



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005137631/28, 02.12.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.12.2005

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2007

(45) Опубликовано: 20.10.2007 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1571488 A1, 15.06.1990. SU 1295309
A1, 07.03.1987. RU 2193186 C2, 20.11.2002. JP
3148046, 24.06.1991. US 2002048306 A,
25.04.2002.

Адрес для переписки:

353918, Краснодарский край, г. Новороссийск,
пр-кт Ленина, 93, "Морская государственная
академия им. адмирала Ф.Ф. Ушакова"

(72) Автор(ы):

Тимохин Виктор Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

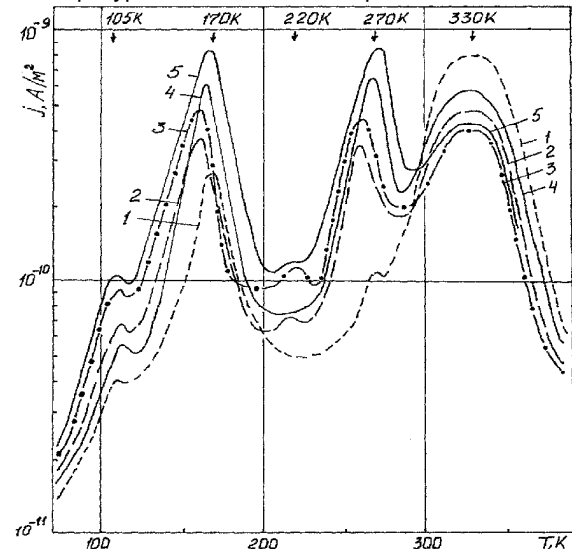
ФГОУ ВПО "Морская государственная академия
им. адмирала Ф.Ф. Ушакова" (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

(57) Реферат:

Способ относится к неразрушающим методам контроля. Способ заключается в том, что для исследуемого материала измеряют термостимулированные токи деполяризации (ТСТД) исходных образцов, образцов, прокаленных при различных температурах, обеспечивающих выход определенного вида молекул воды из кристалла и образцов, выдержанных в растворах кислот и щелочей. Исследуются спектры ТСТД эталонных (чистых) образцов и образцов, легированных в процессе синтеза модифицирующими добавками, изменяющими температуру стеклования полимера, что выражается в изменении положения одного из максимумов ТСТД по температуре. Температуру стеклования определяют по температуре, при которой на спектре ТСТД появляется максимум. В частности, для полипропилена это четвертый максимум. Технический результат изобретения заключается в упрощении способа определения

температуры стеклования полипропилена. 2 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005137631/28, 02.12.2005**(24) Effective date for property rights: **02.12.2005**(43) Application published: **10.06.2007**(45) Date of publication: **20.10.2007 Bull. 29**

Mail address:

**353918, Krasnodarskij kraj, g. Novorossijsk,
pr-kt Lenina, 93, "Morskaja gosudarstvennaja
akademija im. admirala F.F. Ushakova"**

(72) Inventor(s):

Timokhin Viktor Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

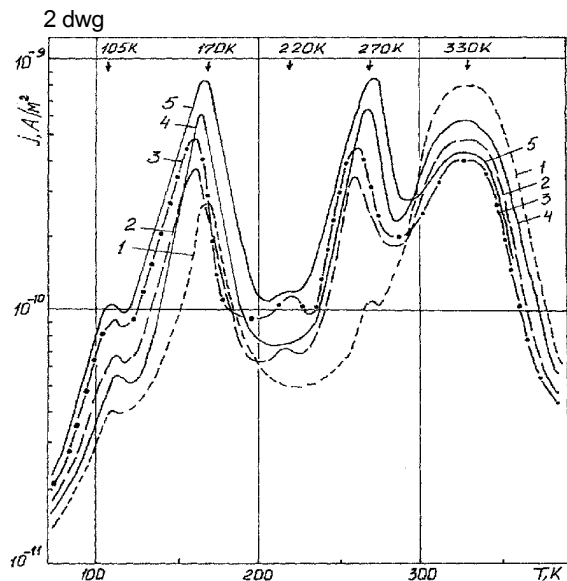
**FGOU VPO "Morskaja gosudarstvennaja akademija
im. admirala F.F. Ushakova" (RU)**(54) **METHOD OF DETERMINING POLYPROPYLENE VITRIFICATION TEMPERATURE**

(57) Abstract:

FIELD: analytical methods in polymer field.

SUBSTANCE: invention relates to non-damaging control methods and consists in measuring, for test material, thermostimulated depolarization currents of initial samples calcined at different temperatures and so allowing exit of water molecules from crystals and samples kept in acid and alkali solutions. Examined are spectrums of thermostimulated depolarization currents for reference (pure) samples and samples alloyed during the synthesis with modifying additives changing vitrification temperature, which is expressed by change in the position of one of maxima in temperature scale of the spectrum. Vitrification temperature is determined as temperature, at which maximum appears in the spectrum. In particular, it is fourth maximum for polypropylene.

EFFECT: simplified analytical procedure.



Фиг. 1

Изобретение относится к неразрушающим методам контроля качества изоляционного материала и может быть использовано при изготовлении и исследовании новых полимерных материалов, изготовлении и контроле качества морозостойких электроизоляционных материалов.

5 Известен "Способ определения вида дефектов, их количества, энергии активации, времени релаксации, активационных объемов дефектов кристаллической решетки диэлектриков и полупроводников..." (Авт.св. СССР №737822, кл. МКИ 4 G01 N27/24 Способ определения вида дефектов, их количества, энергии активации, времени релаксации, активационных объемов дефектов кристаллической решетки диэлектриков и

10 полупроводников и устройство для его реализации. / В.И.Булах, В.А.Миронов, М.П.Тонконогов. Оpubл. 1980, бюл. №20), заключающийся в измерении тока термостимулированной деполяризации в свободном и сжатом состояниях материала.

Однако этот способ применим, во-первых, для кристаллических веществ и, во-вторых, не дает возможности определять температуру стеклования и влияния добавок на спектры термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) полипропилена. Это объясняется тем,

15 что в сжатом состоянии мягкие полимеры деформируются, их толщина и структура изменяются, что искажает результаты измерений.

Известен «Термоактивационный способ определения типа и концентрации дефектов в кристаллах с водородными связями» (Авт.св. СССР №1642354, кл. МКИ G01 N27/24 Термоактивационный способ определения типа и концентрации дефектов в кристаллах с водородными связями. / В.М.Тимохин, В.А.Миронов, М.П.Тонконогов. Оpubл. 1991, бюл. №14), заключающийся в том, что с целью повышения достоверности и точности

20 определения типа и концентрации дефектов измеряют термостимулированные токи деполяризации исходных образцов, образцов, прокаленных при различных температурах, обеспечивающих выход определенного вида молекул воды из кристалла и образцов,

25 выдержанных в растворах кислот и щелочей, увеличивающих концентрацию определенного типа дефектов и влияющих на положение максимумов ТСТД, а о типе и концентрации дефектов судят по смещению максимума ТСТД и его величине.

Однако этот способ не распространяется на полипропилен в силу того, что он не имеет в структуре молекул воды, размягчается и плавится при высоких температурах, а добавка

30 щелочи или кислоты не позволяет изменять температуру стеклования.

Наиболее близким к изобретению по достигаемому результату является способ, описанный в авторском свидетельстве SU 1571488 A1, G01N 25/02, 27/60, опубл. 15.06.1990 автор В.В.Лаврентьев «Способ определения температуры стеклования полимеров», однако он не использует метод ТСТД и требует большой предварительной

35 подготовки, а именно, получение градуировочной кривой, для чего необходимо обработать несколько десятков образцов, что не всегда возможно.

Технический результат при осуществлении предлагаемого изобретения заключается в том, что в способе определения температуры стеклования полипропилена исследуются спектры термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) эталонных (чистых) образцов

40 или образцов с модифицирующими добавками, добавляемых в процессе синтеза полипропилена и изменяющих температуру стеклования, что выражается в смещении четвертого максимума ТСТД по шкале температуры, а температуру стеклования определяют по температуре появления этого максимума ТСТД, об изменении температуры стеклования судят по его смещению.

Для достижения технического результата в способе определения температуры стеклования полипропилена, включающем приложение электрического поля к образцу и отключение электрического поля, согласно изобретению образец термостатируется при

45 температуре, не превышающей температуру плавления, затем к образцу прикладывается электрическое поле, производят поляризацию в течение времени, большего времени релаксации при данной температуре; не отключая электрического поля, производят

50 охлаждение до температуры, при которой термоактивационные процессы практически прекращаются, поле отключают и осуществляют линейный нагрев образца до температуры выше температуры поляризации, снимают спектр термостимулированных токов

деполяризации (ТСТД) и по четвертому максимуму на спектре определяют температуру стеклования полипропилена.

Термостатирование образца при температуре, не превышающей температуру плавления, обеспечивает равномерный прогрев материала по всему объему.

5 Прикладывание к образцу электрического поля приводит к ориентации диполей и поляризации образца.

Осуществление поляризации в течение времени, большего времени релаксации при данной температуре, и охлаждение до температуры, при которой прекращаются термоактивационные процессы, без отключения электрического поля исключает

10 рассасывание заряда и обеспечивает полную поляризацию исследуемого материала.

Осуществление линейного нагрева до температуры выше температуры поляризации позволяет получить спектр ТСТД, что обеспечивает получение технического результата при осуществлении изобретения, то есть дает возможность определить по четвертому максимуму температуру стеклования полипропилена.

15 На фигуре 1 изображены результаты исследований полипропилена по предложенному способу.

Фиг.1. Спектр ТСТД полипропилена:

1 - эталонный образец без добавок, толщина $d=0,27$ мм;

2 - с добавкой 0,5% Ф-28, $d=0,12$ мм;

20 3 - 0,5% Ф-28+0,1% СКТН, $d=0,07$ мм;

4 - 0,5% Ф-28+0,3% СКТН, $d=0,13$ мм;

5 - 0,5% Ф-28+0,5% СКТН, $d=0,09$ мм;

$E_n=10^6$ В/м, $T_n=350$ К, $\beta=5,5$ К/мин, $t_n=15$ мин, $T_o=77$ К.

25 Здесь E_n - напряженность поляризующего поля, T_n - температура поляризации, β - скорость нагревания образца от температуры жидкого азота T_o , t_n - время поляризации.

Способ осуществляется следующим образом. На пленку (образец) из полипропилена с двух сторон методом напыления в вакууме на установке ВУП-5 наносятся металлические электроды. Возможно также использование клеевых электродов на основе лака АК-113 и мелкодисперсного порошка никеля. Образец помещается между электродами устройства.

30 Образец термостатируется при определенной температуре $T_n=300$ К с точностью $\pm 0,5$ К, не превышающей температуру плавления. Затем к образцу прикладывается электрическое поле напряженностью $E_n=10^6$ В/м и производится поляризация в течение времени t_n , большего времени релаксации при данной температуре. После этого, не отключая электрического поля, производится охлаждение до температуры $T_o=77$ К, при которой

35 термоактивационные процессы в материале практически прекращаются. Затем поле отключается и осуществляется линейный нагрев образца до температуры выше температуры поляризации (в наших экспериментах до 400К). При наличии полярных дефектов и фазовых превращений в материале они проявятся в виде максимумов на спектре термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) при соответствующей

40 температуре, что после анализа максимума 4 спектра ТСТД позволяет судить о температуре стеклования. При добавлении модифицирующих добавок в процессе синтеза можно изменить температуру стеклования. Это отражается на температуре появления максимума 4 спектра ТСТД. Таким образом, в рассмотренном способе предложена новая совокупность признаков.

45 Для пояснения способа рассмотрим влияние легирования полипропилена добавками термостабилизатора фенозала-28 (Ф-28) и синтетического каучука технического нетрильного (СКТН). Добавка Ф-28 вызывает понижение температуры стеклования полипропилена, а при добавлении СКТН температура стеклования повышается. Эксперимент показал, что максимум 4 ТСТД смещается в область низких температур при легировании полипропилена добавкой Ф-28. При легировании полипропилена добавками

50 СКТН максимум 4 ТСТД смещается в область высоких температур (фиг.1). Кроме того, при повышении концентрации добавок смещение максимума 4 ТСТД возрастает. Это свидетельствует о том, что предлагаемый способ очень чувствителен к изменению температуры стеклования и позволяет определять ее с большой точностью (± 1 К) по

положению максимума 4 ТСТД.

Полипропилен характеризуется высокой температурой плавления (160°C), но при длительном нагревании его нагревостойкость ограничивается 105°C (т.е. 378K). Поэтому температура поляризации T_p была выбрана равной 350K , т.е. ниже температуры, при которой происходят структурные изменения. Напряженность пробивного поля для полипропилена $E_{пр} = 30 \text{ МВ/м}$, что ограничивает применение высоких значений напряженности поляризующего электрического поля. Поэтому было выбрано $E_p = 10^6 \text{ В/м}$.

На спектре ТСТД полипропилена было обнаружено пять максимумов при температурах 105K , 170K , 220K , 270K и 330K (максимумы 1-5 Фиг.1). При разных условиях и многократном повторении измерений температуры максимумов повторялись с разбросом $\pm 1\text{K}$.

Максимум 4 ($T_m = 270\text{K}$) обусловлен дипольно-сегментальным движением звеньев макроцепи. При этой температуре начинается процесс стеклования, так как при добавлении фенозала-28 максимум увеличивается в (5-10) раз и смещается в область низких температур. Процесс низкотемпературного стеклования полипропилена начинается при $T = 268-269\text{K}$, что хорошо совпадает с температурой появления максимума 4. При температуре 105K наблюдается слабый максимум 1, характерный для всех образцов. Его появление можно отождествить с дипольно-групповой релаксацией металлических групп CH_3 . Расчет спектра ТСТД дал значение энергии активации для этого максимума ($0,08 \pm 0,008$) эВ. Этот вывод подтверждается тем, что и в метилацетате также обнаружено вращение металлических групп с энергией активации $0,083 \text{ эВ}$, причем, показано, что вращение металлических групп замораживается только при температуре 50K (Г.М.Бартенев, Ю.В.Зеленев. Курс физики полимеров. - Л.: Химия, 1976. - С.131). Это лишний раз подтверждает надежность предлагаемого способа и его реализации. Остальные максимумы имеют другую природу и здесь не описываются.

Предложенный способ поясняется чертежами, на которых изображено устройство для осуществления способа.

На фигуре 2 изображено устройство, включающее стальное основание 1 с резиновой прокладкой 2 и вакуумным экранирующим колпаком 3. На основании крепится полый нижний электрод 4. К его крышке 5 приварены трубки 6 и 7 для ввода и вывода паров азота. На нижней поверхности крышки нижнего электрода расположена спираль нагревателя 8, питаемая постоянным током. Крышка закручивается герметично с фторопластовой прокладкой 9. Внутри нижнего полого электрода при помощи пружин 10 закреплен излучающий сменный ультразвуковой преобразователь 11. Изолированный ввод 12 ультразвука от генератора ультразвуковых колебаний (УЗГ) осуществляется через трубку 7 вывода азота, что упрощает конструкцию крышки 5. Для улучшения контакта ультразвукового преобразователя с корпусом электрода используется вакуумная смазка. Азот прокачивается за счет повышения давления его паров при нагревании спирали, опущенной в жидкий азот в сосуде Дьюара. Образец 13 с охранным 14 и измерительным 15 электродами помещается на нижний электрод 4 и прижимается при помощи тонкой пластинчатой пружины 16, закрепляемой на стойке из изолирующего материала 17, и пластинки 18 из плавленного кварца.

Для облучения материала и регистрации его излучения на ФЭУ в вакуумном экранирующем колпаке предусмотрены окна 19 и 19а. В этом случае измерительный электрод 15 выполняется в виде «елочки». Температура измеряется посредством дифференциальной хромель-копелевой термопары 20, ввод которой осуществляется через разъем, состоящий из плотной резиновой прокладки 27 и прижимной гайки 22. Воздух откачивается через штуцер 23, приваренный к основанию 1. Трубки 6 и 7 для прокачивания азота крепятся на основании при помощи фторопластовых прокладок 24 и прижимных гаек 25. Вакуумный электрический ввод собран на основе пластинки 26 из плавленного кварца с отверстием в центре для ввода контакта 27. Пластинка и ввод герметизируются при помощи резиновых прокладок 28 и прижимных гаек 29.

Погрешность измерений составляет по току $\pm 5 \cdot 10^{-15} \text{ А}$.

Ультразвуковой преобразователь и ФЭУ в данном способе не применяются.

Предлагаемый способ обеспечивает возможность понижения температуры стеклования полимерных изоляционных материалов, применяемых в судовых механизмах, эксплуатируемых при низких температурах, особенно в полярных широтах. Данный способ является неразрушающим и может применяться в технологическом процессе при

5 различных условиях.

Формула изобретения

Способ определения температуры стеклования полипропилена, включающий приложение электрического поля к образцу и отключение электрического поля, отличающийся тем, что образец термостатируют при температуре, не превышающей

10 температуру плавления, затем к образцу прикладывают электрическое поле, производят поляризацию в течение времени, большего времени релаксации при данной температуре, не отключая электрическое поля, производят охлаждение до температуры, при которой термоактивационные процессы практически прекращаются, поле отключают и

15 осуществляют линейный нагрев образца до температуры выше температуры поляризации, снимают спектр термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) и по четвертому максимуму на спектре определяют температуру стеклования полипропилена.

20

25

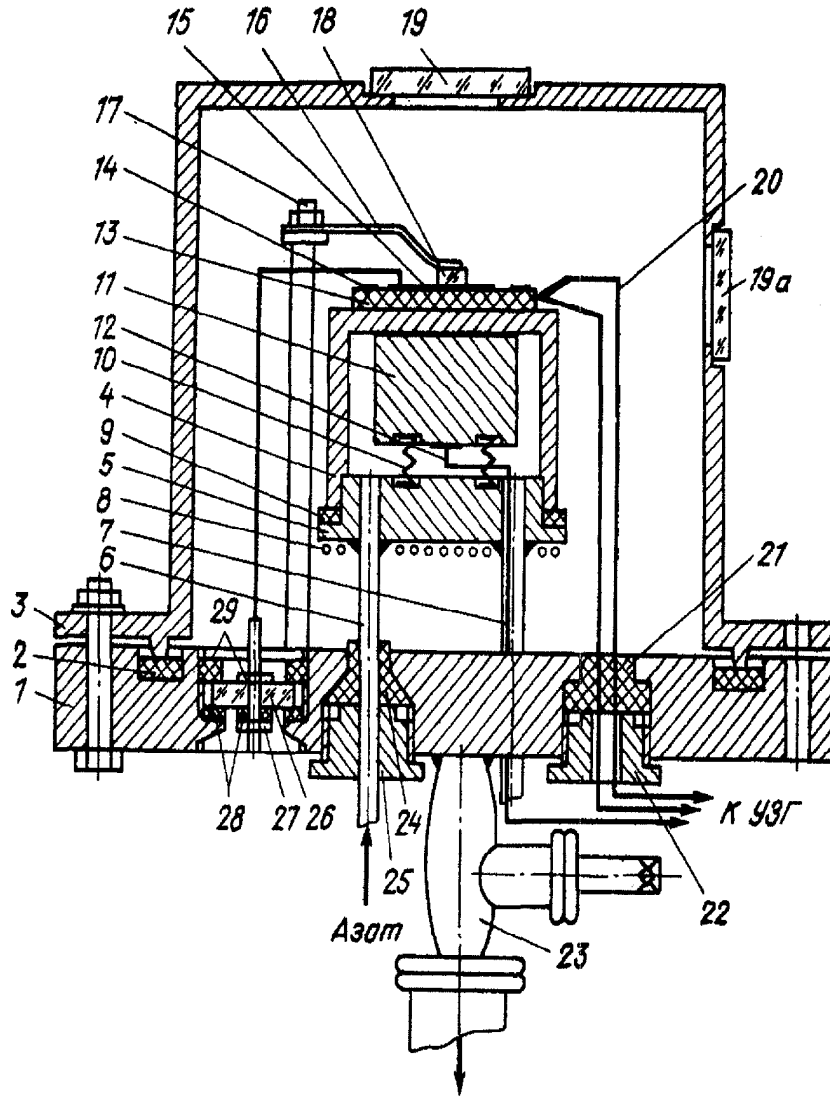
30

35

40

45

50



Фиг. 2