

9. H. Fujita, Biopolymers, 7, 59, 1969.
 10. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
 11. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
 12. H. Fujita, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3598, 1956.
 13. H. Fujita, Mathematical Theory of Sedimentation Analysis, N. Y., 1962.
 14. I. H. Billick, J. Polymer Sci., 62, 167, 1962.
 15. M. Wales, C. J. Rehfeld, J. Polymer Sci., 62, 179, 1962.
 16. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. F. Johnson, Makromolek. Chem., 87, 248, 1965.
 17. А. Н. Черкасов, Т. Н. Осинова, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., A10, 1349, 1968.
 18. В. М. Беляев, В. П. Будтое, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B15, 66, 1973.
 19. M. Dishon, M. Stroot, G. H. Weiss, D. Yphantis, J. Polymer Sci., 9, A-2, 939, 1971.
 20. G. H. Weiss, M. Dishon, Biopolymers, 9, 865, 1970.
 21. M. Dishon, G. H. Weiss, D. A. Yphantis, J. Polymer Sci., 8, A-2, 2163, 1970.
 22. G. H. Weiss, D. A. Yphantis, J. Polymer Sci., 10, A-2, 339, 1972.
 23. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A13, 1707, 1971.
 24. W. R. Krigbaum, A. M. Kotliar, J. Polymer Sci., 32, 323, 1958.
 25. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 36, 2995, 1962.
 26. C. Pyun, M. Fixman, J. Chem. Phys., 41, 937, 1964.
 27. В. П. Будтое, Вестник ЛГУ, 1969, № 4, 78.
 28. S. Imai, J. Chem. Phys., 50, 1141, 1969; 52, 4212, 1970.
-

УДК 541.64 : 542.3

ПРИЧИНА АНОМАЛЬНОГО ХОДА ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

К. Н. Кан, А. Ф. Николаевич, Э. А. Мийлен

Вскрыта причина аномального хода дилатометрических кривых полимерных материалов, заключающаяся в растяжении образца в литьевой форме и замораживании напряженного состояния при охлаждении образца с формой ниже температуры стеклования полимера.

В работах [1, 2] описано аномальное уменьшение длины образцов из полимерных материалов в области температуры стеклования T_c , проявляющееся в виде «ям» (пропалов) на дилатометрической кривой. В работе [1] замечено, что ямы исчезают при вторичном и последующих нагревах. В упомянутых работах исследовались образцы, изготовленные методом свободной заливки в формы.

Авторами найдено, что причиной ям является скрепление образца со стенками формы в процессе его изготовления за счет сил адгезии, которые имеют место даже при применении антиадгезионных смазок. Вследствие усадки при отверждении и последующем охлаждении образца его размеры сокращаются интенсивнее, чем размеры формы. Возникающие при этом напряжения «замораживаются» при переходе из высокоэластичного в стеклообразное состояние. При первом нагреве образца во время дилатометрических испытаний эти напряжения сокращают длину образца, как только он размягчается.

Чтобы доказать правильность указанной причины, авторы изготовили приспособление (рис. 1, а), в котором образцы зажимались по наружной цилиндрической поверхности после их нагрева выше T_c . В данном приспособлении, как и в форме, происходит растяжение образца при охлаждении. Кроме того, было изготовлено приспособление (рис. 1, б), позволяющее создавать в образцах, нагретых выше T_c , напряжения сжатия. При испытаниях этих образцов можно наблюдать противоположный эффект — «уступы». Регулируя силу зажатия в первом случае и силу сжатия во втором, можно регулировать глубину ям и высоту уступов на дилатометрических кривых, а также наблюдать эти эффекты многократно на одном и том же образце.

На рис. 2 показаны дилатометрические кривые с разной глубиной ям и высотой уступов, полученные на одном и том же образце, длиной 50 м.м., изготовленном из эпоксидно-диановой смолы ЭД-6, отверженной малеиновым ангидридом.

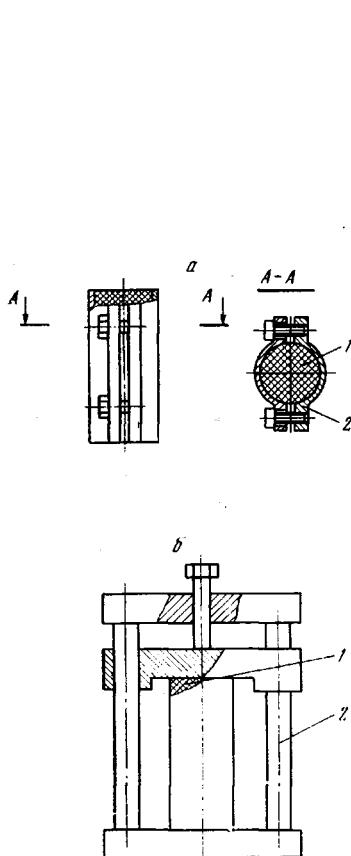


Рис. 1

Рис. 1. Приспособления для создания растягивающих (а) и сжимающих (б) напряжений в образце: 1 — образец, 2 — приспособление

Рис. 2. Дилатометрические кривые для образца с различным исходным состоянием: 1, 2 — для предварительно сильно и слабо сжатого образца соответственно, 3 — ненапряженного, 4, 5 — предварительно слабо и сильно растянутого образца соответственно

Таким образом, причина рассмотренной аномалии является чисто технологической, но она показывает, что в стеклообразном состоянии замораживается не только неравновесная структура, но и неуравновешенное макроскопическое напряженное состояние, которое может сохраняться в образце длительное время при температуре ниже T_c из-за больших времен релаксации.

Ленинградский институт
авиационного приборостроения

Поступила в редакцию
29 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Ладыгина, Ю. А. Горбаткина, С. С. Енибанова, Высокомолек. соед., A12, 1349, 1970.
2. С. В. Петряев, Е. М. Бляхман, Д. А. Пилипенок, Э. М. Гвириц, П. Е. Гофман, Высокомолек. соед., A14, 1624, 1972.