

реплики отмывали от каучука хлороформом, наносили на медную сетку и рассматривали под электронным микроскопом.

Оказалось, что в жидких каучуках СКН-18 в процессе полимеризации образуются относительно крупные (до 5 мкм), устойчивые к механическому воздействию агрегаты. Аномально вязкий каучук (кривая 1, рис. 1) наряду с мелкоглюбулярной структурой имеет образовавшиеся при полимеризации агрегаты глобул с четко выраженной поверхностью раздела (рис. 2, а).

В образце 2 подобные образования отсутствуют (рис. 2, б). Представленные данные позволяют сделать вывод, что наличие агрегатов из глобул в одном из образцов обуславливает его аномальную вязкость в области малых напряжений сдвига.

E. B. Грузинов, A. И. Крашенинников, [З. Я. Берестнева]

M. A. Лагутин, B. A. Морозов

Поступило в редакцию
15 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Крашенинников, В. А. Морозов, В. П. Шаболдин, Л. Я. Галишникова, Высокомолек. соед., А14, 274, 1972.
2. А. А. Трапезников, Вестн. АН СССР, 1960, № 6, 70.

УДК 541.64:536

МУЛЬТИПЛЕТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ В ГЛАВНОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ

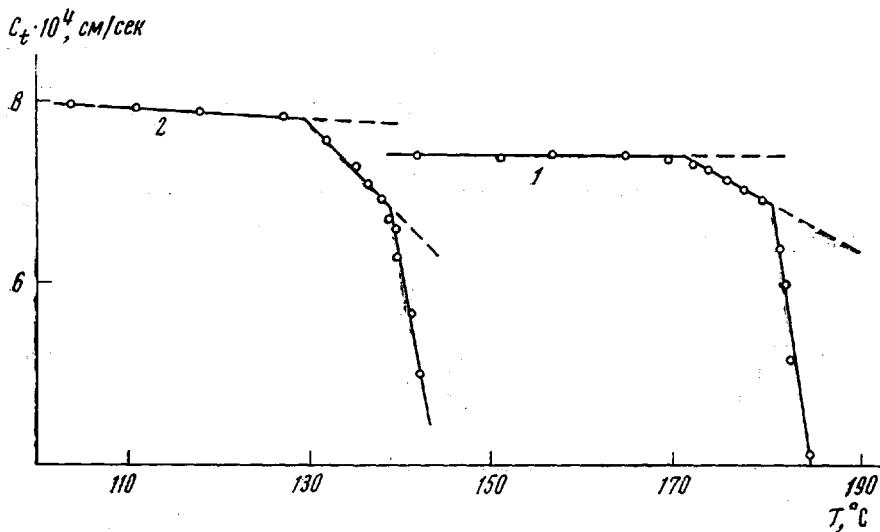
При изучении вязкоупругого поведения ряда аморфных полимеров, таких как полисульфон (ПСФ), поликарбонат (ПК) и другие низкочастотными акустическими методами нами обнаружено, что в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние в этих полимерах наблюдаются два температурных перехода, которые легко обнаруживаются по изменению температурного коэффициента скорости звука.

На рисунке (кривая 1) приведена температурная зависимость низкочастотной скорости поперечных волн $C = \sqrt{G'}/\rho$ (где G' – действительная часть комплексного динамического модуля сдвига, ρ – плотность) ПСФ марки П-1700 ($\rho = 1,242 \text{ г/см}^3$), полученная при измерениях на крутильном маятнике на частоте $f \approx 1 \text{ гц}$. Известно [1], что C линейно зависит от температуры, а наклон кривой $C = f(T)$ изменяется в тех точках, где изменяется характер молекулярной подвижности. Из рисунка (кривая 1) видно, что в области перехода ПСФ из стеклообразного состояния в высокоэластическое наблюдаются два температурных перехода, кажущиеся энергии активации которых близки и составляют 130 (172°) и 140 ккал/моль (181°). Аналогичная картина, полученная и для ПК марки «макролон» ($\rho = 1,200 \text{ г/см}^3$), приведена на кривой 2. На кривой $C = f(T)$ наблюдаются два перехода при 129 и 139°.

Мы считаем, что существование двойных переходов, обусловленных стеклованием, связано с тем, что в линейных аморфных полимерах возможны разные уровни надмолекулярной организации. Естественно предположить, что температурный переход, фиксируемый на графике $C = f(T)$ при более низкой температуре, связан с «размораживанием» микроброуновского сегментального движения в более рыхлых и менее

упорядоченных областях аморфного полимера. Второй температурный переход в этой области, видимо, обусловлен «размораживанием» сегментального движения в более упорядоченных или более плотно упакованных областях полимера.

Любопытно, что измерения, проведенные ранее [2] в аморфном поливинилхлориде (ПВХ), также показали существование двух переходов



Температурная зависимость скорости звука для ПСФ (1) и ПК (2)

в области стеклования. С высказанный точки зрения становится понятной причина существования перехода в ПВХ, находящегося на 20° ниже его температуры стеклования.

Можно ожидать, что двойные температурные переходы в области стеклования являются типичными для многих линейных аморфных полимеров, и этот эффект имеет общий характер.

И. И. Перепечко, О. В. Старцев

Поступило в редакцию
22 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед., **B9**, 416, 1967.
2. И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Л. А. Бодрова, Л. О. Бунина, Высокомолек. соед., **B10**, 507, 1968.