

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1971

№ 3

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 678.742:53

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ОЧЕНЬ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

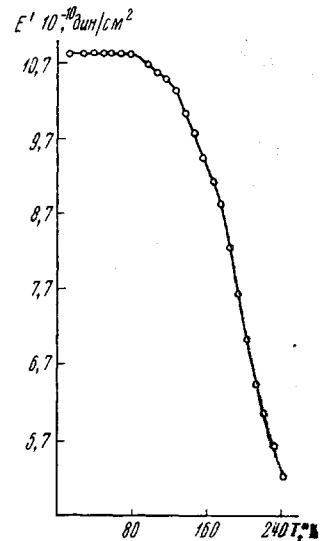
Глубокоуважаемый редактор!

Изучая температурную зависимость динамического модуля Юнга E' в интервале температур $4,2 - 240^\circ\text{K}$ на частоте $5 \cdot 10^6 \text{ гц}$, мы обнаружили, что, начиная с 80°K и ниже, E' полиэтилена высокого давления (ПЭВД) ($\rho = 0,92 \text{ г/см}^3$) не зависит от температуры (рисунок). Аналогичный эффект мы наблюдали в полиэтилене низкого давления (ПЭНД) ($\rho = 0,964 \text{ г/см}^3$). E' находили, измеряя скорость продольных и сдвиговых ультразвуковых волн импульсным методом на частоте $5 \cdot 10^6 \text{ гц}$. Ранее в [1] было показано, что E' полиэтилена возрастает вплоть до $4,2^\circ\text{K}$. Однако измерения, приведенные в [1], были выполнены на частоте 10^4 гц . Полученные нами результаты могут быть объяснены в рамках феноменологической релаксационной теории. Можно предполагать, что наличие плато E' при низких температурах связано с «вымораживанием» релаксационного спектра при приближении к 0°K на достаточно высоких частотах. Действительно [2, 3],

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{E_q} + \int_0^\infty \frac{L(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

где E_q — предельное (максимальное) значение модуля упругости при $\omega \rightarrow \infty$, не зависящее от частоты; ω — частота колебаний; τ — время релаксации; $L(\tau)$ — плотность спектра времен запаздывания.

Если вблизи 0°K $\omega \rightarrow \infty$, то $E' \approx E_q$, и, следовательно, при этом условии E' практически не зависит от температуры. Возможно, что в [1] условие $\omega \rightarrow \infty$ (или по крайней мере $\omega \gg 1$) не выполнялось ввиду того, что измерения были проведены на недостаточно высокой частоте. Заметим, что для ПЭ $E_q = 10,8 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$, в то время как при комнатной температуре $E' = 3,45 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$.



Температурная зависимость динамического модуля Юнга E' ПЭВД; $f = 5 \cdot 10^6 \text{ гц}$

И. И. Перепечко, В. Е. Сорокин

Поступило в редакцию
18 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Crissman, J. A. Saueg, A. E. Woodward, J. Polymer. Sci., A2, 5075, 1964.
2. И. И. Перепечко, Механика полимеров, 1969, 438.
3. И. И. Перепечко, В. А. Гречишкян, Л. Г. Казарян, Ж. Г. Ва-силенко, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., A12, 438, 1970.

УДК 678.664:620.17

О ЗАВИСИМОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОСТРАНСТВЕННО-СПИТОГО ПОЛИУРЕТАНА ОТ ЕГО НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы проводили исследование структурно-механических свойств пространственно-спицых полиуретановых эластомеров, получаемых на основе полидиэтиленгликольадипината, глицерина и толуилендиизоцианата (ТДИ). Было установлено, что если физико-механические свойства полиуретановых эластомеров не зависят от температуры и давления, при которых осуществлялась реакция олигомерного полизэфира с толуилендиизо-



Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок структуры полиуретана ($\times 3000$)

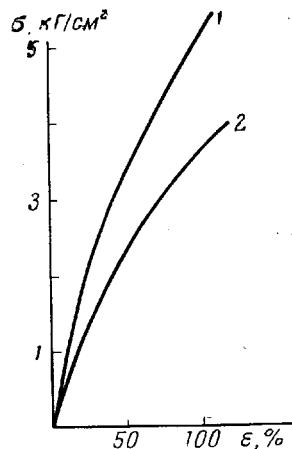


Рис. 2. Кривые растяжения для образца, содержащего ленточные структурные образования (1) и бесструктурного образца (2)

цианатом и глицерином, то получение полиуретановых каучуков из раствора (полизэфир + толуилендиизоцианат + глицерин + растворитель) приводило к образованию продуктов с существенно отличными физико-механическими свойствами.

Причиной этого являются различия в надмолекулярной структуре полимеров, получаемых без растворителя и в среде последнего. Растворитель (диоксан) разрушает ленточные надмолекулярные структуры исходного полизэфира, в результате чего в растворе формируется бесструктурный эластомер. Образование в нем в процессе синтеза сетки пространственных связей препятствует возникновению ленточных образований после удаления растворителя из полимера. В полиуретане, получаемом