всех кривых (1 – 4) проявился ступеньками приблизительно при одной и той же температуре (около 20°C), что позволило идентифицировать его как твердофазный, а не релаксационный.

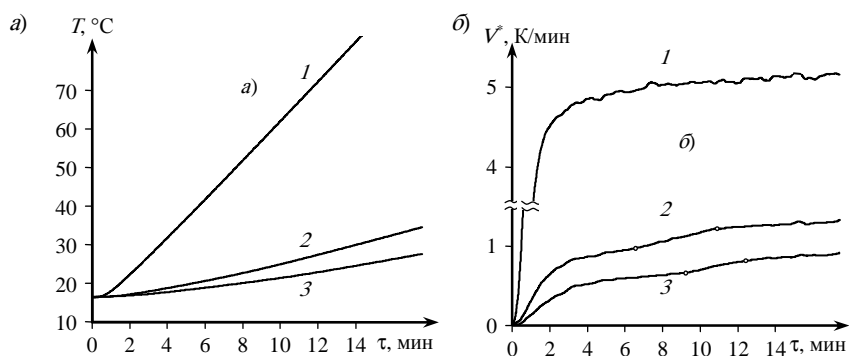


Рис. 1. Термограммы (а) и зависимости $V^* = f(\tau)$ (б)

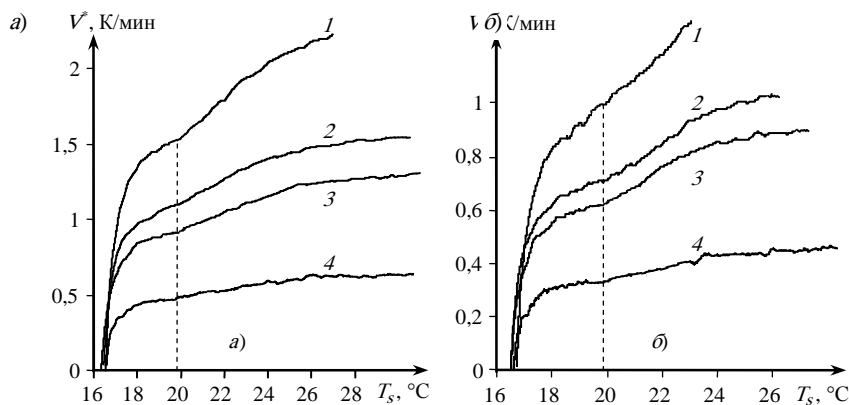


Рис. 2. Зависимости $V^* = f(T_s)$ (а, б)

Известно, что политетрафторэтилен (ГОСТ 10007–80) претерпевает полиморфные превращения при температурах, весьма далеких от области плавления ($T_{\text{пл}} = 327^{\circ}\text{C}$). При температуре ниже $19,6^{\circ}\text{C}$ элементарная ячейка ПТФЭ имеет триклиническую структуру. В интервале от $19,6$ до 30°C существует гексагональная элементарная ячейка. При температуре выше 30°C стабильной становится псевдогексагональная решетка. Удельная теплота переходов составляет соответственно: $4,0 \pm 0,5$ кДж/кг и $1,2 \pm 0,3$ кДж/кг [2, 3].

Регистрация первой производной по времени от температуры, выражающей скорость (V^*) изменения этой величины на кривых температурных зависимостей от времени, реализуемая согласно данному методу, позволяет осуществлять НК температур структурных переходов в ПМ без дополнительной калибровки ИИС.

Представленные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Структурные превращения в ПМ могут быть зафиксированы предлагаемым способом с помощью термомприемников, расположенных как в центре нагревателя, так и на некотором расстоянии от него в плоскости контакта ИЗ с исследуемым телом.

2. Для экспресс-анализа следует использовать зависимости $V^* = f(T)$, $V^* = f(\tau)$.

3. Соотношения между отдельными аномалиями на рассматриваемых кривых зависят от теплофизических свойств (ТФС) исследуемого объекта, мощности, подаваемой на нагреватель, геометрии ИЗ и, следовательно, скорости нагрева, влияющей на кинетические условия переходов.

4. Фиксирование аномалий на зависимостях $V^* = f(T)$ и $V^* = f(\tau)$ позволяет проводить экспресс-анализ экспериментальных данных без проведения дорогостоящей градуировки ИИС по образцовым методам ТФС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майникова, Н.Ф. Измерительная система неразрушающего контроля структурных превращений в полимерных материалах / Н.Ф. Майникова // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2006. – № 9. – С. 45 – 48.

2. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / под ред. В.А. Каргина. – М. : Сов. Энциклопедия, 1972. – Т. 3.

3. Кристаллизация политетрафторэтилена под действием γ -излучения / Ю.В. Зеленев, А.А. Коптелов, Д.Н. Садовский и др. // Пластические массы. – 2002. – № 1.