

## Краткие сообщения

03;05;12

### Оценка термостойчивости полимерной жидкости методом управляемого импульсного нагрева

© П.В. Скрипов, А.А. Старостин, Д.В. Волосников

Институт теплофизики УрО РАН,  
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 28 января 1999 г.)

Разработан метод управляемого импульсного нагрева малоинерционного зонда, помещенного в исследуемое вещество. Показана применимость режима "температурного плато" для оценки среднего времени жизни полимерной жидкости до ее вскипания. Обнаружена корреляция крутизны зависимости времени жизни от температуры на плато с термостойчивостью вещества.

Процесс разрушения полимеров под действием импульсной нагрузки имеет свои особенности [1–3], связанные со спецификой релаксации высокомолекулярной системы в существенно неравновесных условиях. При изучении отклика полимера важно знать изменение его температуры во время импульса. В случае термического воздействия оно может быть промоделировано применением малоинерционных нагревателей-зондов.

Мы применили метод импульсного нагрева тонкого проволочного зонда [4] для изучения отклика полимерной жидкости на мощное тепловыделение. На кривых нагрева зонда  $T(t)$  при скоростях  $\dot{T} \geq 10^5$  K/s был обнаружен сосредоточенный во времени и воспроизводимый сигнал, подобный сигналу при спонтанном вскипании перегретой низкомолекулярной жидкости [5,6]. Мы связываем его появление со вскипанием продуктов терморазложения, образующихся в прогретом слое за время импульса. Температура сигнала принята за температуру взрывного вскипания полимерной жидкости  $T^*$  [7]. Она повышается с ростом средней скорости нагрева  $\dot{T}$  (от  $10^5$  до  $10^7$  K/s в наших опытах), т.е. с уменьшением степени разложения полимера на момент его вскипания.

Для выяснения природы вскипания полимерной жидкости и, в частности, вклада процесса терморазложения в его подготовку важно уметь управлять условиями нагрева  $T(t)$  в области термостойчивости вещества. Был выбран режим нагрева типа температурного плато. Он заключается в быстром повышении температуры зонда ( $\sim 10 \mu\text{s}$ ) до избранного значения  $T = T_{pl}$ , удержании этого значения на некотором отрезке времени ( $t_{pl} \sim 10^2 - 10^3 \mu\text{s}$ ) и определении температурно-временных характеристик, необходимых для вскипания жидкости. Жидкость, контактирующая с зондом, будет находиться в близких к изотермическим условиям. Толщина прогретого слоя  $\sqrt{a \cdot t} \approx 3$  и  $\approx 10 \mu\text{m}$  при  $t_{pl} = 0.1$  и  $1.0 \text{ ms}$  соответственно и коэффициенте температуропроводности  $a = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ . Размер критического пузырька пара на три порядка меньше [4,8]. Это обстоя-

тельство позволяет рассматривать величину среднего времени жизни вещества при  $T = T_{pl}$ .

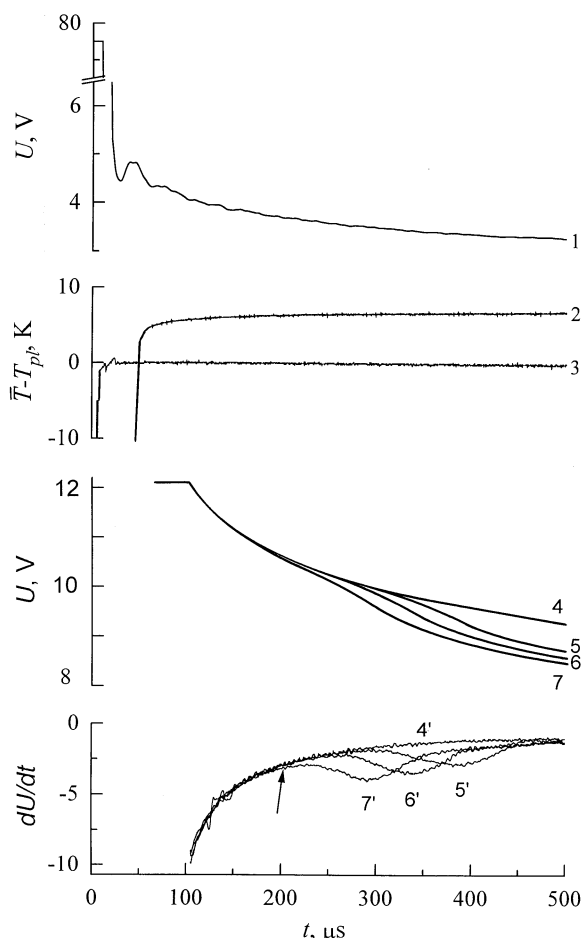
Сочетание классического метода импульсного нагрева зонда с быстродействующей системой управления амплитудой импульса позволило осуществить различные режимы нагрева. В данном сообщении представлена методика "температурного плато" применительно к оценке среднего времени жизни полимерной жидкости до ее вскипания.

#### Методика проведения опытов

В опытах использовался платиновый зонд диаметром  $20 \mu\text{m}$  и длиной 1 см. Он служил одновременно нагревателем и термометром сопротивления. Зонд был включен в мостовую схему и разогревался прямоугольным импульсом напряжения  $U$ . Регистрируемым эквивалентом изменения его среднemasсовой температуры  $\bar{T}$  служило напряжение разбаланса моста  $\Delta U(U)$ . Мост настраивался таким образом, чтобы нулевому разбалансу соответствовала температура  $\bar{T} = T_{pl}$ . При  $\Delta U = 0$  значение  $\bar{T}$  точно определено и не зависит от напряжения питания моста. Этот факт положен в основу работы системы управления, регулирующей величину  $U(t)$  по условию минимизации величины  $\Delta U(t_{pl})$ .

Функция нагрева зонда  $U(t)$  содержала три участка: участок неуправляемого нагрева, обеспечивающего быстрое достижение окрестности значения  $T_{pl}$  ( $t_1 \approx 10 \mu\text{s}$ ), участок плавного догрева до  $T_{pl}$  ( $t_2 \approx 10 \mu\text{s}$ ,  $U_2 < U_1$ ) и участок управляемого нагрева при  $\bar{T} \cong T_{pl}$ . Вследствие роста толщины прогретого слоя со временем напряжение питания на третьем участке имеет спадающий характер (рис. 1, кривая 1).

Для повышения информативности метода система управления имела перестраиваемую "жесткость" термостабилизации зонда, задаваемую величиной коэффициента усиления по цепи обратной связи. Кривые 2 и 3 на рис. 1 показывают изменение температуры при разных



**Рис. 1.** Характерные значения амплитуды греющего импульса (1) и температуры зонда (2, 3) при "мягкой" (2) и "жесткой" (3) стабилизации. Кривые питания в опытах с ПМС-1000 (4–7) и их производные по времени (4'–7') при  $T_{pl} = 905$  (4), 917 (5), 921 (6), 925 К (7) и давлении 10 кПа. Для кривой 7' стрелкой показан момент вскипания.

параметрах управления. В зависимости от жесткости стабилизации характерное время перехода к режиму управления составляло  $1 \dots 10 \mu\text{s}$ , ошибка поддержания температуры  $(\bar{T} - T_{pl}) / (\bar{T} - T_{\infty})$  составляла  $1 \cdot 10^{-3} \dots 3 \cdot 10^{-2}$ , где  $T_{\infty}$  — температура в массе жидкости.

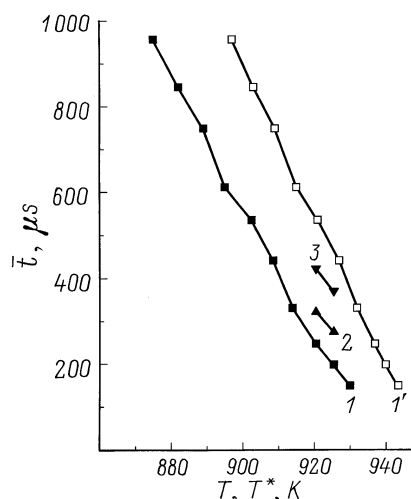
Ключевым моментом методики является поиск сигнала о вскипании на кривых питания  $U(t; T_{pl})$ . Сначала классическим методом определяем температуру взрывного вскипания полимерной жидкости  $T^*$  при нескольких скоростях нагрева. По этим данным, оценив интенсивность терморазложения, выбираем значение  $T_{pl}$ , при котором ожидаем найти вскипание. Затем подбираем приемлемые значения  $U_1$ ,  $t_1$  и  $U_2$ . Функции  $U(t)$  и  $\Delta U(t)$  выводим на экран осциллографа и в буферную память компьютера. Момент вскипания отмечается возмущением кривых  $U(t)$  и  $\partial U / \partial t$  относительно их хода в сплошной жидкости (кривые 4–7 на рис. 1). Появление островков пара на поверхности зонда приводит к сниже-

нию напряжения питания, необходимого для удержания заданной температуры. Разрешение малых возмущений обеспечивается предварительной аналоговой обработкой функции  $U(t)$ , включающей удаление так называемого пьедестала и усиление в скользящем окне выделения.

## Результаты опытов и обсуждение

В опытах определялось среднее время жизни вещества  $\bar{t}(T_{pl})$  до момента его вскипания. За начало отсчета принимался момент выхода температуры зонда на плато (пересечения значениями  $\Delta U(t)$  нулевого уровня). Объектом изучения служил полидиметилсилоксан марки ПМС-1000 производства Aldrich Chemical Co. Его вязкость составляла 1014 сSt, среднечисловая молекулярная масса  $\bar{M}_n \approx 14000$ . Давление  $p$  составляло 10–30 кПа.

Результаты измерений приведены на рис. 2. Учитывая распределение температуры по длине зонда, полагаем, что вскипание происходит в его средней части. В связи с этим на рис. 2 приведены также данные по  $\bar{t}(T^*)$ , где  $T^*$  — оценка для температуры средней части зонда на момент вскипания. Поправка на концевые эффекты введена по методике [4]. Повышение давления в соответствии с общим характером зависимости  $T^*(p)$  жидкостей [4,8] приводило к росту значений  $\bar{t}(T_{pl})$  и снижению амплитуды сигнала о вскипании. В опытах отмечена корреляция критичны характеристики  $\bar{t}(T_{pl})$  с термоустойчивостью вещества. Для додекана и гексадекана эта крутизна оказалась на порядок выше, чем на рис. 2, что согласуется с пороговым по температуре характером спонтанного вскипания стабильных веществ [4,8]. У полиэфира марки Лапрол-5003, имеющего меньшую по сравнению с силоксанами термоустойчивость, она существенно ниже.



**Рис. 2.** Среднее время жизни ПМС-1000 в зависимости от температуры на плато:  $\bar{T}$  (темные значки) и  $T^*$  (светлые значки, 1') при давлении 10 (1), 20 (2), 30 кПа (3).

Эти результаты получены в условиях "мягкой" стабилизации. Изменение температуры на плато составляло  $\approx 10$  K/ms, а время выхода на плато  $50 \mu\text{s}$ . Такие условия оказались предпочтительными для решения поставленной задачи. Режиму "жесткой" стабилизации по крайней мере на данном этапе работы свойственны значительные переходные процессы и пониженная устойчивость системы управления к самовозбуждению. В планы авторов входит развитие представленной методики и проведение измерений на ряде полимеров с различной термоустойчивостью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 98-02-17283 и 98-02-17284.

### Список литературы

- [1] Костин В.В., Фортков В.Е., Красюк И.К. и др. // ТВТ. 1997. Т. 35. № 6. С. 962–967.
- [2] Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В. и др. // Докл. РАН. 1993. Т. 329. № 5. С. 581–584.
- [3] Шленский О.Ф., Афанасьев Н.В., Шашков А.Г. Терморазрушение материалов: М.: Энергоатомиздат, 1996. 288 с.
- [4] Павлов П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 244 с.
- [5] Skripov P.V., Puchinskis S.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. 59. P. 1659–1665.
- [6] Puchinskis S.E., Skripov P.V., Starostin A.A. // High Temp.-High Press. 1997. Vol. 29. P. 497–503.
- [7] Павлов П.А., Скрипов П.В. // ТВТ. 1998. Т. 36. № 3. С. 448–455.
- [8] Скрипов П.В. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.