

УДК 536.6:541.64

И.И.Аленичев (6 курс, каф. ПФОТТ), Ю.И.Поликарпов, к.ф.м.н., доц.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ МОДУЛЯЦИОННОЙ ДИЛАТОМЕТРИИ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

ABSTRACT: Thermal expansion coefficient of polymer at frequencies of temperature oscillations from $3 \cdot 10^{-2}$ Hz up to $1 \cdot 10^{-1}$ Hz and amplitudes of these oscillations of 1 K have been measured. It is found, that the thermal expansion coefficient increases by a factor of 3 in the interval 295 - 320 K. Retard of elongation change from temperature one is established.

Особенности строения полимеров приводит к наличию в них различных механизмов теплового расширения (вибрационно-ангармонического и конформационного) [1]. Для каждого из этих механизмов характерны свои времена релаксации. Так, изменение длины полимерных тел вследствие вибрационно-ангармонического механизма происходит практически мгновенно при изменении температуры, в то время как при реализации конформационного механизма наблюдается отставание расширения от температуры.

Наиболее информативными для изучения роли одного и другого механизмов в расширении полимеров являются исследования коэффициента теплового расширения (КТР), проводимые в области стеклования, т.е. там, где происходит размораживание сегментальной подвижности. В связи с этим изучение КТР позволяет получить информацию о динамической структуре полимера.

Изучение конформационного механизма температурного расширения наиболее удобно осуществлять при помощи метода модуляционной дилатометрии [2]. Метод модуляционной дилатометрии (или метод периодического нагрева) заключается в создании гармонических колебаний температуры образца около ее среднего значения

$$v^*(t) = v_0 \exp(j\omega t) \quad (1)$$

и регистрации возникающих при этом колебаний его длины

$$l^*(t) = l_0 \exp(j(\omega t + \delta)) \quad (2)$$

В результате по измеренным амплитудам колебаний длины l_0 и температуры ϑ_0 , а также по разности фаз между этими колебаниями можно рассчитать КТР,

$$\alpha^* = \frac{1}{l_c} \left(\frac{dl^*}{dv^*} \right) = \frac{1}{l_c} \left[\frac{dl^*}{dt} \frac{dt}{dv^*} \right] = \left[\frac{l_c}{l_c v_0} \right] \exp(j\delta) = \alpha_0 \exp(j\delta) \quad (3)$$

где l_c – длина образца непосредственно подвергающаяся периодическому воздействию температуры. Как видно из выражения (3) КТР является комплексной величиной и его можно назвать комплексным КТР (ККТР).

Цель работы состояла в получение температурно-частотных зависимостей КТР и определение запаздывания изменения длины от изменения температуры в области стеклования. Метод модуляционной дилатометрии имеет значительный ряд преимуществ: измерения проводятся вблизи равновесного состояния, поэтому влияние на фазовый сдвиг и амплитуду не оказывают процессы, связанные с переходом от неравновесного к равновесному состоянию; результаты измерений усредняются по большому числу периодов, что позволяет существенно повысить точность измерений, уменьшая влияние различных помех и шумов на значения измеряемых параметров гармонических сигналов.

Для реализации данного метода была создана автоматизированная установка, позволяющая определять модуль ККТР ($|\alpha^*|$) и его аргумент δ в диапазоне температур 295-400 К на частотах от 10^{-3} Гц до 10^{-1} Гц. Гармонические колебания температуры (до 2 К) в исследу-

двум образцам, представляющим собой пленку толщиной 0,1 — 0,8 мм, создаются генератором температурных колебаний (ГТК), состоящем из двух элементов Пельтье симметрично расположенных относительно образца, усилителя и генератора синусоидальных электрических колебаний типа Г6-15. Измерение колебаний температуры осуществляется при помощи дифференциальной термопары медь—константан, сигнал с которой подается на измерительно-вычислительный комплекс (ИВК) [3]. Измерение малых колебаний длины производится при помощи механотрона типа 6МХ1С, сигнал с которого подается в ИВК. Данная установка при амплитудах тепловой деформации не меньших $45 \cdot 10^{-6}$ мм позволяет определить $|\alpha^*|$ с погрешностью 3 — 4%, а δ - с погрешностью 0,01 радиана.

В результате измерений ККТР на образцах из ПВА, выполненных на данной установке при частотах температурных колебаний $3 \cdot 10^{-2}$ Гц и $1 \cdot 10^{-1}$ Гц и амплитудах этих колебаний 1 К было получено, что $|\alpha^*|$ в интервале 295-320 К возрастает более чем в 3 раза и хорошо согласуется со значением КТР ПВА, определенным другими авторами [4]. Главным же результатом проведенных исследований было то, что δ оказывается отличным от нуля, проходя через минимальное значение равное $-0,1$ радиана. Отрицательные значения δ указывают на отставание изменения длины образца ПВА от изменения его температуры. Также наблюдается зависимость температурного хода $|\alpha^*|$ и δ от частоты колебаний температуры, что соответствует термоактивационной природе конформационных переходов.

Т.о., непосредственно из опыта регистрируется релаксационная составляющая термического расширения полимера.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Слуцкер А.И., Лайус Л.А., Гофман И.В., Гиляров В.Л., Поликарпов Ю.И. Механизмы обратимой термической деформации ориентированных полимеров.
2. Крафтмахер Я.А. Модуляционные методы теплофизических измерений.-М.,1989.
3. Бурцев В.Г. Дипломная работа, Л. ЛПИ.1983
4. Сидорович А.В., Кувшинский Е.В. ФТТ, 1964, т.6, вып.3, с.888