

知识介绍

红外热成像技术在高分子科学研究中的应用

王 孟^{1,2}, 廖 云², 陈大俊^{1*}

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 南华大学 化学化工学院, 衡阳 421001)

摘要:红外热成像技术是一种非接触、非破坏性的测试材料表面温度的方法, 具有既能生成优质图像, 又能精确测温的特点。该技术已被广泛用于全球工业行业的过程状态检测, 如电力、建筑、医疗、军事等领域, 但在高分子科学的研究领域应用还较少。本文介绍了红外热成像技术的基本原理, 综述了红外热成像技术在高分子科学研究中的应用状况, 包括研究材料在拉伸、冲击、疲劳过程的热效应特征, 研究纤维成形过程的纺丝动力学及高分子聚合过程的反应动力学。

关键词:红外热成像技术; 高分子科学; 热效应

红外热成像技术是一种在线、非接触检测材料表面温度的方法, 具有既能够生成优质红外图像, 又能够精确测温的特点。该技术已经被广泛用于全球工业行业的过程状态检测, 如电力、建筑、医疗、安保及军事等领域^[1~3]。目前, 红外热成像仪的技术水平正越来越标准化、智能化、精细化、量化, 在科研领域的应用也有了较大进展: 如复合材料检测; 热传导研究; 动植物生态研究; 模具铸造温度测量; 金属熔焊研究; 地表/海洋热分布研究等^[4~6]。而红外热成像技术在高分子科学研究领域方面的应用刚开始起步, 因此, 对红外热成像技术的基本工作原理及应用研究的综合了解, 将有利于进一步扩展其在高分子更多技术领域的应用。

1 红外热成像技术工作原理^[7]

一切物体只要其温度高于绝对零度, 物体内的电磁波就会不断地激发而产生交变的电磁场把热能转变为电磁波向外辐射。如果物体是绝对的黑体, 那么从该物体辐射的红外线光谱的强度就可用普朗克定律(the Planck's law)表示。

$$M_b(\lambda, T) = c_1 \lambda^{-5} [e^{c_2/(\lambda T)} - 1]^{-1} \tag{1}$$

式中 c_1 为第一辐射常数 $3.74 \times 10^{-16} \text{ (W} \cdot \text{m}^2)$; c_2 为第二辐射常数 $1.44 \times 10^{-2} \text{ (m} \cdot \text{K)}$; λ 为辐射的红外线波长 ($0.8 \sim 1000 \mu\text{m}$); T 为黑体热力学温度 (K)。

从黑体单位面积发射红外线能量 $M_b(T)$, 可用全部波长对 M_b 进行积分求得, 有斯蒂芬-玻尔兹曼公式(the Stefan-Boltzmann law):

$$M_b(T) = \int_0^\infty M_b(\lambda, T) d\lambda = \sigma T^4 \tag{2}$$

式(2)中 M_{bT} 为温度为 T 的黑体的总辐射本领 (W/cm^2); σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, 其值近似为 $5.673 \times 10^{-12} \text{ W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4)$ 。

一般物体的红外线辐射, 都随着物体的种类和表面状态不同而异, 所以不同物体其发射率 ϵ 也不同。黑体的 $\epsilon = 1$, 一般物体 $0 < \epsilon < 1$ 。因而一般物体的温度, 与其红外线发射能量的关系可用(3)式表示。

$$M(T) = \epsilon M_b(T) = \epsilon \sigma T^4 \quad (0 < \epsilon < 1) \tag{3}$$

收稿: 2013-02-03; 修回: 2013-03-29;

作者简介: 王孟(1979—), 男, 博士研究生, 从事高聚物材料的制备与表征研究, E-mail: wmeng020321@163.com;

* 通讯联系人: E-mail: cdj@dhu.edu.cn.

将物体的红外线能量 M 用探测器换算成电信号,按式(3)进行验算处理,便能将物体的温度用图象的密度或颜色显示出来,这就是红外热像仪原理。

2 红外热成像技术在高分子科学研究中的应用

2.1 拉伸热效应

研究高分子材料的拉伸热效应是目前红外热成像技术应用最多的领域。Yamauchi^[8,9]用红外热成像仪跟踪了几个典型高分子薄膜的拉伸情况:对于 PET、PVC 膜,在整个拉伸过程中没有细颈出现,膜表面温度变化均匀,在起始的弹性阶段温度稍微降低后温度随伸长率线性升高;对于 PE、PP 膜,拉伸中出现了典型的细颈现象,红外热成像图清晰地捕捉到细颈区域温度突然升高,高温部分并随着细颈的扩展而变化。王孟等^[10,11]采用新型的 FLIR A40 型红外热成像仪跟踪超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、PP 纤维的拉伸过程,负载-伸长曲线与相应的红外热像图分别如图 1(a)和图(b)所示。图 1(a)显示 UHMWPE 在整个拉伸过程中形变均匀,拉伸可分为典型的两个阶段,即起始的弹性阶段以及随后的塑性屈服阶段。在起始弹性阶段,可以注意到红外热像图的 UHMWPE 在 $t=10\text{s}$ 时的颜色明显比刚开始时的颜色要暗,说明起始拉伸阶段材料温度降低。随后进入塑性屈服阶段,对应的热像图在 $t=30、60、90、120、150\text{s}$ 时颜色明显增亮,表明材料温度随后逐渐升高。图 1(b)显示 PP 纤维在拉伸过程中出现了典型的细颈现象,而且在细颈区域温度升高达到 60°C 左右。实验结果还发现,随着拉伸速率的提高,细颈区域温度变化更高。显然温度的变化与在细颈区域显著的速度梯度关系有关。

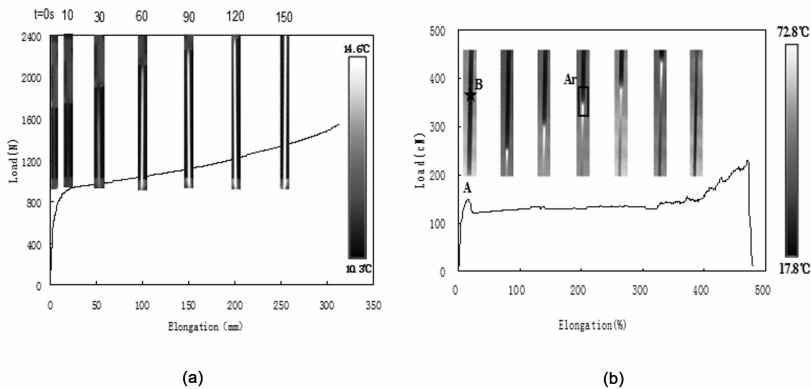


图 1 负载-伸长曲线与相应的系列红外热像图

(a) UHMWPE; (b) PP 纤维

Figure 1 Relationships for load versus elongation and some selected temperature distribution images

(a)UHMWPE; (b)PP fiber

Pieczyska 等^[12,13]研究了聚酰胺在拉伸过程的温度变化特征及形状记忆高分子在拉伸和剪切时的热力学耦合性能,并利用 Kelvin 公式计算了材料热力学耦合温度的变化,证明在弹性阶段温度的变量与材料的体积变化有关。Tulsyan 等^[14]用红外热成像技术研究粘土纳米增强聚酰胺复合材料的断裂力学性能,明显的细颈现象及热效应特征被观察到。

2.2 冲击热效应

Meola 等^[15,16]用红外热成像技术研究了玻璃纤维增强高分子材料(GFRP)在冲击载荷作用下材料表面温度的变化,实验装置及测试的红外热像图如图 2 所示。可以看出,材料在冲击过程经历了起始的热弹效应引起的温度降低和随后的冲击机械能耗散效应引起温度的升高两个阶段。同时作者还研究了热弹效应引起的温度降低跟冲击能之间的关系,并建立了两者间的方程式。

Louche 等^[17]研究 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物)在冲击测试的热机械力学性能,证实材料体积变量为正跟 ABS 的裂纹破坏机理相关。

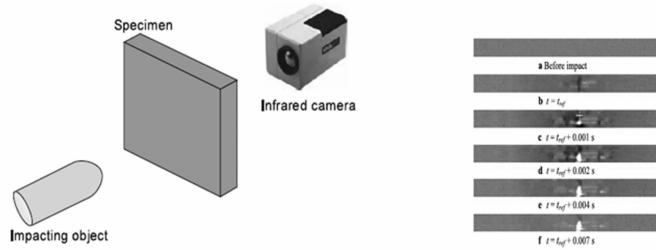


图2 冲击实验装置及温度随时间变化热像图

Figure 2 Impact experimental setup and thermal images at different time instants

2.3 疲劳热效应

材料疲劳过程中,绝大部分累积的塑性功以热量的形式释放出来,在材料内部形成温度场,当试件承受某一超过材料的疲劳极限的应力作用时,通过红外热成像仪可以观测到其表面温度变化可分为三个阶段:初始温升阶段、温升稳定阶段、温度快速升高阶段。而且不同应力水平,温度稳定阶段的温升值不同。Yang^[18]、Liaw^[19]认为引起温升的主要因素是非弹性效应如塑性变形和内摩擦。Luong^[20]发现即使在较低的载荷下,也会存在能量耗散,而当载荷加至一定水平时,材料的固有耗散率就会发生突变,进而引起温度的骤增。因此他认为导致材料固有耗散率突变的应力幅即对应着材料的疲劳极限,并给出一种直接研究疲劳极限的几何方法,如图3所示。两条拟合直接的交点即对应着材料的疲劳极限。

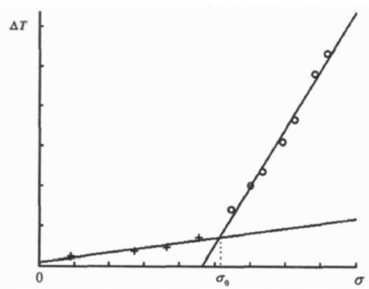


图3 Luong法确定疲劳极限

Figure 3 A method to determine fatigue limit by Luong

Pieczyska等^[12]利用红外热成像技术研究聚酰胺在低循环形变时的热效应特征,包括弹性和塑性变形范围内的温度变化,这个温度的变化特征可以做为材料弹性与塑性的临界值。

2.4 纤维纺丝动力学

要测量熔融纺丝线上的温度主要有三个技术难点:(1)纤维直径细小(10~250 μ m)而且为非平面形状;(2)纤维纺丝速度非常高,正常的纺速一般在1000~6000m/min,且纺丝过程中有明显的横向振动;(3)从喷丝口到纤维固化之前体系都为粘稠的液体。目前测量温度的方法主要有两种:一种是以接触式温差热电偶为原理的测试技术;一种是基于红外辐射与热成像机理的非接触式测试温度技术。在纤维成形与加工过程中,接触式测温技术最大的限制就是只能测量纺丝线上的固化部分温度,而且会引起挤出流体的紊乱,因此在熔纺过程中要测量接近喷丝头的熔体必须以无接触式的方法为原则。

红外热成像仪可在线同步测试空气段纤维成形与形变过程中的温度及温度变化过程,具有测温范围宽、高热灵敏度,并能快速提供清晰的红外热像图等优点。Golzar^[21]利用红外热像图各点温度差异,利用像素点数建立了一种快速测试纤维直径的方法。通过温度与直径的在线跟踪测试,分析干喷湿纺空气段纤维形成的动力学过程及表面冷却的传热效能,实验装置与测试直径方法如图4。

Marla^[22,23]等利用红外热成像仪在线同步测试纤维熔融和熔喷成形过程中的温度变化过程。实验研究一系聚合物(PP、PET、PA66)的成纤过程,通过改变挤出速度、纺丝速度等因素,分析其对纤维成形温度及动力学影响过程。实验结果与能量平衡方程 $\frac{dT}{dx} = -(T - T_{air}) \cdot \frac{\pi Dh}{Wc_p}$ 的理论模拟结果相比,具有较好的一致性。

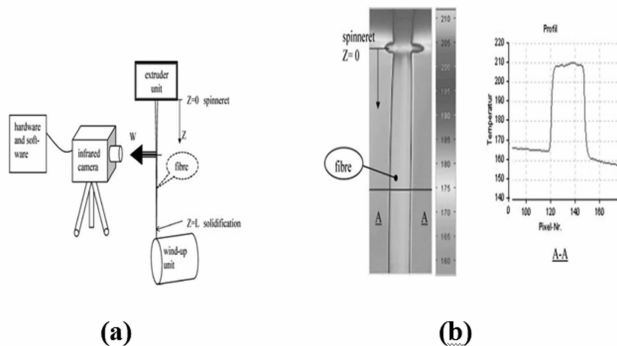


图 4 熔纺系统

(a) 红外测试系统; (b) 直径测试系统

Figure 4 The melt-spinning system

(a) infrared camera system; (b) diameter system

2.5 聚合反应潜热

红外热成像技术可被用于检测聚合反应过程所释放出来的潜热。图 5 为 3-乙基-3-苯氧基杂氧烷 (EPOX) 聚合反应过程的热像图^[24], 显示聚合反应体系温度变化与反应速率相关。因为反应是放热的, 所以测试反应温度在几分钟的时间里达到 130°C。红外热成像技术被证实是一种十分有效的测试聚合反应固化放热的方法。同样的方法也被 Pater 等^[25]用于研究聚烯烃的聚合过程。

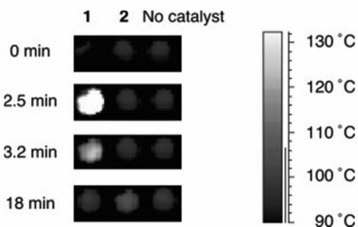


图 5 含量为 1mol% 的 1 和 2 引发 EPOX 本体聚合热像图

Figure 5 IR thermographs of the bulk polymerization of EPOX with 1mol% 1 or 2

Rigolini 等^[26]采用热成像技术监测超声作用下的水溶液凝胶聚合, 反应通过超声分解引发剂进行。体系没有搅拌, 反应首先通过局部反应然后扩展到整个体系, 这个反应很像一种前端聚合反应。前端聚合是一种通过局部反应不断扩展而将单体转变为聚合物的一种新型自由基反应, 从红外热图上可以观察这种聚合的过程, 如图 6 所示, 这种聚合方式具有反应条件温和、速度快且节能的特点。

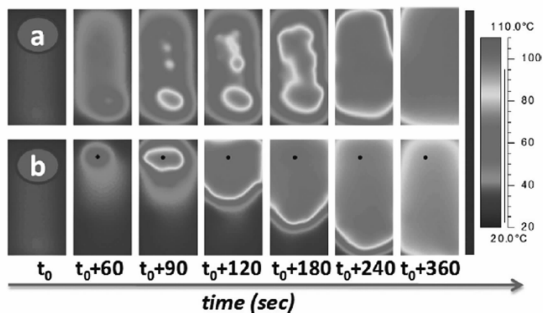


图 6 浓度 35% 丙烯酰胺聚合反应过程的红外热像图

(a) 上排: 非超声聚合; (b) 超声聚合

Figure 6 Montage of infrared images of a plane reactor

(a) Top: Non-ultrasound-assisted polymerization; (b) Bottom: Ultrasound-assisted polymerization of 35% acrylamide

3 结论

红外热成像技术在高分子科学研究中应用还较少,主要用于检测高分子材料的拉伸、冲击和疲劳热效应特征,及成纤动力学与聚合反应过程研究。随着红外热成像技术测试的准确性和精确性的不断提高,可望进一步扩展其在高分子研究领域的应用,如压缩、弯曲热效应,纤维或薄膜的干法、湿法溶剂扩散动力学等。同时还可建立固体材料受力温度变化与热力学的本构关系,通过热力学反映形变分子运动特征,进一步揭示材料形变机理。

参考文献:

- [1] Mendioroz A, Fuente-Dacal R, Apinaniz E, Salazar A. *Rev Sci Instrum*, 2009, 80(7): 1~9.
- [2] Krishnapillai M, Jones R, Marshall I H, Bannister M, Rajic N. *Compos Struct*, 2005, 67(2): 149~155.
- [3] Meola C, Carlomagno G M, Giorleo L. *J Mater Process Tech*, 2004, 155-156: 1132~1137.
- [4] Speka M, Mattei S, Pilloz M, Ilie M. *NDT&E Int*, 2008, 41 (3): 178~183.
- [5] Boldor D, Gerbo N M, Monroe W T, Palmer J H, Li Z R, Biris A S. *Chem Mater*, 2008, 20(12): 4011~4016.
- [6] Carlomagno G M, Cardone G. *Exp Fluids*, 2010, 49 (6): 1187~1218.
- [7] Buchlin J M. *J Appl Fluid Mech*, 2010, 3 (1): 55~62.
- [8] Yamauchi T. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100 (4): 2895~2900.
- [9] Yamauchi T, Okumura S, Noguchi M. *J Mater Sci*, 1993, 28 (17): 4549~4552.
- [10] Wang M, Liao Y, Chen D J. *Polym Test*, 2010, 29 (6): 674~678.
- [11] Wang M, Liao Y, Chen D J. *Polym Bull*, 2013, 70 (1): 171~180.
- [12] Pieczykza E A, Gadaj S P, Nowacki W K. *Infrared Phys Techn*, 2002, 43 (3-5): 183~186.
- [13] Pieczykza E A, Nowacki W K, Tobushi H. *Quant Infrared Thermography J*, 2009, 6(2): 189~205.
- [14] Tulsyan K, Toshniwal S, Dorairaju G, Schmidt D F, Reynaud E. *J Nanomater*, 2010, 2010(10): 1~9.
- [15] Meola C, Carlomagno G M. *Appl Phys A-Mater*, 2009, 96(3): 759~762.
- [16] Meola C, Carlomagno G M. *Compos: Part A-Appl S*, 2010, 41(12): 1839~1847.
- [17] Louche H, Piette-Coudol F, Arrieux R, Issartel J. *Int J Impact Eng*, 2009, 36 (6): 847~861.
- [18] Yang B. *J Mater Eng Perform*, 2003, 12(3): 345~353.
- [19] Liaw P K, Wang H, Jiang L, Yang B, Huang J Y, Kuo R C, Huang J G. *Scripta Mater*, 2000, 42(4): 389~395.
- [20] Luong M P. *Mech Mater*, 1998, 28(1-4): 155~163.
- [21] Golzar M, Beyreuther R, Brunig H. *Adv Polym Tech*, 2004, 23(3): 176~185.
- [22] Marla V T, Shambaugh R L, Papavassiliou D V. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46 (1): 336~344.
- [23] Marla V T, Shambaugh R L, Papavassiliou D V. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48 (18): 8736~8744.
- [24] Nagasawa T, Ochiai B, Endo T. *J Polym Sci Pol Chem*, 2006, 44 (19): 5519~5524.
- [25] Pater J T M, Weickert G, Swaaij W P M. *AIChE J*, 2003, 49 (2): 450~464.
- [26] Rigolini J, Bombled F, Ehrenfeld F, Omari K E, Guer Y L, Grassl B. *Macromolecules*, 2011, 44 (11): 4462~4469.

The Application of Infrared Thermography in Polymer Science

WANG Meng^{1,2}, LIAO Yun², CHEN Da-jun^{1*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Infrared thermography (IRT), which is a non-contact and non-destructive technique to measure temperature variations on the surface of the materials, has been widely used in global industrial process (e. g. electricity, construction, health care, military, et. al.) because it's characters of producing high quality image and accurately determining temperature. However, the application of infrared thermography in polymer science is relatively few. In this paper, the principle of IRT is introduced briefly and the application of IRT in the research of polymeric science is reviewed, including study on deformation thermal effects of materials in extension, impact, fatigue test, dynamics of fiber formation processes and polymerization processes.

Key words: Infrared thermography; Polymer science; Thermal effects