

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64.539.58

© 1991 г. В. С. Баталов

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА СЖИМАЕМОСТИ
ПОЛИМЕРОВ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР**

Изменение способа нагрева образца позволяет по осциллограмме нагрева выявить величину термического коэффициента сжимаемости термопластичных полимеров.

В свете последних теплофизических исследований полимеров было подтверждено соблюдение закона Грюнайзена не только для кристаллических материалов, но также для полимеров [1].

Как известно, соотношение Грюнайзена имеет следующий вид [2]:

$$\beta = \frac{x}{c_V \gamma}, \quad (1)$$

где β – коэффициент теплового расширения вещества; c_V – теплоемкость единицы объема; x – сжимаемость полимера, изменяющаяся с температурой; γ – постоянная Грюнайзена, близкая к единице или двум [2].

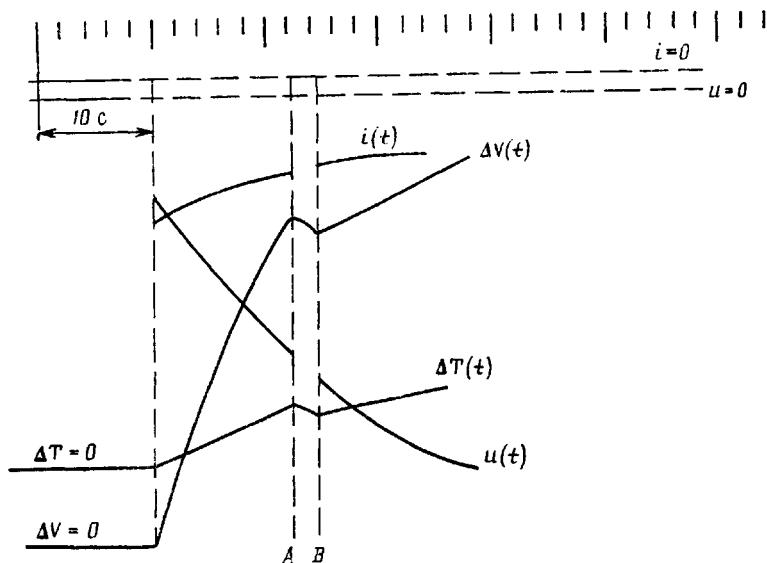
Как было получено ранее, скорость теплового расширения вещества пропорциональна мощности теплоподвода $P = i(t)u(t)$, где $i(t)$ – сила тока в образце материала, $u(t)$ – падение напряжения при электронагреве. Полимеры являются диэлектриками, поэтому для исследований теплового расширения полимеров был использован кварцевый цилиндрический сосуд (радиус которого R был на 1,5–2 порядка меньше его длины L), в котором находился исследуемый образец полимера. По оси сосуда был расположен проволочный малогабаритный нагреватель, величины тока нагрева и падение напряжения на котором регистрировались с помощью самописца. Образец расположен вертикально, и если нижний торец полимера был неподвижен, то верхняя часть была заполнена ртутью, которая служила не только для электроконтакта с нагревателем, но и перемещалась в пространстве сосуда вверх, и это перемещение регистрировалось емкостным датчиком, определяя таким образом кинетику теплового расширения (и, в частности, скорость изменения объема W_n). По выведенным ранее закономерностям, величина W_n зависит от параметров β и c_V по формуле вида [3]

$$W_n = \frac{\beta}{c_V} (i(t)u(t) - Q), \quad (2)$$

где под величиной Q подразумевается мощность теплопотерь всех видов [3], причем ее мгновенное значение определяется величиной тока $i(t)$ в тот же момент времени t и падения напряжения $u(t)$ [3] (следует напомнить, что дилатометрирование сопряжено и с непрерывным замером температуры $\Delta T(t)$ термопарой, расположенной в центральной части образца, находящейся непосредственно на оси и контактирующей с поверхностью малогабаритного нагревателя). Уместно оговорить, что тепловое расширение полимера сопровождается тепловым расширением кварцевого сосуда – цилиндра. Однако последним можно пренебречь, так как коэффициент расширения практически всех полимеров на 3 порядка больше коэффициента термического расширения кварцевого стекла [4]. Далее, если на короткий промежуток времени выключить электронагреватель, то кинетические кривые скорости удлинения образца $W(t)$ и темпа изменения температуры $d\Delta T/dt$ претерпевают скачкообразное изменение в интервале AB (рисунок). Иначе говоря, непосредственно правее точки A скорость W_0 становится отрицательной и определяется только теплопотерями Q [3]

$$W_0 = - \frac{\beta}{c_V} Q, \quad (3)$$

так как теплоемкостью малогабаритного (проводочного) электронагревателя можно пренебречь.



Пример осциллографа нагрева и охлаждения образца полистиленоксида. $\Delta V(t)$ – кинетическая кривая изменения объема во времени t ; $\Delta T(t)$ – кривая изменения температуры оси образца в процессе его электронагрева и кратковременного охлаждения на этапе AB ; $i(t)$ – кривая изменения силы тока в проводнике нагревателе; $\Delta V=0$ и $\Delta T=0$ – нулевые (исходные) значения изменения объема образца и его температуры; $i=0$ и $u=0$ – нулевые линии силы тока и падения напряжения на электронагревателе. $u(t)$ – кривая изменения падения напряжения на нагревателе

На базе равенств (2) и (3) не составляет труда получить следующую связь между кинетическими характеристиками теплового расширения с мощностью электронагрева в момент отключения нагревателя

$$\frac{\beta}{c_V} = \frac{W_n - W_0}{i_A u_A} \quad (4)$$

Обе характеристики β и c_V входят в формулу Грюнайзена (1), что позволяет переписать соотношение (4) в иной форме

$$\frac{\gamma}{3} \kappa_A(T) = \frac{W_n - W_0}{i_A u_A} \quad (5)$$

После непродолжительного охлаждения образца за счет теплопотерь всех видов (их мощность Q_1 , разумеется, меняется во времени) среднеинтегральная и осевая температуры его уменьшаются (кривая $\Delta T(t)$ на рисунке участок AB). Уменьшается и температура нагревателя (u , как правило, его электросопротивление), поэтому после его включения (точка B на рисунке) несколько увеличивается мощность электронагрева (в эксперименте проводится замер уменьшения температуры оси образца ΔT). Непосредственно перед включением измеряется скорость уменьшения объема W_{0B} , а сразу после включения – величины скорости теплового расширения образца W_{nB} , а также приращение силы тока нагрева Δi и падения напряжения Δu . Очевидно, как это было непосредственно перед включением нагревателя, мощность (уже иная) теплопотерь Q_1 рассчитывается через величину W_{0B} , а величина сжимаемости $\kappa_B(T)$ будет также иной. В полной аналогии с равенством (5) имеем

$$\frac{\gamma}{3} \kappa_B(T) = \frac{W_{nB} - W_{0B}}{(i_A + \Delta i)(u_A + \Delta u)} \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) не составляет труда вычислить термический коэффициент сжимаемости полимера δ_κ , который, по определению всех термических коэффициентов физико-химических параметров, рассчитывается как температурная производная логарифма соответствующей физической величины (имеет размерность обратной температуры – K^{-1}). Если обратиться к конечным разностям, то в данном случае коэффициент δ_κ дается формулой

$$\delta_\kappa = \frac{\kappa_A - \kappa_B}{\Delta T \kappa_A}, \quad (7)$$

где ΔT – разность температур между ее значением $\Delta T(t)_A$ и величиной $\Delta T(t)_B$ (различие температур между точками *A* и *B* на кривой $\Delta T(t)$ рисунка). Опуская несложные алгебраические преобразования соотношений (5) и (6) по схеме (7), получаем дилатометрическую формулу для расчета коэффициента δ_x

$$\delta_x = \frac{1}{\Delta T} - \frac{W_{xB} - W_{0B}}{\Delta T (W_h - W_0) \left(1 + \frac{\Delta i}{i_A} \right) \left(1 + \frac{\Delta u}{u_A} \right)} \quad (8)$$

Для апробирования нового метода, не связанного, как обычно, с процедурой всестороннего сжатия образцов при различных температурах, были использованы данные динамической дилатометрии образца полизиленоксида, удобного в том отношении, что, являясь термопластичным полимером, он может быть легко расплавлен и залит в кварцевую цилиндрическую трубку, вдоль оси которой протянута тонкая никелевая проволока. Эксперимент проводили после охлаждения образца до твердого состояния, и диапазон исследований лежал от комнатной температуры до 150°.

Значение измеренного коэффициента составило в указанном температурном интервале $1 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Отсутствие данных в литературе не позволяет сделать необходимого сравнения этой величины с найденными иными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М., 1982.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. 2-е изд. М., 1962.
3. Баталов В. С. // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 48. № 1.
4. Теплофизические свойства веществ. Справочник/Под ред. Варгафтика Н. Б. М., 1956.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт хлорной промышленности

Поступила в редакцию
30.07.90

V. S. Batalov

DETERMINATION OF THE THERMAL COEFFICIENT OF COMPRESSIBILITY OF POLYMERS WITH DILATOMETRIC METHODS IN THE WIDE TEMPERATURE RANGE

Summary

The change of the method of sample heating permits to found the value of the thermal coefficient of compressibility of thermoplastic polymers from the heating oscillogram.