

## ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Процесс эксплуатации изделий из полимерных материалов зачастую сопровождается изменением температуры, что приводит к изменению их размеров за счет теплового расширения. Этот факт необходимо учитывать при конструировании деталей и агрегатов, следовательно, знание параметров, характеризующих тепловое расширение, представляется весьма важным.

Одной из таких характеристик твердых тел является коэффициент линейного расширения  $\alpha$ , который определяется из соотношения:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta t} \quad (1),$$

где  $l_0$  - длина тела при  $0^\circ\text{C}$ ,  $\Delta l_0$  - изменение длины тела при изменении его температуры на  $\Delta t$  градусов.

На сегодняшний день имеются достаточно хорошо отработанные методы экспериментального измерения данной физической величины. Для этих целей сконструированы специальные приборы – дилатометры. Однако существенным недостатком их работы является трудоемкость измерительных операций в области низких температур. По этой причине ведутся интенсивные поиски путей косвенного определения значений коэффициента  $\alpha$  посредством других физических величин, легко измеряемых в области низких температур. Данной проблеме посвящена и настоящая статья.

Причиной теплового расширения твердых тел является ангармонический характер колебаний атомов около положения равновесия. Потенциальная энергия  $W(x)$  двух соседних колеблющихся атомов при смещении их на расстояние  $x$  от положения равновесия может быть записано в виде [1]:

$$W(x) = \frac{1}{2} fx^2 - \frac{1}{3} gx^3 \quad (2).$$

Здесь:  $f$ - коэффициент квазиупругой силы,  $g$ - коэффициент ангармоничности.

Первое слагаемое правой части уравнения (2) представляет собой гармоническую составляющую энергии и определяет механические свойства твердых тел. Второе же слагаемое учитывает ангармонизм колебаний и является ответственным за тепловые свойства тел, в том числе и за тепловое расширение их.

Действительно, в равновесном состоянии колебания решетки происходят так, что система занимает объем, которому соответствует минимум свободной энергии  $W_{\min}$ . При возрастании температуры амплитуда колебаний атомов в решетке также возрастает, что приводит к увеличению среднего смещения их

от положения равновесия. При этом слагаемое  $\frac{1}{3}gx^3$  выражения (2) вносит столь существенный вклад в величину свободной энергии, что она становится отличной от  $W_{\min}$ . В результате этого система начнет изменять свои размеры до тех пор, пока не будет достигнут объем, которому соответствует минимум энергии.

Коэффициент термического расширения полимеров, как показано в [2], определяется не только коэффициентом ангармоничности  $g$ , но и квазиупругим коэффициентом  $f$ :

$$\alpha = \frac{gk}{f^2 r_0} \quad (3).$$

Здесь:  $k$  - постоянная Больцмана,  $r_0$  - расстояние между соседними атомами твердого тела, соответствующее минимальной потенциальной энергии их взаимодействия.

Принимая во внимание соотношение (3), разумно высказать предположение о существовании корреляции между тепловыми и упругими характеристиками твердых тел. Действительно, как термическое расширение, так и деформация тел связаны с изменением расстояния между соседними атомами решетки. Следовательно, можно ожидать не только в теории, но и на практике взаимосвязи между такими параметрами, как коэффициент термического расширения  $\alpha$  и модулем упругости  $E$ .

Попытки обнаружения связи между величинами  $\alpha$  и  $E$  предпринимались неоднократно. Наиболее предпочтительным в этом плане, на наш взгляд, является соотношение Баркера [3], проверенное для 70-ти различных материалов:

$$\alpha^2 \cdot E = 15 \text{ Н} / (\text{м}^2 \text{ К}^2) \quad (4).$$

Анализируя результаты, полученные с помощью такого простого приближения, Баркер пришел к необходимости введения в правую часть формулы (4) множителя  $S$ , значения которого зависят от вида исследуемого вещества и находятся в пределах от 0.5 до 2.

Естественно напрашивается идея использования формулы Баркера и для оценки коэффициента термического расширения полимерных материалов. Тем более, что ранее нами были найдены упругие модули таких веществ в области очень низких температур. Основные результаты по определению низкотемпературных модулей Юнга  $E$  приведены в диссертационных исследованиях [4-6] и обобщены в монографии [7].

В работах [4-6] значения модулей Юнга получены по данным измерения скорости распространения продольных и сдвиговых ультразвуковых волн (частота 5 МГц) в ряде полимеров в интервале температур от 4.2 К до 240 К по известным в теории упругости [8] соотношениям.

В таблице I приведенные рассчитанные нами в соответствии с выражением (4) значения коэффициентов термического расширения некоторых полимеров при температуре жидкого гелия (4.2 К), жидкого азота (77 К) и при 240 К.

Проверка достоверности соотношения (4) для полимеров проводилась посредством сравнения рассчитанных по нему значений  $\alpha$  с результатами прямых dilatометрических измерений этой величины для соответствующих материалов, приводимых в работах [9, 10]. Так, сопоставляемые величины для поликапроамида (наylon-6) достаточно близки во всей области температур,

**Таблица I.** Коэффициенты линейного теплового расширения полимеров ( $\alpha \cdot 10^5, K^{-1}$ ).

T, K	4.2	77	240
Полимер			
Наylon-6	4.34	4.37	5.85
Наylon-7	4.19	4.28	5.50
Наylon-6,10	4.05	4.13	4.80
Наylon-11	4.47	4.57	6.55
Наylon-12	4.52	4.63	6.56
Поливинилфторид	4.43	4.52	4.94
Поливинилхлорид	4.58	4.68	5.21
Полистирол	4.98	5.38	6.05
Полиметилметакрилат	4.21	4.32	4.61
Поли-4-метилпентен-I	6.69	6.94	8.16
Полиоксиметилен	3.24	3.29	3.68
Поликарбонат	4.94	5.25	5.85
Полибутилентерефталат	4.22	4.34	4.80
Полиимид ДФО	6.06	6.15	6.69
Полиалканимид	4.41	4.51	4.93
Эпоксидная смола ЭД-5	4.08	4.17	4.61
Полибензоксазол	5.36	5.53	5.82
Политрифторхлорэтилен	4.82	5.00	5.68
Полипропилен	4.44	4.59	5.06
Политетрафторэтилен	4.03	4.30	5.42
Поливинилиденфторид	3.50	3.59	4.00
Полиэтилен низкого давления	3.95	3.95	5.47
Полифенилизобутилсил-сесквиоксан	5.10	5.27	6.49

охватываемых экспериментом, где их отличие не превышает 15%, а особенно хорошее совпадение отмечается вблизи температуры жидкого гелия. Dilатометрические измерения коэффициента термического расширения полистирола, проведенные в области температур от  $-180^{\circ}C$  и до комнатных, также дают довольно хорошее согласование с результатами, приводимыми в табл. 1, которые различаются не более, чем на 12%.

Самые большие расхождения сравниваемых величин (примерно в 2 раза) характерны для поли-4-метилпентена-I и полиметилметакрилата. Исправить несоответствие в этом случае можно учетом предусмотренного Баркером

множителя  $S = 2$ . При этом сопоставляемые значения  $\alpha$  указанных полимеров практически совпадают.

Анализируя приведенные в табл. 1 результаты, легко заметить, что наиболее низкими значениями коэффициента термического расширения характеризуются линейные полимеры с плотной упаковкой макромолекул и сильным межцепным взаимодействием, приводящими к частичной кристаллизации структуры (полиэтилен, поливинилиденфторид и др.), а также полимер, имеющий в основной цепи сильную кислородную связь (полиоксиметилен). Самые высокие значения  $\alpha$  принадлежат полимерам, имеющим в повторяющемся звене громоздкие боковые группы (например, полиимид, поли-4-метилпентен-1 и др.).

Второй существенный факт, выявляющийся в наших расчетах - это изменение коэффициента термического расширения тел с изменением температуры. Как следует из табл. 1, с возрастанием температура значения  $\alpha$  всех исследуемых материалов увеличиваются. Это обстоятельство свидетельствует не в пользу теорий, из которых следует, что величина коэффициента теплового расширения веществ не зависит от температуры. Прямые dilatометрические измерения коэффициентов  $\alpha$  устанавливают именно такую зависимость этой величины, которая прослеживается из результатов табл. 1.

Таким образом, предлагаемый в настоящей работе способ определения коэффициентов термического расширения полимерных материалов дает возможность получать вполне надежные результаты и избавляет экспериментаторов от проведения трудоемких измерительных процедур в области низких температур.

#### *Библиографический список*

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, М.: Физматгиз, 1963. 696 с.
2. Перепелкин К.Е. Связь между модулем упругости и термическим расширением гетеродесмических полимерных структур// Физика твердого тела. 1969. II. №2. С.3529-3533.
3. Barber R. An approximate relation between elastic moduli and thermal expansivities// J. Appl. Phys. 1963. 34. №1. P.107-116.
4. Сорокин В.Е. Исследование молекулярной подвижности в полимерах акустическим методом вблизи температуры жидкого гелия: Дисс...канд. физ.-мат. наук. М.: Изд-во НИИПМ. 1971. 149 с.
5. Голубь П.Д. Исследование молекулярного движения и релаксационных процессов в некоторых полимерах ультразвуковым методом при гелиевых температурах: Дисс...канд. физ.-мат. наук. М.: Изд-во МОПИ. 1973. 157 с.
6. Волошинов Е.Б. Исследование релаксационных процессов в некоторых полимерах вблизи температуры жидкого гелия: Дисс...канд. физ.-мат. наук. М.: Изд-во МАМИ. 1960. 154 с.
7. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия. 1977. 272 с.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука. 1982. 259с.
9. Cogricuni R.J., Gniewer. Nat. Bur. Stand. USA. Monograph. №29. 1961. 702p.
10. Малков М.П., Данилов И.Б., Зельдович А.Г., Фрадков А.Б. Справочник по физико-техническим основам глубокого охлаждения. М.-Л.: Энергоиздат. 1963. 434 с.