

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.199

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЛН ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ТЕПЛОВЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ

Поликарпов Ю. И.

Впервые предложено использовать метод температурных волн для определения комплексных теплофизических характеристик материалов. Рассмотрены достоинства данного метода. Для случая плоских температурных волн из решений линейных задач теплопроводности, учитывающих, что скорость распространения теплоты конечна, получены расчетные соотношения для модулей и аргументов комплексных теплофизических характеристик. Установлено, что в области стеклования ПВА его теплофизические характеристики являются комплексными величинами, зависящими от частоты температурных колебаний, что отражает релаксационный характер процессов накопления и передачи тепла, связанных с сегментальной подвижностью.

Известно [1–5], что релаксационные процессы существенно влияют на теплофизическіе свойства полимеров. Наиболее целесообразно проводить изучение закономерностей распространения и поглощения тепла, связанных с динамикой макромолекул, при гармонических изменениях температуры [5, 6]. Вместе с тем используемые для этой цели калориметры периодического нагревания не позволяют определять все комплексные теплофизические характеристики (КТФХ) и обладают рядом недостатков [5], затрудняющих проведение измерений и снижающих точность определения комплексной теплоемкости.

В настоящей работе рассмотрены возможности применения метода плоских температурных волн для определения КТФХ (комплексных температуропроводности $a^* = a_0 \exp j\delta_a$, тепловой активности $b^* = b_0 \exp j\delta_b$, теплопроводности $\lambda^* = \lambda_0 \exp j\delta_\lambda$ и теплоемкости единицы объема $C^* = C_0 \exp j\delta_C$), связанных с сегментальной подвижностью в полимерах. Наряду с преимуществами, перечисленными в работах [7–9], данный метод позволяет относительно просто получать зависимости КТФХ как от абсолютной температуры, так и от частоты температурных колебаний, исследовать изменение этих характеристик в процессе отжига, стеклования (размягчения) или кристаллизации (плавления), разделять влияние нелинейных и наследственных эффектов на КТФХ, изучать тепловые релаксационные процессы вблизи равновесного состояния. Несомненным достоинством этого метода является также то, что он позволяет использовать линейную теорию теплопроводности для определения КТФХ в областях фазовых и релаксационных переходов, где эти характеристики резко зависят от температуры, так как амплитуды температурных колебаний можно сделать достаточно малыми.

С учетом того что скорость распространения теплоты конечна [10, 11], а теплофизические характеристики могут быть комплексными величинами, развита теория данного метода и получены расчетные соотношения для трех, наиболее предпочтительных измерительных ячеек, изображенных на рис. 1.

Из решения одномерной однородной линейной задачи теплопроводности для распространения плоских температурных волн в изотропном полубесконечном теле (рис. 1, а) при установленемся гармоническом процессе получены следующие расчетные формулы для модуля a_0 и аргумента (фазы) δ_a комплексной температуропроводности:

$$a_0 = \omega h^2 / [\ln^2(\vartheta_2/\vartheta_1) + \varphi^2] \quad (1)$$

$$\delta_a = \pi/2 - 2 \operatorname{arctg} [\varphi / \ln(\vartheta_2/\vartheta_1)], \quad (2)$$

где ω – круговая частота температурных колебаний; ϑ_2 и ϑ_1 – амплитуды колебаний температуры соответственно на входной поверхности и глубине h полубесконечного тела; φ – сдвиг фаз между этими колебаниями.

Полубесконечным можно считать практически такое тело, в котором распространяющаяся плоская волна почти полностью затухает на расстоянии, равном его длине. Расстояние L_N , на котором амплитуда температурной волны уменьшится в N раз, будет определяться соотношением $L_N = \ln N / [\gamma \omega / a_0 \cos(\pi/4 - \delta_a/2)]$.

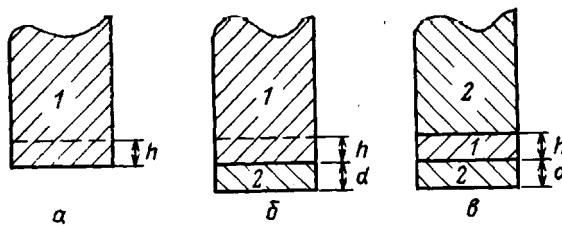


Рис. 1. Измерительные ячейки: 1 – исследуемый образец, 2 – эталонный материал

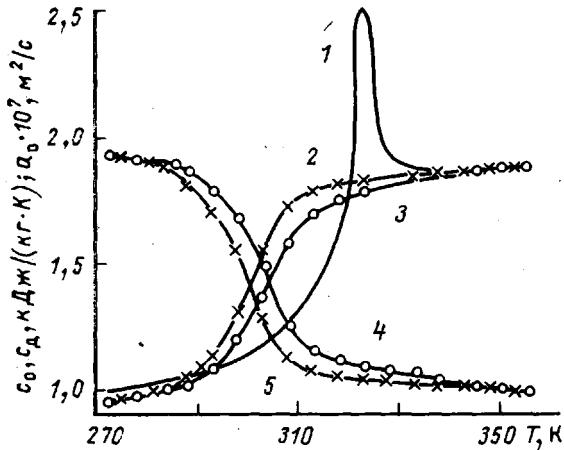


Рис. 2. Температурные зависимости c_d (1), c_0 (2, 3) и a_0 (4, 5) ПВА. Частоты температурных колебаний 0,02 (2, 5) и 0,1 Гц (3, 4); $\vartheta_2=0,3$ К

В случае комплексной температуропроводности невозможно учесть влияние на нее теплообмена с боковой поверхности образца, воспользовавшись формулами, приведенными в работе [7]. Поэтому было найдено соотношение $a_0/\cos \delta_a = \omega h^2/[2\vartheta \ln(\vartheta_2/\vartheta_1)]$, являющееся критерием применимости выражений (1) и (2), по которым рассчитываются величины a_0 и δ_a , и показывающее, что теплообменом можно пренебречь.

Достоинством применения рассмотренной измерительной ячейки является возможность простого анализа взаимосвязи определяемых КТФХ с измеряемыми величинами.

Для определения всех КТФХ предпочтительно применять относительный метод плоских температурных волн, обладающий рядом преимуществ по сравнению с абсолютным [8]. На рис. 1, б представлена измерительная ячейка, состоящая из исследуемого полубесконечного тела, приведенного в тепловой контакт с эталонной неограниченной пластиной, на противоположной поверхности которой создаются гармонические колебания температуры с амплитудой ϑ_3 . В этом случае КТФХ рассчитываются с помощью формул (1) и (2), а также формул

$$b^* = b_s [\vartheta_3/\vartheta_2 \exp j\psi - \operatorname{ch}(\sqrt{j}\omega/a_s d)]/\operatorname{sh}(\sqrt{j}\omega/a_s d) \quad (3)$$

$$\lambda^* = b^* \sqrt{a^*} \quad \text{и} \quad C^* = b^* / \sqrt{a^*}, \quad (4)$$

где $j = \sqrt{-1}$, a_s и b_s – температуропроводность и тепловая активность эталонного материала; d – толщина эталонной пластины; ψ – сдвиг фаз между температурными колебаниями с амплитудами ϑ_3 и ϑ_2 .

Для обеих рассмотренных ячеек требуется полубесконечное тело ($L \sim 30-50$ мм), изготовленное из исследуемого материала. Этот недостаток устраняется при использовании ячейки, изображенной на рис. 1, в. В ней исследуемый образец в виде тонкой пластины помещают между эталонными полубесконечными телом и пластиной, на противоположной поверхности которой создаются гармонические колебания температуры с амплитудой ϑ_3 , и приводят с ними в тепловой контакт. В этом случае расчетные соотношения имеют вид

$$(b^*)^2 = b_s^2 \frac{\{(\vartheta_2/\vartheta_1) (\exp j\varphi) [(\vartheta_3/\vartheta_2) (\exp j\psi) - \operatorname{ch}(\sqrt{j}\omega/a_s d)]/\operatorname{sh}(\sqrt{j}\omega/a_s d)\}^2 - 1}{(\vartheta_2/\vartheta_1)^2 (\exp j2\varphi) - 1} \quad (5)$$

$$= \frac{\exp(\sqrt{j\omega/a^*} h) =}{(b^*/b_0) (\exp j\varphi) \{ (b^*/b_0) + [(\theta_0/\theta_1) (\exp j\psi) - \operatorname{ch}(\sqrt{j\omega/a_0} d)] / \operatorname{sh}(\sqrt{j\omega/a_0} d) \}} \quad (6)$$

где θ_2 и θ_1 — амплитуды температурных колебаний на поверхностях контакта исследуемой пластины толщиной h соответственно с эталонными пластины и полубесконечным телом.

Анализ соотношений (3)–(6) показал, что для достижения максимальной точности определения КТФХ необходимо, чтобы $b_0 \ll |b^*|$, а $|\operatorname{th} \sqrt{j\omega/a^*} h| \approx |\operatorname{th} \sqrt{j\omega/a_0} d| \approx 1$.

Для измерения КТФХ полимеров была сконструирована автоматизированная установка, позволяющая создавать на поверхности плоского источника, контактирующей с поверхностью исследуемого образца (рис. 1, а) или эталонной пластины (рис. 1, б и 1, в), гармонические колебания температуры с нелинейными искажениями менее 3% и амплитудами 0,05–5 К в диапазоне частот 10^{-3} –1 Гц, а также измерять с погрешностями менее 1% как амплитуды температурных колебаний, пре-восходящие 0,02 К, так и разности фаз между этими колебаниями. В результате точность определения модулей КТФХ составляет 3–5%, а аргументов 0,02 радиана.

Контрольные опыты были проведены на полученном суспензионной полимеризацией ПВА с $M=600\,000$, $\rho_{235} = 1121$ кг/м³ и температурой стеклования 301 К. Этalonом служил эбонит, значения температуропроводности и теплоемкости которого определены соответственно методами температурных волн с использованием ячейки, изображенной на рис. 1, а, и дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 2 приведены полученные на частотах 0,02 и 0,1 Гц температурные зависимости модулей $c_0 = C_0/\rho_{235}$ к и a_0 комплексных теплоемкости и температуропроводности ПВА, а также для сравнения температурная зависимость динамической удельной теплоемкости c_d , определенной при скорости нагревания 16 град/мин. Видно, что в области стеклования ПВА c_0 и a_0 зависят от частоты температурных колебаний, что обусловлено релаксационными тепловыми процессами. Таким образом, показано, что рассмотренный метод позволяет определять влияние сегментальной подвижности на КТФХ полимеров.

Автор выражает глубокую благодарность Е. В. Кувшинскому за постоянное внимание и ценные советы при выполнении работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М., 1976. С. 216.
- Новиченок Л. Н., Шульман З. П. Термофизические свойства полимеров. Минск, 1971. С. 120.
- Мамедалиева Г. Г., Абдинов Д. Ш., Алиев Г. М. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190, № 6, С. 1393.
- Kulkarni M. G., Mashelkar R. A. // Polymer. 1981. V. 22, № 7. P. 867.
- Gobrecht H., Hamann K., Willers G. // J. Phys. E. 1971. V. 4, № 1. P. 21.
- Hatta I., Ikushima A. J. // Japan J. Appl. Phys. 1981. V. 20, № 11. P. 1995.
- Филиппов Л. П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М., 1967. С. 326.
- Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. М., 1970. С. 240.
- Юрчак Р. П., Магахед А. А. // Вестн. МГУ. Физика, астрономия. 1979. Т. 20. № 6. С. 41.
- Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., 1967. С. 599.
- Vernotte P. // Compt. rend. Acad. sci. 1958. V. 246, № 3. P. 339.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
11.IV.1986

APPLICATION OF THE TEMPERATURE WAVES METHOD TO THE STUDY OF HEAT RELAXATIONAL PROCESSES IN POLYMERS

Polikarpov Yu. I.

Summary

The temperature waves method is proposed to be used for the determination of complex thermophysical characteristics of materials. The advantages of this method are discussed. For the case of flat temperature waves the solutions of linear problems of heat conductivity taking into account the finite character of the rate of heat spreading permit to derive the expressions for calculation of moduli and arguments of complex thermophysical characteristics. In the region of PVA glass transition its thermophysical characteristics are the complex values depending on the frequency of temperature vibrations because of the relaxational character of heat accumulation and transfer processes related with segmental mobility.