

УДК 541.64:536.7

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ ПОЛИИМИДА¹

© 1998 г. Л. А. Лайус*, В. П. Володин*, А. И. Слуцкер**, В. Л. Гиляров**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 30.12.97 г.

Принята в печать 26.02.98 г.

Измерено возрастание температуры при адиабатическом сжатии полииимида ПМ (полипиромеллитимид). Выделены термоупругая и диссипативная составляющие в изменении температуры. Показано, что термоупругая составляющая отвечает сжатию межмолекулярных ангармонических связей. Диссипативная составляющая обусловлена внутренним трением при проявляющемся высокоэластичном деформировании ПМ. Рассмотрен энергетический баланс при адиабатическом деформировании ПМ.

Исследованию термодеформационных эффектов в полимерах, т.е. изменению температуры при их адиабатическом деформировании, посвящено большое число работ, результаты которых систематизированы и проанализированы в монографии [1] и специальном выпуске журнала [2].

Как известно, особенностью деформирования полимеров по сравнению с упруго-пластическими низкомолекулярными телами является сложный характер обратимой деформации. Наряду с обычной твердотельной упругой деформацией в полимерах при нагружении развивается высокоэластическая деформация со своими специфическими температурными эффектами [1].

Твердотельный термоупругий эффект заключается в синхронном изменении температуры с изменением напряжения: охлаждении при растяжении и нагревании при сжатии [3]. Участие высокоэластического деформирования нарушает эту синхронность и может влиять на знак изменения температуры [1].

Поэтому при анализе термодеформационного поведения полимеров требуется разделение общего изменения температуры на составляющие твердотельный термоупругий эффект и термо-высокоэластический эффект.

Основное количество исследований термодеформационных эффектов проведено на гибкоцепных полимерах [1, 2]. Изучению жесткоцепных полимеров уделялось значительно меньше внимания [4]. Вопрос же о высокоэластических

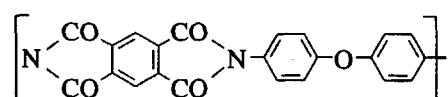
проявлениях в жесткоцепных полимерах и соотношении термических эффектов разной природы в данных полимерах представляется достаточно интересным.

В настоящей работе проведено исследование температурных эффектов при адиабатическом сжатии одного из типичных жесткоцепных полимеров, и при этом ставилась задача выделения твердотельной и специфически "полимерной" составляющих в общем изменении температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В работе изучали полиимид ПМ



Массивная гетероциклическая группа в звене определяет сравнительно высокую жесткость цепной молекулы этого полимера. Возможность ограниченных конформационных переходов обусловлена кислородным мостиком между бензольными кольцами.

Полиимид ПМ брали в виде пленки толщиной около 100 мкм. Исследованы образцы двух типов.

Тип 1 – цилиндрическая многослойная стопка диаметром 17 мм из 380 слоев. Таким образом, высота стопки была около 38 мм. В средней части стопки в ее тело вмонтировали манганин-константановую термопару из проволок диаметром 50 мкм. Зазором для термопары была щель сечением 0.5×0.25 мм², заполненная глицерином для

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32467а).

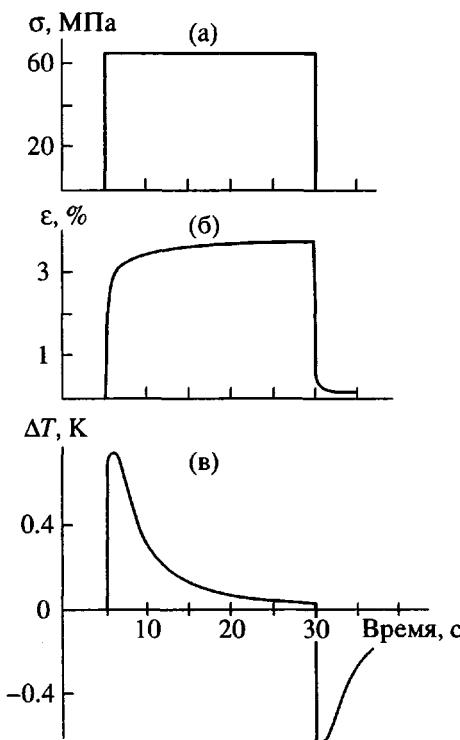


Рис. 1. Сжатие и разгрузка ПМ (образец типа 1) при продолжительном П-образном импульсе напряжения (а), относительной деформации (б) и изменении температуры (в).

улучшения теплового контакта термопары с полимером. Второй слой термопары находился в теле металлической части устройства, сжимающего образец. Сжимающую нагрузку прилагали вдоль оси цилиндра, т.е. нормально к поверхности пленок.

Тип 2 – тую скрученный рулон из такой же пленки. Диаметр рулона 21, высота 20 мм. В центре рулона оставляли отверстие диаметром 0.4 мм, в которое вставляли спай термопары. В этом случае нагрузка прилагалась по оси рулона, т.е. по направлению, касательному относительно поверхности пленки.

Методика измерений

Сжимающую нагрузку на образец подавали гидравлическим прессом до задаваемого напряжения со скоростью нагружения ~ 40 МПа/с и измеряли тензоэлектрическим динамометром с регистрацией на ленте самописца. Одновременно регистрировали и записывали на ленте деформацию образца и температуру внутри него. Точность регистрации напряжения и деформации составляла $\sim 1\%$, а температуры – 0.01 К. Инерционность термопары равна ~ 2 с.

Для обеспечения достаточной адиабатичности боковые поверхности образца теплоизолировали слоем ваты. Торцевые поверхности контактировали с металлом. Исходной температурой в опытах была комнатная.

Режим нагружения

Тепловые эффекты исследовали в режиме импульсного нагружения образцов, который позволяет разделять термоупругие и диссипативные (термовысокоэластические) эффекты. Для надежности этого разделения требуется выяснение и соблюдение определенных скоростных и временных условий.

Выяснение условия достаточной адиабатичности выполняли следующим образом.

Образец типа 1 нагружали длительным (25 мин) П-образным импульсом напряжения (рис. 1а). Деформация образца после резкого нарастания выходила на стадию ползучести, а при разгрузке после резкого спада – на стадию релаксации остаточной деформации (обратная ползучесть) (рис. 1б).

При подаче давления температура резко возрастила и после некоторого плато продолжительность около 1 мин спадала (рис. 1в), что, очевидно, связано с неабсолютной термоизоляцией образца. Характерное время спадания, как видно из рис. 1в, составляет ~ 5 мин. Можно считать, что достаточная адиабатичность выполняется в течение времени не более 1 мин. Такая оценка определяет продолжительность цикла нагружение–разгрузка.

Отметим, что на рис. 1в можно видеть резкое падение температуры при разгрузке образца, что эквивалентно растяжению сжатого перед этим образца.

Повышение температуры при сжатии и спад при разгрузке (спад температуры близок по величине росту, но несколько меньше) отвечает проявлению твердотельного термоупругого эффекта.

В соответствии с выясненным условием соблюдения достаточной адиабатичности был взят следующий режим нагружения.

Образец нагружали до задаваемого напряжения σ в течение 1–3 с, выдерживали при этом напряжении 12–14 с и затем разгружали до $\sigma = 0$ в течение 1–2 с. Таким образом, весь цикл нагружение–разгрузка составлял ~ 15 с.

Примеры развертки во времени изменения напряжения σ , относительной деформации ε и температуры ΔT для двух циклов с низким и высоким напряжением выдержаны показаны на рис. 2.

Видно, что при низком напряжении формы импульсов $\sigma(t)$, $\varepsilon(t)$ и $\Delta T(t)$ практически совпадают. После разгрузки остаточных деформаций

изменения температуры не наблюдается. Все это означает, что при низких напряжениях доминирует простое упругое деформирование с соответствующим твердотельным термоупругим эффектом.

При высоком напряжении наблюдается отступление от линейной упругости. На кривых деформации видна ползучесть (на вершине импульса) и некоторая остаточная релаксирующая деформация после разгрузки. Последняя весьма мала – уже через 1–3 с после разгрузки она не превышает 0.2%. Изменение температуры также демонстрирует плавное нарастание у вершины импульса и значительный остаточный разогрев после завершения цикла. Это означает, что наряду с твердотельным термоупругим эффектом при больших напряжениях проявляются термические эффекты, обусловленные высокоэластической деформацией.

Выделение из общего изменения температуры ΔT твердотельной термоупругой составляющей ΔT_y на ветви нагружения сделать трудно ввиду плавного перехода от линейного к нелинейному нарастанию температуры. Более надежно такое выделение можно сделать на ветви разгрузки.

Уже отмеченное малое значение остаточной деформации указывает на высокую степень обратимости деформационных процессов в цикле нагружение–разгрузка. Это позволяет основным источником остаточного разогрева назвать внутреннее трение, возникающее при взаимном смещении участков цепных молекул при высокоэластической деформации. Разогрев за счет внутреннего трения происходит и на ветви нагружения, и на ветви разгрузки. Примем, что возрастание температуры из-за трения одинаково на обеих ветвях. Тогда из хода температуры на ветви разгрузки можем получить

$$\Delta T_y = \Delta T - \frac{1}{2}\Delta T_d, \quad (1)$$

где ΔT_d – остаточный после разгрузки разогрев образца (диссипация энергии в образце). Соответствующие значения ΔT , ΔT_d и ΔT_y показаны на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены данные по изменению температуры при сжатии образцов типа 1 и 2.

Для образца типа 1 в зависимости от сжимающего напряжения σ (напряжение выдержки в цикле) показано полное изменение температуры $\Delta T(\sigma)$ (кривая 1); термоупругая составляющая $\Delta T_y(\sigma)$ (прямая 2), рассчитанная по формуле (1); диссипативная составляющая $\Delta T_d(\sigma)$ (кривая 3), опреде-

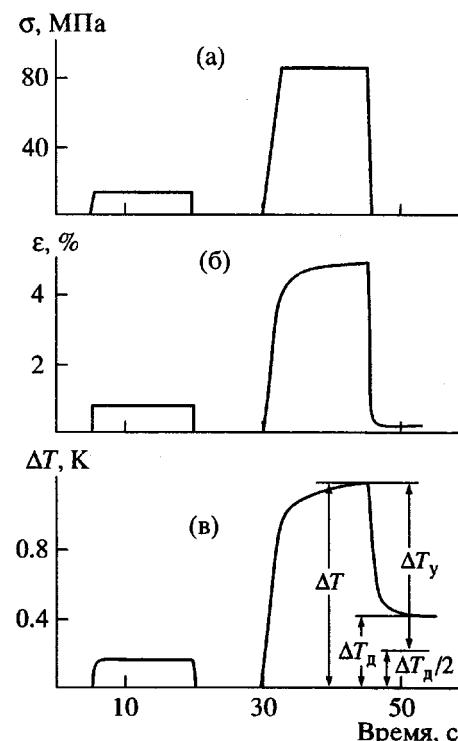


Рис. 2. Сжатие и разгрузка ПМ (образец типа 1) при кратковременных импульсах напряжения (а), относительной деформации (б) и изменении температуры (в).

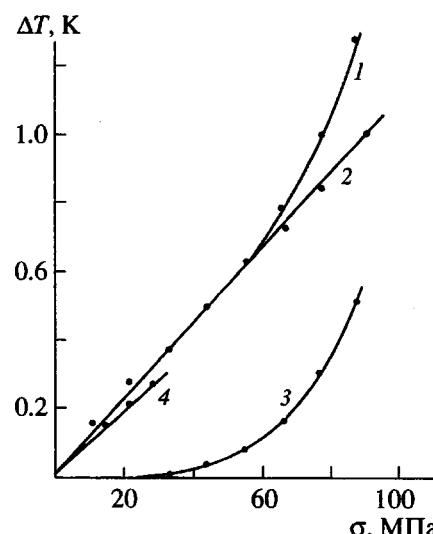


Рис. 3. Зависимость изменения температуры ПМ от сжимающего напряжения для образцов типа 1 (1–3) и 2 (4). 1 – полное изменение температуры до разгрузки; 2 – термоупругая составляющая, рассчитанная по формуле (1); 3 – диссипативная (остаточная после разгрузки) составляющая; 4 – полное изменение температуры до разгрузки.

ленная по разнице температуры образца до нагружения и после разгрузки.

Для образца типа 2 показано полное изменение температуры $\Delta T(\sigma)$ (прямая 4). Для этого

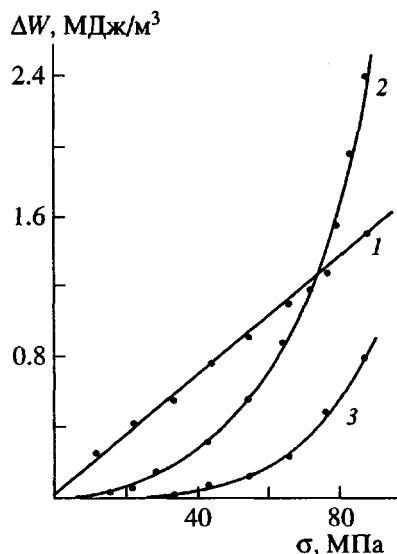


Рис. 4. Зависимость изменения энергии в ПМ (образец типа 1) от сжимающего напряжения. 1 – тепловая энергия, связанная с термоупругостью (вычислена по зависимости 2 на рис. 3); 2 – механическая энергия (работа) упругого деформирования ПМ (вычислена по данным рис. 5); 3 – тепловая энергия, выделившаяся за цикл нагружение–разгрузка (вычислена по зависимости 3 на рис. 3).

образца более высокие напряжения не подавали, так как тогда образец начинал деформироваться. В измеренных пределах напряжения диссипативной составляющей не наблюдалось.

Как видно из рис. 3, во всех случаях температура повышается, а зависимость $\Delta T_y(\sigma)$ имеет вид прямой пропорциональности. Такая функция по напряжению отвечает формуле Кельвина для твердотельного термоупругого эффекта [3]

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{\alpha}{C}\sigma, \quad (2)$$

где T и ΔT – температура тела и ее изменение при упругом адиабатическом нагружении; знак напряжения положителен при растяжении и отрицателен при сжатии; α – линейный коэффициент термического расширения; C – удельная (на единицу объема) теплоемкость.

По данным рис. 3 (прямые 2 и 4), пользуясь выражением (2) и значением C для полииамида ПМ ($C_{\text{ПИ}} = 1.54 \text{ МДж}/\text{м}^3 \text{ К}$ [5]), можно оценить коэффициент α . Получим значения $\alpha = 5.7 \times 10^{-5}$ и $4.8 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ для образцов типа 1 и 2 соответственно.

Эти значения находятся в разумном согласии со значениями коэффициента термического расширения для ненаполненного полипиромеллитимидного пластика SP-1 ($7 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$) [6] и для кристаллитов жесткоцепных полимеров в поперечном относительно осей цепных молекул направлении.

Значения коэффициента термического расширения, полученные методом рентгеновской дифракции, составляют, например, для волокон Кевлар-49 $8 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ [7].

То, что найденные из термоупругости значения оказались ниже, чем коэффициент термического расширения в поперечном направлении для кристаллитов, представляется естественным. Действительно, пленки ПМ являются слабо ориентированными. О наличии некоторой плоскостной ориентации свидетельствует небольшая разница в зависимостях $\Delta T(\sigma)$ для образцов типа 1 и 2 (рис. 3) и соответствующее этой разнице различие коэффициентов α . При одноосном нагружении неориентированного (слабо ориентированного) полимера, грубо говоря, лишь около $2/3$ цепных молекул своими осями расположены перпендикулярно оси действующей силы. Отсюда и меньшее значение изменения температуры, поскольку упруго деформируются не все, а лишь часть ($\approx 2/3$) межмолекулярных связей в полимере.

Таким образом, сопоставление коэффициентов α для ПМ и известных коэффициентов термического расширения для жесткоцепных полимеров позволяет заключить, что при сжатии полииамида ПМ проявляется твердотельный термоупругий эффект, отвечающий упругому деформированию межмолекулярных связей.

Зависимость $\Delta T_y(\sigma)$ на рис. 3 позволяет найти изменение удельной тепловой энергии ΔW_y^T , относящейся к твердотельной упругости, в зависимости от напряжения: $\Delta W_y^T(\sigma) = C\Delta T_y(\sigma)$. Зависимость $\Delta W_y^T(\sigma)$ для образца типа 1 показана на рис. 4 (прямая 1).

По данным рис. 2б можно выделить обратимую составляющую деформации ϵ_y , которая включает упругую деформацию межмолекулярных связей и, очевидно, некоторую долю быстрообратимой высокоэластической деформации. Диаграмма обратимого сжатия полииамида (образец типа 1), т.е. зависимость $\sigma(\epsilon_y)$ показана на рис. 5. Из этой диаграммы находим зависимость от напряжения удельной механической энергии (работы на обратимое сжатие): $\Delta W_y^M = \int_0^\epsilon \sigma d\epsilon$. Зависимость $\Delta W_y^M(\sigma)$ показана на рис. 4 (кривая 2). Она имеет вид, близкий к квадратичной параболе, что отвечает простому соотношению деформации линейного упругого тела $\Delta W_y^M = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E}$, где E – модуль упругости, имеющий для данного полимера значение $= 2.8 \text{ ГПа}$.

В области невысоких напряжений ΔW_y^T значительно превышает ΔW_y^M . Если в ΔW_y^M и включена некоторая доля энергии высокоэластического деформирования, то это только увеличит разницу между тепловой энергией и энергией упругого деформирования межмолекулярных связей. Следовательно, рост тепловой энергии сжимаемого тела происходит не за счет работы внешней силы, а за счет уменьшения средней потенциальной энергии ангармонических колебаний межмолекулярных связей. Преобразование энергии при твердотельном упругом эффекте рассмотрено в работе [8].

Как видно из рис. 2 и 3, наряду с изменением температуры в результате термоупругого эффекта происходит возрастание температуры и после разгрузки образца (ΔT_d). Соответствующий прирост тепловой энергии ΔW_d^M и здесь может быть оценен по соотношению $\Delta W_d^M = C \Delta T_d$. К значениям напряжения около 90 МПа для образца типа 1 величина ΔW_d^M достигает ≈ 0.7 МДж/м³. Остаточная деформация в циклах после разгрузки, как видно из рис. 1 и 2, не превышает 0.2%, так что работа, затрачиваемая на достижение этой деформации, не может быть более 0.1–0.2 МДж/м³.

Для выяснения источника остаточного разогрева образцов была измерена диаграмма деформирования (сжатия) образца типа 1 в цикле нагружение–разгрузка продолжительностью 22 с (т.е. близкому к рабочим циклам), которая представлена на рис. 6.

По зависимости σ от ϵ на рис. 6 видно, что хотя остаточная деформация после разгрузки и мала (обратимость деформации высокая), но имеет место значительный гистерезис. Площадь петли гистерезиса характеризует работу, затраченную внешней силой за полный цикл. Для рис. 6, где напряжение достигало ~ 90 МПа, энергия петли гистерезиса составила 0.7 МДж/м³, что является близким количеству выделившегося тепла в цикле с $\sigma = 90$ МПа.

Отсутствие больших остаточных деформаций, нелинейность диаграмм сжатия, а также значительный гистерезис свидетельствуют о том, что в полииимида при напряжениях еще достаточно далеких от предела вынужденной эластичности (для полииимида ПМ он составляет 130–150 МПа [5]) начинают проявляться высокоэластические деформации, развивающиеся на фоне высокого внутреннего трения.

Таким образом, жесткоцепные полимеры, как и гибкоцепные, при их адиабатическом деформировании демонстрируют сочетание твердотель-

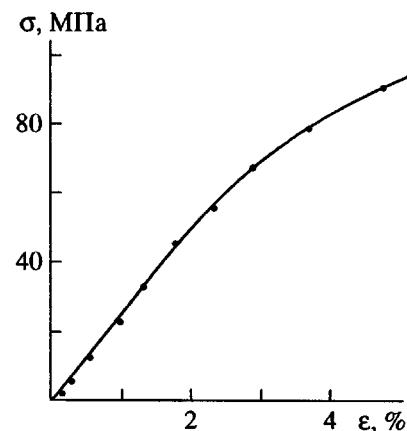


Рис. 5. Диаграмма упругого сжатия ПМ (образец типа 1).

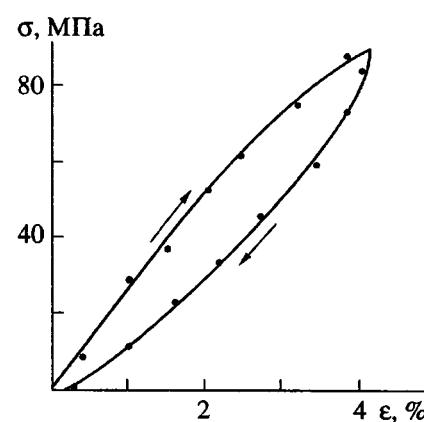


Рис. 6. Диаграмма сжатия–разгрузки ПМ (образец типа 1) в цикле длительностью 22 с.

ного термодеформационного эффекта с температурными эффектами, обусловленными их макромолекулярной природой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю.К. Термофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
- Thermochim. Acta. Special Issue "Deformation Calorimetry of Polymers". 1994. V. 247. № 1.
- Nadai A. Theory of Flow and Fracture of Solids. New York: McGraw-Hill, 1963. V. 2.
- Salomatina O.B., Hohne G.W.H., Rudnev S.N., Oleinic E.F. // Thermochim. Acta. 1994. V. 247. № 1. P. 1.
- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полииимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
- Адррова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полииимида – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.

7. Исмонкулов К. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986.
8. Slutsker A.I., Volodin V.P. // Thermochim. Acta. 1994. V. 247. №1. P. 111.

Temperature Effects in Adiabatically Compressed Polyimide

L. A. Laius*, [V. P. Volodin]*, A. I. Slutsker, and V. L. Gilyarov****

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

Abstract—An increase in the sample temperature during the adiabatic compression of poly(pyromellitimide) was measured. The thermoelastic and dissipative components of the total temperature variation were determined. It is shown that the thermoelastic component corresponds to contraction of the anharmonic intermolecular bonds, while the dissipative component is due to the internal friction and is accompanied by rubberlike deformation manifestations in the polyimide studied. The energy balance for the adiabatic deformation of poly(pyromellitimide) is considered.