

где  $W_0'$  — потенциалы, связанные с разворотами;  $W_{dd}(\epsilon_0)$  — потенциал, определяемый диполь-дипольным взаимодействием, и  $W_p(\epsilon)$  — потенциал, обусловленный влиянием растворителя. По характеру своего воздействия диполь-дипольное взаимодействие и влияние растворителя через поле реакции оказываются конкурирующими. При этом величина дипольного взаимодействия зависит от выбора диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  внутри цилиндра. В отсутствие растворителя, при  $\epsilon_0=3,5$ , разность между энергиями транс- и цис-расположений А-групп составляет 1,85 кДж/моль. Это свидетельствует о большей вероятности транс-конфигураций, что находит свое отражение в значениях  $b=145,0$  нм,  $A_{\infty x}=76,0$  нм,  $A_{\infty y}=3,6$  нм;  $A_{\infty x}$  и  $A_{\infty y}$  — проекция персистентного вектора на оси  $x$  и  $y$  в системе координат, связанной с первой структурной единицей [1, 2] (столь большое отличие от теоретических значений  $b$  и  $A$ , приведенных в работе [1], обусловлено тем, что они были получены при минимально возможных из рассмотренных в работе значениях конфигурационных средних [1]).

В присутствии растворителя разность между энергиями транс- и цис-конфигураций, связанная с полем реакции, составляет 3 кДж/моль. Если принять, что внутри полости цилиндра сохраняется значение  $\epsilon_0$ , то совместное влияние диполь-дипольного взаимодействия и поле реакции приводит к уменьшению статистических параметров до  $b=69,0$  нм,  $A_{\infty x}=-35,7$  нм,  $A_{\infty y}=0,4$  нм. В действительности молекулы растворителя могут входить в непосредственный контакт с молекулой полимера, т. е. они могут вторгаться в пределы цилиндра, заключающего в себе молекулу ПФТА. Такое воздействие растворителя обычно учитывается путем изменения  $\epsilon_0$ . Однако поскольку значение  $\epsilon_0$  в данном случае неизвестно, полагаем, что оно оказывается достаточно большим, и это может позволить считать величину  $W_{dd}(\epsilon_0)$  пренебрежимо малой по сравнению с  $W_p$ . Такое приближение позволило получить статистические характеристики  $b=-40,0$  нм,  $A_{\infty x}=21,6$  нм и  $A_{\infty y}=1,6$  нм, очень близкие к значениям параметров, полученных экспериментально. Таким образом, в первом приближении влияние растворителя на очень жесткие полимерные цепи состоит в том, что понижая вероятность транс- и повышая вероятность цис- положений соседних А-групп, он приводит к более свернутым конформациям молекулы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Erman B., Flory P. J., Helfand J. P. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 481.
2. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М., 1986. С. 379.
3. Дикая В. И., Путырский В. П., Истомин В. В., Токарев А. В. Свердловск, 1987. 12 с.-Деп. в ВИНИТИ 18.03.87, № 1930.
4. Внутреннее вращение молекул / Под ред. Орвил-Томаса В. Дж. М., 1977. С. 405.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
14.VII.1988

УДК 541.64:539.3

### ОДНООСНОЕ СЖАТИЕ ЭПОКСИАМИННОГО ПОЛИМЕРА В ОБЛАСТИ $\alpha$ -ПЕРЕХОДА

Рыжкова К. А., Бельговский И. М.

Изменение объема при одноосной деформации однородного изотропного тела количественно характеризуется величиной коэффициента Пуассона. Коэффициент Пуассона  $v$  определяется как абсолютное значение отношения относительной поперечной деформации  $\epsilon_{\perp}$  к относительной продольной деформации  $\epsilon_{\parallel}$ :  $v = \left| -\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} \right|$ .

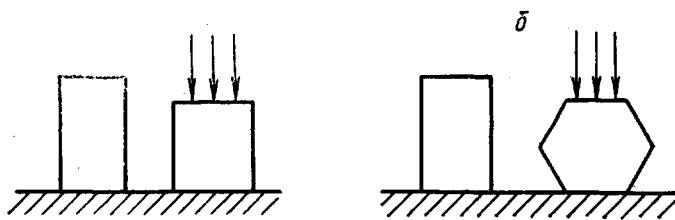


Рис. 1. Предельные случаи изменения цилиндрической формы образца при одноосном сжатии: а - упругая деформация, б - пластическая

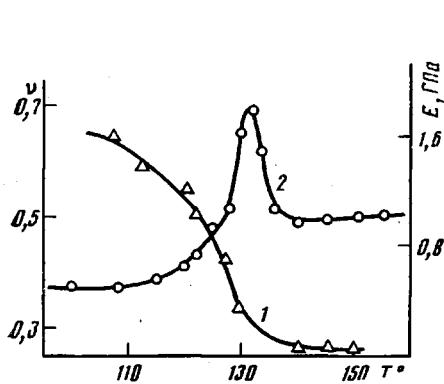


Рис. 2

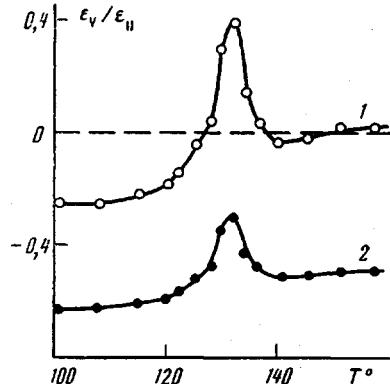


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость модуля упругости (1) и коэффициента Пуассона (2) при сжатии полимерного образца

Рис. 3. Изменение объема при одноосном сжатии цилиндрического образца в зависимости от температуры, согласно рис. 1, а (1) и рис. 1, б (2)

Известно, что в стеклообразных полимерах  $v=0,32-0,37$ , в высокоэластических —  $0,48-0,5$  [1-3].

В стеклообразном и высокоэластическом состояниях полимеров коэффициент Пуассона имеет разный физический смысл. В стеклообразном состоянии время измерения  $\tau_i$  намного меньше времени структурной релаксации  $\tau_p$ , в высокоэластическом —  $\tau_i \gg \tau_p$ , т. е. в высокоэластическом состоянии  $v$  равновесен, в стеклообразном  $v$  неравновесен [1]. В области  $\alpha$ -перехода времена измерения и релаксации сопоставимы по величине, поэтому в отклике всегда присутствуют две компоненты — упругая и неупругая, соотношение между которыми зависит от скорости нагружения и величины нагрузки [2].

В области  $\alpha$ -перехода поперечная деформация становится функцией времени, как и релаксационный модуль. Для определения мгновенного значения коэффициента Пуассона следует использовать мгновенное (упругое) значение поперечной деформации. Экспериментальные данные по величине  $v$  для полимерных материалов в области  $\alpha$ -перехода практически отсутствуют.

Для связи коэффициента Пуассона с изменением объема необходима информация об изменении формы образца при конкретном виде нагружения. Могут быть рассмотрены два предельных случая (рис. 1).

В первом варианте (рис. 1, а), соответствующем цилиндрическому виду сжатого образца,  $\Delta V/V = \varepsilon(2v-1)$ , во втором варианте, соответствующем предельному случаю изменения формы образца,  $\Delta V/V = \varepsilon(v-1)$ ,  $\Delta V/V = -\varepsilon_v$  — относительное изменение объема,  $\varepsilon = \varepsilon_{||}$ . Реализация той или иной модели определяется откликом микроструктуры материала на воздействие.

вие одноосного сжатия, который, естественно, зависит от соотношения  $\tau_i$  и  $\tau_p$ , поэтому изменение температуры в области  $\alpha$ -перехода неизбежно оказывается на форме деформируемого образца. Изменению структуры полимера при его деформации посвящен ряд теоретических работ. Образование под нагрузкой центров дилатации, которые приводят к полосам сдвига при сжатии и к увеличению свободного объема, предполагается в работе [4]. На увеличение свободного объема и энтропии при растяжении, сдвиге и одноосном сжатии указывается в работе [5]. Систематические данные о сжимаемости густосетчатого полимера в области  $\alpha$ -перехода практически отсутствуют, что, по всей видимости, связано с трудностью исследования неравновесных структур [6].

Нами была поставлена задача экспериментального измерения величины  $v$  густосетчатого эпоксидополимера при его переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Коэффициент Пуассона рассчитывали как  $d\varepsilon_{\perp}/d\varepsilon_{\parallel}$  (при времени нагружения  $<0,5$  с) для уменьшения ошибок эксперимента.

Образец помещали в термостат, обеспечивающий точность регулировки температуры  $\pm 1^\circ$ , и выдерживали до равновесного прогревания. Предусмотрено два вида нагружения:  $\varepsilon_{\parallel} = \text{const}$  и  $\sigma_{\text{сж}} = \text{const}$ . Оптическая система формирует контрастные границы свет – тень от изображения боковых граней образца на фотодиодах. Изменение поперечной деформации  $\varepsilon_{\perp}$  при продольном нагружении регистрировали самописцем с инерционностью 0,1 с. Перед нагружением фотодиоды выводили на среднюю точку линейной характеристики посредством микрометрических винтов, что обеспечивало регистрацию поперечной деформации с точностью от 1 до 0,1% в зависимости от величины эффекта. Аксидальную деформацию контролировали индикатором с точностью до 0,1%.

Исследовали температурную зависимость коэффициента Пуассона цилиндрических образцов эпоксиаминного полимера (диглицидилового эфира резорцина, отверженного полностью метафенилендиамином, взятым в стехиометрическом соотношении) в интервале 100–150°. Параллельно регистрировали температурную зависимость модуля упругости при сжатии полимерного образца. Так как воздействие на образец передавалось через стальной стержень и индикатор регистрировал суммарную деформацию  $\varepsilon_{\parallel}$ , при расчете вводили поправку, учитывающую соотношение упруго-деформационных характеристик стержня и образца. Поправку определяли в независимых экспериментах на приборе «Инстрон-1122». Окончательная расчетная формула имеет вид

$$v = \frac{\Delta l_{\text{пр}} l}{l_{\text{пр}} \Delta l} [1 + E_{\text{сж}}(T) \cdot 0,00378],$$

где  $l_{\text{пр}}$  – длина проекции диаметра образца в плоскости фотодиода;  $\Delta l_{\text{пр}}$  – изменение длины проекции образца;  $l$  – длина образца;  $\Delta l$  – заданное удлинение;  $E_{\text{сж}}(T)$  – модуль упругости образца.

Зависимость модуля упругости при сжатии полимерного образца от температуры приведена на рис. 2 (кривая 1). Кривая 2 показывает температурную зависимость коэффициента Пуассона.

Видно, что наблюдаемые значения  $v$  при  $T < 120^\circ$  и  $T > 140^\circ$  соответствуют литературным данным. Однако для интервала температур 120–140° получены значения  $v > 0,5$ , что при сохранении цилиндрической формы деформируемого образца означает расширение материала при одноосном сжатии. Именно в этой температурной области наиболее ярко проявляются вязкоупругие свойства полимера. Несмотря на то что  $\varepsilon_{\parallel}$  не превышает 1%, а при расчетах используется лишь упругий отклик ( $\tau < 0,5$  с), не исключено образование «бочонка» (рис. 1, б). В таком случае относительное изменение объема связано с наблюдаемым  $v$  промежуточным соотношением

$$\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_{\parallel}} = (\alpha v - 1),$$

где  $1 < \alpha < 2$ ,  $\varepsilon_v = \Delta V/V$ .

Данные результаты получены при медленном ступенчатом повышении температуры со скоростью  $\approx 0,25$  град/мин с выдержкой 5–7 мин на каждой ступени. К качественно аналогичным результатам приводят эксперименты при обратном ступенчатом снижении температуры. В любом случае изменение величины  $v$  с температурой немонотонно и в области  $\alpha$ -перехода зависимость  $v(T)$  проходит через максимум. Форма максимума отражает релаксационный характер явления, т. е. зависит от температурно-временных факторов эксперимента.

Обработка экспериментальных данных по двум предельным моделям деформации (рис. 1) показывает изменение объема полимерного образца при одноосном сжатии (рис. 3).

Полученные зависимости можно объяснить исходя из представлений о микронеоднородности структуры сетчатого полимера. Именно микронеоднородность приводит к тому, что при изменении температуры в области  $\alpha$ -перехода возникает и исчезает микрогетерогенность. В материале одновременно присутствуют локальные области стеклообразной и высокоэластической фаз, поскольку температуры стеклования редко- и густосшитых областей различны. Материал становится существенно микронеоднородным по механическим свойствам. Так как при одноосной деформации микрогетерогенного материала возникают локальные растягивающие напряжения, в определенных случаях можно ожидать дилатации, порообразования, нарушения сплошности и других эффектов, связанных с увеличением свободного и результирующего объемов. Однако при одноосном аксиальном сжатии цилиндрического образца и заметном трении на торцевых поверхностях изменяется исходная форма образца с образованием «бочонка» лишь в узком температурном интервале в области  $\alpha$ -перехода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич Г. И. Деформируемость сред и распространение сейсмических волн. М., 1974. 482 с.
2. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М., 1975. С. 79.
3. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 526 с.
4. Teh-Ming Kung, Li J. G. M. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 10. P. 3620.
5. Matsuoka S. // Polymer Engng. and Sci. 1987. V. 22. № 14. P. 907.
6. Lee H., Jameson A. M., Simha R. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1980. V. 18. № 4. P. 649.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
19.VII.1988