

образованию капсул. Это, по-видимому, обусловлено тем, что необходимая для слияния внутренних микрополостей пластичность полимерной матрицы достигается лишь при температуре, превышающей температуру кипения исследованных авторами жидкостей. Поэтому можно утверждать, что наиболее перспективны для структурного капсулирования летучих жидкостей малопроницаемые полимеры и сополимеры с температурой стеклования 30–50°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манин В. Н., Кондратов А. П., Косарев Ю. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 3, с. 653.
2. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 484.
3. Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2112.
4. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 19, № 1, с. 201.
5. Иванова В. Б., Козлов П. В., Коростылев Б. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 33.
6. Пат. 4 001 367 (США). – Опубл. в РЖХим, 1977, 19Т432П.

Поступила в редакцию
4.I.1982

УДК 541(64+12.034)

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСПИРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Пономарева Т. И., Парамонов Ю. М., Иржак В. И.,
Розенберг Б. А.*

Коэффициент термического расширения полимеров α – одно из важных свойств, широко используемых в теоретических и практических работах. Значения α стеклообразных полимеров являются их довольно стабильной характеристикой, и величины α , определенные разными авторами, мало отличаются друг от друга. Однако значения α полимеров в высокоэластическом состоянии часто представляют собой маловоспроизводимую величину, сильно различающуюся в зависимости от условий определения [1]. В литературе отмечалось, что возможная причина такой невоспроизводимости – использование различной приложенной нагрузки [2], и поэтому предлагалось использовать минимальные давления ($(\sim 0,5-1,5) \cdot 10^4$ Н/м²). Совершенно очевидно, что такие рекомендации недостаточны и необходимо более детальное исследование зависимости α от условий измерения и, в частности, от прилагаемого давления.

В настоящей работе исследовано тепловое расширение эпоксидных полимеров в зависимости от приложенного давления. Измерения проводили на приборе УИП-70 при скорости нагревания 1,25 град/мин. Размер образца 5×5 мм, давление на сферический шток варьировали от 0,5 до 50 г. Запись деформации осуществляли на двухкоординатном потенциометре марки ПДС-021М с ценой деления 0,0006 мм/мм шкалы.

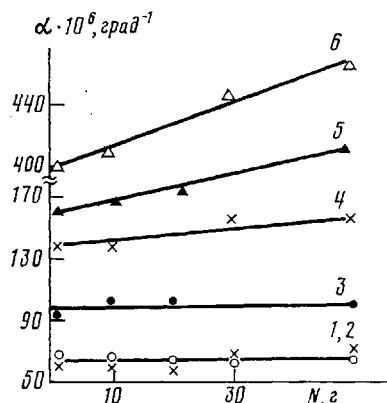
Экспериментальные результаты, приведенные на рисунке, показывают, что значения α полимера в стеклообразном состоянии оказываются нечувствительными к приложенному давлению, в высокоэластическом же состоянии – растут с давлением, причем тем в большей степени, чем меньше плотность узлов сетки полимера.

Полученный результат легко объясним, если исходить из следующих простых соображений. При исследовании полимера, находящегося в стек-

лообразном состоянии, величина перемещения индентора определяется исключительно температурным расширением образца, упругой же деформацией из-за большой величины модуля упругости можно пренебречь. Величина расширения образца, находящегося в высокоэластическом состоянии, зависит аддитивно от двух факторов: термического расширения и упругой деформации, которая с ростом температуры падает вследствие роста модуля высокоэластичности. В первом приближении эти соображения приводят к выражению

$$\alpha' = \alpha + \frac{1}{3} \frac{p}{ET_c^2},$$

где α' и α — кажущееся и истинное значения коэффициента термического расширения (для высокоэластической области), p — приложенное давление, E — модуль высокоэластичности, T_c — температура стеклования.



Зависимость кажущегося коэффициента термического расширения от приложенной нагрузки N для эпоксидных полимеров с различным соотношением функциональных групп. Приведены значения α' для полимеров, находящихся в стеклообразном (1–3) и высокоэластическом состояниях (4–6), при соотношении функциональных групп $H_0/\Theta_0 = 1,0$ (1, 4); 0,55 (2, 5) и 1,3 (3, 6)

Из формулы видно, что значения α линейно зависят от прилагаемого давления, причем тем в большей степени, чем ниже модуль высокоэластичности или, что то же, меньше плотность узлов сетки сетчатого полимера. Истинные значения α , как следует из данного рассмотрения, можно получать, только экстраполируя зависимость α от p к $p=0$. Если не учитывать существование зависимости α полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, от давления, можно прийти к неправильным выводам. Так, в литературе широко обсуждается вопрос о связи константы Симхи — Бойера K , с густотой сетки сетчатых полимеров, причем полученные данные достаточно противоречивы. Учитывая вышеизложенные результаты, легко понять, что противоречивость может иметь чисто методическое происхождение. Наши же данные [3] свидетельствуют о том, что с ростом плотности узлов K , растет.

ЛИТЕРАТУРА

- Ладыгина И. Р., Горбаткина Ю. А., Епифанова С. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1349.
- Баргенев Г. М., Горбаткина Ю. А., Лукьяннов И. А. Пласт. массы, 1963, № 1, с. 56.
- Пономарева Т. И., Ефремова А. И., Смирнов Ю. Н., Иржак В. И., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1958.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
22.I.1982