

01;05;12

Термическое расширение полимеров при циклически изменяющейся температуре

© А.И. Слуцкер,¹ В.Л. Гиляров,¹ Ю.И. Поликарпов,² Д.Д. Каров²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 16 декабря 2002 г.)

Рассмотрена температурная зависимость термического расширения полимеров в области расстекловывания при малых гармонических колебаниях температуры относительно значения базовых температур. На основе кинетики конформационных переходов произведен расчет температурной зависимости конформационной составляющей расширения. С учетом вибрационно-ангармонической составляющей рассчитаны температурные зависимости расширения и сдвига фазы колебаний расширения относительно колебаний температуры. Проведены экспериментальные исследования термического расширения поливинилацетата в области 295–320 К при частотах $3 \cdot 10^{-2}$ и 10^{-1} Hz и амплитуде температурных колебаний 0.8 К. Результаты измерений расширения и сдвига фазы расширения–температура показали удовлетворительное согласие с расчетными.

Термическое расширение твердых тел, т. е. изменение объема или размера тела при изменении температуры, обычно измеряется в равновесных условиях.

Кроме очевидного методического требования незначительности градиента температуры в объеме тела (решается путем выбора соответствующей комбинации температуропроводность–толщина образца–скорость изменения температуры) подразумевается установление в теле таких характеристик структуры и внутренней тепловой динамики, которые отвечают задаваемой температуре, т. е. равновесных при этой температуре. Процесс приближения системы к состоянию равновесия контролируется временем релаксации. Учет этого физического фактора диктует свои условия измерения величины стационарного термического расширения (например, ступенчатого изменения температуры тела с достаточной выдержкой по времени на каждой ступени).

Но для целей физического исследования измерение термического расширения тел в заведомо неравновесных условиях способно дать интересную информацию о механизмах термического расширения и деталях атомно-молекулярной динамики.

Одним из способов подобных исследований является измерение термического расширения при циклическом изменении температуры — так называемый „модуляционный“ режим [1,2]. Такой режим реализуется при гармоническом изменении температуры относительно базового значения T_b с амплитудой T_m и частотой ω . Значение T_m , как правило, достаточно малое по сравнению с базовой температурой T_b ($T_m \approx 1 - 3$ К). Варьирование T_b и ω создает условия получения детальной информации. Модуляционный режим и его применение описаны в [3].

Твердые тела различной структуры должны проявлять закономерности термического расширения в модуляционном режиме.

В низкомолекулярных телах до температуры их плавления доминирует вибрационная динамика атомов и соответственно вибрационно-ангармонический механизм их термического расширения. Релаксационная „инерционность“ вибрационной динамики мала, что определяет равновесность динамических характеристик в широкой области частот колебаний температуры. И действительно, для металлов, например, установлены гармонические колебания термического расширения, синфазные с гармоническими колебаниями температуры [4]. Т. е. для подобных низкомолекулярных тел в области умеренных частот температурных колебаний данный модуляционный метод не дает новой интересной информации по сравнению со „статическими“ измерениями термического расширения.

Молекулярно-цепное строение полимерных тел приводит к иным формам внутренней динамики и соответственно к иным механизмам термического расширения [5,6].

Ниже области расстекловывания полимеров (ниже T_g — температуры стеклования) доминирует вибрационная динамика молекул, в этой области полимерные тела в отношении термического расширения мало отличаются от низкомолекулярных. При прохождении области расстекловывания в полимере возбуждается новая форма динамики: сегментальная подвижность–конформационные переходы. Конформационные переходы — это переходы участков цепных молекул из одной формы (более распрямленной — транс) в другую („изогнутую“ — гош) и обратно. Эти переходы происходят с преодолением потенциального барьера за счет локальных флуктуаций тепловой энергии. Поскольку

потенциальная энергия гош-конформера выше, как правило, чем транс-конформера [7], то с изменением температуры изменяется равновесная концентрация гош-конформеров [5–7]. Поскольку же эффективный объем гош-конформера больше, чем транс-конформера, то рост концентрации гош-конформеров вызывает „свое“ термическое расширение полимерного тела, дополнительное к вибрационно-ангармоническому расширению.

Термофлуктуационный механизм конформационных переходов, при котором имеет место среднее время ожидания перехода (или средняя частота переходов), определяемое высотой барьера перехода, обуславливает кинетику процесса и приближение к равновесной при данной температуре концентрации гош-конформеров не мгновенно, а лишь через некоторое время — время релаксации, близкое по величине среднему времени ожидания перехода.

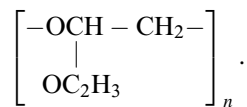
Таким образом, при циклическом изменении температуры для полимерного тела при определенном соотношении частоты (периода) колебаний температуры и времени релаксации могут складываться условия измерения термического расширения в неравновесных условиях. Такие измерения ведут к выявлению конформационного механизма расширения и определению релаксационных характеристик молекулярной динамики полимера.

Исследования термического расширения полимеров в модуляционном режиме до сих пор не проводилось.

Задачами настоящей работы и явилось расчетно-аналитическое и экспериментальное рассмотрение термического расширения полимера в условиях гармонического изменения температуры.

Объект

Объектом исследований был избран полимер: поливинилацетат (ПВА), структура мономерного звена которого имеет вид



Этот полимер удобен тем, что является аморфным (его морфология не осложнена присутствием кристаллических областей) и температура его стеклования лежит около 300 К [8]. Данные по статическому (равновесному) термическому расширению ПВА имеются в [9]. В приведенных ниже расчетах были использованы характеристики именно ПВА.

Расчетно-аналитическая часть

Задачей этой части работы является установление температурно-частотных зависимостей термического расширения для полимеров в условиях гармонического изменения температуры. Подобные расчеты до

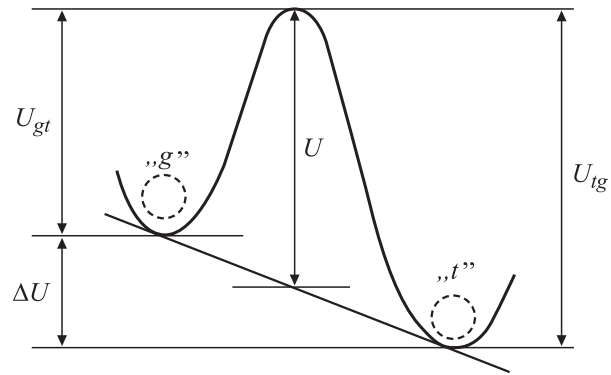


Рис. 1. Потенциальный рельеф переходов гош („g“) и транс („t“) конформеров из одной конформации в другую.

сих пор произведены не были. В основу анализа положено рассмотрение изменения концентрации гош-конформеров при изменении температуры, что (как отмечалось выше) ведет к термическому расширению полимера. Потенциальный рельеф конформационных переходов показан на рис. 1.

Среднее время ожидания гош–транс (gt)- и транс–гош (tg)-переходов соответственно [7,10]

$$\tau_{gt} = \tau_0 e^{\frac{U_{gt}}{kT}}, \quad \tau_{tg} = \tau_0 e^{\frac{U_{tg}}{kT}},$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s.

Обозначим: n_g — относительная концентрация гош-конформеров $n_g = N_g/N$, где N_g — концентрация гош-конформеров; N_t — концентрация транс-конформеров, $N = N_g + N_t$. Тогда относительная равновесная концентрация гош-конформеров при температуре T [7]

$$n_g^e(T) = \left(1 + \exp \frac{\Delta U}{kt} \right)^{-1} = \frac{\tau^*(T)}{\tau_{tg}(T)},$$

где $\Delta U = U_{tg} - U_{gt}$; $\tau^* = (\tau_{tg}^{-1} + \tau_{gt}^{-1})^{-1}$.

Скорость изменения концентрации гош-конформеров (кинетика)

$$\frac{dn_g}{dt} = \frac{n_t}{\tau_{tg}} - \frac{n_g}{\tau_{gt}},$$

откуда следует дифференциальное уравнение для n_g

$$\frac{dn_g}{dt} + \frac{n_g}{\tau^*} = \frac{1}{\tau_{tg}}. \quad (1)$$

Решением этого уравнения является зависимость $n_g(t)$.

Так, если полимер находился при температуре T_1 с концентрацией гош-конформеров $n_g(T_1)$ и в момент $t = 0$ температура скачком изменилась до T_2 и далее оставалась постоянной, то аналитическое решение для изменения концентрации гош-конформеров во времени при движении к равновесной концентрации при T_2 :

$n_g^e(T_2)$ будет иметь вид

$$\begin{aligned} \Delta n_g(t) &= n_g(t) - n_g(T_1) \\ &= [n_g(T_2) - n_g(T_1)] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau^*(T_2)}\right) \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Таким образом, в этих условиях полимер приблизится к равновесному состоянию за время, большее, чем $\tau^*(T_2)$.

В циклическом режиме изменения температуры, если период колебания температуры $t_T < \tau^*$, то за время t_T равновесное состояние установиться не успевает. При циклически меняющейся температуре

$$T(t) = T_b + T_m \sin \omega t.$$

В этом случае

$$\tau_{\text{ig}}(t) = \tau_0 \exp \frac{U_{\text{ig}}}{kT_b(1 + \frac{T_m}{T_b} \sin \omega t)},$$

$$\tau_{\text{gt}}(t) = \tau_0 \exp \frac{U_{\text{gt}}}{kT_b(1 + \frac{T_m}{T_b} \sin \omega t)}.$$

Аналитическое решение с получением явной зависимости $\Delta n_g(t)$ ввиду сильной нелинейности дифференциального уравнения становится практически невозможным. Поэтому далее приводится численное решение при использовании конкретных характеристик для полимера ПВА и режима гармонического изменения температуры (T_m, ω) .

Для расчета конформационной составляющей термического расширения полимера принимаем, что относительное изменение объема полимера за счет изменения концентрации гош-конформеров составляет

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{\delta V_{\text{gt}}}{V_t} \Delta n_g,$$

где V_t — объем транс-конформера, V_g — объем гош-конформера, $\delta V_{\text{gt}} = V_g - V_t$ — разность объема конформеров.

Тогда для линейного расширения изотропного полимера по конформационному механизму можем принять

$$\varepsilon_c(t) \approx \frac{1}{3} \frac{\Delta V(t)}{V} \approx \frac{1}{3} \frac{\delta V_{\text{gt}}}{V_t} \Delta n_g(t).$$

Для расчета зависимости $\varepsilon_c(t)$ на основе численного решения дифференциального уравнения (1) используем следующие характеристики полимера ПВА и условий гармонического изменения температуры: $\delta V_{\text{gt}}/V_t \cong 0.3$. Такая оценка следует из данных по „дырочной“ составляющей скачка теплоемкости при растекловывании ПВА [5] в предположении, что „дырки“ (элементы свободного объема) образуются в результате перехода транс-конформеров в менее компактные гош-конформеры: $U = 0.9 \text{ eV}$ — на основе данных спектроскопии диэлектрических и механических потерь

и дифференциальной сканирующей калориметрии для ПВА [11], $\Delta U = 3 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ — по данным для подобных ПВА полимерам [11],

$$U_{\text{gt}} = U - \frac{1}{2} \Delta U, \quad U_{\text{ig}} = U + \frac{1}{2} \Delta U,$$

$$\tau_0 = 10^{-13} \text{ s},$$

$$T = T_b + T_m \sin \omega t, \quad T_m = 1 \text{ K},$$

$$\nu = \omega/2\pi = 10^{-1} \text{ и } 10^{-2} \text{ Hz},$$

T_b — для ряда значений в интервале 260–360 К.

Численный расчет $\varepsilon_c(t)$ проводился на протяжении достаточно большого числа периодов колебаний температуры с прохождением переходной стадии (после включения при $t = 0$ колебаний температуры) и практического достижения стационарного режима колебаний расширения. Далее приводятся данные установившегося стационарного режима.

Для примера результаты расчета $\varepsilon_c(t)$ на частоте $\nu = 10^{-1} \text{ Hz}$ для трех базовых температур представлены на рис. 2. Зависимости расширения $\varepsilon_c(t)$ от времени приводятся в сопоставлении с синусоидой задаваемого гармонического колебания температуры

$$\Delta T(t) = T(t) - T_b = T_m \sin \omega t.$$

Из рис. 2 видно, что расширение полимера имеет колебательный характер. Корреляционный анализ показал, что колебательная составляющая расширения близка к гармонической и частота колебаний расширения равна частоте колебаний температуры.

Важным же результатом является отставание фазы расширения от фазы температуры, причем этот сдвиг фазы (φ) зависит от базовой температуры (T_b), уменьшаясь с ее ростом. Видно, кроме того, что у колебаний расширения имеется постоянная составляющая (ε_s), которая также зависит от базовой температуры, уменьшаясь с ее ростом. Амплитуда гармонической составляющей расширения ε_{cm} с ростом базовой температуры увеличивается.

Подобные расчетные результаты были получены для ряда базовых температур в интервале 260–360 К и кроме частоты 10^{-1} Hz также на частоте 10^{-2} Hz . Найденные температурные зависимости $\varphi(T_b)$, $\varepsilon_{cm}(T_b)$, $\varepsilon_s(T_b)$ для указанных выше частот представлены на рис. 3. Из рис. 3, а видно, что фазовый сдвиг $\varphi(T_b)$ по „S“-образной зависимости изменяется от $-\pi/2$ при низких температурах до 0 при высоких. Это является естественным результатом экспоненциального падения эффективного времени релаксации τ^* с температурой.

Рост амплитуды колебаний расширения $\varepsilon_{cm}(T_b)$ с температурой (рис. 3, б) вызван увеличением числа конформационных переходов за период колебаний температуры, т.е. „успеванием“ системы в большей степени приближаться к равновесному состоянию за счет уменьшения времени релаксации.

Сдвиг зависимостей $\varphi(T_b)$ и $\varepsilon_{cm}(T_b)$ в сторону более высоких температур при повышении частоты связан с условиями „флуктуационного резонанса“ — соотношением средней частоты конформационных переходов $(\tau^*)^{-1}$ с частотой колебаний температуры.

Появление постоянной составляющей в колебаниях расширения (ε_s) связано с тем, что при экспоненциальных температурных зависимостях τ_{ig} , τ_{gt} на начальных циклах положительное изменение температуры (от базовой) вызывает превышение прироста числа гош-конформеров над убылью их числа при отрицательном изменении температуры. При дальнейшем увеличении числа циклов накопление избытка гош-конформеров приводит (в соответствии, например, с выражением (2) при возрастании $n_g(T_1)$) к установлению баланса в каждом цикле и тем самым к стационарному значению $\varepsilon_s(T_b)$. С ростом базовой температуры T_b „асимметрия“ в изменении числа гош-конформеров в циклах уменьшается, баланс наступает быстрее и стационарное значение $\varepsilon_s(T_b)$ приближается к нулю.

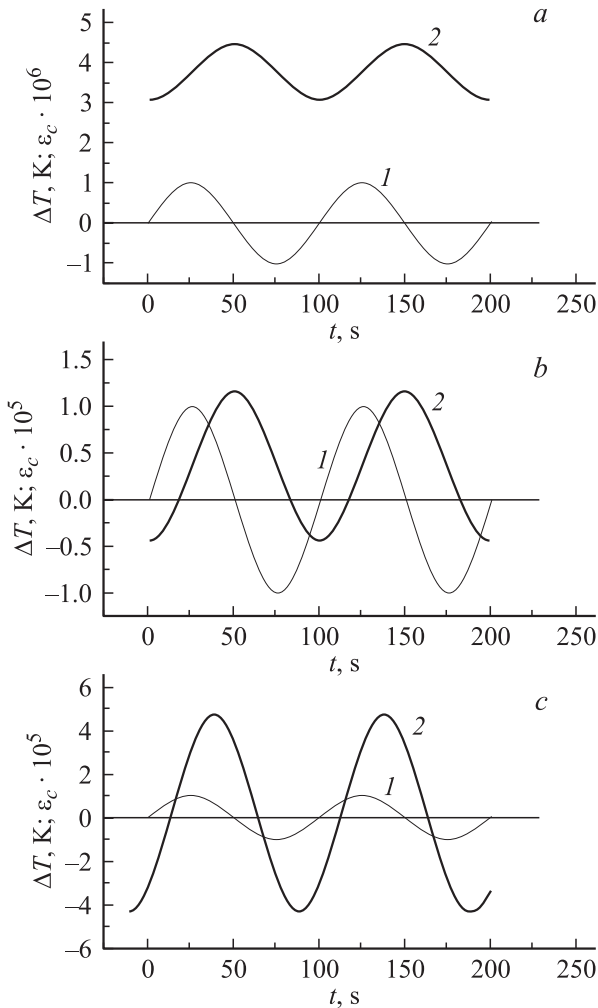


Рис. 2. Расчетные колебания конформационного расширения полимера (ε) при заданной частоте (0.01 Hz) и амплитуде колебаний температуры ($T_m = 1$ K). 1 — $\Delta T(t)$, 2 — $\varepsilon_c(t)$. Базовая температура, K: a — 280, b — 300, c — 320.

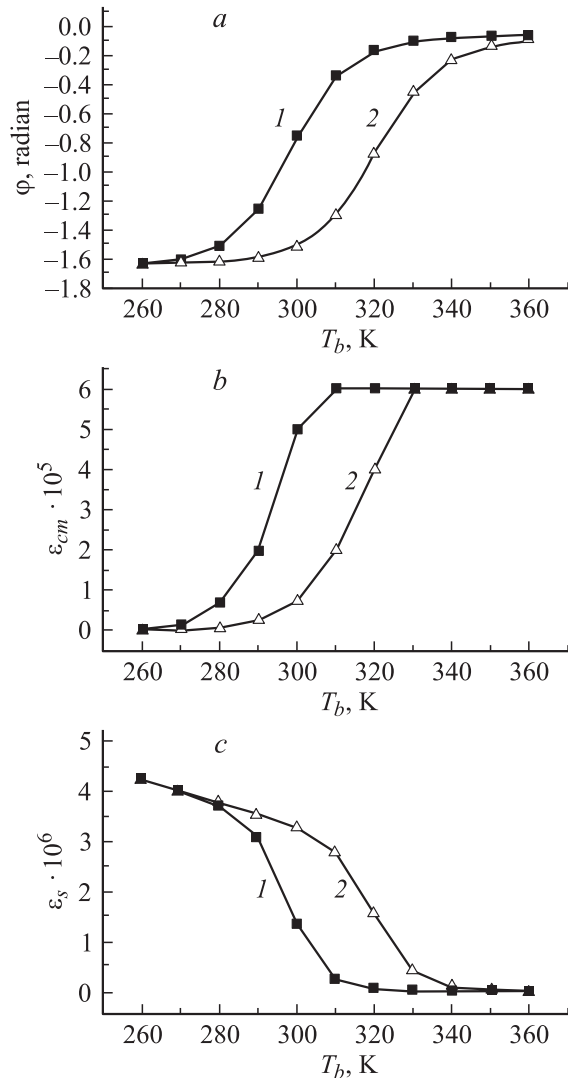


Рис. 3. Расчетные зависимости от базовой температуры характеристик конформационного расширения полимера на двух частотах 0.01 (1) и 0.1 Hz (2). Амплитуда колебаний температуры $T_m = 1$ K. a — фазовый сдвиг, b — амплитуда колебаний расширения, c — постоянная составляющая в колебаниях расширения.

Зависимость конформационного расширения от температуры и времени в соответствии с данными рис. 2 имеет вид

$$\varepsilon_c(t, T_b) = \varepsilon_g(T_b) + \varepsilon_{cm}(T_b) \sin(\omega t + \varphi(T_b)).$$

В целом полученные расчетные данные показывают, что с ростом базовой температуры колебания конформационного расширения движутся в сторону синфазности с колебаниями температуры вследствие уменьшения с температурой времен релаксации системы.

Получив расчетную информацию о поведении конформационного расширения в циклическом температурном режиме обратимся к расчету общего расширения полимера в данном режиме, чтобы иметь возможность

сопоставления расчетных результатов с экспериментальными.

Общее колебательное термическое расширение (ε) складывается из двух составляющих вибрационно-ангармонической (ε_v) и конформационной (ε_c)

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_v(t) + \varepsilon_c(t).$$

Вибрационно-ангармоническая составляющая расширения, как уже отмечалось, может считаться практически безынерционной, т.е. синфазно следующей за изменением температуры [12]. Тогда

$$\varepsilon_v(t) = \varepsilon_{vm} \sin \omega t.$$

Коэффициент вибрационно-ангармонического расширения, присущего всем твердым телам, в классической области (выше характеристической температуры) зависит от температуры достаточно слабо [12]. Поэтому общее выражение для термического расширения полимеров в циклическом режиме можно представить в виде

$$\varepsilon(t, T_b) = \varepsilon_{vm} \sin \omega t + \varepsilon_s(T_b) + \varepsilon_{cm}(T_b) \sin(\omega t + \varphi(T_b)). \quad (3)$$

Выражение (3), являющееся суммой двух синусоид одной частоты, преобразуется к виду

$$\varepsilon(t, T_b) = \varepsilon_m(T_b) \sin[\omega t + \psi(T_b)] + \varepsilon_s(T_b), \quad (4)$$

где

$$\varepsilon_m(T_b) = \sqrt{\varepsilon_{vm}^2 + \varepsilon_{cm}^2 + 2\varepsilon_{vm}\varepsilon_{cm} \cos \varphi}, \quad (5)$$

$$\psi(T_b) = \arctg \frac{\varepsilon_{cm} \sin \varphi}{\varepsilon_{vm} + \varepsilon_{cm} \cos \varphi}. \quad (6)$$

Таким образом, суммарное расширение также имеет гармоническую форму той же частоты (ω), но со сдвигом по фазе относительно колебаний температуры ψ , который зависит от сдвига фазы конформационной составляющей φ и соотношения амплитуд колебаний вибрационной и конформационной составляющих (ε_{vm} и ε_{cm}). Нетрудно видеть предельные значения $\psi(T_b)$ при низких $\varphi(T_b) \rightarrow -(\pi/2)$ (рис. 3, *a*), $\varepsilon_{cm}(T_b) \rightarrow 0$, (рис. 3, *b*), тогда $\psi(T_b) \rightarrow 0$ и высоких температурах: $\varphi(T_b) \rightarrow 0$ (рис. 3, *a*) и тогда $\psi(T_b) \rightarrow 0$. В промежутке $\psi(T_b)$, очевидно, проходит через некий минимум. Зависимость $\psi(T_b)$ будет показана ниже.

Для получения расчетной зависимости $\varepsilon(T_b)$ по формулам (3)–(6), когда расчетные зависимости $\varepsilon_{cm}(T_b)$ и $\varphi(T_b)$ уже установлены (рис. 3), требуется определить значение ε_{vm} — амплитуды вибрационно-ангармонической составляющей расширения. Для этого используем известное экспериментальное значение коэффициента термического расширения (КТР) (α_v) для застеклованного ПВА, когда конформационная динамика еще практически не возбуждена и все расширение обусловлено вибрационной динамикой. В области 260–280 К КТР ПВА $\alpha_v = 7 \cdot 10^{-5}$ [9].

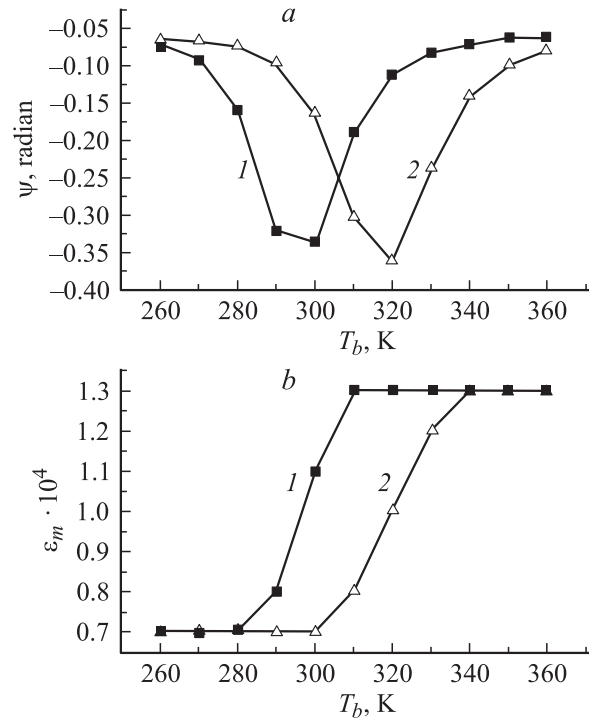


Рис. 4. Расчетные зависимости от базовой температуры характеристик суммарного (конформационного и вибрационно-ангармонического) колебательного расширения полимера при двух частотах: 0.01 (1) и 0.1 Hz (2). *a* — фазовый сдвиг, *b* — амплитуда колебаний расширения.

Поскольку колебательная составляющая вибрационно-ангармонического теплового расширения $\varepsilon^v(t) = \varepsilon_{vm} \sin \omega t = \alpha_v T_m \sin \omega t$, находим, что $\varepsilon_{vm} = \alpha_v T_m$. Поскольку в расчете бралось $T_m = 1$ К, амплитуда колебаний вибрационно-ангармонического расширения $\varepsilon_{vm} = 7 \cdot 10^{-5}$.

Температурные зависимости амплитуды колебаний суммарного расширения $\varepsilon(T_b)$ и сдвига фазы $\psi(T_b)$ для двух частот 0.1 и 0.01 Hz приведены на рис. 4. Видно, что зависимость $\psi(T_b)$, будучи близкой к нулю при низких и высоких температурах, имеет минимум глубиной около 0.3 rad в районе 300 К. С увеличением частоты минимум сдвигается в сторону более высокой температуры.

Полученные расчетные зависимости $\varepsilon_m(T_b)$ и $\psi(T_b)$ могут быть сопоставлены с результатами измерений термического расширения ПВА в колебательном режиме изменения температуры.

Экспериментальная часть

Как отмечалось выше, и проведение расчетов, и экспериментальные исследования по термическому расширению полимеров в циклических температурных условиях ранее не выполнялись. Расчеты показали, каких зависимостей от базовой температуры и частоты колебаний можно ожидать для термического расширения полимеров.

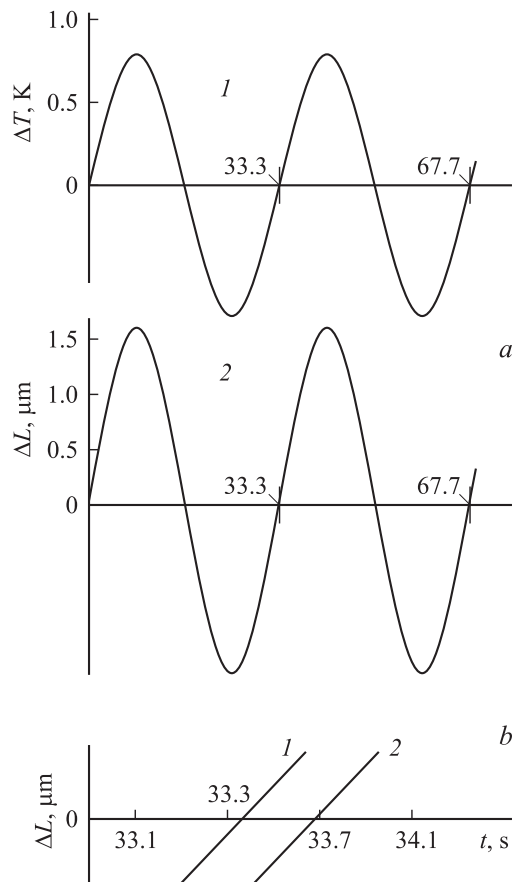


Рис. 5. Измеренные колебания суммарного расширения ПВА на частоте 0.03 Hz при амплитуде колебаний температуры 0.8 K. Базовая температура 305 K. 1 — $\Delta T(t)$, 2 — $\Delta L(t)$. *a* — развертки в крупном масштабе по времени, *b* — фрагмент развертки, построенный по результатам обработки измерительных данных ИВК.

Для выяснения реальности расчетных предсказаний требуется проведение экспериментальных исследований. Такие исследования были выполнены на полимере ПВА с использованием установки, специально созданной для измерения термического расширения полимеров в условиях гармонических колебаний температуры. Эти тепловые колебания образца создавались с помощью плоских элементов Пельтье, на которые подавалось гармонически меняющееся электрическое напряжение. Температура в образцах измерялась термопарой с точностью 0.01 K. Амплитуда колебаний температуры составляла 0.8 K. Частоты колебаний температуры были $3 \cdot 10^{-2}$ и 10^{-1} Hz. Толщина пленочного образца была взята 100 μm . Эта толщина была достаточно малой для обеспечения при задаваемых частотах колебаний температуры неоднородности температурного поля в образце не более 10^{-2} , что определяется расчетом по коэффициенту температуропроводности ПВА [5]. Рабочая длина образцов $L = 20$ mm. Регистрация термического расширения $\Delta L(t)$ осуществлялась механотронным детектором типа 6MX1C с точностью 0.01 μm . Электрические сигналы от термопары (температура образца) и от механо-

трона (расширение образцов) поступали на самописец, а также подавались на измерительно-вычислительный компьютерный комплекс (ИВК), который рассчитывал сдвиг фазы расширения-температура $\psi(T_b)$ и амплитуды колебаний расширения $\varepsilon_m = \Delta L_m/L$. Сдвиг фазы по времени определялся с точностью до 2 ms.

Измерения проводились ступенчато в диапазоне изменения базовой температуры от 295 до 320 K. На каждой ступени базовой температуры образец выдерживался до установления стационарного режима (как правило, более 20 min).

Пример записи колебаний температуры и колебательной составляющей расширения для одной из частот ($3 \cdot 10^{-1}$ Hz) и базовых температур (305 K) приведен на рис. 5. Видно, что при гармоническом (синусоидальном) колебании температуры происходит гармоническое и с той же частотой колебание расширения. Судить визуально о фазовом сдвиге расширение-температура по крупномасштабным графикам 1 и 2 на рис. 5, *a* практически невозможно. Но ИВК благодаря высокому разрешению системы по времени фазовый сдвиг уверенно регистрирует. Полученный по данным ИВК фрагмент развертки показан на рис. 5 *b*, где фазовый сдвиг (запаздывание) расширения относительно изменения температуры отчетливо виден.

Результаты измерения расширения $\varepsilon(T_b)$ и значений сдвига фазы $\psi(T_b)$ в зависимости от базовой температуры для двух частот $3 \cdot 10^{-2}$ и 10^{-1} Hz приведены на рис. 6. Можно видеть, что экспериментальные результаты по характеру схожи с расчетными, если сравнить зависимости $\psi(T_b)$ и $\varepsilon(T_b)$ на рис. 6 с расчетными (рис. 4).

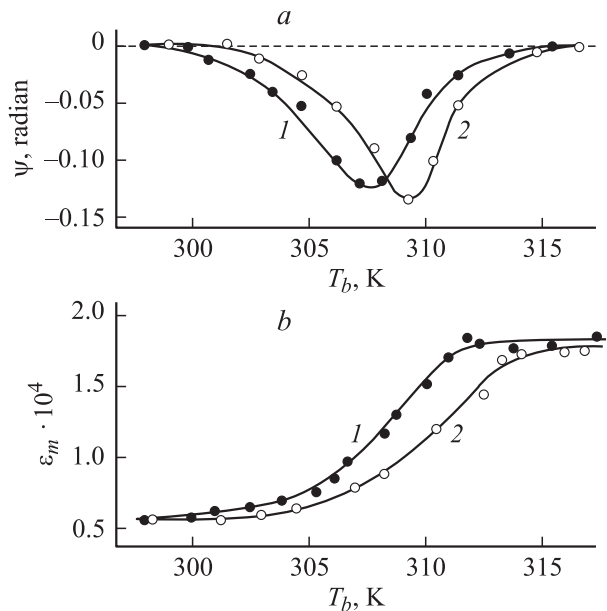


Рис. 6. Экспериментальные зависимости от базовой температуры характеристик суммарного колебательного расширения ПВА при двух частотах: 0.03 (1) и 0.1 Hz (2). *a* — фазовый сдвиг, *b* — амплитуда колебаний расширения.

Разумеется, точных количественных совпадений ожидать здесь нет оснований. Одной из причин может являться то обстоятельство, что расчет производился лишь для одного значения барьера переходов, в то время как известно [13], что в полимере реально имеется распределение барьеров конформационных переходов вокруг среднего значения. Кроме того, барьеры конформационных переходов в области расстекловывания полимера (а именно эта область для ПВА лежит около 300 К [8]) изменяются с температурой [13,14], что в расчете не учитывалось. И наконец, принятые при расчете значения барьеров являются приблизительными. Тем не менее можно видеть сравнительно близкое количественное согласие расчетных и экспериментальных результатов.

Так, если значение вибрационно-ангармонической составляющей расширения ПВА для расчета было взято из экспериментальных данных, то конформационная составляющая была рассчитана исходя из значений барьеров и разницы объемов транс- и гош-конформеров. Как видно, расчетные и экспериментальные значения $\varepsilon(T_b)$ при повышенных температурах (около 315 К и выше) расходятся несильно.

Положение минимума сдвига фазы расширения-температура для частоты 10^{-1} Hz: расчетное — 318 К, экспериментальное — 309 К. Более заметно отличаются такие расчетные и экспериментальные характеристики, как ширина и глубина минимумов сдвига фазы, температурное смещение зависимостей при изменении частоты. Эти вопросы требуют дальнейшего рассмотрения путем, например, внесения в расчеты более реалистических данных о барьерах переходов.

В целом же согласие расчетных и экспериментальных данных (учитывая, что это первые подобные результаты) можно признать достаточно хорошим.

Эти данные (прежде всего сдвиг фазы расширения-температура, а также резкое возрастание расширения с температурой) являются самостоятельным подтверждением того, что при расстекловывании полимера все большую, а в конце и доминирующую роль приобретает конформационный механизм расширения, который не связан с ангармонизмом межатомного взаимодействия (в отличие от низкотемпературного механизма расширения). Такое положение выступает первым результатом работы.

В дальнейшем сочетание экспериментального и расчетного исследования термического расширения полимеров в условиях циклического изменения температуры при варьировании частоты и амплитуды температурных колебаний приведет к получению более детальной информации об элементарных актах конформационного термического расширения (барьеры перехода, разница энергий и объема транс- и гош-конформеров) и самой конформационной динамики.

В заключение отметим ситуацию со столь привычной характеристикой термического расширения — коэффициентом термического расширения. Обычное определе-

ние КТР при тепловом расширении

$$\alpha = \left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right)_{\sigma} \quad (7)$$

предполагает, что измерение ведется при постоянном давлении σ в равновесных условиях. В неравновесных условиях в поведении КТР, определенного по (7), появляются особенности. Так, при однократном ступенчатом подъеме от T_1 к T_2 , когда система затем релаксирует к равновесному состоянию при T_2 , идет нарастающее расширение при постоянной температуре (случай, описанный выше выражением (2)). При этом КТР $\alpha = d\varepsilon/dT = \infty$ в течение всего времени релаксации системы. При циклическом изменении температуры из (4) формально следует

$$\alpha(t) = \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{d\varepsilon}{dT} \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} = \frac{\varepsilon_m \cos(\omega t + \psi)}{T_m \cos \omega t}.$$

Это означает, что мгновенное значение КТР в течение периода колебаний изменяется в диапазоне от $-\infty$ до ∞ . Таким образом, при использовании понятия КТР для термического расширения неравновесной системы следует учитывать отмеченные особенности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-33064а).

Список литературы

- [1] *Kraftmakher Ya.A.* // High Temp. High Press. 1973. Vol. 5. P. 645–656.
- [2] *Филиппов Л.П.* Измерение теплофизических свойств веществ. М.: Энергоатомиздат, 1984. 100 с.
- [3] *Крафтмахер Я.А.* Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1989. № 1 (75). Модуляционные методы теплофизических измерений. 57 с.
- [4] *Johansen T.N., Feber J., Jossang T.* // High Temp. High Press. 1987. Vol. 19. P. 77–87.
- [5] *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
- [6] *Слуцкер А.И., Лайус Л.А., Гофман И.В.* и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 7. С. 1327–1332.
- [7] *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 446 с.
- [8] *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
- [9] *Greiner R., Schwarzl F.R.* // Rheol. Acta. 1984. Vol. 23. N 4. P. 378–387.
- [10] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. 592 с.
- [11] *Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 7. С. 86–91.
- [12] *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
- [13] *Кобеко П.П.* Аморфные вещества, М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
- [14] *Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В.* // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 8. С. 1529–1535.