

УДК 621.7

**О. В. Титаренко, Е. К. Севидова,
В. И. Кононенко** (г. Харьков)

**О возможности оценки качества
поверхностного слоя термопластичных
полимерных материалов методом
покоящейся капли**

Рассмотрено использование метода покоящейся капли для изучения качества поверхности термопластичных полимерных материалов полистирола и полиметилметакрилата после лезвийной обработки. Выявлена корреляция между теплофизическим состоянием их поверхностного слоя и смачиваемостью поверхности. Показано, что метод применим для оценки термодинамической стабильности структуры поверхностного слоя полимеров на финишных этапах производства оптических изделий.

***Ключевые слова:** термопластичные полимерные материалы, метод покоящейся капли, лезвийная обработка, поверхностный слой, структура, смачиваемость, термодинамическая стабильность.*

ВВЕДЕНИЕ

Современные способы преобразования молекулярной структуры полимерных материалов способствовали значительному расширению их функциональных характеристик. К классу высокомолекулярных соединений с относительно легко модифицируемой структурой относятся термопластичные полимерные материалы на основе стирола и метилметакрилата. Разработка технологии полимеризации этих материалов с введением флуоресцирующих добавок позволила получить новые соединения с высокой чувствительностью к ионизирующим излучениям, что предопределило их использование в ядерной физике и физике высоких энергий в качестве детекторов или сцинтилляторов.

Освоение новых сфер применения термопластов неразрывно связано с созданием и развитием новых методов контроля их качества. Особое значение разработки такого рода имеют для оптических изделий, работающих в условиях повышенной радиации (ускорители заряженных частиц), где требования к качеству и долговечности особенно высоки. Несмотря на наличие достаточно хорошо разработанных средств и методов исследования неметаллов [1, 2], проблема оценки качества поверхностного слоя именно стеклообразных термопластичных материалов остается весьма актуальной. Прежде всего, это связано с особенностями их строения. Наличие аморфной структуры с неоднородностями неравновесного характера не позволяет использовать методы контроля, основанные на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентгенофазовый анализ, электронография и др.) [3, 4]. С другой стороны, сложное деформационное поведение (запас энергии на самых ранних стадиях деформирования) [5, 6] и необходимость оценки качества уже готового изделия ограничивают использование многих традиционных разрушающих мето-

© О. В. ТИТАРЕНКО, Е. К. СЕВИДОВА, В. И. КОНОНЕНКО, 2010

дов контроля (определение микротвердости, степени набухания полимера в различных средах, инициирование поверхностного растрескивания, травление активным кислородом и др.) [7, 8]. Между тем, долговечность функционирования изделий из термопластичных полимерных материалов напрямую зависит от степени деформированности и ориентации структуры поверхностного слоя, т. е. от ее термодинамической стабильности [9—11]. Качественная оценка внутреннего энергетического состояния поверхностного слоя полимерных материалов и его дефектности требует проведения комплексных исследований, что в производственных условиях не всегда возможно.

Технологический процесс обработки оптических полимерных изделий состоит из нескольких операций механической обработки резанием (чаще всего это торцевое фрезерование) и окончательных притирочно-доводочных операций, после которых обработанная поверхность соответствует всем критериям качества. Однако такое соответствие далеко не всегда является залогом стабильности структуры материала. Изменение цвета и появление трещин “серебра” — это лишь немногие признаки процесса релаксации внутренних напряжений в полимерном материале, которые влекут за собой выбраковку изделия. Обоснованное прогнозирование срока службы готового изделия требует применения новых неразрушающих методов контроля состояния поверхностного слоя полимера на любой из технологических операций процесса вне зависимости от состояния микрогеометрии поверхности.

Среди наиболее простых и информативных методов определения степени отклонения системы от термодинамического равновесия может быть рассмотрен метод покоящейся капли для определения смачивания. В последние десятилетия данный метод используют в исследованиях энергетических изменений в поверхностном слое и анализе нарушений в структуре металлов, кристаллических материалов, тонких пленок и покрытий [12—14]. Применимость метода для оценки качества поверхностного слоя полимерных термопластичных материалов может быть успешно реализована ввиду их способности накапливать энергию внешнего воздействия в процессе преобразования формы в гораздо больших по сравнению с кристаллическими телами масштабах [5, 6], а, следовательно, иметь более выраженные отклонения от равновесного состояния. В связи с этим целью настоящих исследований является определение возможности использования метода покоящейся капли для оценки качества поверхностного слоя стеклообразных термопластичных материалов после механической обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опытные образцы двух оптических полимеров — полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС) размером 30×30×5 мм получены в полном соответствии с технологией изготовления сцинтилляторов. Обработку исследуемых поверхностей однозубым торцевым фрезерованием осуществляли инструментом ($\varnothing = 120$ мм) со вставкой из синтетического поликристаллического сверхтвердого материала марки СКМ-Р (производство Полтавского алмазного завода) со следующими параметрами режима резания: скорость резания $v_{рез} = 800$ м/мин, подача $S = 0,01$ мм/об, глубина резания $t = 0,3$ мм (получистовая стадия) и $t = 0,1$ мм (чистовая стадия).

Величину энергии внешнего термомеханического воздействия в процессе фрезерования поверхностей полимеров оценивали по уровню температуры, возникающей на обработанной поверхности и в приповерхностном объеме полимерного материала. Регистрацию температурных полей осуществляли

термографическим методом при помощи камеры ThermoVision A20-M (“FLIR Systems”), а ее анализ — с помощью программного обеспечения ThermoCAM Researcher 2.8. Характер и степень проникновения тепла в приповерхностный объем обрабатываемого полимера определяли методом искусственной термопары с помощью семи термопар типа К (“-” проводник — 95 % Ni, 5 % — Al, Si, Mn; “+” проводник — 90 % Ni, 10 % Cr) [15], расположенных на различном расстоянии от обрабатываемой поверхности в продольном и поперечном направлениях перемещения инструмента [16].

Смачиваемость обработанной поверхности полимеров оценивали по значениям равновесных краевых углов смачивания θ дистиллированной водой в четырех точках по торцам образцов и на расстоянии 5 мм от торца. Капли объемом 1 мкл микрошприцом наносили на исследуемые поверхности при комнатной температуре и атмосферном давлении в порядке, соответствующем перемещению инструмента в поперечном и продольном направлениях — от начала в конец. Средние значения углов θ определяли из трех независимых экспериментов, точность измерения угла θ — в пределах $\pm 2^\circ$.

Комплексное исследование процесса обработки полимерных материалов на разных стадиях производства сцинтилляторов с последующим контролем их качества может открыть интересные особенности взаимосвязи динамического и результирующего состояния поверхностного слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Все исследования состояния обработанных полимеров методом покоящейся капли были разделены на четыре серии (рис. 1): исследования поверхности возле торца начала образца в направлении поперечного перемещения инструмента (*I*), возле левого торца в направлении продольного перемещения инструмента (*II*), возле торца конца образца в направлении поперечного перемещения инструмента (*III*), возле правого торца в направлении продольного перемещения инструмента (*IV*).

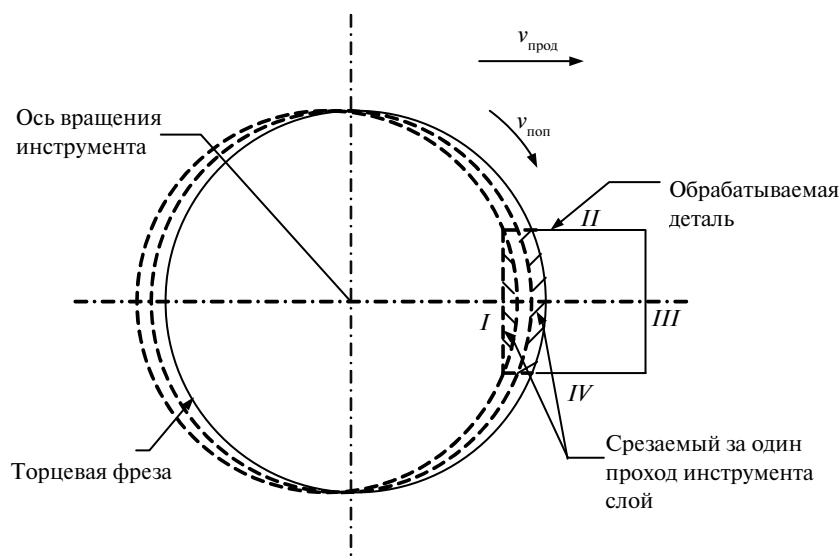


Рис. 1. Кинематика перемещения фрезы в процессе обработки полимерного образца: *I—IV* — серии экспериментов.

Необходимость разделения исследований на серии обусловлена неоднородностью воздействия термомеханической нагрузки на обрабатываемую поверхность полимера, что является следствием съема стружки с переменным сечением среза в процессе торцевого фрезерования. В соответствии с кинематикой движения инструмента наибольшая термомеханическая нагрузка на обрабатываемый образец приходится на его середину (см. рис. 1). Из-за плохой теплопроводности полимеров ($\lambda = 0,14\text{—}0,17$ Вт/(м·К)) именно в центральной части зоны контакта при проходе инструмента в поперечном направлении со скоростью $v_{\text{поп}}$ и до конца зоны контакта интенсивность теплообразования в зоне резания увеличивается (рис. 2). На операции получистовой обработки полимеров эта зависимость более выражена ввиду съема большего ($t = 0,3$ мм) объема материала, чем при чистовой обработке ($t = 0,1$ мм).

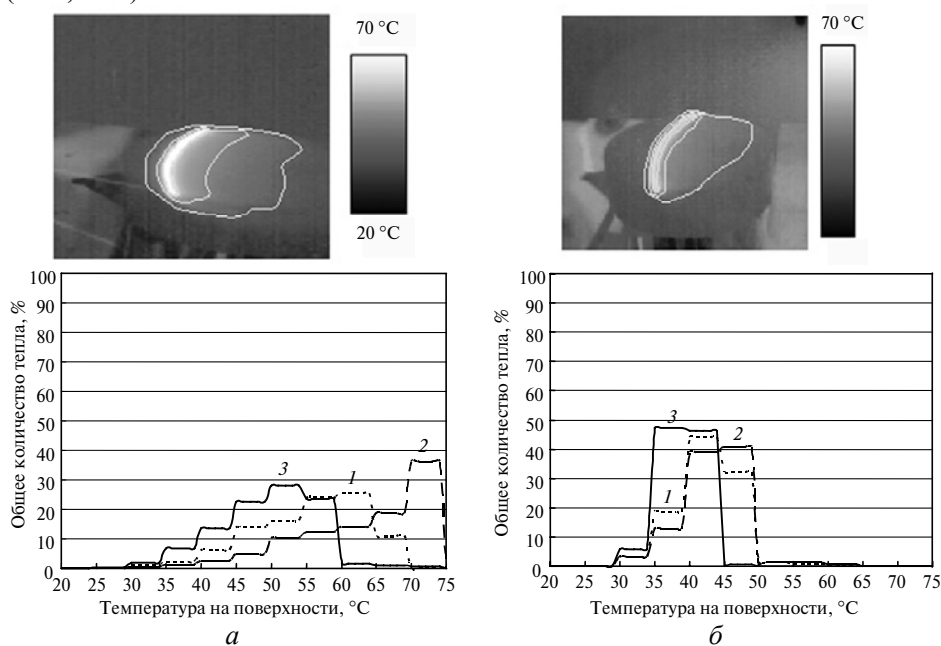


Рис. 2. Распределение тепла по зоне контакта в направлении поперечного перемещения инструмента на обработанной поверхности ПММА при обработке с $v_{\text{рез}} = 800$ м/мин, $S = 0,01$ мм/об и $t = 0,3$ (а), 0,1 (б) мм: центр (1), правая (2) и левая (3) сторона.

При исследовании теплового режима на операции получистовой обработки ПММА установлено, что около 75 % обработанной поверхности в зоне контакта находится в области температур 45—65 °C (см. рис. 2, а). Чистовая стадия характеризуется заметным снижением интенсивности теплообразования: более 80 % поверхности переходит в область 35—50 °C (см. рис. 2, б).

Термическая напряженность аналогичного процесса обработки ПС заметно выше, что обусловлено его меньшей (70—80 °C) теплостойкостью по отношению к ПММА (87—92 °C). Так, на операции получистовой обработки 72 % поверхности ПС в зоне контакта разогревается до уровня 95—140 °C, а при переходе к чистовой обработке — уже 92,8 % поверхности находится в области 33—59 °C.

Аналогичная тенденция накопления тепла по зоне контакта в поперечном направлении движения инструмента прослеживается и в приповерхностном объеме материалов (рис. 3). При обработке ПММА глубина проникновения

тепла в поверхностный слой на выходе инструмента из зоны контакта при получистой обработке может достигать в среднем 3,8 мм (см. рис. 3, а), а при чистовой — 2,3 мм (см. рис. 3, б). У ПС эти значения составляют около 4,2 и 3,7 мм соответственно.

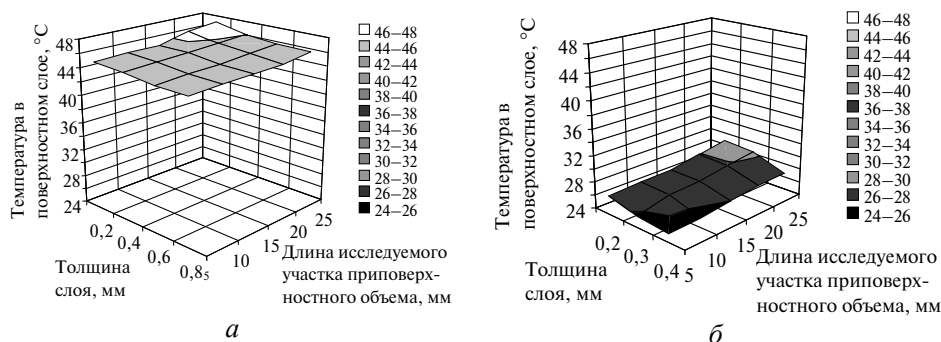


Рис. 3. Температура в приповерхностном слое ПММА при обработке с $v_{рез} = 800$ м/мин, $S = 0,01$ мм/об и $t = 0,3$ (а), $0,1$ (б) мм.

Увеличение интенсивности теплообразования в поверхностном слое полимеров прослеживается и в продольном направлении перемещения инструмента со скоростью $v_{прод}$ (см. рис. 1). По сравнению с поперечным направлением эта тенденция выражена несколько слабее, так как инструмент получает определенное охлаждение на воздухе при выходе из зоны контакта с полимером. Однако по зафиксированным значениям температуры в начале и в конце образца можно сказать, что при обработке ПММА ее градиент в среднем составляет 3—4 °С, а в случае с ПС — 5—7 °С.

Таким образом, в процессе торцевого фрезерования обрабатываемый полимерный материал подвергается сложному термомеханическому воздействию по двум направлениям перемещения инструмента. В результате энергетическое состояние его поверхностного слоя становится неоднородным.

Анализ результатов измерения углов смачивания обработанных поверхностей полимеров свидетельствуют об общей неоднородности их результирующего состояния, что является логичным следствием ранее указанных особенностей приложения термомеханической нагрузки. На примере исследования поверхности ПММА после чистовой обработки (рис. 4) видно, что ее смачиваемость не является одинаковой как в пределах всего образца, так и в каждой из исследуемых точек. Начальные углы смачивания торца, с которого начинается обработка (первая серия экспериментов), постепенно уменьшаются аналогично увеличению температуры по мере перемещения инструмента по двум направлениям. Причем неравномерная смачиваемость первого торца выявляет и неоднородность термомеханического воздействия между проходами инструмента в продольном направлении на стадии его разогрева. В дальнейшем эта картина сглаживается и зависимость принимает однозначный характер: с ростом температуры на обработанной поверхности уменьшается угол смачивания. Разница в углах смачивания в пределах одного образца ПММА после чистовой стадии обработки составляет 27,4 град (рис. 4). На операции получистой обработки это значение уменьшается до 24,6 град, что связано с большей термонапряженностью процесса обработки, а, следовательно, большим теплонакоплением, и изначально меньшими значениями угла смачивания.

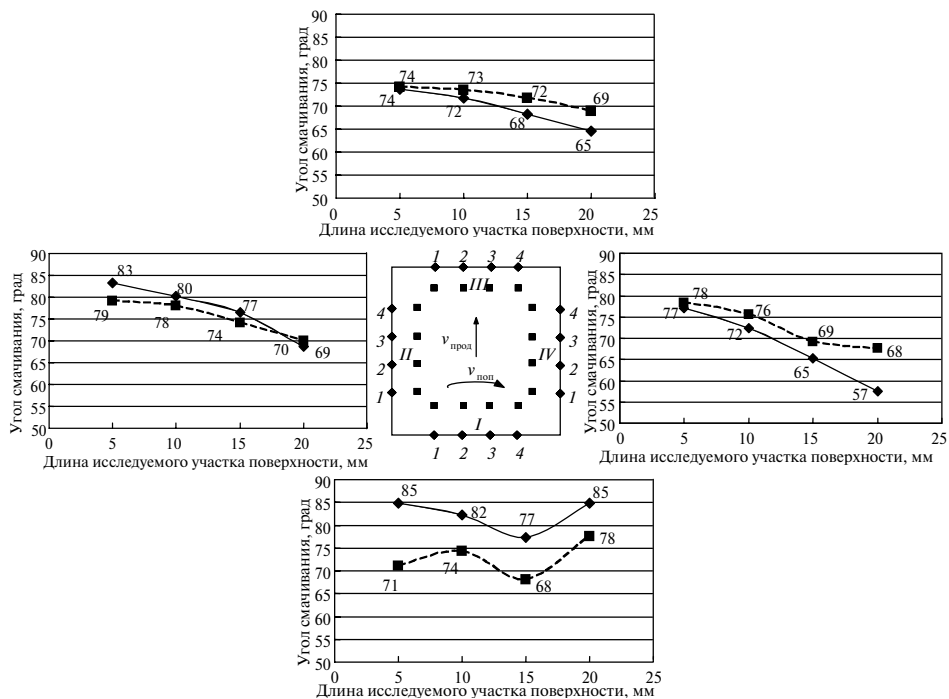


Рис. 4. Углы смачивания поверхности ПММА (I–IV) после обработки с $v_{рез} = 800$ м/мин, $S = 0,01$ мм/об, $t = 0,1$ мм: I–4 (◆, ■) — точки, в которых производили измерения методом покоящейся капли.

Вышеописанная закономерность изменения угла смачивания поверхности в зависимости от термомеханического воздействия по ходу движения инструмента подтверждается и экспериментальными результатами исследования образцов ПС. Единственной особенностью, отличающей два материала, является еще большая смачиваемость ПС с меньшей разностью угла в пределах образца — 13,4 град на операции полуступовой обработки и 14,8 град при чистовой обработке.

Полученные соответствия между характерными изменениями углов смачивания и температурными полями в приповерхностном слое полимеров можно объяснить “чувствительностью” первых к изменению поверхностной энергии [12, 15] в результате накопления в структурных перестройках энергии деформирования [4, 6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденная корреляция между динамическим теплонапряженным состоянием полимерных материалов в процессе обработки и смачиваемостью их поверхности позволяет сделать вывод о применимости предложенного метода исследования для оценки термодинамической стабильности обработанных полимерных материалов. Главным преимуществом при этом является выявление “проблемных” участков поверхности при их внешнем соответствии требованиям по шероховатости. Простота метода дает возможность получать относительно быстро общую характеристику результирующего состояния поверхности после обработки на любой из операций и оперативно корректировать условия обработки, параметры режима резания или геометрию режущего инструмента. Кроме этого, выявленная применимость метода покоящейся капли к исследованию поверхности аморфных неметаллических мате-

риалов может стать хорошей основой для разработки методики оценки их качества.

Розглянуто використання методу краплі, що знаходиться в спокої, для вивчення якості поверхні термопластичних полімерних матеріалів полістирола і поліметилметакрилата після лезової обробки. Виявлено кореляцію між теплофізичним станом їх поверхневого шару і змочуваністю поверхні. Показано, що метод можна застосовувати для оцінки термодинамічної стабільності структури поверхневого шару полімерів на фінішних етапах виробництва оптичних виробів.

Ключові слова: термопластичні полімерні матеріали, метод краплі, що знаходиться у спокої, лезова обробка, поверхневий шар, структура, змочуваність, термодинамічна стабільність.

The paper addresses the application of a sessile drop method for the study of surface quality of thermoplastic polymer materials—polystyrene and polymethyl methacrylate—upon edge cutting machining. A correlation has been found between the thermal-physical state of their surface layer and the surface wettability. The method is shown to be suitable for the assessment of thermodynamic stability of the surface layer structure of polymers during finishing operations in the manufacture of optical products.

Keywords: thermoplastic polymer materials, sessile drop method, edge cutting machining, surface layer, structure, wettability, thermodynamic stability.

1. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. пособие. — Казань: КГТУ, 2002. — 604 с.
2. Повстугар В. И., Кодолов В. И., Михайлова С. С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. — М.: Химия, 1988. — 192 с.
3. Волинский А. Л., Гроховская Т. Е., Люлевич В. В. и др. Структурная томография полиметилметакрилата, деформированного в условиях одноосного сжатия // Высокомоле. соед. Сер. А. — 2004. — 46, № 2. — С. 247—256.
4. Волинский А. Л., Бакеев Н. Ф. Структурные аспекты неупругой деформации полимеров // Высокомоле. соед. Сер. С. — 2005. — 47, № 7. — С. 1332—1367.
5. Олейник Э. Ф., Саламатина О. Б., Руднев С. Н., Шенюгин С. В. Новый подход к пластической деформации стеклообразных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1993. — 3, № 11. — С. 1819—1849.
6. Шенюгин С. В., Нойне Г. В. Н., Саламатина О. Б. и др. Деформация стеклообразных полимеров: запасание энергии на ранних стадиях нагружения // Там же. — 2004. — 46, № 1. — С. 30—42.
7. Манин В. Н., Громов А. Н., Григорьев В. П. Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов. — Л.: Химия, 1986. — 184 с.
8. Balta Calleja F. J., Flores A., Michler A. Microindentation at the near surface of glassy polymers: influence of molecular weight // J. Appl. Polymer Sci. — 2004. — 93. — P. 1951—1956.
9. Просвирин В. И., Пантелеев Е. П. Накопление эксплуатационных повреждений в полиметилметакрилате и их влияние на чувствительность к надрезу // Механика полимеров. — 1976. — № 2. — С. 256—262.
10. Титаренко О. В. Обеспечение качества поверхностного слоя на этапе получистовой обработки термопластичных полимерных материалов: Дис. ... канд. техн. наук. — Харьков, 2008. — 278 с.
11. Везуб Н. В., Чернышов А. А., Литвиненко М. В. и др. Влияние условий механической обработки на изменение состояния поверхности оптических полимерных материалов при эксплуатации // Резание и инструмент в технологических системах: Межд. науч.-техн. сб. — Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. — Вып. 70. — С. 76—89.
12. Перевертайло В. М., Шмегера С. В., Островская Л. Ю. Оценка поверхностной энергии углеродных материалов на основе измерения углов смачивания // Сверхтв. материалы. — 2005. — № 3. — С. 19—30.
13. Островская Л. Ю. Особенности смачиваемости нанокластерных покрытий // Там же. — 2006. — № 2. — С. 30—42.
14. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. — 2008. — № 7. — С. 619—638.

15. *DIN EN 60584-2*. Thermopaare — Teil 2: Grenزابweichungen der Thermospannungen (IEC 60584-2:1982 + A1:1989); Deutsche Fassung EN 60584-2:1993. — DIN Ausgabe, 1994. — 10 s.
16. Франк А., Турнер Т., Титаренко О. В., Лавриненко С. Н. Измерение температуры в ходе обработки фрезерованием термопластичных материалов оптического назначения // Вісн. Нац. техн. ун-ту “Харківський політехнічний інститут”. — 2005. — № 24. — С. 240—247.

Национальный технический ун-т
“Харьковский политехнический институт”

Поступила 03.03.10