

Погрешность оценивалась по известной методике, наибольшее расхождение расчетных и экспериментальных значений наблюдалось при толщинах 0,25–0,3 мкм и составляло 68 % отклонения, однако в интересующем нас пределе толщин до 0,15 мкм погрешность в пределах допустимого (1–1,2 %).

Таким образом, в работе аналитически получены входные (напряжение на затворе $V_G \geq 5$ В, на стоке $V_D = 3$ В) параметры и зависимость выходного тока от температуры для первичного измерительного преобразователя тепловых величин на базе МДП-структуры, определен диапазон измеряемых температур (200–550 К), рассчитаны геометрические и топологические характеристики (толщина подзатворного диэлектрика $d = 0,15$ – $0,2$ мкм при ширине канала $Z = 500$ мкм и длине канала $L = 50$ мкм), технологические режимы с экспериментальной проверкой и оценкой погрешностей.

Проведенные исследования показывают возможность применения данного ПИП для исследования теплофизических характеристик материалов после пластической деформации или разрушения твердых тел с достаточно высокой чувствительностью, локальностью и относительно малой погрешностью измерений. Относительную погрешность измерения температуры можно оценить в пределах 1,2–1,7 %, т. е. в 1,5 раза

меньше по сравнению с традиционными ПИП, например, термопарными.

Разработанный ПИП является, по существу, элементарной ячейкой, на основании которой путем конструкторско-технологической доработки и соответствующих схемотехнических решений можно получить ПИП интегральных величин, таких как тепловой поток, плотность теплового потока, дифференциальную температуру на контролируемой поверхности, что в конечном итоге позволит локально определить такие теплофизические характеристики как теплопроводность, температуропроводность на поверхности деформированных или разрушенных твердых тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов. Т. 1. М.: Мир, 1984. 455 с.
2. *Курносков А.И., Юдин В.В.* Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. М.: Высш. шк., 1979. 367 с.
3. *Korolev A.P., Shelokhivostov V.P., Chernyshov V.N.* Semiconductor primary initial transformer design for heat values measurement // Transactions of the TSTU. 1999. V. 5. № 5. P. 536-542.
4. *Тугов Н.М., Глебов Б.А., Чарыков Н.А.* Полупроводниковые приборы. М.: Энергоатомиздат, 1990. 576 с.

УДК 678.743.621

ПЛАСТИЧНОСТЬ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© Г.С. Баронин, Ю.М. Радько, М.Л. Кербер*

Россия, Тамбов, Государственный технический университет,

**Москва, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

Baronin G.S., Radko Y.M., Kerber M.L. Ductility of polymeric high alloys on the basis on polyvinyl chloride. In connection with the problem of making polymeric materials meeting the requirements of thermoplastics treatment under high pressure in a solid phase (die forging, rolling, extrusion, plate forming, etc.) polymeric high alloys on the basis of polyvinyl chloride with a high ductility are developed. The conceptions developed of the basic mechanisms of structure formation of high alloys with a low shearing resistance and therefore with a high ductility are general for most of the polymeric and metal alloys.

Обработка термопластов давлением в твердом агрегатном состоянии с целью получения изделий методами пластического формоизменения (объемная и листовая штамповка, прокатка, твердофазное выдавливание и др.) является экономичным и высокопроизводительным процессом переработки полимеров [1–3], практическая реализация которого сдерживается из-за ряда нерешенных вопросов. В первую очередь это относится к исследованию механизмов пластической деформации и созданию новых полимерных сплавов с высокой пластичностью.

В качестве объектов исследования были взяты суспензионный поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 и его сплавы с изопренстирольным (ИСТ-30) и дивинилстирольным (ДСТ-30) термоэластопластами. Исследование полимерных сплавов представляет особый интерес

в связи с проблемой создания полимерных материалов, отвечающих требованиям процесса пластического формоизменения в условиях высокого давления. Прогресс здесь может быть достигнут путем легирования полимеров различными добавками, в частности полимерными.

Исследование структурно-механических и релаксационных свойств сплавов, а также изготовление образцов для исследований проводили по методикам, изложенным в работах [2, 3]. Предел текучести σ_T и предельную степень деформации α в условиях одноосного растяжения определяли на разрывной машине типа Поляни при скорости приложения нагрузки 40 мм/мин.

Температуру главного релаксационного α -перехода (температуру стеклования) T_C и температуру β -перехода T_β полимерных сплавов определяли dilatометри-

ческим методом и уточняли динамическим механическим методом, методом измерения диэлектрических потерь и другими физическими методами [3].

Характерные температуры T_c и T_b исследуемых материалов на основе ПВХ представлены в таблице 1. Температура стеклования ПВХ-сплавов, в которых малыми легирующими добавками не изменяют интенсивности сегментального движения исходного ПВХ (ИСТ-30 и ДСТ-30), остается практически неизменной по отношению к T_c ПВХ.

Исследованиями структуры релаксационных свойств и пластичности ПВХ-сплавов при различных схемах нагружения показано, что легирование ПВХ малыми добавками несовместимых полимерных веществ приводит к изменению всего комплекса физико-химических свойств основного полимера (табл. 1).

Если малые несовместимые полимерные добавки не изменяют сегментальную подвижность основного полимера – факт, установленный всеми физическими методами, но в то же время повышается деформируемость полимерной системы, что свидетельствует о структурном характере изменений, происходящих в полимере в присутствии легирующих веществ. Экстремальные зависимости σ_t от состава несовместимых ПВХ-сплавов (рис. 1), так же как и большинства других физико-химических свойств (табл. 1), свидетельствуют о критическом состоянии структуры сплавов в области малых добавок [4, 5]. Для несовместимых полимерных систем это связано с переходом однофазной структуры в двухфазную в области расслоения бинарной системы.

В результате экспериментальных исследований установлено, что в формировании структуры и свойств сплавов роль таких факторов, как критическая дисперсность легирующих веществ, развитая межфазная поверхность и образование переходного слоя с минимальной величиной межфазного поверхностного натяжения является определяющей.

Для полимерных сплавов ПВХ + ИСТ-30, ПВХ + ДСТ-30 в области малых добавок характерна высокая дисперсность распределения легирующего компонента [6]. За счет сегментальной растворимости на границе фаз формируется высокоразвитый и межфазный переходный слой пониженной плотности (концентрация свободного объема) [4]. Показанная нами несовместимость малых легирующих добавок с основным полимером позволяет сделать заключение, что термоэластопласты при формировании сплава располагаются в форме мягких тонкодисперсных включений в неупорядоченных областях ПВХ. Естественно, что в результате такого распределения эластичные легирующие добавки играют роль концентраторов напряжений, своего рода сдвиговых дефектов. Такая структура сплава характеризуется микрогетерогенностью, однородностью, высокой дефектностью, низкой сдвиговой устойчивостью и представляет собой «псевдожидкость». Сплавы ПВХ + ИСТ-30 и ПВХ + ДСТ-30, вследствие этого, имеют пониженные физико-механические характеристики в условиях сдвигающих нагрузок в твердом состоянии, отличные реологические показатели, высокую ударную вязкость (табл. 1). Следует отметить, что распространение легирующего эффекта и на вязкотекучее состояние сплавов, отмеченное и для других полимерных систем, связано с тем, что формирование структуры легированного сплава начинается уже на стадии расплава.

Прогрессирующее расслоение в критической области составов ПВХ-сплавов вместе с коагуляционными процессами определяют сложность концентрационной зависимости различных физико-химических свойств легированных сплавов.

Необходимо отметить, что легированные металлические эвтектические сплавы, обладающие сверхпластичностью, имеют подобную микрогетерогенную, мелкозернистую структуру с развитой межфазной поверхностью [7, 8]. При этом все металлические сплавы, в которых проявляется эффект сверхпластичности, характеризуются ограниченной растворимостью компонентов сплава в твердом состоянии в противоположность несовместимым [7]. Одним из необходимых условий возникновения сверхпластичности металла в различных условиях деформации считается высокая насыщенность материала дефектными участками, обеспечивающими значительное повышение энергии системы уже до начала пластической деформации.

Существует еще одна физическая аналогия между металлическими и полимерными сплавами, связанная с оптимальной температурой сверхпластичности.

Для металлических сплавов температура, соответствующая оптимальным условиям сверхпластичности, лежит близко (но не равна) к температуре фазового перехода (полиморфное превращение или плавление).

Согласно Френкелю [9], данную температурную область следует рассматривать как «предпереходную», имеющую специфические особенности, обусловленные присутствием в системе флуктуационных «зародышей» новой фазы. Эти зародыши все время появляются и исчезают, но между ними имеется динамическое равновесие при $T = \text{const}$. В области предпереходного состояния при приближении температуры системы к истинной температуре перехода меняется число зародышей и их распределение по размерам, следовательно, меняется общая площадь межфазных границ.

Температура T_0 , при которой суммарная площадь поверхностей зародышей новой фазы максимальна, является оптимальной температурой сверхпластичности. Установлена корреляционная связь между оптимальной температурой сверхпластичности T_0 и температурой перехода T_n . Для ряда металлов при переходах разного типа установлено соотношение $T_0/T_n = 0,6-0,9$ [8], которое используется в расчетах оптимальной температуры сверхпластичности.

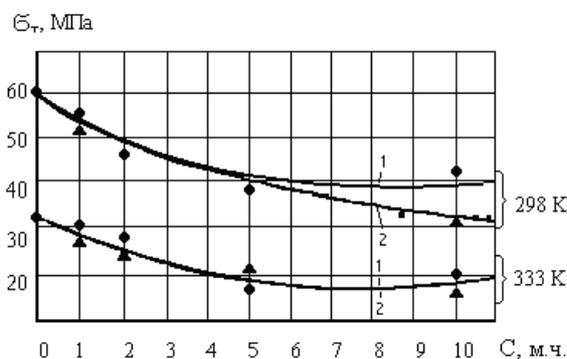


Рис. 1. Зависимость предела текучести поливинилхлорида от содержания полимерных добавок в условиях одноосного растяжения при различных температурах: 1 – ИСТ-30; 2 – ДСТ-30

Таблица 1

Физико-химические свойства ПВХ-сплавов

Система	Содержание второго компонента (м. ч.)	Температура, °К		Ударная вязкость, $a \cdot 10^{-3}$, Дж/м ²	Долговечность при срезе, $\lg \tau$, с	Прочность при разрыве, $\sigma_p \cdot 10^{-6}$, Па	Прочность при срезе, $\sigma_c \cdot 10^{-6}$, Па	Показатель текучести расплава I_p , г/10 мин
		T_c	T_p					
ПВХ исх.	0	348	323	3,4	2,65	62,2	47,3	0,08
ПВХ + ИСТ-30	1	348	323	2,8	2,35	—	—	2,31
	2	348	323	8,7	1,80	—	—	2,90
	5	348	323	6,2	0,70	43,9	41,8	5,28
	10	348	318	5,3	0,25	—	—	10,85
ПВХ + ДСТ-30	1	348	323	7,4	2,05	—	—	1,36
	2	348	323	15,0	1,60	—	—	4,96
	5	348	323	12,0	1,10	48,1	43,2	10,00
	10	348	318	5,8	0,30	—	—	12,00

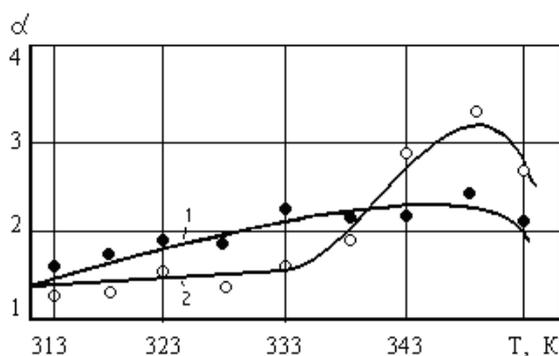


Рис. 2. Зависимость степени деформации при разрушении поливинилхлорида (1) и легированного сплава ПВХ + 5 м.ч. ИСТ-30 (2) от температуры испытания в условиях одноосного растяжения

Имеются все основания полагать, что для полимерных материалов и сплавов такой оптимальной температурой переработки в твердой фазе является температура вторичного температурного перехода T_p или T_{β} , ближайшая к T_c или $T_{пл}$. Для большинства полимеров выполняется соотношение (правило Бойера) $T_p/T_c = 0,75 \pm 0,15$ [11]. Для ПВХ-сплавов, в случае определения температуры β' -перехода термомеханическим методом, соотношение $T_p/T_c = 0,93$. Для легированных сплавов ПВХ + 5 м.ч. ИСТ-30 и ПВХ + 5 м.ч. ДСТ-30 минимальная величина σ_T и максимальная пластичность отмечены как раз в температурном интервале $T_p - T_c$ (рис. 1 и 2).

Следует отметить, что полученные экспериментальные данные и развиваемые представления о пластичности легированных полимерных сплавов подтверждаются при исследовании других полимерных систем (на основе ПС, ПЭ и ПК).

Таким образом, основными требованиями к структуре полимерных сплавов с высокой пластичностью являются: несовместимость компонентов, имеющих однако адгезионное взаимодействие, гарантирующих высокую степень дисперсности легирующих веществ и, следовательно, высокоразвитую площадь межфазной поверхности с пониженным межфазным поверхностным натяжением, обеспечивающих низкую сдвиговую устойчивость системы. Легирующая добавка должна иметь достаточно низкую T_c , т. е. при рассматриваемых условиях деформирования оставаться в высокоэластическом состоянии. Как показано выше, наилучшие результаты достигаются при малых концентрациях

легирующих веществ, т. е. в критическом состоянии системы – в области перехода из однофазной структуры в двухфазную и в предпереходной температурной области полимерной системы.

Безусловно, нет и не может быть какого-либо универсального механизма пластической деформации (также как и механизма легирования), который описывал бы деформационные процессы в твердой фазе всевозможных полимерных систем. Даже у одного и того же полимера или полимерного сплава в конкретных условиях деформации одновременно могут идти несколько процессов, взаимно дополняющих друг друга. Для ПВХ-сплавов в условиях одноосного растяжения пластическая деформация развивается по смешанному механизму: дилатационному с увеличением свободного объема в результате образования микротрещин и сдвиговому механизму за счет перемещения надмолекулярных образований. Причем для легированных ПВХ-сплавов доминирующим является второй механизм. Механизм пластической деформации через крейзерообразование для ПВХ-систем является побочным механизмом и представляет собой аккомодационную поворотную моду деформации [10].

Следует отметить, что для легированных сплавов ПВХ + 5 м.ч. ИСТ-30 и ПВХ + 5 м.ч. ДСТ-30, в отличие от других ПВХ-систем, не обнаружено образование микротрещин на поверхности образца в условиях одноосного растяжения при $T = 293-333$ К. Это подтверждается дополнительными оптико-микроскопическими исследованиями поверхности шейки после разрушения образца. Если микротрещины не образуются, это означает, что диссипация внутренней энергии системы происходит достаточно эффективно за счет высокой подвижности структурных элементов, т. е. поворотные моды деформации аккомодационного процесса обеспечивают условие сплошности материала.

По-видимому, развиваемые представления об основных закономерностях формирования структуры легированных сплавов с низкой сдвиговой устойчивостью и, следовательно, с высокой пластичностью, являются общими для металлических и полимерных сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кнелъц К.Ф., Пешехонова А.А., Леонов А.И. и др. // Пластические массы. 1973. № 10. С. 25-29.
2. Баронин Г.С. Исследование закономерностей вынужденной высокоэластической деформации поливинилхлорида в процессах переработки: Дис. ... канд. хим. наук / МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1976. 175 с.

3. Минкин Е.В., Баронин Г.С., Кербер М.Л. Одностороннее сжатие полимерных композиций в твердом состоянии // Модификация полимерных материалов: Сб. тр. Рига, 1985. С. 49-62.
4. Кулезнев В.Н. Коллоидная химия полимеров // Коллоидный журнал. 1983. Т. 45. № 4. С. 627-635.
5. Лебедев Е.В. Коллоидно-химические особенности полимер-полимерных композиций // Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Т. 2. Полимерные смеси и сплавы. Киев: Наукова думка, 1986. С. 121-136.
6. Цибренко М.В. Явления на границе раздела фаз в смесях полимеров (обзор) // Химическая технология. 1984. № 6. С. 3-8.
7. Грабский М.В. Структурная сверхпластичность металлов / Пер. с польск. Г.Н. Мехеда. М.: Metallurgia, 1975. 272 с.
8. Булат С.И., Тихонов А.С., Дубровин А.К. Деформируемость структурно неоднородных сталей и сплавов. М.: Metallurgia, 1975. 352 с.
9. Френкель Я.И. Собр. избр. трудов. Т. 2. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1958. 70 с.
10. Панин В.Е., Коротаев А.Д., Макаров П.В., Кузнецов В.М. Физическая мезомеханика материалов // Изв. вузов. Физика. 1998. № 9. С. 8-36.
11. Берштейн В.А., Егоров В.М. Общий механизм β -перехода в полимерах // Высомолек. соед. 1985. Т. А 27. № 11. С. 2440-2450.

УДК 620.179.1.18:621.385.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ И СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРОВ

© Н.А. Малков, С.В. Мищенко

Россия, Тамбов, Государственный технический университет

Malkov N.A., Mishchenko S.V. Determination of porosity and quantity proportion of the polymer components. The article looks at a research into determination of porosity by phase modification. The expressions for definition of the dielectric constant combined with electric losses are obtained as well as the expression for determination of dielectric constant bi-component blend.

На прочностные характеристики полимеров влияет пористость и соотношение компонентов наполнения. Неразрушающий контроль полимеров может быть осуществлен радиоволновыми методами на сверхвысоких частотах.

Определение пористости Π контролируемого изделия производится по величине (изменения) фазы β электромагнитной волны, прошедшей через изделие и функционально связанной с диэлектрической проницаемостью ε [1-4].

С позиции микроскопической теории прохождения электромагнитного излучения через диэлектрик сопровождается когерентным рассеянием падающего излучения, то есть связано с энергетическими переходами (скачками). Вызванное наличием энергетических переходов запаздывание в распространении излучения через диэлектрик равно [3]:

$$\Delta t = t(\sqrt{\varepsilon} - 1), \quad (1)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость; t – время прохождения этого же пути в диэлектрике со скоростью света (в вакууме).

Пористый диэлектрик можно представить как совокупность твердой фазы (положительных зерен с $\varepsilon > 1$) и пор (отрицательных зерен $\varepsilon = 1$). Полагая, что часть квантов падающего потока излучения при пронизывании пористого диэлектрика претерпевает энергетические переходы, а часть проходит через поры диэлектрика без запаздывания, в плоскости наблюдения (после прохода излучения через диэлектрик) относительное изменение во времени напряженности указанных частей излучения можно описать, соответственно, уравнениями:

$$E_{i1} = E_{01} \sin(\omega t' - \omega \Delta t_0) \quad (2)$$

$$E_{i2} = E_{02} \sin \omega t', \quad (3)$$

где E_{01} и E_{02} – амплитудные значения напряженности частей излучения; ω – круговая частота; t' – время; Δt_0 – запаздывание в распространении электромагнитного излучения при прохождении через диэлектрик с $\Pi = 0$. Запаздывание суммарного излучения ($E_{i1} + E_{i2}$) может быть определено путем решения уравнения:

$$E_{i1} + E_{i2} = 0. \quad (4)$$

Из (4), с учетом (1) – (3), а также полагая

$$\omega \Delta t_0 = \frac{2\pi}{\lambda} (\sqrt{\varepsilon^0} - 1) l = \frac{\pi}{2} \quad (5)$$

$$\frac{E_{01}}{E_{02}} = \frac{m(1 - \Pi)}{\Pi} \quad (6)$$

(где ε^0 – относительная диэлектрическая проницаемость положительных зерен беспористого диэлектрика; l – путь, который проходит электромагнитное излучение в диэлектрике; λ – длина волны; m – коэффициент прохождения, учитывающий ослабление части излучения, проходящего через положительные зерна, вследствие отражения), получим:

$$\varepsilon = \left(\frac{2}{\pi} (\sqrt{\varepsilon^0} - 1) \arctg \frac{m(1 - \Pi)}{\Pi} + 1 \right)^2. \quad (7)$$