

УДК 536.6:541.64

А.О. Белаш (6 курс, каф. ПФОТТ), Ю.И. Поликарпов, к. ф.-м. н., доц.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ОБЪЕМА В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ МОДУЛЯЦИОННОЙ ДИЛАТОМЕТРИИ

Многочисленные результаты экспериментов, проведенных при различных внешних воздействиях (электрических, механических и т.п.), указывают на сложность протекающих в полимерах релаксационных процессов. Релаксационный характер физических процессов в полимерах проявляется и без внешних силовых воздействий, например, при изменении температуры или давления. В этом случае наблюдается изменение объема и теплофизических характеристик. Совместное изучение релаксаций различного вида (электрической, структурной, механической), дает более глубокую информацию о кинетических параметрах релаксационных процессов. Однако приводимые в литературе данные о молекулярных параметрах релаксаций различного вида, иногда довольно сильно отличаются друг от друга. Одной из причин этого может быть то, что исследования зависимостей физических характеристик, полученных при внешних температурных воздействиях, описываемых различными временными функциями, проводились неадекватными друг другу способами.

В связи с этим релаксации различного вида целесообразно проводить при внешних воздействиях, описываемых однотипными временными функциями. Наиболее информативными методами при изучении релаксационных процессов в полимерах являются методы периодического воздействия, т.к. в этом случае исследования могут проводиться вблизи равновесного состояния. Для изучения структурных релаксационных процессов перспективными являются метод плоских температурных волн (МТВ) и метод модуляционной дилатометрии (ММД).

Исследования, проведенные с помощью МТВ, показали, что в области стеклования, где особенно ярко проявляется молекулярная динамика, связанная с “размораживанием” сегментальной подвижности, теплофизические характеристики (объемная теплоемкость, теплопроводность) являются комплексными величинами [1], а в тех областях температур, где сегментальная подвижность не проявляется они — вещественны.

Аналогично и удельный объем (и коэффициент теплового расширения), при гармоническом тепловом воздействии, в области стеклования, из-за наличия релаксационных процессов, вероятно, должен быть комплексной величиной, т.е.  $V^* = V_0 \exp(j\delta_v)$  (и  $\alpha_l^* = \alpha_0 \exp(j\delta_l)$  — линейный коэффициент теплового расширения (КТР)), где  $V_0$  — модуль комплексного объема,  $\delta_v$  — разность фаз между колебаниями температуры и колебаниями объема.

Такие измерения позволяют нам решить одну из имеющихся задач, а именно экспериментально определить насколько сильно различается релаксация объема и релаксация энтальпии. Имеющиеся на этот счет данные в литературе носят в основном чисто теоретический характер [2], что связано с трудностями проведения измерений объема и энтальпии в одинаковых условиях. Использование МТВ и ММД позволяет решить эту проблему. Измерив  $V^*$  и объемную теплоемкость ( $C^*$ ), и, учитывая, что  $C^* = (C_{уд} \rho)^*$  (где удельная теплоемкость  $C_{уд}$  связана только с изменением энтальпии, а плотность  $\rho$  — только с изменением объема от температуры), можно оценить одинаково ли запаздывают колебания объема и энтальпии от колебаний температуры. Измерения  $\delta_v$  предполагается осуществить с помощью созданной установки, реализующей ММД, заключающийся в создании гармонических колебаний температуры образца около среднего значения и регистрации колебаний температуры и длины образца, а также сдвига

фаз между этими колебаниями. Учитывая, что для изотропного тела линейный КТР связан с объемным КТР соотношением  $\alpha_v^* = 3\alpha_l^*$ , легко можем получить информацию и о комплексном объеме.

Вторая поставленная задача данной работы — экспериментально оценить мгновенную  $\alpha_{\text{мгн}}$  (мгновенная реакция КТР на изменение температуры, характерна для полимера с фиксированной структурой) и релаксационную  $\alpha_{\text{рел}}$  (связанную с изменением конформаций макромолекул) составляющие КТР, измерив  $\alpha^* = \alpha_0 \exp(j\delta_1) = \alpha_1 + j\alpha_2$  [3]. Для решения этого вопроса, необходимо правильно подобрать эквивалентную схему (электрическую аналогию), как было сделано для расчета колебательной и конфигурационной теплоемкости в работе [1], для того чтобы найти соответствия между вещественной и мнимой частями КТР с одной стороны и  $\alpha_{\text{рел}}$ , и  $\alpha_{\text{мгн}}$  — с другой. Однако решение этого вопроса требует дальнейших экспериментальных результатов и обсуждений.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ю.И. Поликарпов, А.И. Слущер. Теплофизические свойства полимеров в области стеклования // Уч. пособие, СПбГТУ, 1992.
2. В.Г. Ростиашвили, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг. Стеклование полимеров // М., Химия, 1987.
3. К.Н. Кан. Вопросы теории теплового расширения полимеров // ЛГУ, 1975.