

УДК 539.3:541.64

**ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА РЕГИСТРАЦИИ ТЕПЛОВОГО
(ИНФРАКРАСНОГО) ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДЫ
НАПРЯЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ**

П. Ю. Бутягин, В. В. Гаранин, А. Р. Кузнецов

Описана методика измерения инфракрасного излучения при деформировании различных материалов. Интегральная чувствительность установки 10^{-3} град/мм шкалы, постоянная времени 10^{-2} сек. Показана возможность применения методики для исследования кинетики тепловыделения и измерения величин тепловых эффектов при действии нагрузки на полимеры в различных режимах испытаний: статических, динамических и циклических. Зафиксирован процесс релаксации энергетической составляющей напряжения и тепловой эффект в результате развития вторичных процессов, инициированных напряжением. На основании результатов измерений оценены термоупругие характеристики некоторых полимеров.

Термодинамические исследования природы действующих напряжений в полимерах основаны на изучении свойств равновесно-деформированного материала [1, 2] и измерениях тепловых эффектов при приложении нагрузки [3–5]. В первом случае изучают зависимость напряжения (или деформации) от температуры. Тепловые эффекты измеряют либо калориметрическим методом, либо термопарой, вплавленной в образец.

Все исследования кинетики перехода к равновесию после нагружения ограничены только измерениями релаксации напряжения при заданной деформации или развития деформации при постоянном напряжении. Однако по этим данным нельзя судить об изменении характера развивающихся напряжений. Калориметрические методы неудобны для кинетических измерений из-за большой постоянной времени калориметров — от десятков до сотен секунд.

В данной работе рассмотрены возможности метода регистрации теплового излучения для анализа особенностей напряженного состояния полимеров и кинетики перехода в равновесное состояние.

Экспериментальная часть

Установка (рис. 1) состоит из приспособления для одноосного растяжения пленок, приемника ИК-излучения — болометра, моста, усилителей постоянного и переменного тока и регистраторов. Приспособление для деформирования, болометр и мост закрыты теплоизолирующим кожухом.

Приспособление для растяжения пленок состоит из стойки с неподвижным верхним и подвижным нижним зажимами 1. Растягивающее усилие передается от груза к нижнему зажиму через тягу и рычаг. В большинстве опытов пленки нагружали постоянной силой, а в некоторых случаях — с постоянной скоростью увеличения силы. Деформацию образцов 2 измеряли датчиком 3 типа реохорда с автоматической записью показаний.

Болометр БМК-3 чувствителен в диапазоне длин волн от 0,3 до 25 мкм и имеет два термочувствительных сопротивления — приемное 4 и компенсационное 5 (компенсация колебаний температуры окружающей среды). Сопротивления включены в плечи моста с грубой 6 и точной 7 балансировкой, который питается либо постоянным, либо переменным током. При работе с постоянным током сигнал разбаланса усиливается фотокомпенсационным усилителем Ф-116/1 8 и регистрируется

ся электронным самоизгущим потенциометром ЭПП-09 9. Постоянная времени усилителя Ф-116/1 и всей схемы в этом случае по порядку величины составляет 1–2 сек. При работе с переменным током сигнал усиливается транзисторным усилителем, схема которого предложена в [6] и регистрируется на экране осциллографа. Постоянная времени установки в этом случае равна постоянной времени болометра и составляет ~20 мсек.

При калибровке установки в пленку полимера вплавляли термопару и константный электронагреватель и измеряли зависимость интенсивности теплового излучения от температуры на стационарных участках. Эта зависимость линейна

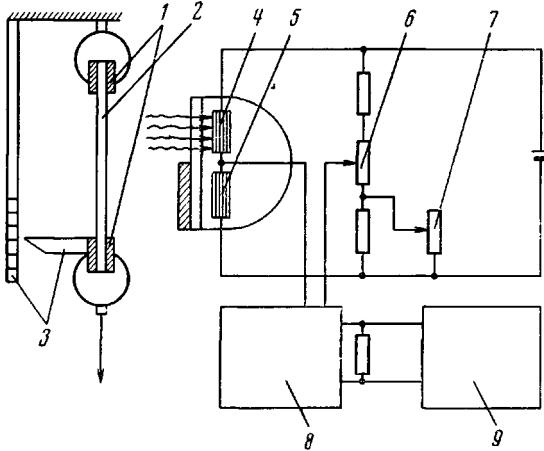


Рис. 1. Блок-схема установки. Пояснения см. текст

в пределах изменения температуры на несколько градусов. Чувствительность установки с различными болометрами составляла $1\text{--}3 \cdot 10^{-3}$ град/мм шкалы.

При расчетах тепловых эффектов необходимо знать скорость теплообмена с окружающей средой. Согласно закону Фика

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_q} (T - T_0); \quad \tau_q = \frac{c_m \rho}{2\gamma} \Delta, \quad (1)$$

где T и T_0 – температура образца и окружающей среды соответственно, градусы; c_m – массовая теплоемкость, кал/г·град; ρ – плотность, г/см³; Δ – толщина образца, см; γ – постоянная теплообмена, кал/град·см²сек; τ_q – характеристическое время установления равновесия, сек.

Постоянную τ_q рассчитывали из кривых выравнивания температуры для пленок нескольких полимеров различной толщины (рис. 2). Величина τ_q прямо пропор-

Характеристики исходных материалов

Полимер	Условное обозначение	Δ , мкм	Разрывное напряжение, кГ/см ²	Примечание
Капрон	ПК-4	70	1700	Промышленная пленка после одноосной технологической ориентации
Лавсан	ПЭТФ	20	1600	То же
		100	—	
Вулканизат натурального каучука	НК	900	—	Вулканизован перекисью дикумила при 140°
		1600	—	
Вакуумная резина	РН	1500	—	Технический листовой материал
Смола БФ-4	БФ-4	40	1600	Жесткая трехмерная сетка
Смола ЭД-5	ЭД-5	200	300	То же
Смола МПФ-9	МПФ-9	160	100	»

циональна толщине пленок, независимо от природы полимеров. По-видимому, для данных материалов, величина $\rho c_m / \gamma$ слабо меняется при переходе от одного образца к другому.

Основные измерения проведены с пленками полимеров, находящихся при комнатной температуре, либо в высокоэластическом либо стеклообразном состояниях (таблица). Образцы вырезали из пленок острым лезвием в форме полосок шириной 15–18 мм. Все материалы предварительно испытывали на машине «Инстрон ТММ», полученные зависимости напряжения σ от относительного удлинения ϵ использовали для расчетов величины напряжения при нагружении пленок постоянной силой.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 3 видно, что характер кривых изменения температуры зависит от природы материала и условий нагружений.

Растяжение пленок эластомеров (НК, РН) в соответствии с теорией термоупругости каучуков [7–9] сопровождается положительным тепловым эффектом (рис. 3, а, б). В этих материалах напряжение имеет пре-

Рис. 2. Зависимость постоянной времени установления теплового равновесия от толщины пленок ПЭТФ (1, 4), БФ-4 (2), ПК-4 (3), МПФ-3 (5) и ЭД-5 (6)

Рис. 3. Изменение температуры при деформировании пленок НК (а), РН (б), БФ-4 (в), ПК-4 (г) при $\sigma=280$ (1), 560 (2), 850 (3) и 1200 кГ/см² (4). Стрелками указаны моменты нагружения и разгрузки

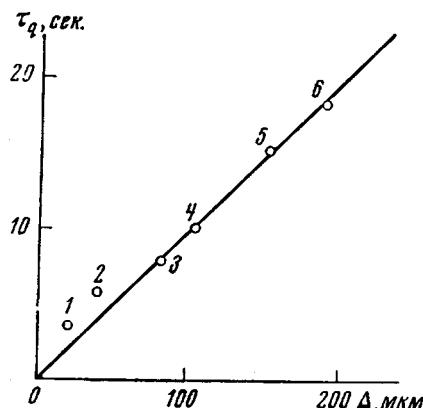


Рис. 2

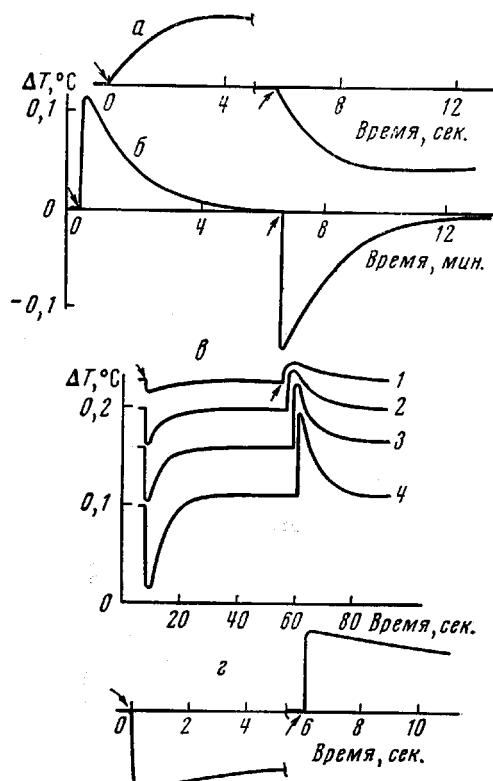


Рис. 3

имущественно энтропийный характер. Продолжительность операции нагружения — несколько десятых долей секунды, однако, как видно из осциллограммы рис. 3, а, в вулканизате НК интенсивное выделение тепла и повышение температуры продолжаются 3–4 сек., после чего скорости выделения тепла и теплообмена с окружающей средой выравниваются. Тепловой эффект при сокращении пленки — отрицательный.

Кривые изменения температуры при нагружении и разгрузке резины РН зарегистрированы самопищущим потенциометром (рис. 3, б). Общий характер кривых изменения температуры тот же, что и для вулканизата НК. Через 5–6 мин. температура образца возвращается к комнатной. Для резины, так же как и для НК, высота пика при разгрузке немногим больше, чем при нагружении.

В ПК-4, ПЭТФ, политетрафторэтилене, полиэтилене, полипропилене, жестких трехмерных сетках БФ-4, МПФ-9, ЭД-5 и других полимерах, температура стеклования которых близка или выше комнатной, момент нагружения сопровождается охлаждением образцов. Во всех этих материалах в первый момент времени развивается преимущественно энергетическая составляющая напряжения. Чем больше нагрузка, тем больше тепловой эффект, который при растяжении имеет отрицательный, а при сокращении — положительный знак. Характер кривых типа рис. 3, в жестких трехмерных сетках БФ-4, ЭД-5, МПФ-9 сохраняется неизменным до напряжений, близких к разрывному, а в ПК-4, ПЭТФ и других

материалах — до некоторого критического напряжения, выше которого форма кривых меняется.

Начальный участок кривых охлаждения крутой и точка минимума достигается через несколько десятых долей секунды (рис. 3, г). Можно полагать поэтому, что в отличие от энтропийного напряжения в эластомерах, энергетическая составляющая напряжения развивается практически синхронно с приложением внешней нагрузки.

При быстром нагружении или разгрузке, когда $\tau_{\text{нагр}} \ll \tau_q$, что соответствует, согласно [8], адиабатическому режиму, должно соблюдаться соотношение

$$\Delta T = -U\sigma; \quad U = \frac{T_0\alpha_l}{c_m\rho} \quad (2)$$

Рис. 4. Зависимость изменения температуры от напряжения при растяжении и сокращении пленок ПК-4 перпендикулярно (1) и параллельно оси ориентации (3), МПФ-9 (2), ЭД-5 (4); ПЭТФ (5) и БФ-4 (6)

Из рис. 4 следует, что для пяти исследованных материалов ΔT прямо пропорционально σ .

Согласно [10], для ПК-4 $\alpha_l = [1-1,5] \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$, $c_m = 4,27 \cdot 10^4 \frac{\text{кг} \cdot \text{см}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$

$\rho = (1,09-1,14) \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{см}^3$. Следовательно, ожидаемое значение коэффициента U по порядку величины равно $(6-8) \cdot 10^{-4}$ град \cdot см $^2/\text{кг}$, что соответствует экспериментальным данным.

В предельно простом случае, когда тепловой эффект вызван только развитием энергетического напряжения в момент приложения нагрузки, участок кривых изменения температуры после точки минимума (или точки максимума при сокращении пленки) должен описываться уравнением теплообмена. В условиях, когда величина разогрева пропорциональна напряжению (рис. 4 и уравнение (2)), температурные кривые растяжения и сокращения одной и той же пленки при различных нагрузках должны совмещаться друг с другом в координатах $\Delta T/\sigma$, t (рис. 5). Скорость теплообмена (расчет методом графического дифференцирования температурных кривых) прямо пропорциональна температуре $\Delta T/\sigma$, причем $\tau_q = 7,8$ сек. одинаков при растяжении и сокращении пленки (рис. 6).

Полное соответствие температурных кривых уравнениям (1) и (2) указывает на то, что в данном диапазоне нагрузок, напряжения в образце носят преимущественно упруго-энергетический характер.

Скорость изменения температуры образца зависит от скорости приложения растягивающего напряжения (рис. 7). Аналогичные кривые были

получены ранее калориметрическим методом [4, 5]. При малых нагрузках развивается только энергетическая составляющая напряжения и тепловой эффект отрицательный. Дальнейшее увеличение нагрузки вызывает разогрев пленки. Выделение тепла может происходить, во-первых, в результате развития энтропийной составляющей напряжения и, во-вторых, в результате протекания различных вторичных процессов, инициированных напряжением (пластическое течение, изменение надмолекулярной структуры полимера, разрывы макромолекул, химические реакции

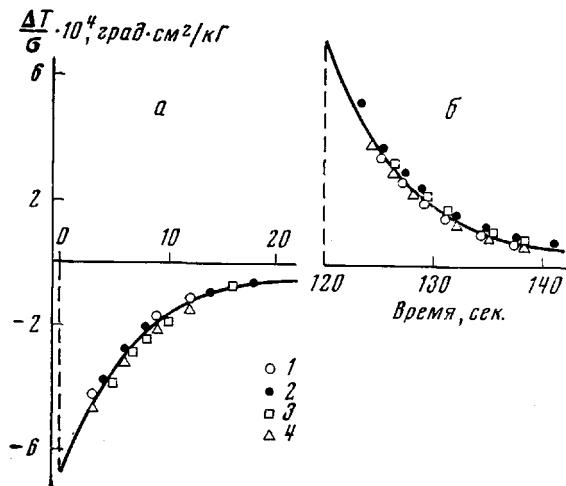


Рис. 5. Совмещение кривых изменения температуры при нагружении (а) и разгрузке (б) ПК-4 вдоль оси ориентации при $\sigma=40$ (1), 60 (2), 80 (3) и 100 (4) $\text{kG}/\text{см}^2$

и др.). Развитие энтропийной составляющей напряжения можно наблюдать, анализируя форму кривых изменения температуры при разгрузке (рис. 8). Действительно, можно предполагать, что тепловой эффект в момент разгрузки пленки вызван преимущественно спадом энергетической и энтропийной составляющих напряжения. Вклад вторичных процессов при разгрузке должен быть мал, так как в отсутствие напряжения эти процессы протекают значительно медленнее.

Кривая на рис. 8, а характеризует изменение температуры пленки ПЭТФ в «средней» области напряжений ($1200 \text{ кG}/\text{см}^2$). Сначала, одновременно с приложением внешней нагрузки развивается энергетическая составляющая напряжения (пик охлаждения), затем наблюдается повышение температуры, соответствующее сравнительно медленной релаксации энергетической составляющей напряжения и протеканию вторичных процессов. Серия кривых рис. 8, б — начальные участки температурных кривых разгрузки. После разгрузки на третьей секунде тепловой эффект максимальный и практически равен расчетному $\Delta T = +U\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 850 = 0,17 \text{ град}$. Чем больше продолжительность выдержки под нагрузкой, тем меньше пик повышения температуры после сокращения пленки. Уменьшение теплового эффекта после длительного действия нагрузки можно объяснить уменьшением вклада энергетической составляющей напряжения. Таким образом, измеряя температурные кривые при сокращении пленки через разные промежутки времени после приложения постоянной нагрузки, можно зарегистрировать процесс релаксации энергетической составляющей напряжения в условиях $\sigma = \text{const}$.

В тех случаях, когда вклад энергетической и энтропийной составляющих напряжения соизмерим друг с другом, форма кривых изменения температуры при сокращении пленок становится более сложной: сразу

после сброса напряжения появляется небольшой пик охлаждения, далее температура возрастает (рис. 8, *г*, кривая разгрузки). Можно предположить, что после разгрузки сначала быстро спадает энтропийная составляющая напряжения, а затем, более медленно, энергетическая. Такая последовательность процессов при разгрузке в ПК-4 подтверждается результатами опытов с повторными нагружениями пленки (кривые 8, *е*). При первом нагружении пик охлаждения, соответствующий развитию

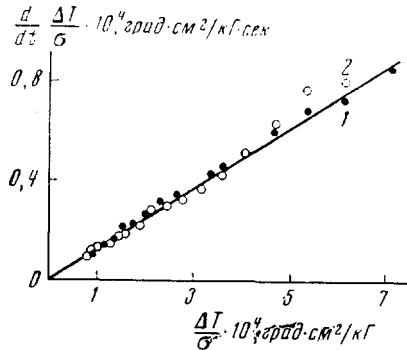


Рис. 6

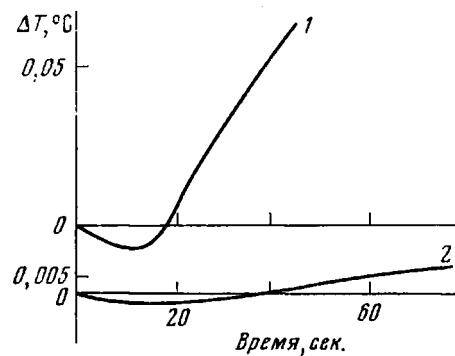


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость скорости изменения температуры на участке установления теплового равновесия в ПК-4 после нагружения (1) и разгрузки (2)

Рис. 7. Изменение температуры при деформировании ПК-4 нагрузкой, возрастающей со скоростью 0,07 (1) и 0,047 кГ/сек (2)

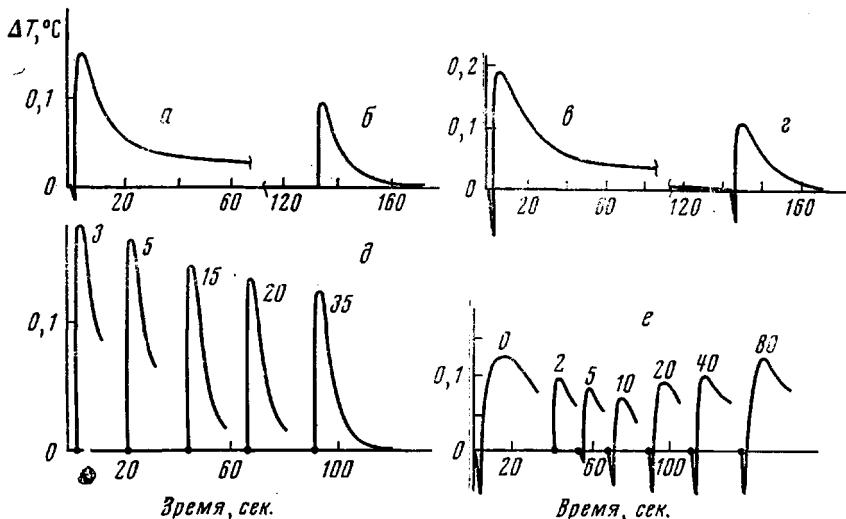


Рис. 8. Изменение температуры при растяжении (*а*, *в*, *е*) и сокращении (*б*, *г*, *д*) пленок ПЭТФ (*а*, *б*, *д*) и ПК-4 (*в*, *г*, *е*) при $\sigma = 1200$ (*а*, *б*), 520 (*в*, *г*), 850 (*д*) и 340 кГ/см² (*е*). Цифры у кривых – продолжительность выдержки в напряженном (*д*) и в свободном состоянии перед повторным растяжением (*е*)

энергетической составляющей напряжения, достигает $0,12^\circ$ (кривая 0). При повторном нагружении через 20 сек. после сокращения эта величина составляет всего $0,07^\circ$. По-видимому, определенная доля энергетической составляющей напряжения «сохранилась» в пленке к этому моменту времени и при повторном нагружении тепловой эффект уменьшился на величину, соответствующую этой доле.

Малая постоянная времени установки позволяет проводить циклические испытания с длительностью цикла ~ 4 сек. (рис. 9).

Анализ температурных кривых при циклических испытаниях дает сведения о величине тепловых потерь и соотношений между энергетической и энтропийной составляющими напряжения в каждом цикле. В данном случае за время отдыха энергетическая составляющая не успевает отрелаксировать до конца, и поэтому величина эндотермического пика при нагружении падает от цикла к циклу.

Как видно из рассмотренных примеров, методом регистрации теплового излучения можно фиксировать кинетику тепловыделения и определять

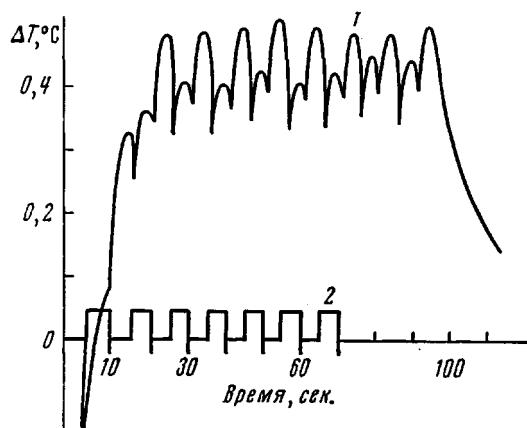


Рис. 9. Изменение температуры ПК-4 (1) и характер изменения нагрузки (2) при циклических испытаниях

тепловые эффекты, вызванные действием напряжения в самых различных режимах испытаний, как динамических, так и статических в широком диапазоне нагрузок. Анализируя результаты измерений, можно оценивать тепловые и термоупругие характеристики полимеров, исследовать характер развивающихся напряжений, наблюдать за тепловыми потерями в результате вторичных процессов, инициированных напряжением (пластическое течение, структурные и химические изменения) и т. д.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Х. Халиков, Диссертация, 1970.
2. Ю. С. Липатов, О. В. Середа, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Н. П. Апухтина, Л. В. Можухина, Высокомолек. соед., A11, 682, 1969.
3. F. H. Müller, Proceedings of the Fifth International congress on reology, Tokyo, 1969, p. 61.
4. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. С. Папков, Т. А. Диракрева, Механика полимеров, 1970, 785.
5. Т. А. Диракрева, Диссертация, 1971.
6. А. В. Карташов, М. Н. Марков, Приборы и техника эксперимента, 4, 142, 1968.
7. В. В. Сычев, Термодинамика сложных систем, Энергоиздат, 1970.
8. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
10. В. Суровяк, С. Худзиньски, Применение пластмасс в машиностроении, «Машиностроение», 1965.