

УДК 541.64:539.3

**ЛОКАЛЬНЫЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАЗРУШЕНИИ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОФИЛЬ
НАГРЕТОЙ ЗОНЫ**

*Егоров Е. А., Жиженков В. В., Безладнов С. Н.,
Соколов И. А., Томашевский Э. Е.*

С помощью малоинерционного одномерного ИК-микроскопа измерено локальное кратковременное повышение температуры в зоне разрыва пленки ПЭТФ при скоростях разрушения, далеких от скорости звука. Определены температурный профиль нагретой зоны, ширина зоны нагревания и скорость ее остывания. Максимальное кратковременное повышение температуры в зоне разрыва, которое было зарегистрировано, составило 215° К.

Локальное повышение температуры в зоне разрушения полимеров оценивалось как теоретически [1–3], так и экспериментально [4]. Наибольшие разогревы зарегистрированы в работе [4]: 500° К при хрупком разрушении полиметилметакрилата с околосзвуковой скоростью *. При понижении скорости разрушения экзотермические эффекты должны резко уменьшаться [1].

В данной работе ставилась задача экспериментально изучить процесс возрастания температуры при нехрупком разрушении полимера со скоростью, существенно меньшей скорости звука. Предполагалось оценить максимальное значение температуры в зоне разрушения, размеры и температурный профиль нагретой зоны и попытаться выяснить, какова роль пластических эффектов и разрывов химических связей в общем тепловом балансе.

Использованная в работе методика измерения кратковременных локальных повышений температуры при разрушении основана на регистрации избыточного равновесного ИК-излучения нагретой зоны. Для регистрации локальных разогревов при разрушении был изготовлен быстродействующий одномерный ИК-микроскоп, позволяющий линейно сканировать поле зрения 1,2 мкм с частотой 200 кадр/сек. Схема ИК-микроскопа приведена на рис. 1. Зеркальный объектив 1 типа Касагрена с увеличением 10 создавал изображение объекта в плоскости ИК-приемника 2. Приемником служил фотодиод из сурьмянистого индия размером 150×150 мкм, работающий при температуре 77° К. Изменение напряжения на фотодиоде пропорционально мощности падающего на него потока излучения. Электрический сигнал с выхода фотодиода после предварительного усиления регистрировался запоминающим двухлучевым осциллографом С1-51. Сканирование изображения осуществлялось в результате отклонения луча вращающейся четырехгранной призмой 3 из фотористого бария, прозрачной как в ИК-так и в видимой области спектра. Запуск развертки осциллографа мог быть синхронизирован с началом сканирования кадра (с положением призмы) или же с моментом приложения разрывающей силы к образцу. Для выбора поля зрения и наводки на резкость служил визуальный канал: вместо ИК-приемника располагался окуляр 4, перекрестье которого соответствовало положению приемного кристалла. Визуальный и ИК-каналы совпадали с точностью не хуже 2 мкм в плоскости объекта. Прибор обеспечивал временное разрешение 5 мксек, пространственное – 20 мкм. Существенно лучшее пространственное

* Наибольшие разогревы при разрушении бойком неорганического стекла достигают 3000° К [8].

разрушение получить невозможно, поскольку эта величина соизмерима с длиной волны ($5,6 \text{ мкм}$), на которой чувствительность кристалла InSb максимальна. Следовательно, ИК-микроскоп пригоден для исследования только достаточно широких нагретых зон и не может быть использован для излучения хрупкого разрушения, когда горячие зоны меньше 1 мкм .

В данной же работе изучался именно нехрупкий разрыв, и микроскоп позволял регистрировать не только максимальную температуру, но также температурный профиль горячей зоны и его изменение со временем.

Объектами исследования служили неориентированные пленки ПЭТФ толщиной 90 и 300 мкм . Кроме того, испытывали те же пленки после четырехкратной ориентационной вытяжки и неориентированные пленки, подвергнутые предварительному облучению ультрафиолетовой радиацией, чтобы получить значительное количество разрывов химических связей.

Образцы вырубали в форме 5, изображенной на рис. 1. При такой форме рабочей части зону, в которой произойдет разрушение, можно было предсказать с точностью, лучшей, чем $0,5 \text{ мм}$, что важно для выбора поля зрения прибора. Разрыв образцов производили с помощью динамического нагружателя. В зависимости от времени нарастания тока меняли скорость растяжения. Испытания образцов проводили при двух скоростях: $0,9$ и $1,5 \text{ м/сек}$. По второму каналу осциллографа можно было регистрировать силу, приложенную к образцу.

Цель экспериментальной части работы — регистрация импульсов избыточного теплового излучения, возникающего при разрыве образца и свидетельствующего о локальном повышении температуры. Опыты проводили при комнатной температуре. Амплитуда сигнала на экране осциллографа в каждый момент времени пропорциональна мощности ИК-излучения, принимаемого микроскопом. Сигнал отсчитывали относительно уровня радиации полимера, находящегося при комнатной температуре.

Электрические разряды, которые могли возникать при образовании свежей поверхности разрушения, не могли являться причиной возникновения ИК-импульса, который не зависел от окружающего образец газа (воздух, азот, углекислый газ). Образцы разрывались на матовой эbonитовой подложке, светимость которой вблизи комнатной температуры совпадает со светимостью ПЭТФ. Поэтому возникновение ИК-импульса связывалось именно с нагревом, а не с тем, что после разрыва открывалась другая поверхность (подложка).

Для изучения профиля горячей зоны применяли два способа.

1. Обычный способ одномерного сканирования с помощью врачающейся призмы (в пределах $1,2 \text{ мм}$ поперек зоны разрушения). На одной осциллограмме регистрировали один кадр или несколько кадров, отстоящих на $1/200 \text{ сек}$. Микроскоп перед разрывом наводили на центр предполагаемой зоны разрушения (точка A на рис. 1).

2. Способ «автосканирования». Микроскоп, работающий в режиме радиометра (положение призмы фиксировано), наводили на точку B (рис. 1) на поверхности образца,мещенную относительно зоны разрушения на некоторое расстояние ($0,5\text{--}1 \text{ мм}$) в сторону подвижного зажима. После разрыва горячий конец образца пролетал в поле зрения радиометра и его радиационный профиль регистрировался на экране осциллографа. При известных скоростях сканирования (автосканирования) временной масштаб развертки осциллографа легко перевести в линейный масштаб, определяющий поперечный размер горячей зоны. Но следует учитывать, что при обычном сканировании луч перемещался в плоскости объекта со скоростью $0,33 \text{ м/сек}$ навстречу движению оторванного конца образца. Сам оторванный конец двигался со скоростью зажима (скоростью автосканирования $0,9$ или $1,5 \text{ м/сек}$). В поле зрения микроскопа оторванный конец проходил с суммарной скоростью. Поэтому при обычном сканировании сигнал от подвижного края образца оказывается сжатым по оси абсцисс в $3,7$ или $5,5$ раза по сравнению с сигналом от неподвижного края.

На рис. 2 приведены примеры осциллограмм тепловых импульсов, зарегистрированных при разрушении ПЭТФ. Развертку осциллографа запускали в момент приложения силы к образцу. Для осей абсцисс указан как временной масштаб развертки осциллографа, так и линейный

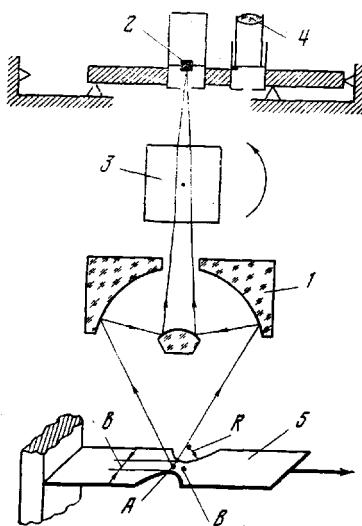


Рис. 1. Схема опыта ($b=2 \text{ мм}$,
 $R=8 \text{ мм}$)

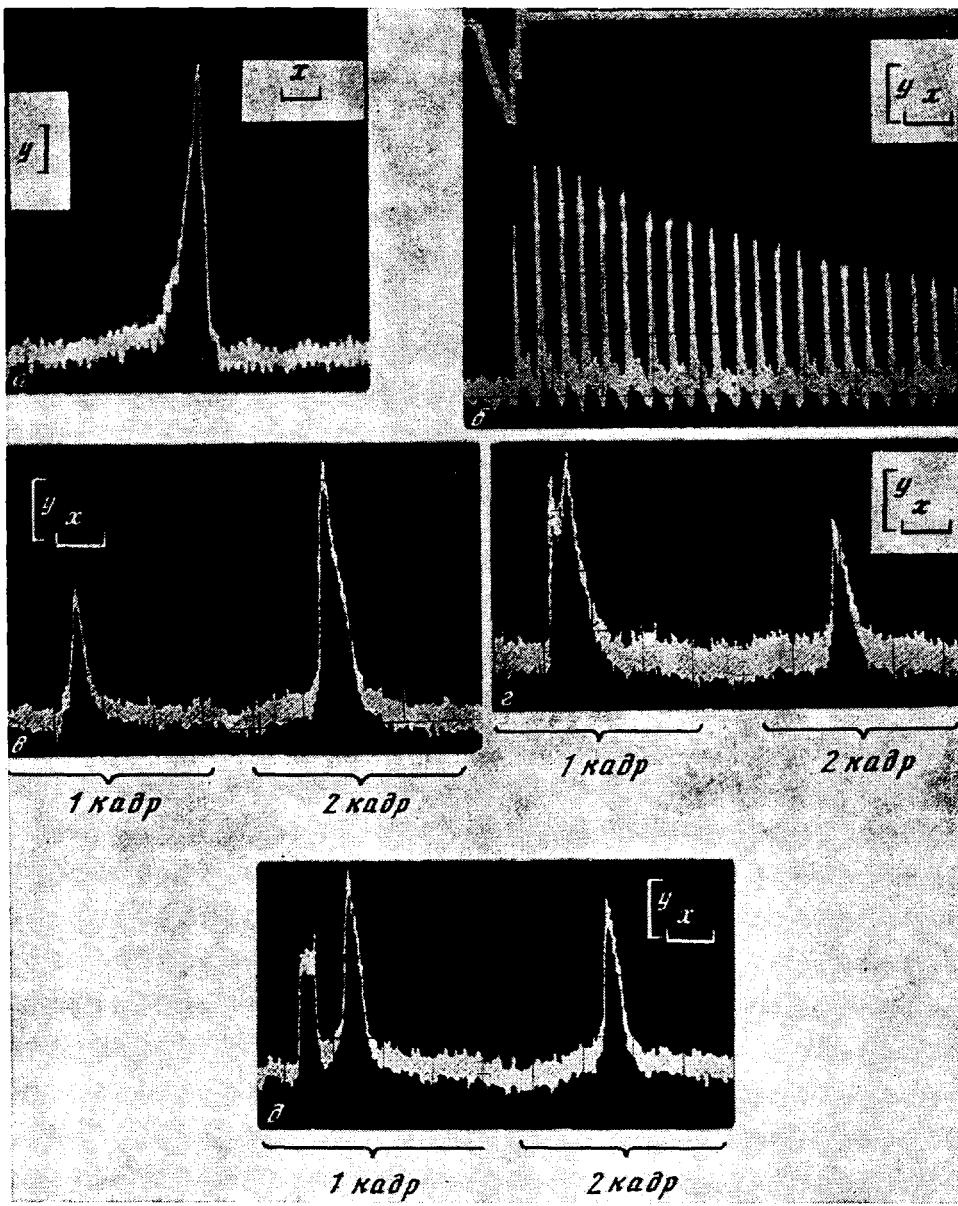


Рис. 2. Радиационные профили горячей зоны при разрушении ПЭТФ (неориентированные образцы):

a — исходная толщина d образцов 90 мкм; скорость растяжения $v=1,5$ м/сек; автосканирование, $x=0,1$ мсек (150 мкм), $y=100$ мв, $\Delta T_{\max}=185^\circ$ К; *б* — $d=300$ мкм, $v=0,9$ м/сек, сканирование, $x=10$ мсек, $y=200$ мв, $\Delta T_{\max}=175^\circ$ К; *в—д* — $d=300$ мкм, $v=0,9$ м/сек, сканирование, $x=1$ мсек (330 мкм), $y=200$ мв, $\Delta T_{\max}=180 \pm 5^\circ$ К

масштаб. Импульс, изображенный на рис. 2, *a*, зарегистрирован методом автосканирования. Краю магистральной трещины здесь соответствует правый фронт импульса. Осциллограммы *б—д* получены при обычном сканировании с помощью врачающейся призмы; указанный на рисунке линейный масштаб относится к неподвижному краю трещины. Рис. 2, *b* отражает изменение светимости горячей зоны за длительный промежуток времени. Можно наблюдать за ее нагреванием и остыванием. На рисунке изображена серия последовательных кадров (кадром будем называть результат одного сканирования, т. е. участок осциллограммы, соответствующий повороту призмы на $1/4$ оборота). В верхней части рисунка

приведен импульс разрушающей силы. Направление нарастания силы — сверху вниз, сила достигает 4,8 кГ.

На рис. 2, *в*–*д* продемонстрированы разные стадии разрушения в более крупном масштабе (по два кадра на каждом рисунке).

Первый кадр рис. 2, *в* соответствует повышению температуры еще до разрыва (разделения на части) образца. Второй кадр относится к неподвижной части уже разорванного образца. Момент разделения здесь не зафиксирован, он оказался между кадрами. В некоторых опытах удавалось

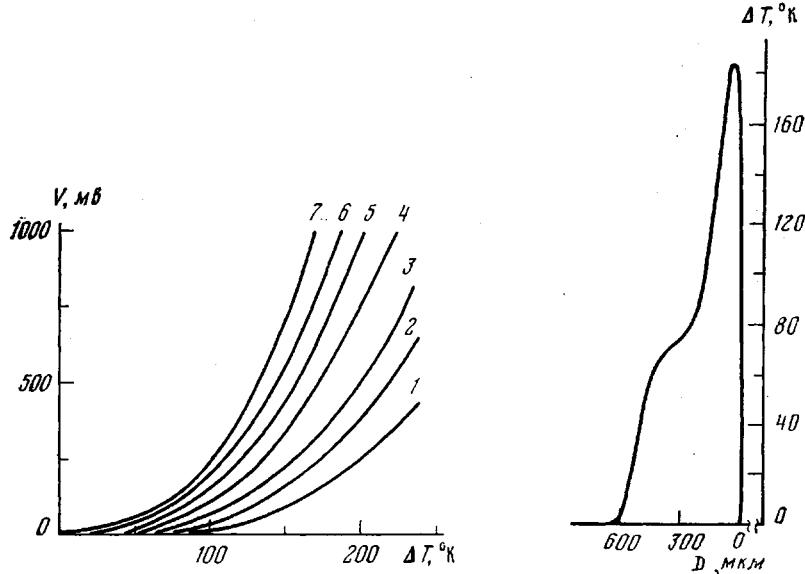


Рис. 3. Калибровочные кривые для перевода радиационных профилей в температурные при $h=20$ (1); 30 (2); 40 (3); 60 (4); 80 (5); 100 (6) и 140 мкм (7)

Рис. 4. Температурный профиль горячей зоны (соответствует рис. 2, *а*). D – расстояние от края трещины

зарегистрировать обе горячие половинки образца. Начало разделения отражено на первом кадре рис. 2, *г*, а момент полного разделения — на первом кадре рис. 2, *д*: в поле зрения попали оба горячих края трещины. Вторые кадры рис. 2, *г*, *д* относятся к краям оставшихся половинок разорванных образцов. На импульсах от неподвижных концов образцов (рис. 2, *б*–*д*) краю магистральной трещины соответствуют левые фронты импульсов.

Приводимые на рис. 2 импульсы представляют собой распределение мощности избыточного (по сравнению с комнатной температурой) излучения вдоль линии сканирования. Это — радиационные профили горячей зоны. Мощности излучения в каждой точке вдоль линии сканирования соответствует определенная температура; таким образом, получено распределение температур (температурный профиль). Электрический сигнал на выходе приемника, кроме температуры и излучательной способности объекта, спектральной чувствительности ИК-приемника и оптических характеристик микроскопа, зависит также от толщины излучающего объекта в направлении оптической оси микроскопа. Это связано с довольно слабым поглощением полимера. Излучение поступает в микроскоп не только с поверхности, но и из более глубоких слоев полимера. За счет этого уменьшается влияние обработки поверхности на излучательную способность образца.

На рис. 3 приведены калибровочные кривые, связывающие электрический сигнал на выходе ИК-приемника с температурой объекта, наход-

дящегося в поле зрения микроскопа. Эти кривые получены экспериментально: путем регистрации сигнала на выходе приемника при наведении микроскопа на нагретые до различных температур пленки ПЭТФ. Каждая кривая соответствует пленке определенной толщины h . При изучении неориентированных, ориентированных и облученных образцов ПЭТФ, как оказалось, можно пользоваться единым семейством калибровочных кривых.

Разрушение ПЭТФ происходило с образованием шейки; толщина излучающего слоя была меньше, чем толщина исходного образца. Величину h всегда контролировали после разрыва и учитывали при нахождении распределения локальных температур в зоне разрушения. При разрыве образцов исходной толщины 90 и 300 мкм величина h была равна ~70 и 100 мкм соответственно.

Распределение температур в нагретой зоне. Ширина нагретой зоны (в направлении оси растяжения и сканирования) совпадала с шириной шейки. Но распределение температур в пределах шейки оказалось неравномерным. Пример распределения, соответствующего радиационному профилю рис. 2, а, приведен на рис. 4. Из сравнения рис. 2, а и 4 видно, что по форме радиационное и температурное распределения довольно близки, положения максимумов совпадают. Различие заключается в относительном возрастании на рис. 4 низкотемпературной части распределения (как следствие нелинейности калибровочных кривых). Радиационные профили горячей зоны позволяют качественно судить о распределении температур. Показанная форма температурного профиля (рис. 4) является характерной: наибольший разогрев всегда наблюдался на краю магистральной трещины, по мере удаления от края происходил резкий спад температуры, а затем следовал участок пониженных (в 2 и более раза по сравнению с максимальным значением) температур. На рис. 2 указаны температуры, соответствующие максимуму излучения (ΔT_{\max} — разность между максимальной и комнатной температурами).

При разрушении неориентированных образцов из-за неоднородности зоны разрушения температурные профили зависели от того, какой участок зоны сканировался. В некоторых местах зоны разрушения имелись тяжи — участки, особенно вытянутые в сторону оторванной части. Если линия сканирования проходила через такой тяж, то наблюдалась очень широкая (до 1 мм) горячая зона. Распределение температур при этом иногда имело сложную форму с несколькими максимумами. Максимальное превышение температуры могло достигать 215° С. Следовательно, температура в области тяжа превосходила 500° К; на тяжах наблюдали следы оплавления. Если линия сканирования проходила не через тяж, то подъем температуры лежал в пределах 180±15°. Разогревы не выходили за эти пределы при изменении толщины образцов (90–300 мкм), а также скорости растяжения (0,9–1,5 м/сек).

При растяжении ориентированных образцов шейка была выражена слабее, а тяжей вообще не наблюдалось, но температурные профили горячей зоны по форме качественно совпадали с распределением, показанным на рис. 4. Максимальные всплески температуры ΔT_{\max} при разрушении различных образцов ПЭТФ приведены в таблице.

О связи разогревов с разрывом химических связей. Вызвать локальное повышение температуры могут как эффекты, связанные с деформацией, так и непосредственно с разрушением. К первым следует отнести тепловыделение за счет внутреннего трения при пластическом перемещении микрообластей друг относительно друга. Ко вторым — диссиацию упругой энергии запасенной в длинном натянутом фрагменте макромолекулы и выделившейся при разрыве одного звена этого фрагмента [9, 10]. Вклад второго механизма в общий температурный баланс при разрушении оказывается существенным. Качественно на это указывают следующие экспериментальные факты.

- На краю магистральной трещины, где наибольшее число разорванных связей [11], разогревы всегда выше, чем в остальной части шейки.
- При разрушении неориентированных образцов пластические эффекты выражены сильнее, чем при разрушении ориентированных. Однако максимальное локальное повышение температуры для тех и других практически одинаково. Следовательно, существует второй механизм тепловыделения, который компенсирует ослабление первого.

Повышение температуры в зоне разрушения образцов ПЭТФ

Характеристика образцов	ΔT_{\max} , °К
Неориентированный	180±15
Ориентированный (вытянут в 4 раза)	170±15
Неориентированный облученный	120±20
Неориентированный (сканирование через тяж)	До 215

3. Предварительное облучение образцов УФ-светом по оценкам должно привести к разрыву около 10^{19} химических связей в 1 см³. Это по порядку величины совпадает с концентрацией разрывов вблизи зоны разрушения. Второй механизм тепловыделения более ослаблен. Действительно, облучение образцов существенно (на ~30%) понижает максимальный локальный подъем температуры при разрушении.

Для количественной оценки вклада каждого из механизмов проведены опыты на неориентированных образцах. Деформацию образца ограничивали стопором в пределах ~150 мкм. Приложении силового импульса образовывалась шейка, но разрыва не происходило. Микроскоп, наведенный на деформируемый участок, регистрировал повышение температуры на 80° С. При повторном нагружении (горячая зона успевала остывать) деформацию не ограничивали и образец разрывался. Разрыв происходил по границе шейка — исходный материал *. При этом (методом автосканирования) регистрировали два тепловых импульса: один (с неразрушенного конца) соответствовал $T_{\max}=80^{\circ}\text{C}$, второй (со стороны зоны разрушения) — $T_{\max}=180^{\circ}\text{C}$. Очевидно, меньший тепловой импульс связан с образованием нового участка шейки, а больший — как с шейкообразованием, так и с разрывом напряженных связей. Будем считать, что при образовании шейки доминируют пластические эффекты, они дают локальное повышение температуры на 80° С. Разность между большим и меньшим импульсами (100° С) в таком случае связана с разрывом связей. Считая теплоемкость материала неизменной, получим, что вклад разрывов химических связей в общий температурный баланс при разрушении составляет 55%. Это совпадает с оценками, приводимыми в работе [12].

Влияние локальных разогревов на прочность. Возможность «теплового взрыва». Образцы ПЭТФ разрушались нехрупко, со скоростями, далекими от скорости звука. О временных режимах разрушения можно было судить по длительности и форме силовых импульсов. Общее время нахождения образцов под нагрузкой составляло 1–5 мсек, а под максимальной нагрузкой — не менее 0,2 мсек. В этих условиях разрушения, далеких от «атермических», должна выполняться температурно-временная зависимость прочности. Области локальных высоких температур возникают еще до начала развития магистральной трещины (рис. 2, б, в). Из-за значительной протяженности горячих областей высокие температуры сохраняются в течение длительного времени по сравнению со временем жизни образца под нагрузкой (рис. 2, б). Следовательно, основной процесс раз-

* При разрыве в один прием, когда шейка была горячей, разрушение проходило через шейку.

рушения развивается не при комнатной, а при более высоких температурах. Это должно ускорять разрушение, что в свою очередь должно приводить к еще большему росту температуры. Таким образом, экзотермические эффекты могут стать причиной «теплового взрыва» — самоускоряющегося лавинообразного процесса разрушения.

Некоторые сведения об изменении характера разрушения из-за локальных разогревов были получены с помощью опытов с ограниченной локальной деформацией. На серии неориентированных образцов были прослежены последовательные стадии разрушения. Деформация, как и в опытах в два приема, ограничивалась, но до разных величин: от 100 мкм и выше. При ограничении деформации до 150 мкм, как уже отмечалось, образовывалась шейка (сплошная) и температура возрастала на ~80° С. При ограничении деформации до 250 мкм (другой образец) возникала шейка с разрывами овальной формы внутри. Температура на краях разрывов поднималась на 160–180° С. Эти разрывы-трещины прорастали в уже нагретом материале. При большей деформации образец разрушался полностью. Области между соседними овальными трещинами затем превращались в тяжи и имели наиболее высокую температуру. Следовательно, с развитием разрушения происходило нарастание локальных температур, что согласуется с гипотезой о тепловом взрыве.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
21 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Kambour, R. E. Barker, J. Polymer Sci., 4, A-2, 359, 1966.
2. N. Levy, J. R. Rice, In Physics of strength and plasticity, ed. A. S. Argon, Cambridge, 1969, p. 277.
3. J. G. Williams, Internat. J. Fracture Mech., 8, 353, 1972.
4. K. N. G. Fuller, P. G. Fox, J. E. Field, Proc. Roy. Soc., A341, 537, 1975.
5. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 17, 111, 1975.
6. R. Attermo, G. Östberg, Internat. J. Fracture Mech., 7, 122, 1971.
7. Е. Ye. Tomashevskii, Е. А. Егоров, А. Ya. Savostin, Internat. J. of Fracture, 11, 817, 1975.
8. R. Weichert, Диссертация, Карлсруе, Университет, 1976.
9. Г. А. Патрикеев, Докл. АН СССР, 120, 339, 1958.
10. Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 12, 595, 1976.
11. В. Е. Корсуков, В. И. Веттергрен, А. Е. Чмель, Механика полимеров, 1972, 621.
12. Ю. К. Годовский, В. С. Папков, А. И. Случкер, Э. Е. Томашевский, Г. Л. Слонимский, Физика твердого тела, 13, 2289, 1971.

LOCAL EXOTHERMIC EFFECTS DURING POLYETHYLENE-TEREPHTHALATE FRACTURE. THE TEMPERATURE PROFILE OF HEATED ZONE

Yegorov Ye. A., Zhizhenkov V. V., Bezladnov S. N., Sokolov I. A.,
Tomashevskii E. Ye.

Summary

Using slight-inertial onedimensional IR-microscope, the local growth of temperature has been measured within a break zone of PETPH films under fracture rates that are far from sound velocity. The temperature profile and width of the heated zone, as well as its cooling speed were determined. 215° K was the maximum short-time temperature growth registrated within the break zone.
