

образом, во всех случаях мы имеем дело с коноскопической фигурой, являющейся результатом усреднения по всем агрегатам. Максимум анизотропии должен наблюдаться при полной ориентации агрегатов макромолекул.

Для подтверждения модели, приведенной на рис. 3, был сделан следующий контрольный опыт. Предварительно ориентированный образец был разрезан на четыре части. Затем эти части были сложены друг на друга стопкой, причем оси ориентации отдельных отрезков располагались через равные промежутки и моделировали изотропное распределение агрегатов макромолекул в пленке. Коноскопическая фигура, наблюдаемая в точке пересечения всех отрезков, приведена на рис. 4. Как видно из рисунка (ср. рис. 1, а и рис. 4), эта фигура подобна коноскопической фигуре, наблюдавшейся на неориентированном образце. Различия обусловлены конечным числом наложенных отрезков.

Коноскопические фигуры двухосного кристалла наблюдались на пленках из полиэтилентерефталата [5]. Авторы обусловливали их появление возникновением текстуры в кристаллическом состоянии. В исследованных нами случаях коноскопические фигуры двухосного кристалла возникали и при отсутствии кристаллического состояния. Поэтому мы связываем существование наблюдавшихся коноскопических фигур с мезофазностью нематического типа и плоскостной ориентацией образовавшихся агрегатов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сидорович, А. В. Кенаров, А. Ю. Струнников, В. П. Стадник, Докл. АН СССР, 237, 156, 1977.
2. А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Ю. С. Надежин, В. К. Лаврентьев, А. В. Кенаров, А. Ю. Струнников, В. П. Стадник, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, т. 5, Ташкент, 1978, стр. 113.
3. А. В. Кенаров, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A18, 1945, 1976.
4. A. V. Sidorovich, M. M. Kotov, E. V. Kuvshinsky, V. N. Nikitin, N. A. Adrova, Yu. G. Baklagina, N. V. Mikhailova, J. Polymer Sci., 12, 1375, 1974.
5. М. Михайлов, Ив. Бонев, Е. Недков, Изв. Болгарской АН, серия химич., 10, 74, 1978.

УДК 541.64:539.3

К ВОПРОСУ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ ПЕНОПЛАСТОВ

Шамов И. В., Брандман Г. С., Тараканов О. Г.

Жесткие пенопласты получают все более широкое применение как конструкционные материалы. Для оценки несущей способности конструкций и сооружений из них необходимо выбрать подходящие методы испытаний, на основании которых можно было бы прогнозировать характер их длительной деформируемости.

В настоящее время для прогнозирования длительной деформируемости полимерных материалов широко используется метод температурно-временной и напряженно-временной аналогий [1]. Поскольку пенопласты представляют собой полимерные материалы с явно выраженной физической неоднородностью, заключающейся в чередовании твердой и газообразной фаз, очевидно нельзя автоматически переносить на них положительный опыт применения указанных выше методов для монолитных образцов полимеров.

Одна из первых попыток применения методов температурно-временной и напряженно-временной аналогий для прогнозирования длительной деформируемости пенополиуретанов (ППУ) предпринята в работе [2]. Было установлено, что при сопоставлении обобщенной кривой температурно-временной аналогии, полученной по кривым кратковременной ползучести при сжатии ППУ-3 плотностью $\gamma=500 \text{ кг}/\text{м}^3$ в интервале температур $-10 - +50^\circ$, с опытной кривой длительной ползучести имеет место хорошее совпадение. Расширение же интервала наблюдения за счет использования кривых кратковременной ползучести, полученных при $T>50^\circ$, приводит к существенному расхождению между обобщенной кривой и кривой, полученной экспериментально. В то же время обобщенная кривая, полученная по методу напряженно-временной аналогии, хорошо согласуется с экспериментальной в широком интервале времен. Следовательно, в применении к ППУ-3 метод температурно-временной аналогии может быть использован в довольно узком интервале температур. При этом возникает вопрос: обнаруженное ограничение применимости этого метода относится вообще к пенопластам или только к пенополиуретанам? С целью получения более широкой информации по этому вопросу нами были поставлены эксперименты на нескольких видах пенопластов.

Исследовали образцы пенополиуретана на основе сложных полиэфиров марки ППУ-3, на основе простых полиэфиров марки ППУ-305А и пенополистирола марки ПС-4. Все пенопласти имели закрытопористую структуру и кажущуюся плотность около $50 \text{ кг}/\text{м}^3$. Кратковременные (20-часовые) кривые ползучести снимали в режиме растяжения. Деформацию измеряли тензометрами с ценой деления $2 \mu\text{мм}$ на базе $0,03 \text{ м}$.

На рис. 1 изображены обобщенные кривые $y-\lg(a_t t)$, построенные по данным кратковременного эксперимента. Эти зависимости хорошо описываются уравнением Вильямса — Ландела — Ферри [3]. Там же нанесены точки прямого длительного эксперимента. Как видно из рисунка здесь, как и в работе [2], наблюдается отклонение обобщенной кривой от экспериментальной для ППУ-3. Интересно отметить, что изменение плотности от значения 500 [2] до $50 \text{ кг}/\text{м}^3$ не отразилось на характере расхождения кривых.

Аналогичные измерения, проведенные для ППУ-305А и ПС-4, дали хорошее совпадение обобщенных кривых с данными прямого эксперимента (рис. 1). Отсюда следует, что наблюдаемое в случае ППУ-3 отклонение обобщенной кривой от кривой прямого эксперимента, очевидно, не является следствием влияния макроструктуры пенопласта.

Изучение динамических и механических свойств ППУ-3 в той же области температур при частоте 1 гц обнаруживает релаксационный переход (рис. 2), который лежит значительно ниже температуры стеклования ($T_c=120^\circ$). Как известно [4, 5], полиуретан состоит из гибких (полиэфирных) и жестких (изоцианатных) блоков, обусловливающих появление нескольких типов молекулярного движения. При динамических испытаниях у ППУ, полученных на основе простых полиэфиров [6], при температурах ниже температуры стеклования обнаружено наличие трех переходов α , β и γ .

В работе [6] указывается, что β - и γ -переходы после прогревания при 160° исчезают. Это, по-видимому, связано просто с недостаточно полным отверждением ППУ в момент его получения. В случае же ППУ-3, даже после прогрева образцов при температуре стеклования, наблюдавшийся переход сохраняется.

Принимая во внимание, что измерение динамических механических характеристик ППУ-305А и ПС-4 в интересующем нас интервале температур при частоте 1 гц показывает наличие только α -перехода при $T=T_c$ можно предположить, что наблюдаемое отклонение обобщенной кривой от кривой прямого эксперимента в случае ППУ-3 обусловлено обнаружен-

ным релаксационным процессом при 50° (рис. 2). По разности значений податливостей обобщенной кривой и кривой прямого эксперимента мы оценили вклад в ползучесть указанного релаксационного процесса. Причем зависимость $\lg a_r - f(T - T_0)$ в этом случае имеет вид прямой, что позволило использовать для этой цели уравнение Аррениуса

$$\lg a_r = \frac{\Delta U}{2,3R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, ΔU — энергия активации вязкоупругих процессов, T_0 — приведенная температура, T — температура опыта. Значение энергии активации рассматриваемого процесса оказалось равным 25 ккал/моль.

$y \cdot 10^6 \text{ Па}^{-1}$

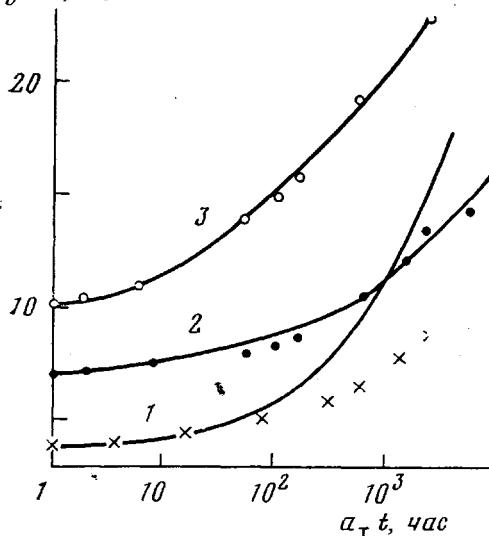


Рис. 1

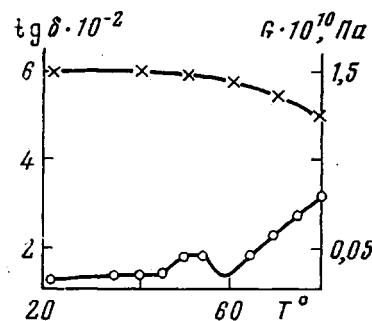


Рис. 2

Рис. 1. Обобщенные кривые, построенные по принципу температурно-временной аналогии (кривые), и результаты эксперимента, точки — одноосное растяжение образцов ППУ-3 (1), ПС-4 (2) и ППУ-305А (3)

Рис. 2. Кривые изменения модуля (1) и тангенса угла потерь (2) с температурой при динамических механических испытаниях образцов ППУ-3

эфиуретанов, обогащенных полиэфиром [6]. Поскольку данный тип движений не наблюдается у ППУ-305А, он, очевидно, определяется особенностями строения ППУ-3, заключающимися в том, что данный жесткий полиуретан представляет собой блок-сополимер, который состоит из блоков сложного разветвленного полизфира П-3 и линейного диэтиленгликоля. Поскольку полиэфиуретан на основе диэтиленгликоля имеет достаточно низкую температуру стеклования ($\sim 60^\circ$), можно предположить, что наблюдаемый нами низкотемпературный переход обусловлен подвижностью, реализуемой именно в этом блоке.

Таким образом, проведенное исследование показало, что метод температурно-временной аналогии может быть использован для прогнозирования длительной деформируемости вспененных пластмасс и что возникающее в некоторых случаях ограничение его применения обусловлено не их физической неоднородностью, а особенностью молекулярного строения полимера, на основе которого они получены.

Применение метода напряженно-временной аналогии для тех же пенопластов во всех случаях дает хорошее совпадение обобщенных кривых с кривыми длительного прямого эксперимента. Но по сравнению с методом температурно-временной аналогии его экспериментальные возможности более ограничены, особенно для пенополиуретанов, полученных на основе

высокофункциональных полиэфиров, так как область физической нелинейности свойств в этом случае очень мала, например, ППУ-307 при деформации сжатия сохраняет свойства физической линейности вплоть до $\sigma = 0,76\sigma_p$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
29 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. С. Уржумцев, Р. Д. Максимов, Прогнозика деформативности полимерных материалов, «Зинатне», 1975, стр. 92.
- Ю. С. Уржумцев, Р. Д. Максимов, Механика полимеров, 1970, № 3, стр. 425.
- Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 425.
- Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, А. П. Греков, Р. Л. Шаповал, Высокомолек. соед., A14, 1187, 1972.
- Н. И. Коржук, В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., B15, 323, 1973.
- Г. А. Кузнецов, Н. И. Никифоров, Р. А. Потехин, Б. А. Калинин, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A17, 2455, 1975.

УДК 541.64:547.462

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О ТРЕХМЕРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ГИДРОХИНОНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Царик Л. Я., Анциферова Л. И., Калабина А. В.

Неравномерное распределение и локальные скопления звеньев спивающего агента в трехмерной структуре широко используемых сополимеров дивинилбензола влекут за собой понижение физико-химических свойств ионитов и гелей на их основе. Путем чередующейся сополимеризации несклонных к гомополимеризации мономеров малеинового ангидрида (МА) и простых дивиниловых эфиров получены сополимеры трехмерной структуры, не содержащие в цепи макромолекулы блоков из звеньев дивинилового мономера [1]. В настоящей работе приведены некоторые результаты

Таблица 1

Сополимеризация МА и ДВЭГ при 60°

Опыт, №	Мольное соотношение МА : ДВЭГ	w_0 , моль л·мин	Время гелеобразования, мин	$\Gamma_{\text{пред.}}$, % (термометрия)	Выход сополимера, %
1	1 : 3	0,07	—	42,1	—
2	1 : 4	0,09	—	48,5	—
3	4 : 1	0,07	395	36,4	37,5
4	3 : 1	0,08	378	48,8	51,6
5	2 : 1	0,10	262	57,9	68,3
6	1 : 1	0,10	156	58,0	65,4
7	1 : 3	0,14	60	51,5	52,1
8	1 : 4	0,15	48	40,0	41,0
9	3 : 1	0,10	—	50,1	—
10	3 : 1	0,13	—	53,7	—
11	3 : 1	0,18	—	59,8	—

Примечание. Опыты 1 и 2 — в массе; 3—8 — $[УА] = 3,55 \text{ моль/л}$; $[ДАК] = 0,005 \text{ моль/л}$; опыты 9—11 проводили при 70, 80, 90° соответственно.