

концентрации. Это свидетельствует о том, что в данных условиях все активные радикалы погибают в реакциях с нитроксильными, однако при изменении концентрации НР меняется длина цепи окисления. Если предположить, что скорость расходования НР равна скорости инициирования в этой системе, то в условиях эксперимента длина цепи при сенсибилизированном бензилом окислении каучука уменьшается с 16 до 9 при концентрации НР  $3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л и до 5 при концентрации НР  $6,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Из этих данных следует также, что в условиях сенсибилизированного окисления НР действуют практически по химическому механизму, так как увеличение начальной концентрации НР и изменение концентрации НР по ходу процесса практически не влияет на скорость расходования сенсибилизатора (а следовательно, и на скорость инициирования), но в присутствии НР значительно снижается скорость окисления полимера.

Выражаем благодарность А. Б. Шапиро за предоставленные образцы стабильных нитроксильных радикалов и участие в обсуждении результатов работы.

Институт химической  
физики АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию  
1 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Шапиро, Л. П. Лебедева, В. И. Сускина, Г. Н. Антипина, Л. Н. Смирнов, П. И. Левин, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., A15, 2673, 1973.
2. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A16, 2313, 1974.
3. М. Б. Нейман, Успехи химии, 33, 28, 1964.
4. Ю. Б. Шилов, Р. М. Батталова, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 207, 388, 1972.
5. А. Л. Бучаченко, Оптика и спектроскопия, 22, 554, 1967.
6. А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 44, 2171, 1975.
7. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970, стр. 190, 191, 208.
8. S. W. Beavan, D. Phillips, Europ. Polymer J., 10, 593, 1974.

---

УДК 541.64:539.3:534.8

#### ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА СКОРОСТЬ ЗВУКА В ПЛЕНКЕ ПОЛИКАРБОНАТА

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

Несмотря на широкое использование в современной промышленности пленок поликарбоната (ПК), особенности их вязкоупругих свойств еще мало изучены; кроме того, в литературе почти нет данных о влиянии ориентации и кристалличности на эти свойства. Поэтому мы попытались средствами акустической спектроскопии провести сравнительное изучение одной из характеристик (скорости звука) вязкоупругого поведения аморфной и кристаллической пленок ПК в изотропном и ориентированном со-

стояниях в интервале температур  $-180 - +180^\circ$ . Методика проведения акустических измерений и подготовка образцов аналогичны используемым ранее [1]. Относительная погрешность в определении скорости звука  $C$  не превышала 0,5%, ошибка в нахождении температурных переходов, несущих информацию о молекулярной подвижности в полимере, составляла 1°.

Из рис. 1, на котором приведены результаты измерений  $C$  при комнатной температуре в кристаллических пленках ПК, вытянутых при температурах вытяжки  $T_b$  140 и 190° с различной кратностью вытяжки  $\lambda$ , видно,

Рис. 1. Зависимость скорости звука  $C$  от кратности вытяжки  $\lambda$  при 20° в кристаллических пленках ПК, вытянутых при 140 (1) и 190° (2)

Рис. 2. Температурные зависимости скорости звука в аморфной и кристаллической изотропных (1 и 2) и ориентированных (3 и 4) пленках ПК

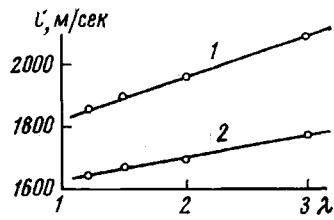


Рис. 1

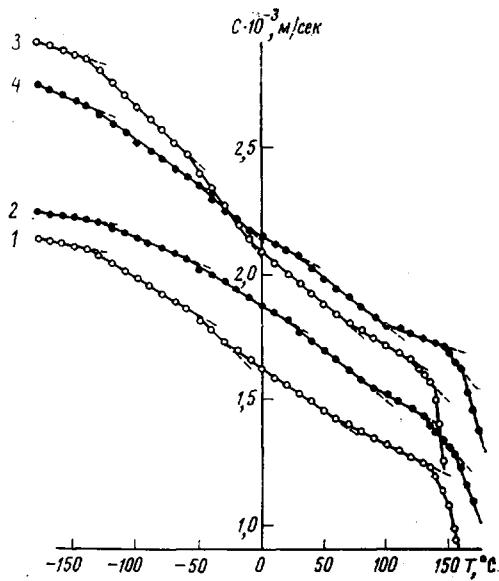


Рис. 2

что значения  $C$  в пленке зависят и от  $T_b$  и от  $\lambda$  образца, причем для обеих серий образцов сохраняется линейная зависимость  $C(\lambda)$ , однако для пленки с  $T_b=140^\circ$  (что несколько ниже температуры стеклования  $T_c$  ПК) возрастание  $C$  с ростом  $\lambda$  более заметное, чем для образцов с  $T_b=190^\circ$  (выше  $T_c$  ПК). Так, при росте  $\lambda$  от 1,2 до 3,0 относительное изменение величины  $C$  в пленке с  $T_b=140^\circ$  составляет  $\sim 13\%$ , тогда как для образцов, вытянутых при  $190^\circ$ ,  $\sim 8\%$ .

Из рентгенографических измерений нами установлено, что для образцов, ориентированных при 140 и 190° и имеющих одинаковую  $\lambda$ , значения степени кристалличности  $\chi$  также одинаковы и уменьшаются от 0,30 до 0,23 при увеличении  $\lambda$  от 1,2 до 3,0. Следовательно, рис. 1 отмечает еще и тот факт, что в образцах кристаллической пленки ПК при одинаковых  $\lambda$  и  $\chi$  величина  $C$  различна и зависит от  $T_b$ , которая в данном случае определяет степень молекулярной ориентации.

По-видимому, при  $T_b > T_c$  вытяжка пленки ПК сопровождается конкуренцией двух эффектов: с одной стороны, происходит ориентация сегментов полимерных цепей вдоль оси вытяжки, с другой — интенсивная сегментальная подвижность нарушает эту ориентацию. Поскольку основной эффект ориентации заключается, как известно, в увеличении значений  $C$ , измеренных в направлении оси вытяжки, то неудивительно, что значения  $C$  в пленках с  $T_b=190^\circ$  (когда интенсивное движение микроброуновского типа способствует релаксации ориентированных полимерных цепей) оказываются меньшими, чем в образцах, ориентированных при 140° (ког-

да интенсивное сегментальное движение «заморожено») с той же кратностью вытяжки.

О молекулярной подвижности пленки ПК и о влиянии на эту подвижность кристалличности можно судить по рис. 2 (кривые 1 и 2), откуда видно, что молекулярная подвижность в аморфной и кристаллической пленках имеет почти одинаковый характер в интервале температур  $-180 - +135^\circ$ . Излом на температурной зависимости скорости звука при  $150^\circ$  соответствует  $T_c$  аморфной пленки,  $T_c$  кристаллического ПК оказывается большей  $-158^\circ$ , т. е. кристаллизация ведет к стабилизации полимера. Однако температуры  $136^\circ$  для аморфного и  $134^\circ$  для кристаллического ПК, соответствующие началу «размораживания» интенсивного сегментального движения в неупорядоченных областях аморфного полимера или в неупорядоченных областях аморфной матрицы кристаллического полимера, практически одинаковы, и это еще раз свидетельствует о том, что разница в  $T_c$  аморфной и кристаллической пленок обусловлена наличием кристаллитов в последней.

Из кривых 3 и 4 (рис. 2) видно, как влияет на скорость звука пленок ПК молекулярная ориентация. Кривая 3 соответствует аморфной пленке, вытянутой при  $125^\circ$  (на  $25^\circ$  ниже  $T_c$  полимера) с  $\lambda=2,0$ ; кривая 4 относится к закристаллизованной пленке, ориентированной при  $140^\circ$  (на  $18^\circ$  ниже  $T_c$  кристаллического изотропного образца) с  $\lambda=3,0$ . Обе эти пленки имели почти одинаковые показатели среднемолекулярной ориентации: 0,40 для аморфной и 0,38 для кристаллической. Оценка фактора ориентации  $\bar{\alpha}$  из акустических измерений выполнена в соответствии с работой [1]. Интересно, что если для изотропных пленок (кривые 1 и 2)  $C$  в кристаллическом образце во всем исследованном интервале температур выше, чем в аморфном образце, и только в области низких температур различие несколько уменьшается, то такой картины не наблюдается для ориентированных образцов с одинаковым  $\bar{\alpha}$ . Действительно, в области положительных температур  $C$  в ориентированной кристаллической пленке немногого (на  $\sim 5\%$ ) выше соответствующих значений в аморфном образце, но так продолжается лишь до  $-25^\circ$ . При температурах ниже  $-25^\circ$  величина  $C$  в аморфной пленке становится большей, чем в кристаллическом образце, причем, при  $-110^\circ$  разница достигает 160 м/сек ( $\sim 7\%$ ). Отсюда следует, что в ориентированном ПК  $C$  может аномально зависеть от  $\chi$ , уменьшаясь при переходе от аморфного ориентированного образца к закристаллизованному, а температура  $-25^\circ$  является в данном случае своеобразной «точкой инверсии» этой зависимости. Эффективность межмолекулярного взаимодействия в аморфном образце в области температур ниже  $-25^\circ$  оказывается выше, чем в кристаллической пленке, однако с повышением температуры вязкоупругие свойства аморфной пленки меняются более резко, чем кристаллической, и вплоть до  $20^\circ$  температурный коэффициент скорости звука для аморфного образца (кривая 3) в  $\sim 1,5$  раза больше, чем для кристаллического (кривая 4). В главной релаксационной области у ориентированных пленок произошли существенные по сравнению с изотропными образцами изменения в положении температурных переходов. Так, в кристаллической пленке  $T_c$  стала на  $4^\circ$  выше после ориентации образца, причем температура, при которой «размораживается» сегментальная подвижность неупорядоченных областей аморфной прослойки полимера, повысилась до  $146^\circ$  против  $134^\circ$  в изотропном образце. О понижении  $T_c$  аморфной пленки ПК после ее ориентации мы отмечали в [1].

Глазовский государственный педагогический  
институт им. В. Г. Короленко

Поступила в редакцию  
1 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, А. В. Проказов, А. М. Тарасов, Р. Г. Гумен, Высокомолек. соед., Б18, 716, 1976.