

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 5

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**АВТОМАТИЧЕСКАЯ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ
ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ**

Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев

Механические деформации твердых тел сопровождаются тепловыми эффектами. Еще Джоуль установил, что при растяжении каучуковые ленты нагреваются и охлаждаются при возвращении в исходное состояние [1]. Позже было обнаружено, что стальная проволока при нагружении поглощает тепло из окружающей среды, а при разгрузке — выделяет. В практике обычно этими эффектами пренебрегают и деформация материала рассматривается исключительно как механическая задача. В то же время количественная информация о тепловых эффектах, сопровождающих деформирование материалов, позволяет полнее понять молекулярную природу деформаций. Примером такого подхода является серия работ Мюллера с сотр. по исследованию тепловых эффектов, сопровождающих деформацию различных, в том числе и полимерных, материалов [2—4]. Термодинамическое рассмотрение простейшего вида деформации растяжения приводит к соотношению, которое связывает теплоту упругой деформации Q с деформирующей силой Z и линейным коэффициентом теплового расширения [1]

$$dQ = \beta T l dZ \quad (1a)$$

$$\Delta Q = \int_0^Z \beta T l dZ \approx \beta T l Z \quad (1b)$$

где T — абсолютная температура; l — длина образца; β — линейный коэффициент теплового расширения. Уравнение (1b) верно лишь в первом приближении, поскольку β и l являются функцией Z . Однако для малых деформаций эти величины можно считать постоянными. Простое преобразование уравнения (1b) дает соотношение между теплотой и относительным удлинением:

$$\frac{\Delta Q}{m} = \frac{\beta TE}{\rho} \varepsilon \quad (2)$$

где m — масса образца; ρ — плотность; E — модуль Юнга; ε — относительное удлинение.

Коэффициент теплового расширения определяет знак теплового эффекта, возникающего при деформации. Растяжение материалов с положительным коэффициентом теплового расширения (металлы, стекло) сопровождается эндотермическим эффектом, а деформация каучуков (для них β отрицатель при $\varepsilon > 8-10\%$) — экзотермическим. Из уравнения (2) видно, что в коэффициент пропорциональности между удельным тепловым эффектом и относительным удлинением входят структурно-чувствительные параметры (β , ρ , E). Это дает основание полагать, что деформация образцов с разными структурами будет сопровождаться различными тепловыми эффектами.

В данной работе описана автоматическая микрокалориметрическая установка для регистрации тепловых эффектов, возникающих при механической деформации упругих тел (преимущественно полимеров) и даны примеры термического поведения полимеров при упругой и пластической деформации.

Устройство микрокалориметрической установки. Конструкция микрокалориметрической установки разрабатывалась с учетом следующих основных практических требований:

- 1) вид деформации — растяжение;
- 2) образцы для исследований должны быть достаточно малыми (вес не более 100 мг) в форме пленок или волокон;
- 3) конструкция установки должна позволять деформирование образцов на 800—900% (при начальной длине 10 мм) в достаточно широком интервале температур и в широком интервале скоростей деформирования.

Анализ и существующие экспериментальные данные показывают, что тепловые эффекты, сопровождающие деформацию образцов указанных размеров, не превышают 0,1—0,2 калории. Это приводит к требованию исключительно высокой чувствительности калориметра.

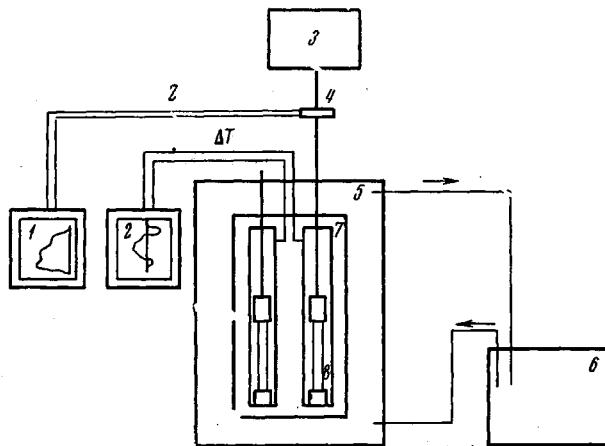


Рис. 1. Принципиальная схема микрокалориметрической установки:

1, 2 — электронный потенциометр; 3 — нагружающее устройство; 4 — динамометрический узел; 5 — термостатирующее устройство; 6 — терmostат; 7 — микрокалориметр; 7 — образец

В основу микрокалориметрической установки положен принцип измерения тепловых потоков, разработанный Тианом и Кальве [5] и принцип тензометрического определения усилий при деформировании [6]. Схема установки приведена на рис. 1. Образец, закрепленный в зажимах внутри измерительной ячейки калориметра, растягивается при помощи нагружающего устройства, включающего динамометрический узел. Тепловой поток, возникающий при деформации образца, создает разность температур между ячейками микрокалориметра, которая автоматически записывается во времени на электронном потенциометре. Одновременно на другом электронном потенциометре регистрируется усилие деформирования как функция времени.

Устройство микрокалориметра. Микрокалориметр представляет собой медный цилиндрический блок диаметром 80 мм и высотой 140 мм с двумя симметрично расположенными цилиндрическими сверлениями диаметром 15 мм. Блок состоит из двух полуцилиндров, причем линия разреза проходит по диаметру сверлений. В каждом из сверлений собрана микрокалориметрическая ячейка следующей конструкции. На латунной гильзе с наружным диаметром 11,2 мм смонтирована термобатарея из 810 дифференциальных термоспиралей медь — константан ($R = 126 \text{ ом}$), изготовленных электролитическим способом [7]. Термобатарея собрана на 18 тонких керамических кольцах (толщина 1 мм), на каждом из которых имеется по 45 дифференциальных термоспиралей. Термобатарея крепится на латунной гильзе при помощи тонкой клеевой прослойки, которая одновременно является и электрическим изолятором термобатареи от гильзы. Собранные таким способом микрокалориметрические ячейки помещены в отверстия одного из полуцилиндров и закрыты другим полуцилиндром. Наружные слои термобатарей также изолированы от медного блока тонким слоем клея. Полуцилиндры плотно стянуты специальными болтами, так что обеспечивается хороший тепловой контакт термобатареи с блоком. Термобатареи обеих ячеек выведены через дно блока и включены навстречу друг другу.

В латунные гильзы микрокалориметрических ячеек вставлены пришлифованные калориметрические стаканы с внутренним диаметром 10 мм, изготовленные из инвара. В дне калориметрического стакана, высота которого 125 мм,

имеется приспособление для крепления нижнего зажима с исследуемым образцом. Стаканы закрываются тefлоновыми пробками с отверстиями для прохода тяги.

Деформирование образца проводится в одной из микрокалориметрических ячеек, а в другую помещается соответствующий образец в ненапряженном состоянии для обеспечения равенства инерционных свойств ячеек. После зарядки ячейки закрываются тefлоновой крышкой с полостями для пробок и крышка крепится винтами к блоку.

При регистрации малых тепловых потоков чрезвычайно важную роль играет термостатирование калориметра. Для поддержания постоянной температуры было разработано специальное термостатирующее устройство (рис. 2). Калориметр помещается в алюминиевый стакан с толщиной стенок 15 мм, причем он отделен от стенок стакана воздушным зазором толщиной 10 мм и центрирован в стакане при помощи двух тefлоновых колец. Алюминиевый стакан служит для выравнивания

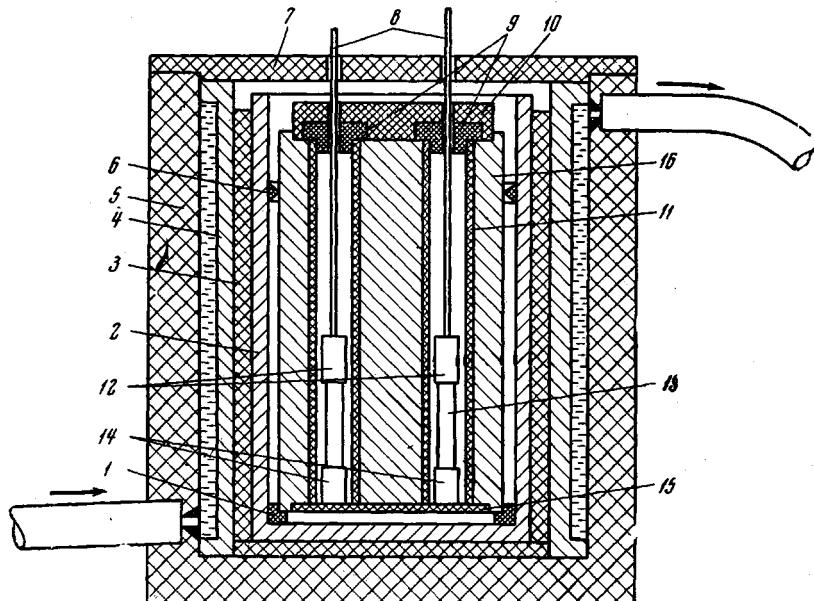


Рис. 2. Микрокалориметр и термостатирующее устройство:

- 1 — тefлоновое кольцо; 2 — алюминиевый цилиндр; 3 — пенополиуретановая изоляция; 4 — водяная термостатирующая рубашка; 5 — пенопластовая камера; 6 — тefлоновое кольцо; 7 — пенопластовая крышка; 8 — инвариевые стержни; 9 — тefлоновые крышки; 10 — крышка; 11 — оболочка, на которой смонтирована термобатарея; 12 — верхние зажимы; 13 — образец; 14 — нижние зажимы; 15 — изоляционная пластина; 16 — микрокалориметр

внешних тепловых колебаний на пути к микрокалориметру. С наружной стороны на стакан надета изоляционная рубашка из пенополиуретана. Эта система помещена в металлический термостат, снабженный полостью для циркуляции теплоносителя, подаваемого из термостата типа Геплера. Металлический термостат помещен в камеру из пенопласта. Вся система жестко укреплена на плите, которая при помощи винтового устройства имеет возможность перемещаться вертикально. Примененные в микрокалориметре материалы позволяют работать вплоть до 85—90°. Для работы при температурах, значительно отличающихся от комнатной, предусмотрено устройство для одновременного термостатирования тяги с верхним зажимом, выходящим из микрокалориметрической ячейки.

Система нагружения и динамометрический узел. Система нагружения образца включает в себя реверсивный электродвигатель, клиноременную передачу, восьмиступенчатый редуктор, червячный редуктор и динамометрический узел. Восьмиступенчатый редуктор позволяет варьировать скорость нагружения от 112 до 0,875 мм / / мин с коэффициентом редукции 2. На червячном редукторе расположена также система отсчета деформации. Вся установка смонтирована в тумбовом столе. На крышке стола укреплена система привода и нагружения, а термостат с калориметром расположен в тумбе.

Измерение усилий деформирования производится плоским пружинным динамометром, на котором в местах максимального прогиба наклеены тензометрические датчики. Мы применяли систему из 8 проволочных тензодатчиков (сопротивлением 140 ом каждый), четыре из которых были расположены на рабочем динамометре,

а остальные четыре — на компенсационном. Датчики на каждом из динамометров соединены последовательно, а эти системы — по мостовой схеме.

Датчики питаются постоянным током от батареи нормальных элементов. В зависимости от целей исследования и исследуемых материалов предусмотрен набор динамометров различной жесткости. Рабочий динамометр расположен на двух призмах с переменным расстоянием между ними, которые жестко закреплены на трапезе, приводимой в движение от винта червячного редуктора. При помощи системы тяг к динамометру подвешивается верхний зажим.

Регистрация температурных измерений и усилий производится на двух самопищущих электронных потенциометрах типа EZ-2 (ЧССР) с набором чувствительностей 5; 2; 1; 0,5; 0,2 и 0,1 мв на всю шкалу.

Калибровка установки. Калибровка рабочего динамометра производится по разновесам. При этом вплоть до максимальных усилий (5 кг) наблюдается линейность между записью на потенциометре и величиной нагружающей силы.

Калибровку калориметра проводили при помощи эффекта Джоуля. Мощность вводимого в калориметрическую ячейку постоянного тока измеряли по потенциометрической схеме. Нагреватель размещали на расположенных в зажимах полимерных образцах в виде пленок различной длины и толщины. Силу тока, подаваемого в нагреватель, измеряли с помощью многошкального гальванометрического миллиамперметра типа М-82. При длительном пропускании тока через нагреватель на потенциометре фиксировалось устойчивое отклонение от нулевой линии, величина которого при данной силе тока практически не зависела от размера и формы образца с нагревателем (были исследованы нагреватели, расположенные на пленках длиной 10, 40, 60 и 80 мм).

Мощность $W(t)$ относительно медленного теплового процесса может быть рассчитана по уравнению

$$W(t) = k \left[\Delta T(t) + \tau \frac{d\Delta T(t)}{dt} \right] \quad (3)$$

где k — константа калибровки по отклонению; τ — постоянная времени; $\Delta T(t)$ — показания регистрирующего прибора.

Полный тепловой эффект рассчитывается путем интегрирования тепловой мощности

$$Q = \int W(t) dt \quad (4)$$

При калибровках по отклонению было установлено, что при $20 \pm 0,1^\circ$ и при чувствительности потенциометра 0,1 мв отклонение в 1 мм от нулевой линии вызывается тепловой мощностью 5×10^{-6} кал/сек·мм. Из этого следует, что величина K при данной чувствительности потенциометра составляет $5 \cdot 10^{-6}$ кал/сек·мм*.

Постоянная времени τ микрокалориметра зависит от содержимого калориметрического сосуда. Она определялась по времени полуотклонения $t_{0,5}$ при выключении постоянной тепловой мощности

$$\tau = t_{0,5} / \ln 2 \quad (5)$$

При калибровках оказалось, что при величине образцов, которые предполагается исследовать, значения τ изменяются от 30 до 70 сек. (± 3 сек.) в зависимости от массы и теплофизических характеристик полимерных образцов. В связи с этим была определена зависимость τ от размеров и теплофизических характеристик исследуемых полимеров.

Можно было ожидать, что большое число измерений будет выполнено в так называемом баллистическом режиме, т. е. когда тепловыделение происходит в течение короткого времени (например, нагружение упругого материала до значительных напряжений происходит за секунды; такой же порядок имеют, естественно, и времена теплопоглощений, сопровождающих эти процессы). В связи с этим были подробно исследованы баллистические свойства микрокалориметра.

Известно, что в том случае, когда продолжительность тепловыделения меньше константы времени прибора, график процесса представляется острым пикиком, причем величина его максимума при определенных условиях пропорциональна величине теплового эффекта [5].

Были проведены две серии измерений: первую проводили при постоянной длительности тепловыделения и при переменных количествах теплоты; вторую — при постоянном тепловыделении, но при различной длительности нагревания. Результаты, представленные в таблице, позволяют заключить, что при продолжительности

* Следует заметить, что чувствительность микрокалориметра может быть легко повышена как минимум на порядок при использовании фотокомпенсационного усилителя. Однако мы отказались от применения последнего из-за его значительной чувствительности даже к малейшим механическим колебаниям.

нагревания, меньшей чем $\tau/4$, отношение максимальной разности температур (максимум пика) к количеству выделившегося тепла является величиной постоянной с точностью не ниже $\pm 2\%$. Затем это отношение начинает падать. На рис. 3 представлена зависимость отношения величины максимума пика $\Delta T'$ к максимальному отклонению ΔT_{\max} при данной тепловой мощности от времени нагревания. Из рис. 3 видно, что $\Delta T'$ достигает ΔT_{\max} практически при $t = 3\tau$.

При такой продолжительности действия теплового источника (10—15 сек), когда наблюдается строгая пропорциональность между величиной максимума записанного пика и вызвавшим его тепловым эффектом, может быть выполнено большое количество опытов по определению тепловых эффектов упругих деформаций.

В тех случаях, когда указанная длительность оказывается недостаточной, из рис. 3 можно легко определить величину отношения $\Delta T'/\Delta T_{\max}$ для любой продолжительности. Кроме того, постоянная времени τ может быть искусственно уве-

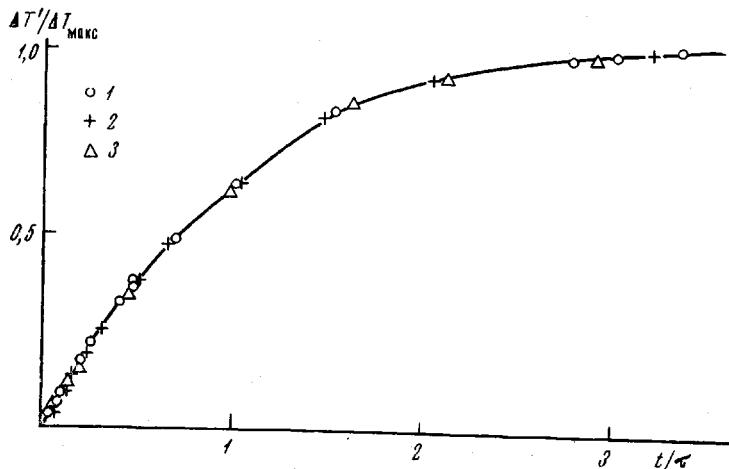


Рис. 3. Зависимость отношения величины максимума пика $\Delta T'$ к максимальному отклонению ΔT_{\max} от относительного времени нагревания (в качестве единицы времени взята константа времени τ)

τ равно: 1 — 30; 2 — 50 3 — 70 сек.

личена путем увеличения теплового значения ячейки (а значит и τ) за счет помещения в нее соответствующего изолятора.

Использование баллистического метода позволяет также исследовать случаи двух одновременно протекающих процессов, один из которых баллистического характера, а другой — медленный. К таким явлениям можно отнести, например, быстрое нагружение и последующий релаксационный процесс. Метод анализа записываемых в таких случаях кривых подробно описан в [5].

Анализ возможных погрешностей определения тепловой мощности и интегральных тепловых эффектов показал, что ошибки измерения определяются в основном неточностью графического дифференцирования записанной кривой и планиметриро-

Результаты баллистических калибровок

Опыт, №	Сопротивление нагревателя, ом	I, ма	Длительность нагревания, сек.	$Q \cdot 10^{-3}$, кал	ΔT , мм	$\Delta T'/Q$, мм/кал
1	16,28	16,8	3	3,295	8,0	2428
2	16,28	16,8	5	5,491	13,4	2440
3	16,28	16,8	6	6,589	16,3	2473
4	16,28	16,8	10	10,982	26,8	2441
5	16,28	16,8	15	16,473	37,6	2283
6	16,28	16,8	50	54,910	91,8	1670
1	24,55	6,17	10	2,235	5,4	2438
2	24,55	10,48	10	6,141	15,0	2453
3	24,55	15,70	10	13,200	32,3	2451
4	24,55	23,55	10	32,415	79,2	2447

вания площадей. Было установлено, что точность определения $W(t)$ и Q не ниже $\pm 2\%$.

Точность определения усилий при деформировании так же составляет $\pm 2\%$. Анализ показывает, что хуже всего определяется величина деформации, точность определения которой не лучше $\pm 10\%$ при средних величинах упругих деформаций ($\epsilon = 5 - 10\%$) и умеренных скоростях нагружения.

В качестве примеров термического поведения полимеров при деформировании рассмотрим характер и величины тепловых эффектов, сопровождающих упругое рас-tяжение пленок полистирола и упругую пластическую деформацию полизтиленовых пленок.

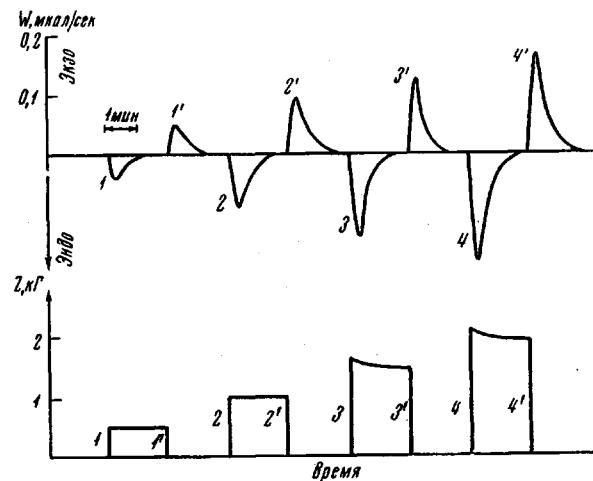


Рис. 4. Термограммы тепловых эффектов при на-
гружении и разгрузке пленки полистирола:
1, 2, 3, 4 — нагрузка; 1', 2', 3', 4' — разгрузка

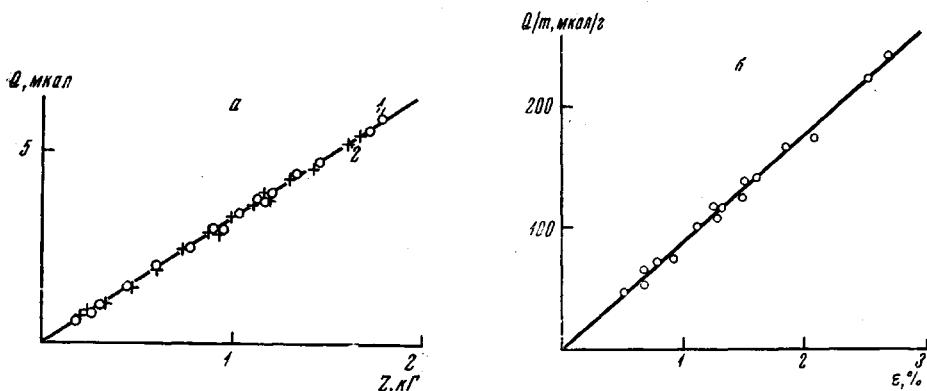


Рис. 5. Зависимость величины теплового эффекта от нагрузки для пленки полисти-
рола (a) и отношения Q/m от величины относительной деформации ϵ (b):
1 — нагрузка; 2 — разгрузка

Рис. 4 воспроизводит кривые тепловыделения и теплонаглощания, а также кри-
вые усилие — время для пленки полистирола шириной 3, длиной 70 и толщиной
0.12 м.м. Образец подвергался периодическому нагружению (с последующей раз-
грузкой) усилием, величина которого постепенно возрастила. При небольших уси-
лиях деформирования тепловые эффекты при нагружении и разгрузке совпадали
и релаксация напряжения практически не наблюдалась. При значительных нагру-
зках наблюдалась релаксация напряжения и тепловые эффекты при разгрузке были
несколько меньше, чем при нагрузке. Это свидетельствует о том, что релаксация
напряжения в пленке полистирола сопровождается экзотермическим эффектом.

На рис. 5, а представлена зависимость теплоты от деформирующей силы. Данные прекрасно выражаются линейной зависимостью, из наклона

которой был рассчитан линейный коэффициент теплового расширения в соответствии с уравнением (1). Он оказался равным $6,77 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Это значение хорошо совпадает с данными, полученными таким же способом в работе [2] и с другими литературными данными [8].

На рис. 5, б приведена зависимость удельной теплоты от относительной деформации. Здесь наблюдается несколько больший разброс экспериментальных данных, обусловленный невысокой точностью, с которой удается измерить величину деформации. Из наклона получающейся прямой в соответствии с уравнением (2) была рассчитана величина модуля упругости E_Q с использованием значений $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$ и $\beta = 6,77 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Рассчитанный таким образом модуль

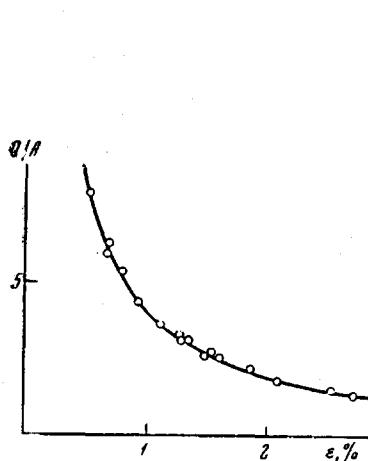


Рис. 6

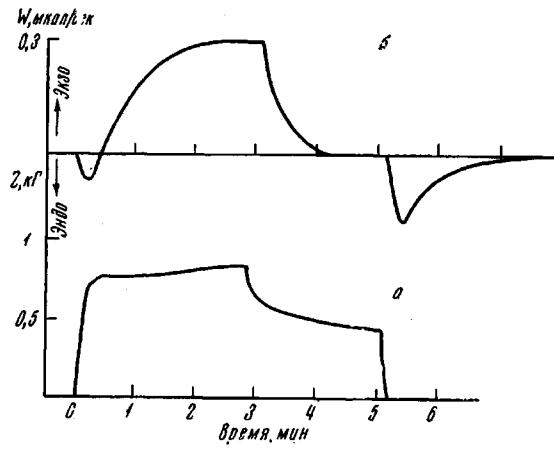


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость отношения Q/A от величины относительной деформации ε пленки полистирола

Рис. 7. Термальные эффекты при растяжении пленки полиэтилена: а — зависимость усилия растяжения Z и б — зависимость тепловой мощности W от времени

оказался равным $E_Q = 199 \text{ кГ/мм}^2$. Эту величину мы сравнили с модулем E_z , определенным из механических характеристик. Величина этого модуля оказалась $E_z = 170 \text{ кГ/мм}^2$. Расхождение составляет около 15%. Этот пример показывает, что исследование тепловых эффектов, сопровождающих упругие деформации полимерных тел, открывает возможность определения механических и других характеристик (например, β) из чисто тепловых данных.

В этом примере интересно также сравнить величину механической работы A с величиной теплоты Q . На рис. 6 представлена зависимость отношения Q/A от величины относительного удлинения. (Работу рассчитывали по соотношению $A = 0,5 Z \Delta l$.) Теоретически это отношение равно $Q/A = 2\beta T / \varepsilon$. Это уравнение равновесной гиперболы, из которого следует, что при очень малых относительных удлинениях величина теплового эффекта может во много раз превосходить величину механической работы (например, для $\varepsilon = 0,005$, $T = 300^\circ \text{К}$ и $\beta = 6,77 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$; отношение $Q/A = 8,1$).

Как видно из рис. 6, изменение отношения Q/A для пленки полистирола действительно выражается зависимостью гиперболического типа, причем экспериментальные значения этого отношения хорошо согласуются с теоретическими значениями.

На рис. 7 представлены данные о деформировании изотропной пленки полиэтилена толщиной 0,2 мм и шириной 2,5 мм со скоростью 0,233 мм/сек. В начальной стадии нагружения наблюдается эндотермический эффект, соответствующий упругой деформации, затем, по мере образования и развития «шейки» в образце, эндотермический эффект переходит в экзотермический, который достигает практически стационарного состояния, соответствующего постоянной скорости развития шейки в образце. Термовая мощность $W(t)$, развиваемая при постоянной скорости развития шейки, составляет $3,08 \cdot 10^{-1} \text{ мккал/сек}$, а механическая мощность — $4,15 \cdot 10^{-1} \text{ мккал/сек}$ (усиление деформирования Z при развитии шейки равно $0,76 \text{ кН}$). Отношение этих мощностей близко к единице (0,75).

Если в процессе развития шейки прекратить нагружение, то напряжение в образце релаксирует (см. рис. 7), а тепловая мощность спадает до нуля. При последующем полном снятии напряжения наблюдается эндотермический эффект. Обратная картина имеет место в том случае, когда изотропная пленка поли-

этилена упруго деформируется в области, когда еще не образуется шейка ($e < -12 - 15\%$). В этом случае нагружению образца соответствует эндотермический эффект, а разгрузке — экзотермический. Изменение знака теплового эффекта при переходе пленки полиэтилена из изотропного в ориентированное состояние указывает на то, что у ориентированного полиэтилена характер деформации принципиально отличен от характера деформации изотропного образца. Аналогичный эффект наблюдается и для ряда других кристаллических полимеров [2, 9].

Выводы

Описано устройство автоматической малоинерционной микрокалориметрической установки для исследования тепловых процессов при механической деформации полимеров в виде пленок и болокон и приведены примеры термического поведения полимеров при упругой и пластической деформации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Д. Хвольсон, Курс физики, т. 3, Изд-во РСФСР, 1926.
2. A. Engelter, F. H. Müller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 157, 89, 1958.
3. W. Dick, F. H. Müller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 172, 1, 1962.
4. Б. Кий, Новейшие методы исследования полимеров, Гл. X, изд-во «Мир», 1966.
5. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Измерение напряжений и усилий в деталях машин, под ред. Н. И. Пригородского, Машигиз, 1955.
7. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57; Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
8. Physik der Kunststoffe,— Herausgegeb. W. Holzmüller und K. Altenburg, Berlin, 1961.
9. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, В. С. Папков, Т. А. Диракова, Высокомолек. соед., Б10, 798, 1968.

AUTOMATIC RECORDING MICROCALORIMETRIC APPARATUS FOR STUDYING THERMAL PROCESSES RESULTING FROM MECHANICAL DEFORMATION OF POLYMERS

Yu. K. Godovskii, G. L. Slonimskii, V. F. Alekseev

Summary

Method of studying thermal processes resulting from mechanical deformation of polymers and automatic recording microcalorimetric apparatus have been proposed. Thermal effects of elastic deformation of polystyrene and thermal effects of cold drawing of polyethylene have been studied.