$$- 2Dc_4t/(3Np)\}^{1/(m+1)}, \quad (7)$$

$$c_2 = [1 - (a/b)^{3N}]/a^{3N},$$

$$c_4 = [1 - (a/b)^{3N(m+1)}]/a^{3N(m+1)}.$$

同理，可求得圆柱扭转问题的蠕变损伤解析解。

参 考 文 献

[1] Kachanov, L. M. *Introduction to Continuum Damage Mechanics*, Martinus Nijhoff Publishers, 1986.

[2] Boyle, J.T. and Spence, J., *Stress Analysis for Creep*, Butterworths, 1983.

余寿文　　靳志和

（清华大学工程力学系，北京）

多嵌段聚醚氨酯脲的微畴结构特性研究

用正电子湮没，小角X射线散射和差示扫描量热方法研究了多嵌段聚醚氨酯脲(PEUU)的微畴结构特性。

实验的样品是用4，4′-二苯甲烷二异氰酸酯（MDI)，聚乙二醇（PEG）和乙二胺经过二步聚合反应合成。它具有二相结构（A—B)$_n$，A是硬段(聚氨酯脲相)，B是软段(聚醚相)。

正电子湮没的寿命参数（τ）是用快一快符合线路正电子寿命谱仪（由CANBERRA的快一慢符合线路寿命谱仪改装成）测得寿命谱输入计算机中通过专门的程序计算得的。仪器的系统分辨时间为295ps。

微畴的迴转半径（R_g）是用*D*/Max-TA型小角X射线散射仪测得的强度谱（铜靶），亦输入计算机中通过专门程序计算得的。

玻璃化转变温度（T_g）是用带数据处理机的Perkin-Elmer DSC-II仪器测定的，升温速度为20℃/min，结果列入表1。

根据这些实验结果可作如下分析：当软段分子量相同时，随着PEUU的样品中硬段含量增加，玻璃化转变温度（T_g）升高，而微畴的迴转半径（R_g）和长寿命（τ_3）变小，表明微畴数目增多，每个微畴的体积变小，硬段对软段的影响也就越大，相邻微畴间（非晶区）链段的微布朗运动受到更多的牵制，使自由体积变小。同时，由于短寿命（τ_1）和中间寿命（τ_2）的变化不明显，相应的表明自由电

表1　样品的结构参数，正电子湮没寿命参数和微畴的迴转半径（R_g）

Mn of PEG		600		800		1000		1540	
摩尔比		2/1/1	3/2/1	2/1/1	3/2/1	2/1/1	3/2/1	2/1/1	2.8/1.8/1
硬段含量 *wt%*		47	59	40	52	35	46	26	35
T_g(℃)		−1.00	+0.10	−23.2	−19.8	−37.5	−35.1	−46.5	−42.4
R_g(Å)		65	60	73	67	76	71	83	79
寿命 τ(ns)	τ_1	0.193	0.180	0.206	0.208	0.221	0.213	0.243	0.236
	$\Delta\tau_1$	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006
	τ_2	0.436	0.401	0.469	0.466	0.506	0.494	0.561	0.546
	$\Delta\tau_2$	0.012	0.012	0.022	0.023	0.039	0.022	0.033	0.021
	τ_3	1.763	1.689	1.889	1.827	2.089	1.989	2.169	2.147
	$\Delta\tau_3$	0.025	0.020	0.028	0.028	0.039	0.034	0.049	0.046

子密度和缺陷大小几乎不变.

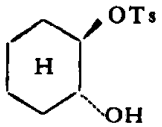
当硬段含量相同时，随着软段分子量增加，R_g 和 τ_3 变大，T_g 降低，而 τ_1 和 τ_2 的变化不明显，这些结果说明，微畴数目减小，每个微畴的体积变大，硬段对软段的影响减小，非晶区的自由体积减小，而自由电子密度和缺陷大小几乎不变.

由此得出结论，软段的分子量($\bar{M}_n$)增加引起微畴体积和自由体积增大，硬段含量的增加引起微畴体积和自由体积减小，而在这两种情况下，自由电子密度和缺陷大小都几乎不变.

尹传元　徐炜政*　顾庆超*
(南京大学物理系、*化学系，南京)

酸诱导的杂种聚合体系

丙烯酸酯如四甘醇的二丙烯酸酯(T_4EGA)可通过游离基聚合而固化，六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)和多元醇如三甘醇(T_3EG)在特殊酸催化剂作用下可因醚交换反应而交联固化. 我们发现不加游离基引发剂，只用潜酸催化剂反-2-羟基环已基对甲苯磺酸酯(I)或我们新合成的一种二对甲苯磺酸酯(II)[1]便可使 T_4EGA 与 HMMM/T_3EG 的混合体系固化，其固化速度(用凝胶时间表示)高于在相同催化剂浓度下的 T_4EGA 和 HMMM/T_3EG 二体系各自的固化速度，表现出协同效应(表1). 由混合体系所得的固化薄膜的耐溶剂性质也远远优于由 HMMM/T_3EG 体系所得的固化薄膜. 这是一个新的杂种聚合体系，有可能应用于高固体份涂料.



(I)　$(Ph-\overset{CH_2OTs}{\overset{|}{C}}-)_2$　(II)

通过初步实验认为杂种聚合体系中的 T_4EGA 是通过游离基引发聚合的. 对苯二酚对体系有阻聚作用. 游离基可能来自 T_3EG 和(或) T_4EGA 上自动氧化生成的过氧化物分解. 潜酸催化剂分解出来的对苯甲磺酸不仅是 HMMM/T_3EG 的固化催化剂，也可催使过氧化合物分解形成引发游离基[2]. 直接使用对甲苯磺酸也得相同结果. 有关研究仍在继续进行中.

表1　不同树脂组分的凝胶时间(110℃)

催化剂 (mol)	树脂组成 HMMM (g)	T_3EG (g)	T_4EGA (g)	凝胶时间 (min)
无	0.5	0.3	0.5	~70
$I(5\times10^{-5})$	0.5	0.3	0.5	10
$I(5\times10^{-5})$	1.0	0.6	0	39
$I(5\times10^{-5})$	0	0	1.5	>180

参考文献

[1] Pappas, S. P., Pappas, B. C. and Hong Xiaoyin, *Water-Bone and High Solids Coatings Symposium*, New orleans, LA, USA, Feb.1988, 3—5.

[2] Rizzardo, E. and Solomon. D. H., *J. Macromol. Sci., Chem.*, A **14** (1980), 1: 33.

洪啸吟
(清华大学，北京)

S. P. Pappas
(NDSU, USA)