

Выводы

1. Изучена зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом фракций ряда низкомолекулярных дивинилнитрильных каучуков разного химического состава. Определены параметры K и α в уравнении Марка — Куна — Хаувинка в растворителях разной природы (толуоле и нитриле олеиновой кислоты).

2. Показано, что в отличие от ряда низкомолекулярных полимеров величина параметра α для изученных низкомолекулярных каучуков СКН разного строения в исследуемой области молекулярных весов заметно изменяется при использовании растворителей разной природы.

Всесоюзный заочный машиностроительный
институт

Поступила в редакцию
9 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 8, 882, 1966.
2. T. Altares, D. Wyman, V. Allen, J. Polymer Sci., A2, 4533, 1964.
3. E. Patrone, U. Bianchi, Makromolek. Chem., 94, 52, 1966.
4. G. Meyerhoff, U. Moritz, Makromolek. Chem., 109, 143, 1967.
5. G. Mühl, Kolloid-Z., 196, 140, 1964.
6. W. Scholtan, S. Lie, Makromolek. Chem., 108, 104, 1967.
7. В. И. Валуев, П. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Н. П. Никитина, Высокомолек. соед., Б12, 251, 1970.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
9. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., А11, 400, 1969.

УДК 541.(64 + 68):547.239.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ ДИЗОЦИАНАТОВ НА ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИТАХ ПОЛИУРЕТАНОВ

А. Т. Бублик, Н. А. Щеголовская, С. И. Соколов,
Л. В. Мозжухина, Н. П. Апухтина

В последнее время полиуретаны находят все большее применение в поляризационно-оптическом методе исследования напряжений в качестве разномодульных материалов как при статическом, так и при динамическом нагружении [1—3], однако их оптические свойства, определяемые поляризационно-оптическим методом, недостаточно изучены.

С целью выяснения закономерностей изменения оптических и механических свойств в зависимости от строения полиуретанов были исследованы образцы с различным содержанием ароматического и алифатического дизоцианатов.

Для получения полиуретанов были использованы 2,4-толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ) и гексаметилендиизоцианат (ГМДИ). Предполагалось, что использование этих дизоцианатов позволит получить полиуретановые материалы, значительно отличающиеся по механическим и оптическим свойствам, так как имеются достаточные различия как в гибкости, так и в анизотропии поляризуемости молекул этих дизоцианатов.

Полиуретаны получали одностадийным способом на основе сложного полиэфира полидизтиленгликольадипината (ПДА) с $M = 800$, trimetilolпропана (ТМП) и смеси 2,4-ТДИ с ГМДИ. Соотношение компонентов для всех образцов сохранялось постоян-

ным: ПДА — 0,125, ТМП — 0,375 и смеси диизоцианатов — 0,5 экв. долей. Изменялось лишь соотношение диизоцианатов в смеси 2,4-ТДИ : ГМДИ от 0,5 : 0 до 0,1 : 0,4.

Полиэфир и ТМП предварительно сушили при 80° и остаточном давлении $1 \cdot 10^{-1}$ мм, а диизоцианаты перегоняли. Исходный линейный бифункциональный полиэфир смешивали при нагревании не выше 80° с рассчитанным количеством смеси диизоцианатов и структурирующего агента. Смесь тщательно дегазировали при остаточном давлении 2 — 5 мм рт. ст. и 70—80°, после чего заливали в нагретые щелевые формы, предварительно смазанные раствором СКТ в бензине для предотвращения прилипания образца к форме. Отверждение смеси проводили при 80—100° в течение 3—10 суток в зависимости от соотношения компонентов. Испытания образцов проводили через две недели и более после их отверждения. Были получены термохимические, термооптические и оптико-механические зависимости. Методика испытаний была описана ранее [4].

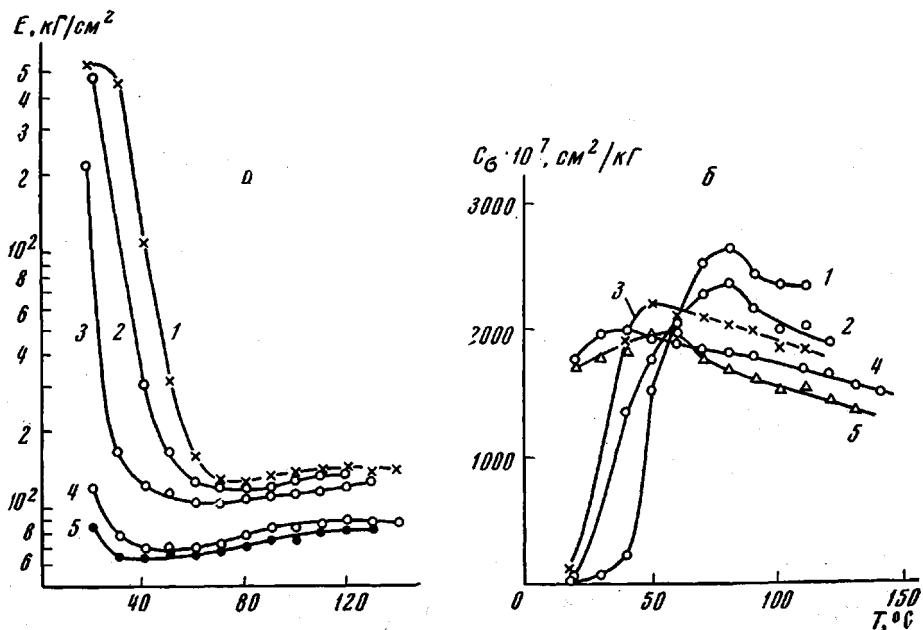


Рис. 1. Зависимость модуля продольной упругости (а) и коэффициента оптической чувствительности по напряжению (б) от температуры для полиуретанов с различным соотношением диизоцианатов 2,4-ТДИ : ГМДИ:
1 — 0,5 : 0; 2 — 0,4 : 0,1; 3 — 0,3 : 0,2; 4 — 0,2 : 0,3; 5 — 0,1 : 0,4

Как видно из рис. 1, на котором представлена температурная зависимость модуля продольной упругости E и коэффициента оптической чувствительности по напряжениям C_0 , с увеличением содержания ароматического компонента наблюдается смещение области перехода из стеклообразного в высокогоряческое (ВГ) состояние в сторону более высоких температур. Влияние диизоцианата настолько велико, что образцы при комнатной температуре находятся в различных физических состояниях. Так, образец 1 с содержанием 2,4-ТДИ 100% находится в стеклообразном состоянии, а образец 5, в котором содержание 2,4-ТДИ составляет 20%, находится в высокогоряческом состоянии. Изменение соотношения ароматического и алифатического диизоцианатов приводит к изменению целого ряда свойств исследованных образцов (таблица).

Как видно из данных таблицы, все приведенные характеристики снижаются с уменьшением содержания 2,4-ТДИ. По-видимому, такое значительное изменение свойств может быть объяснено снижением жесткости полимерной цепи, а также увеличением ее подвижности с возрастанием содержания ГМДИ в смеси. В пользу высказанного предположения свидетельствует и уменьшение плотности образцов при увеличении среднего молекулярного веса цепи полимера между узлами сетки M_c с возрастанием доли алифатического диизоцианата в смеси (рис. 2). M_c был рассчи-

тан из выражения для модуля упругости

$$E = \frac{3RT}{M_c} \rho,$$

где ρ — плотность полимера.

Реальные системы имеют довольно значительные отклонения от теории. Это характерно для полиуретановых материалов в силу значительного межмолекулярного взаимодействия [5]. Поэтому для полиуретановых

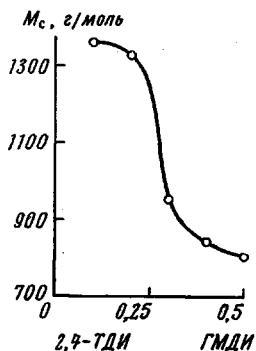


Рис. 2. Зависимость M_c от соотношения 2,4-ТДИ : ГМДИ

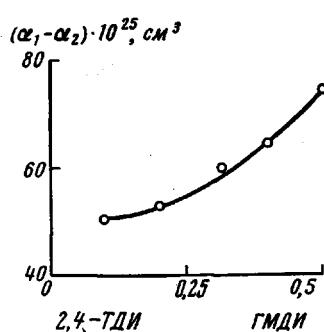


Рис. 3. Зависимость анизотропии поляризуемости статистического сегмента от соотношения 2,4-ТДИ : ГМДИ

образцов M_c рассчитывали для тех интервалов температур, где наблюдали прямолинейную зависимость между модулем упругости и абсолютной температурой и где отсутствуют структурные превращения. Результаты, полученные описанным методом, хорошо совпадают с результатами по набуханию в диоксане, полученными для образцов, находящихся в высокоэластичном состоянии. Так для образца 5 M_c , полученный по первому методу, равен 1357, а по второму — 1330 г/моль.

Тот факт, что увеличение доли алифатического диизоцианата приводит к возрастанию M_c , указывает на увеличение расстояния между узлами сетки, а также на большую степень разрыхления сетчатой структуры полимера, по сравнению с полиуретанами, полученными на основе целиком ароматического компонента.

Влияние природы диизоцианатов на некоторые свойства спицых полиуретанов

Образец, №	Соотношение 2,4-ТДИ : ГМДИ в образцах	$T_{\text{КОМН}}$				$T_{\text{ВЭ}}$			
		E , $\text{kG}/\text{см}^2$	$C_\sigma \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{kG}$	n	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	E , $\text{kG}/\text{см}^2$	$C_\sigma \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{kG}$	n	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$
1	0,5 : 0,0	5500	49,4	1,5541	1,281	140	2460	1,537	1,25
2	0,4 : 0,1	4900	56,6	1,5429	1,266	122	2180	1,521	1,228
3	0,3 : 0,1	2203	147,7	1,5319	1,243	110	2070	1,52	1,213
4	0,2 : 0,3	129,6	1737	1,5155	1,225	78	1850	1,497	1,187
5	0,1 : 0,4	112	1877	1,5061	1,212	69	1780	1,494	1,184

Это подтверждается и значениями модуля упругости. Так для образца 5 (80% ГМДИ), $E = 112$, а для образца 1 (100% 2,4-ТДИ) — $5500 \text{ кG}/\text{см}^2$ при комнатной температуре.

Изменение C_σ связано с изменением анизотропии поляризуемости статистического сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$, рассчитанной из уравнения для равновесного высокоэластического состояния

$$\alpha_1 - \alpha_2 = C_{\sigma_{\text{вл}}} \frac{45kTn}{2\pi(n^2 + 2)^2},$$

где k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; n — показатель преломления.

Как видно из рис. 3, на котором представлена зависимость $\alpha_1 - \alpha_2$ от содержания диизоцианатов в образцах, с увеличением содержания бензольных ядер в единице объема, т. е. ароматического диизоцианата, анизотропия поляризуемости статистического сегмента возрастает. Таким образом, экспериментальные результаты показали, что, применяя алифатические и ароматические диизоцианаты, отличающиеся анизотропией поляризуемости, можно в широких пределах регулировать оптическую чувствительность полиуретановых материалов. Это позволит серьезно упростить методику решения задач на моделях, составленных из разномодульных материалов, т. е. позволит изготавливать модели, имеющие одинаковую чувствительность по всему полю.

Выводы

1. Изучено влияние строения диизоцианатов на оптико-механические свойства полиуретанов.
2. Изучены термо- и оптико-механические свойства исследованных полиуретанов.
3. Показано, что изменения соотношение алифатического и ароматического диизоцианатов в полиуретанах, можно получать материалы с различными оптико-механическими свойствами.
4. Показано, что применение диизоцианатов, отличающихся анизотропией поляризуемости, позволяет регулировать оптическую чувствительность материалов и, таким образом, получать разномодульные материалы, имеющие одинаковую оптическую чувствительность.

Поступила в редакцию
14 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. San Miguel, E. N. Dugan, Experimental mechanics, 4, 84, 1964.
2. Е. И. Отпущенников, В. И. Константинов, С. Я. Ловков, И. К. Зимин, Ю. А. Цветаев, Всесоюзная конференция по проблемам устойчивости в строительной механике, Вильнюс, 1967, стр. 89.
3. D. J. Buppert, L. U. Rastrelli, R. C. DeHart, Experimental mechanics, 4, 191, 1964.
4. А. Т. Бублик, Н. А. Щеголевская, С. И. Соколов, Высокомолек. соед., А41, 1077, 1969.
5. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.

УДК 541.64:532.13:547.458.81

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И МУТНОСТИ В РАСТВОРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Х. У. Усманов, С. В. Глухова, Г. М. Козин

В работе Бартунека [1] были приведены данные измерений характеристической вязкости целлюлозы $[\eta]$ в растворах куприэтилендиамингидрата и комплексного соединения железо — винная кислота — натрий. Было обнаружено различие в вязкости растворов, полученных непосредственно растворением целлюлозы и путем разбавления более концентрированных