

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРОПЛАСТА ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ

А. А. Боровиков, Г. Н. Хлыбов, М. И. Якушин

(Москва)

В связи с проблемой разрушения полупрозрачных термопластов тепловым потоком представляет интерес случай, когда излучение является преобладающим способом передачи тепла. При этом поле температур внутри разрушаемого тепловым потоком материала описывается уравнениями теплопроводности и переноса излучения, для решения которых необходимо знать теплофизические и оптические свойства материала в широком интервале длин волн и температур.

Работа посвящена экспериментальному изучению оптических свойств фторопласта, представляющего собой кристаллический полимер. Измерение истинного коэффициента поглощения сильно рассеивающих материалов, к которым относится фторопласт, связано с определенными трудностями, поэтому измерялись спектральные коэффициенты отражения и пропускания, а коэффициенты рассеяния и истинного поглощения рассчитывались по теории многократного рассеивания света. Измерения проводились в интервале длин волн 0.2—2.5 мк при температурах 20 ÷ 400° С.

1. Измерения спектральных коэффициентов отражения и пропускания производились на двухлучевом спектрофотометре MPS-50 L, оптическая схема которого представлена на фиг. 1, а. Здесь 1—источник света (вольфрамовая и дейтериевая лампы), 2 — монохроматор, 3 — расщепитель луча, 4 — камеры образца и сравнения, 5 — диафрагма, 6 — образец материала, 7 — приемник излучения. В качестве приемников излучения в ультрафиолетовой и видимой областях используется фотоумножитель, в инфракрасной — фотоэлемент из сернистого цинка. В спектрофотометре расстояние между образцом и светочувствительной поверхностью приемников излучения сведено к минимуму. Эта особенность позволяет практически без потерь регистрировать диффузно проходящий свет. Отметим, что отношение площади светочувствительной поверхности приемника к площади падающего диафрагмированного пучка составляло 10^3 . Образец имел форму диска, причем его толщина была значительно меньше диаметра. В этом случае можно считать, что приемник воспринимает весь свет, проходящий через образец. Поэтому к результатам измерения можно применять модель бесконечно протяженного падающего пучка света.

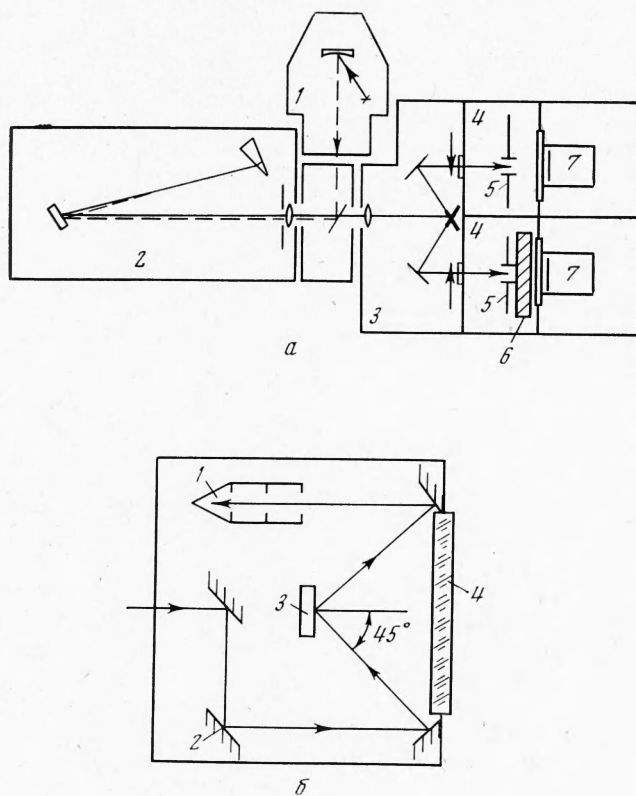
Измерение спектральных коэффициентов отражения проводилось на рефлектометрической приставке спектрофотометра путем сравнения отражательной способности исследуемого материала образца с отражательной способностью эталона. В качестве эталона использовалась предварительно оттарированная пластина молочного стекла МС-14.

Схема рефлектометрической приставки, которая устанавливалась в камеру образца, изображена на фиг. 1, б. Рефлектометрическая приставка собрана на четырех зеркалах 2 таким образом, что на образец 3 параллельный пучок света падает под углом 45°. Зеркальная составляющая отраженного света поглощается светоуловителем 1. Диффузно отраженный свет от образца воспринимается приемником 4 в телесном угле 0.6 л.

Предполагалось подобие углового распределения диффузно отраженного света от молочного стекла МС-14 и фторопласта. Это находится в рамках

допущений приближенной теории и подтверждается экспериментами [1] для материалов с вероятностью выживания фотона $\Lambda > 0.8$.

Измерялся также коэффициент зеркального отражения образца и эталона, который, как было показано, слабо зависит от длины волны и составляет для молочного стекла $6 \div 8\%$, а для фторопласта $3 \div 5\%$. Наличие зеркального отражения учитывалось при определении отражательной способности фторопласта. Для изучения оптических свойств фторопласта при высоких температурах была применена специально сконструированная кювета, которая обеспечивала нагрев образца до 400°C . В



Фиг. 1

водоохлаждаемый цилиндрический корпус устанавливался электронагревательный элемент, представляющий собой спираль сопротивления, заделанную в электроизолятор. Электронагревательный элемент дополнительно теплоизолировался со стороны корпуса асбестом. Образец фторопласта помещался в металлическую гильзу, которая обеспечивала равномерный нагрев образца, а гильза устанавливалась во внутрь электронагревательного элемента.

Формирование светового пучка осуществлялось входной и выходной диафрагмами. Водоохлаждаемый корпус предохранял приемник излучения от теплового воздействия нагревательного элемента. Температура гильзы измерялась хромель-алюминиевой термпарой толщиной 0.2 мм . Было показано, что за $10 \div 15$ минут происходит выравнивание температуры образца и металлической гильзы. Высокотемпературная кювета помещалась в камеру образца, а для сведения к минимуму погрешностей

измерения в камеру сравнения устанавливалась аналогичная кювета без образца.

Как известно, интенсивность света, не испытавшего рассеяния, зависит от оптической плотности поглощаемого слоя следующим образом:

$$(1.1) \quad I = I_0 e^{-\tau}$$

Здесь I_0 — интенсивность падающего света, $\tau = l(\sigma + \kappa)$ — оптическая плотность слоя толщиной l , σ — коэффициент рассеяния, κ — коэффициент истинного поглощения.

Из (1.1) следует, что оптическую плотность слоя можно измерить по ослаблению прямого света. Прямой свет выделялся системой диафрагм. При больших значениях оптической плотности интенсивность прямого света мала. Через образец проходит только диффузно рассеянный свет, угловое распределение которого предполагается не зависящим от оптической плотности. Это предположение также находится в соответствии с допущениями приближенной теории.

Для определения полной энергии рассеянного света, прошедшего через нагретый образец, воспользуемся следующим соотношением:

$$(1.2) \quad \int_{\Omega} I(\Omega, \tau) d\Omega = \alpha(\Omega) \bar{I}(\tau)$$

Здесь $\alpha(\Omega)$ — доля рассеянного света внутри конуса с телесным углом Ω — зависит только от геометрии системы. По схеме, описанной выше, для холодного образца измерялась величина $\bar{I}(\tau)$. Таким образом, полную энергию света, прошедшего через нагретый образец, можно определить, измеряя отношение энергий рассеянного света, прошедшего через нагретый и холодный образцы.

При температуре 330° С наблюдалось резкое изменение оптических свойств фторопласта, материал просветлялся. По ослаблению прямого света определялась оптическая плотность просветленного материала в зависимости от длины волны при температуре 370° С.

2. Фторопласт является сильно рассеивающим материалом, поэтому для определения его оптических свойств были привлечены результаты математической теории многократного рассеяния света. Следуя [2], рассмотрим плоскопараллельную пластину толщиной l_0 с постоянными оптическими свойствами, на которую под углом θ к нормали падает плоская волна света интенсивностью πS .

Поле излучения внутри материала описывается уравнением переноса

$$(2.1) \quad \cos \theta dI(\tau, \theta, \varphi) / d\tau = -I(\tau, \theta, \varphi) + \frac{\Lambda}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^{\pi} I(\tau, \theta', \varphi) X(\gamma) \sin \theta' d\theta' + (\Lambda/4) SX(\gamma) e^{-\tau \sec \theta}$$

Здесь $\Lambda = \sigma / (\sigma + \kappa)$ — вероятность выживания фотона, $X(\gamma)$ — индикатриса рассеяния, γ — угол между направлением лучей падающего и рассеянного света, $I(\tau, \theta, \varphi)$ — интенсивность диффузного излучения на глубине τ в направлении, характеризуемом углом θ с нормалью и азимутом φ .

Член, учитывающий собственное излучение среды, опущен. (В экспериментах температура фторопласта не превышала 400° С и тепловое излучение среды было ниже порога чувствительности прибора.)

Граничные условия, показывающие отсутствие диффузного освещения верхней и нижней границ слоя, имеют вид

$$(2.2) \quad I(0, \theta, \varphi) = 0, \quad 0 \leq \theta < \pi/2; \quad I(\tau_0, \theta, \varphi) = 0, \quad \pi/2 < \theta \leq \pi$$

Решение уравнения (2.1) представляет собой сложную задачу. Однако в случае, когда требуется определить интегральное распределение интенсивности внутри материала, уравнение (2.1) можно заменить системой дифференциальных уравнений для интенсивностей, усредненных по угловым координатам [2]

$$(2.3) \quad \begin{aligned} d\bar{H}(\tau, \xi) / d\tau &= -(1 - \Lambda) I(\tau, \xi) + (\Lambda / 4) S e^{-\tau/\xi} \\ dI(\tau, \xi) / d\tau &= -(3 - \Lambda X_1) \bar{H}(\tau, \xi) + X_1 (\Lambda / 4) S e^{-\tau/\xi} \end{aligned}$$

Здесь $\bar{I} = 4\pi^{-1} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 I(\tau, \eta, \varphi) d\eta$ — средняя интенсивность диффузного излучения, $c4\pi\bar{H} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 I(\tau, \eta, \varphi) \eta d\eta$ — поток диффузного излучения,

$X_1 = \int_0^\pi X(\gamma) \cos \gamma \sin \gamma d\gamma$ — первый член разложения индикатрисы рассеяния по полиномам Лежандра, $\eta = \cos \theta$, $\xi = \cos \theta_0$, c — скорость света. Граничные условия для этой системы будут иметь вид

$$(2.4) \quad 2\bar{H}(0, \xi) = -\bar{I}(0, \xi), \quad 2\bar{H}(\tau_0, \xi) = \bar{I}(\tau_0, \xi)$$

Данная система не является точной, однако для значений $\Lambda > 0,8$ ее решение отличается от решения точного уравнения не более чем на 10%.

Решение системы (2.3) имеет вид

$$(2.5) \quad \begin{aligned} \bar{I} &= \frac{\Lambda}{4} S \xi (1 - K^2 \xi^2)^{-1} \left[\frac{1}{e^{K\tau_0}(1+b)^2 - e^{-K\tau_0}(1-b)^2} \times \right. \\ &\times \{ [2 + 3\xi + (1 - \Lambda) X_1 \xi (1 + 2\xi)] [e^{K(\tau_0 - \tau)} (1 + b) - \\ &- e^{K(\tau - \tau_0)} (1 - b)] + [2 - 3\xi - (1 - \Lambda) X_1 \xi (1 - 2\xi)] e^{-\tau_0/\xi} \times \\ &\times [e^{-K\tau} (1 - b) - e^{K\tau} (1 + b)] \} - \{ 3 + (1 - \Lambda) X_1 \} \xi e^{-\tau/\xi} \Big] \\ \bar{H} &= \frac{\Lambda}{4} \frac{S \xi}{1 - K^2 \xi^2} \left[\frac{K/3 - \Lambda X_1}{e^{K\tau_0}(1+b)^2 - e^{-K\tau_0}(1-b)^2} \{ [2 + 3\xi + \right. \\ &+ (1 - \Lambda) X_1 \xi (1 + 2\xi)] [e^{K(\tau - \tau_0)} (1 + b) + e^{K(\tau_0 - \tau)} (1 - b)] + \\ &+ [2 - 3\xi - (1 - \Lambda) X_1 \xi (1 - 2\xi)] e^{-\tau_0/\xi} [e^{-K\tau} (1 - b) + \\ &+ e^{K\tau} (1 + b)] \} - \{ 1 + (1 - \Lambda) X_1 \} \xi e^{-\tau/\xi} \Big] \\ K &= \sqrt{(1 - \Lambda)(3 - \Lambda X_1)}, \quad b = 2 \sqrt{(1 - \Lambda)(3 - \Lambda X_1)}^{-1} \end{aligned}$$

Из уравнений (2.5) для полных коэффициентов пропускания и отражения (альбедо) имеем

$$(2.6) \quad \begin{aligned} V &= \frac{2}{S \xi} I(\tau_0, \xi) + e^{-\tau_0/\xi} = (\Lambda / 2) 1 / (1 - K^2 \xi^2) \times \\ &\times \left\{ \frac{1}{e^{K\tau_0}(1+b)^2 - e^{-K\tau_0}(1-b)^2} [2b [2 + 3\xi + (1 - \Lambda) X_1 \xi (1 + 2\xi)] + \right. \\ &+ [2 - 3\xi - (1 - \Lambda) X_1 \xi (1 - 2\xi)] e^{-\tau_0/\xi} [e^{-K\tau_0}(1 - b) - \\ &- e^{K\tau_0}(1 + b)]] - [3 + (1 - \Lambda) X_1] \xi e^{-\tau_0/\xi} \Big\} + e^{-\tau_0/\xi} \end{aligned}$$

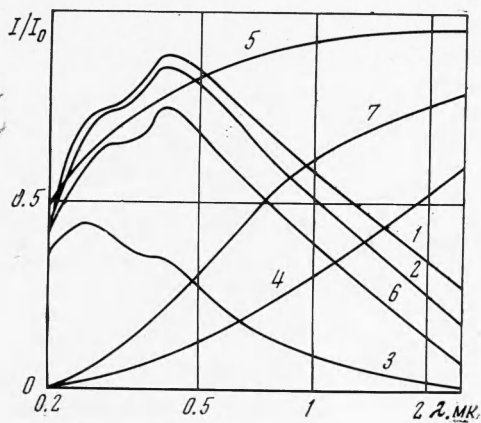
$$(2.7) \quad \begin{aligned} A &= 2 / S \xi I(0, \xi) = \frac{\Lambda}{2} 1 / (1 - K^2 \xi^2) \times \\ &\times \left\{ \frac{1}{e^{K\tau_0}(1+b) - e^{-K\tau_0}(1-b)} [2 + 3\xi + (1 - \Lambda) X_1 \xi (1 + 2\xi)] \times \right. \\ &\times [e^{K\tau_0}(1 + b) - e^{-K\tau_0}(1 - b)] + [2 - 3\xi - (1 - \Lambda) X_1 \xi (1 - 2\xi)] \times \\ &\times 2b e^{-\tau_0/\xi} - [3 + (1 - \Lambda) X_1] \xi \Big\} \end{aligned}$$

Полагая $\tau_0 = \infty$, получим выражение для альбеда полубесконечной пластины

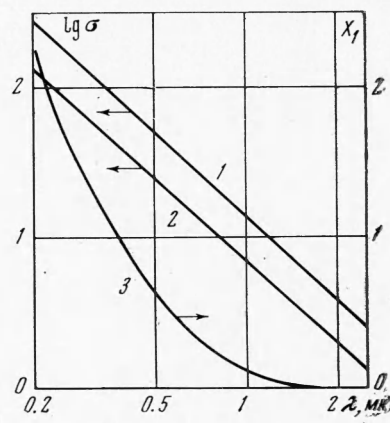
$$(2.8) \quad A_\infty = (\Lambda / 2) 2 - 3b\xi + (1 - \Lambda) X_1 \xi (2\xi - b) / (1 + b) (1 - K^2 \xi^2)$$

Выражения (2.6) — (2.8) дают возможность рассчитать коэффициент рассеяния σ , коэффициент истинного поглощения κ и коэффициент X_1 , характеризующий отклонение индикатрисы рассеяния от сферической, по экспериментально измеренным значениям пропускания и отражения пластин различной толщины.

3. Результаты измерений спектральных коэффициентов отражения и пропускания фторопласта для пластин разной толщины показаны на фиг. 2.



Фиг. 2



Фиг. 3

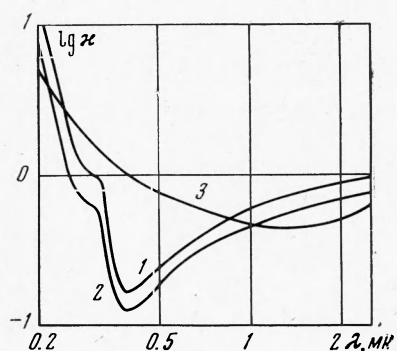
Здесь кривые 1—3 соответствуют коэффициентам отражения для пластин толщиной 15, 2, 0.13 мм. Опыты с пластинами разной толщины показали, что коэффициент отражения практически не изменяется для пластин толщиной более 10 мм. Можно считать, что результаты кривой 1 (фиг. 2) относятся к случаю полубесконечной пластины.

Коэффициенты пропускания для пластин с толщиной 2 и 0.13 мм в зависимости от длины волны представлены кривыми 4 и 5 на фиг. 2. Эти экспериментальные результаты позволяют, используя выражения (2.6)—(2.8), вычислить коэффициент рассеяния σ , коэффициент истинного поглощения κ и величину X_1 в зависимости от длины волны падающего света. Результаты расчетов, выполненных на ЭВМ, показаны на фиг. 3 кривыми 1, 3 и на фиг. 4 кривой 1. Расчетный коэффициент пропускания V в зависимости от оптической плотности приведен ниже

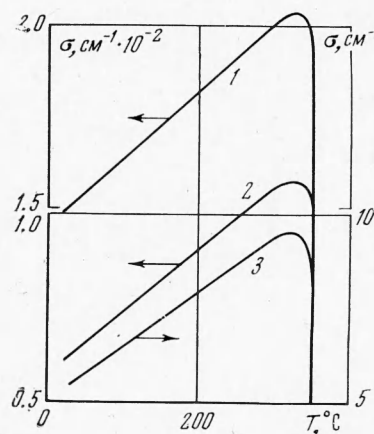
V	0.91	0.78	0.6	0.4	0.25	0.2	0.16	0.11
I/I_0	0.85	0.73	0.55	0.37	0.25	0.2	0.18	0.12
τ	0.37	0.75	1.5	3	5	6	7.5	10

Здесь же показаны результаты измерения коэффициента пропускания I / I_0 пластин фторопласта различной толщины для длины волны 0.7 мк. Приведенные результаты относятся к измерениям, выполненным при нормальных условиях, когда температура образцов соответствовала 20° С.

Зависимость коэффициента рассеяния от температуры показана на фиг. 5 кривыми 1—3 соответственно для длин волн 0.29, 0.5 и 1.65 мк. При нагревании фторопласта в интервале $20 \div 400^\circ \text{C}$ коэффициент рассеяния сначала возрастает пропорционально температуре, а затем при 330°C резко уменьшается почти до нуля. Такое поведение коэффициента рассеяния объясняется следующим образом. В нормальных условиях фторопласт — кристаллический полимер со степенью кристалличности $70 \div 80\%$. Рассеяние света в материалах такой структуры происходит на внутренних неоднородностях, которые представляют собой флуктуации плотности и ориентации кристаллов.



Фиг. 4



Фиг. 5

Как показано в [3,4], коэффициент рассеяния пропорционален среднему квадрату этих флуктуаций. При нагревании фторопласта уменьшение плотности кристаллической фазы меньше, чем аморфной. Это приводит к возрастанию средней флуктуации плотности в материале, что в свою очередь приводит к возрастанию коэффициента рассеяния. При температуре 327°C происходит плавление кристаллитов. Материал переходит в аморфное состояние и рассеяние резко уменьшается.

Результаты измерений полного коэффициента ослабления просветленного фторопласта приведены на фиг. 4 (кривая 3). Сравнивая кривые 1 и 3 (фиг. 4), отметим, что в длинноволновом участке спектра коэффициент поглощения просветленного фторопласта меньше коэффициента истинного поглощения холодного образца. Это тем более справедливо, так как ослабление света, проходящего через образец, обусловлено как поглощением, так и рассеянием. В видимой области спектра сравнение кривых 1 и 3 (фиг. 4) затруднено, так как возрастает доля рассеянного света, что приводит к значительному увеличению коэффициента полного ослабления.

Для получения фторопласта с измененной степенью кристалличности в нормальных условиях использовался способ закалки [5]. Этот способ заключается в быстром охлаждении образца от температуры плавления кристаллитов 327°C до температуры ниже 250°C . Скорость кристаллизации при температуре ниже 250°C незначительна. Кристалличность закаленного фторопласта по данным [5] составляла 50%. Оптические свойства закаленного фторопласта несколько отличаются от свойств материала в исходном состоянии. Спектральные коэффициенты отражения и пропускания для пластины закаленного фторопласта представлены на фиг. 2 кривыми 6 и 7. По этим кривым были вычислены коэффициенты рас-

сеяния и истинного поглощения закаленного фторопласта, которые показаны кривыми 2 на фиг. 3 и 4.

В расчете величина X_1 предполагалась такой же, как и в исходном материале. Это предположение справедливо для случая, когда геометрия кристаллитов сохраняется, а изменяется только их концентрация. Как видно из фиг. 3, рассеяние пропорционально степени кристалличности материала.

Сравнивая кривые 1 и 2 (фиг. 4), можно видеть, что коэффициент поглощения фторопласта в аморфной фазе меньше, чем в кристаллической. Это положение подтверждается измерением коэффициента полного ослабления просветленного фторопласта.

Авторы благодарят Ю. Е. Домбровского за участие в проведении эксперимента.

Поступила 5 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А. П. Оптика рассеивающих сред. Минск, «Наука и техника», 1969.
2. Соболев В. В. Рассеяние света в атмосферах планет. М., «Наука», 1972.
3. Debye P., Bueche A. M. Scattering by an inhomogeneous solid, J. Appl. Phys., 1949, vol. 20, No. 6.
4. Stein R. S., Wilson P. R. Scattering of light by polymer films possessing correlated orientation fluctuations. J. Appl. Phys., 1962, vol. 33, No. 6.
5. Чегодаев Д. Д., Наумова Э. К., Дунавская Ц. С. Фторопласты. Л., Госхимиздат, 1960.