

313–353 К, поэтому диаграммы растяжения, полученные при температуре >353 К, относятся к высокоэластическому состоянию и имеют много общего: большая доля линейной зависимости $\sigma(\varepsilon)$, низкая прочность, близкая к значениям прочности ненаполненных резин, и сравнительно низкая деформация, которая на ~2 порядка ниже разрывной деформации резин, что связано с большей плотностью сшивок у полимеров ВОЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нерозник В. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Укр. НИИПМ, 1983. 199 с.
2. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высш. школа, 1979, с. 240.
3. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978, с. 140.
4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 204.
5. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979, с. 229.
6. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. М.: Химия, 1977, с. 174.
7. Берлин А. А., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., Деп. № 1650-74.— Опубл. в РЖХим, 1974, 19Ф179.

Институт химической физики АН СССР
Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
27.IX.1982

УДК 541.64:537.3

ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ ДЛЯ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

Федоров Ю. Н.

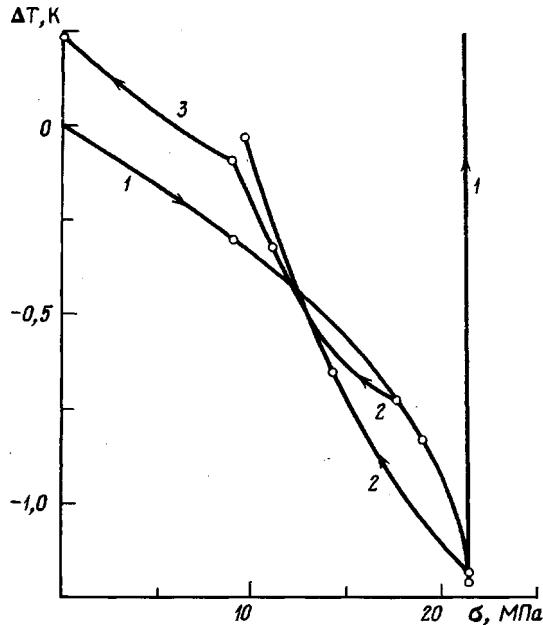
Эффект Джоуля, заключающийся в изменении температуры тела при его нагружении или разгрузке в адиабатических условиях, обычно уже по знаку различен при объемной и высокоэластической (каучукоподобной) упругости [1]. Так же как тепловой эффект при изотермическом деформировании и другие термоупругие явления, он позволяет с позиций термодинамики охарактеризовать поведение структуры полимера при силовом воздействии, что особенно важно для аморфно-кристаллических полимеров, когда трудно получить подобную характеристику другими методами, в частности прямыми структурными наблюдениями [2]. Кроме того, в сравнении с другими явлениями эффект Джоуля предпочтительнее для изучения быстрых динамических, в том числе переходных, релаксационных, процессов, так как в адиабатических условиях отпадают ограничения, связанные с установлением теплового равновесия, а при анализе не возникает осложнений из-за необратимости процесса [3].

Обратимый эффект Джоуля при растяжении ПЭ и ПП проанализирован в работе [4] с помощью термодинамических соотношений. Наблюдавшееся охлаждение количественно описывается в начале растяжения, где оно вызвано увеличением объема, однако расчет эффекта при больших напряжениях был затруднен релаксационными явлениями. С другой стороны, для ПЭ и поли-4-метилпентена-1 (ПМП) показано [5], что релаксация растягивающего напряжения с различных уровней вплоть до максимальных, соответствующих пределу текучести (вынужденной эластичности), феноменологически описывается подобно релаксации в металлах, где ее связывают с движением дислокаций. Поэтому требовалось продолжить изучение эффекта Джоуля для частично-кристаллического полимера при больших напряжениях и их релаксации.

С этой целью в качестве объекта изучения выбран ПМП, деформационные свойства которого в целом аналогичны ПЭ, но ПМП характеризуется более высоким уровнем напряжений [6]. Для приготовления образцов использовали ПМП

марки 203-02, полученный сусpenзионной полимеризацией мономера на катализаторах Циглера – Натта при низком давлении. ММ продукта (по данным осмометрии) составляла $(1,2\text{--}2,0)\cdot10^5$, плотность – 832 кг/м³, показатель текучести расплава – 3–30 г/10 мин. Образцы в виде полосок (125×3×1,5 мм) готовили литьем под давлением при 280–310°.

Эффект Джоуля для ПМП измеряли непосредственно в зависимости от нагрузки при растяжении до образования шейки, релаксации напряжения после резкой остановки деформирования и при последующем сокращении образца; одновременно регистрировали зависимость нагрузки от деформации или времени.



Эффект Джоуля для ПМП ($\alpha=1,17\cdot10^{-4}$ К⁻¹, $c=1,8$ МДж/м³К) в случае растяжения со скоростью 2%/с (1), релаксации (2) и сокращения (3) при 295 К. Сплошные линии – результаты измерений, точки – расчет по соотношению (1)

Изменения температуры ПМП от исходного (комнатного) уровня показаны на рисунке как для непрерывного растяжения, так и для релаксации напряжения и последующего сокращения. Росту напряжений до предела текучести соответствует охлаждение; при этом понижение температуры монотонно усиливается и противоположно по кривизне термоэластическому эффекту Джоуля – Гофа. Остановка растяжения вызывает релаксацию напряжения и температуры, но и при равновесном напряжении наблюдается остаточное охлаждение. Последующее сокращение приводит к нагреванию, характер которого противоречит возможной связи релаксации с установлением высокоэластической деформации, вызывающей при разгрузке (реверсированием растяжения) охлаждение [3]. Следовательно, можно допустить, что в указанных условиях высокоэластическая упругость кинетического происхождения не проявляется.

Для описания эффекта Джоуля при объемной упругости в данной работе получено обобщенное на область конечных деформаций термодинамическое соотношение вида

$$dT/d\sigma = -(\alpha T + \varepsilon)/c, \quad (1)$$

где T – температура, α и c – соответственно коэффициент линейного теплового расширения и объемная теплоемкость при атмосферном давлении, ε – деформация, σ – напряжение. Рассчитанные с его помощью зависимости для эффекта Джоуля при растяжении, релаксации и сокращении

совпадают с экспериментальными данными. Это позволяет заключить, что динамическая и статическая упругость полимера обусловлена изменением объема, а релаксация напряжения и температуры заключается в установлении равновесного объема и диссипации упругой энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л.: Наука, 1975. 424 с.
2. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 153 с.
3. Вотинов М. П., Кувшинский Е. В. Ж. техн. физики, 1955, т. 25, № 12, с. 2157.
4. Анисимов С. П., Володин В. П., Орловский И. Ю., Федоров Ю. Н. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 1, с. 77.
5. Володин В. П., Федоров Ю. Н. В кн.: Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Воронеж: Воронежск. политехн. ин-т, 1981. 260 с.
6. Володин В. П., Андреева И. Н., Вавилова И. И., Машкова Л. В., Смирнова З. И., Федоров Ю. Н. Пласт. массы, 1978, № 7, с. 46.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
11.X.1982

УДК 541.64:539.3

О СВЯЗИ МЕЖДУ ПРОЧНОСТНЫМИ И РЕЛАКСАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ЭПОКСИДНЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Смирнов Ю. Н., Иржак В. И., Розенберг Б. А.

Известно [1, 2], что прочность полимерного материала в стеклообразном состоянии в значительной степени определяется его релаксационными свойствами. Так, в рамках уравнения Гриффитса разрывная прочность тем выше, чем больше эффективная энергия разрушения γ , а эта величина в полимерных системах практически целиком определяется диссипативными потерями [3, 4], т. е. характером релаксационных процессов. Если для ударных нагрузок имеются определенные данные, указывающие на взаимосвязь разрушения с β -релаксацией [5–7], то в случае статических испытаний при комнатной температуре далеко не ясно, с подвижностью каких именно кинетических единиц можно связать разрушение.

Действительно, когда в полимере под нагрузкой развивается собственно разрушение (разрыв химических связей и нарушение сплошности материала) и трещина движется со скоростью, близкой к скорости звука, релаксационные процессы, чтобы обеспечить эффективное диссирирование приложенной энергии, должны иметь тот же порядок по скорости, т. е. основную роль в этом случае должны играть мелкомасштабные процессы, в лучшем случае β -процесс.

Однако распространению трещины часто предшествует стадия микродеформирования (микропластического течения в устье развивающейся трещины [8–10]). В этих условиях, учитывая возможное снижение активационного барьера из-за локальных концентраций напряжений в устье трещины, локального разогревания полимера до температуры стеклования и ряда других факторов, можно ожидать развития крупномасштабных молекулярных движений сегментального типа. В последнем случае структурные элементы, ответственные за α -процесс, будут определять характер микропластического течения в зоне разрушения и, следовательно, степень диссириования энергии разрушения, т. е. величину γ .

Выполненное нами исследование статических и динамических свойств густосетчатых эпоксидных полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина и фенолоформальдегидных смол новолачного типа с переменным соотношением исходного содержания эпоксидных и фенольных групп