

чинами констант инициирования k' , найденными методом ингибиранной полимеризации, а также рассчитанными графически из зависимости $\frac{1}{w}$ от $\frac{1}{[I]^{0.5}} k'''$ (рис. 4), что позволяет убедиться в их достоверности. Таким образом, полученные новые хелаты являются активными инициаторами полимеризации ММА и стирола. Благодаря более высокой растворимости в органических растворителях по сравнению с БААТФ, БААМ может быть использован для полимеризации акриловых эфиров и других мономеров в широком диапазоне концентраций.

Найденные значения соотношений $k_p / k_o^{0.5}$ находятся в известных пределах литературных данных для полимеризации ММА (0,085) [11] и стирола (0,073) [12], инициированных перекисями.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
20 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Л. Л. Пушкарева, Е. Д. Андреева, деп. ВИНИТИ 28.10.75 г. № 3103—75.
2. К. В. Белогородская, В. Г. Шибалович, Г. И. Иванова, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., А17, 370, 1975.
3. Ф. Тюдеш, Т. Бережных-Фельдеш, М. Азори, Acta chim. hung., 24, 91, 1960.
4. Х. С. Баадасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
5. Ф. Тюдеш, Т. Бережных-Фельдеш, М. Шимони, Высокомолек. соед., А9, 2284, 1967.
6. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
7. Г. В. Леплягин, Г. В. Антонова, С. Р. Рафиков, Р. Р. Файзуллов, Е. Е. Заев, В. А. Пономарева, Ю. Г. Гречишников, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 754.
8. М. Д. Гольфейн, Э. А. Рафиков, Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, А. В. Трубников, Высокомолек. соед., А17, 1671, 1975.
9. G. Schulz, G. Henrici-Olive, S. Olive, J. Phys. Chem., 27, 1, 1961.
10. А. И. Шатеншнейер, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. М. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весовому распределению полимеров, «Химия», 1964.
11. Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А16, 2635, 1974.
12. Д. Хэм, Полимеризация виниловых мономеров, «Химия», 1973.
13. Е. М. Таркова, Диссертация, 1975.

УДК 541.64:539(55+3)

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННОЙ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИКАРБОНАТА

И. И. Перепечко, А. В. Проказов, А. М. Тарасов,
Р. Г. Гумен

Поликарбонатная (ПК) пленка последние годы находит все более широкое применение в различных областях современной техники. Тем не менее, вязкоупругие свойства этой пленки, ее структура и, в частности, влияние ориентации на вязкоупругое поведение почти не изучались. В связи с этим мы попытались изучить вязкоупругие свойства ПК-пленки в интервале температур $-180 - +160^\circ$ ультразвуковым импульсным методом. Целью данной работы являлось также изучение влияния ориентации на вязкоупругое поведение поликарбоната.

Вязкоупругие свойства (динамический модуль Юнга и скорость ультразвука) измеряли на автоматическом ультразвуковом спектрометре [1] при частоте звука

200 кг/с. Точность измерения значений скорости звука 0,5%. Для поддержания и измерения температуры использовали программный регулятор температуры типа РТП-2, собранный на тиристорах. При изучении температурных зависимостей температуру изменяли по линейной программе со скоростью 2 град/мин. В качестве образцов использовали узкие (ширина около 1 мм) полоски ПК-пленки. Длина акустического пути в исследуемом образце составляла 40 мм. Нами были изучены образцы ПК-пленки, вытянутой с различной кратностью при температурах 100, 125, 140, 160, 178 и 190°. Толщина исходной изотропной пленки составляла 20 мкм.

Наибольшая величина скорости звука C в ориентированных образцах наблюдается в пленках, вытянутых при 100°. Результаты наших измерений проведенных при температуре 20° в этой серии образцов, представлены в таблице, из которой видно, что при вытяжке пленки в 2 раза скорость звука возрастает на 465 м/сек.

Представляло интерес оценить степень ориентации исследованной пленки. Ввиду того, что пленка была аморфная, методами рентгеноструктурного анализа сделать этого не удалось. Поэтому для расчета нами была использована известная формула Мозли [2]. Результаты расчетов фактора ориентации $\bar{\alpha}$ и угла дезориентации $\bar{\theta}$ даны в таблице.

Скорость звука, фактор ориентации по Германсу и средний угол дезориентации в ориентированной ПК-пленке

Кратность вытяжки	$C, \text{м/сек}$	$\bar{\alpha}$, рассчитанный		$\bar{\theta}$, рассчитанный	
		по Мозли	по формуле (1)	по Мозли	по формуле (1)
1,0	1565	0	0	54°15'	54°15'
1,2	1740	0,19	0,31	45°30'	42°30'
1,4	1870	0,30	0,48	43°	36°
1,7	1960	0,36	0,58	40°30'	32°
2,0	2030	0,41	0,65	39°	29°

Однако возникает сомнение в правильности значений степени ориентации, рассчитанных по формуле Мозли, так как эти значения для высокоориентированной пленки получаются явно заниженными. В работе [3] было показано, что формула Мозли в случае аморфных полимеров может использоваться лишь при условии, что $C_{02}^2/C_{01}^2 \leqslant 1$, где C_{01} — скорость звука в предельно ориентированном образце полимера, C_{02} — в изотропном. Длительное время казалось, что это соотношение всегда выполняется для аморфных ориентированных полимеров. Например, в аморфном ПЭТФ $C_{01} = 7500$, а $C_{02} = 1500 \text{ м/сек}$ [1, 4], и в этом случае $C_{02}^2/C_{01}^2 \leqslant 1$. Мы предприняли попытку экспериментально определить величину C_{01} в предельно ориентированном при данной надмолекулярной организации ПК. Она оказалась равной 2550 м/сек. Следовательно, вышеуказанный критерий применимости формулы Мозли в данном случае не выполняется.

Определив C_{01} , мы могли, пользуясь более общими формулами, полученными ранее [4], рассчитать степень ориентации ПК-пленки. Результаты этих расчетов приведены в таблице. Расчеты проводились по формуле

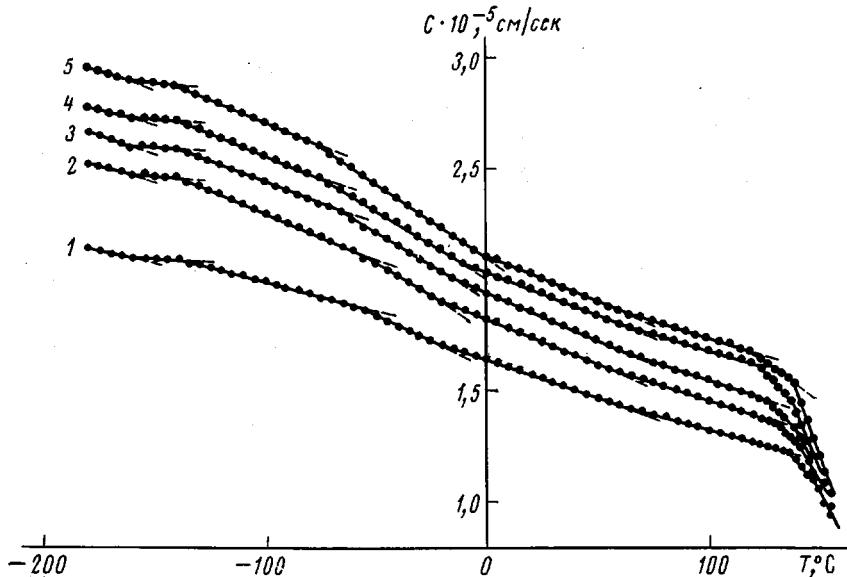
$$\bar{\alpha} = (1 - C_{02}^2/C^2)/(1 - C_{02}^2/C_{01}^2) \quad (1)$$

Сравнение значений $\bar{\alpha}$ и $\bar{\theta}$, рассчитанных по формулам Мозли и (1), позволяет утверждать, что формула Мозли может приводить к неверным значениям ориентации даже в случае ориентированного аморфного полимера.

Следует заметить, что температура вытяжки существенно влияет на степень ориентации ПК-пленки. Наибольшая ориентация в наших экспериментах была достигнута при 100°. В этом случае скорость звука изменяется от 1565 м/сек в исходной пленке до 2030 м/сек в пленке, подвергнутой двукратной вытяжке. Вытяжка в 9 раз с той же скоростью при 190°

приводит к увеличению скорости звука по сравнению с исходной пленкой лишь на 60 м/сек, т. е. вытяжка почти не ведет к ориентации.

Исследование температурной зависимости скорости звука позволило судить о молекулярной подвижности в ПК-пленке, а также сделать некоторые выводы о влиянии на эту подвижность ориентации. Результаты наших измерений представлены на рисунке, из которого видно, что ориентация вызывает смещение некоторых температурных переходов в сторону более высоких или, наоборот, более низких температур. Так, релаксационным процессом, обусловленным «размораживанием» заторможенного



Зависимость скорости звука от температуры в аморфной пленке поликарбоната:

1 — исходный образец, 2—5 — образцы, вытянутые при 100° в 1,2; 1,4; 1,7; 2,0 раза соответственно

вращения фениленовых групп, можно объяснить переходы, наблюдающиеся в изотропной ПК-пленке при -55 и -20° . С ростом же степени ориентации протяженность этого перехода возрастает, а температура, при которой становится возможным заторможенное вращение фениленовых групп, смещается в сторону более низких температур. Интересно, что оба температурных перехода, расположенных в главной релаксационной области (в изотропной пленке первый из них расположен при 137° , второй (стеклование) — при 149°), смещаются в сторону более низких температур с увеличением ориентации.

Глазовский государственный
педагогический институт им.
В. Г. Короленко

Поступила в редакцию
23 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. W. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 216, 1960.
3. И. И. Перепечко, Механика полимеров, 1969, 437.
4. И. И. Перепечко, В. А. Гречишкян, Высокомолек. соед., A15, 1016, 1973.