

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) X

1968

№ 9

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 661.728.82:678.01:53

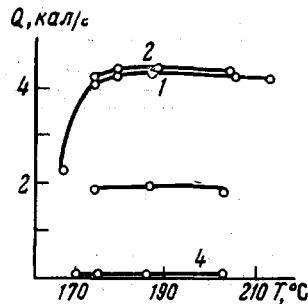
ВЛИЯНИЕ НАРУШЕНИЯ РЕГУЛЯРНОСТИ МАКРОМOLEКУЛ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что большинство триэфиров целлюлозы проявляют способность к кристаллизации [1]. Совсем недавно в работе [2] было показано, что частичное омыление триацетата целлюлозы в случае протекания процессов ацетилирования и омыления в гомогенных условиях сохраняет способность кристаллизации продуктов. В случае же протекания указанных процессов в гетерогенных условиях кристаллизации продуктов не происходит.

Представляло интерес прямым методом обнаружения фазовых переходов в полимерах исследовать кристаллизацию триацетатов целлюлозы и продуктов их частичного омыления, полученных в гомогенных и в гетерогенных условиях ацетилирования и омыления. В настоящей работе, как и в работе [3] по исследованию подобных фазовых превращений в полимерах, был использован метод микрокалориметрии Кальве, точность измерений которого составляет $\pm 1,5-2,0\%$.

В качестве объектов исследования были взяты ацетаты целлюлозы с содержанием связанный уксусной кислоты 1—62,5 (ТАЦ_{гет}) и 2—60% (АЦ_{гет}), для получения которых процессы ацетилирования и частичного омыления были проведены в гетерогенных условиях, а также ацетаты целлюлозы с содержанием связанный уксусной кислоты 3—62,4 (ТАЦ_{гом}) и 4—59,4% (АЦ_{гом}), полученные в гомогенных условиях. Образцы готовили в виде пленок испарением растворителя из растворов ацетатов целлюлозы в смеси метиленхлорида с метанолом (9 : 1) при комнатной температуре на зеркальных стеклах. Остатки растворителей были удалены при выдерживании пленок в вакуумном сушильном шкафу при 30°. В целях получения кристаллических образцов ацетатов целлюлозы часть пленок была отожжена при 220° в вакуумном сушильном шкафу в течение 4 час. и медленно охлаждена до комнатной температуры. Во избежание термоокислительных процессов при проведении опытов в температурной области выше 166° [4] образцы пленок ацетатов целлюлозы помещали в ампулы, предварительно отвакуумированные и заполненные гелием. Фазовый переход контролировали рентгеноструктурным методом.



Величины тепловых эффектов процессов кристаллизации ацетатов целлюлозы при различных температурах:

- 1 — ТАЦ_{гет}, 2 — ТАЦ_{гом}
3 — АЦ_{гом}, 4 — АЦ_{гет}

Положительный тепловой эффект, сопровождающий процесс кристаллизации, был зафиксирован в случае ТАЦ_{гом}, ТАЦ_{гет} и АЦ_{гом} при температурах выше 165—170°. В случае же пленок из АЦ_{гет} в исследованной температурной области подобный эффект не проявлялся. На рисунке представлены численные значения обнаруженных тепловых эффектов кристаллизации ацетатов целлюлозы.

Поступило в редакцию
19 I 1968

*П. В. Козлов, М. И. Родионова,
В. А. Холлер, Л. Н. Рыбина*

ЛИТЕРАТУРА

1. R. St. J. Mapley, J. Polymer Sci., 47, 509, 1960; B. G. Rambur, R. W. Nol, J. Polym. Sci., 51, 337, 1961; П. В. Козлов, О. П. Козьмина, Ван Най-чан, П. А. Славецкая, Чжоу Энь-ло, Докл. АН СССР, 139, 5, 1964; П. В. Козлов, В. Б. Рыжов, Н. Д. Бурханова, Докл. АН СССР, 154, 430, 1964; В. Б. Рыжов, Н. Д. Бурханова, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 6, 1471, 1964; В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139; J. Schurz, H. Nemetsleger, H. Rippa, Holzforschung, 18, 142, 1964.
2. В. Н. Лалева, П. В. Козлов, К. Д. Димов, Высокомолек. соед., Б9, 568, 1967.
3. Т. Б. Коротаева, В. А. Холлер, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., Б10, 190, 1968.
4. М. П. Козлов, О. П. Козьмина, С. Н. Данилов, Ж. прикл. химии, 36, 622, 1963.

УДК 678.01:53

О КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ХАРАКТЕРЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ МАЛЫХ ДОБАВОК ПЛАСТИФИКАТОРА

Глубокоуважаемый редактор!

При изучении пластификации кристаллического сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом состава 85 : 15 малыми добавками (до 15 вес. %) дибутилсебацината (ДБС) мы обнаружили, что температура стеклования (T_c) смесей в значительной степени зависит от времени предварительного их прогрева при 50°. Зависимость эта имеет сложный вид и характеризуется наличием нескольких максимумов и минимумов (рис. 1). T_c определялась по деформации порошков методом порошковой

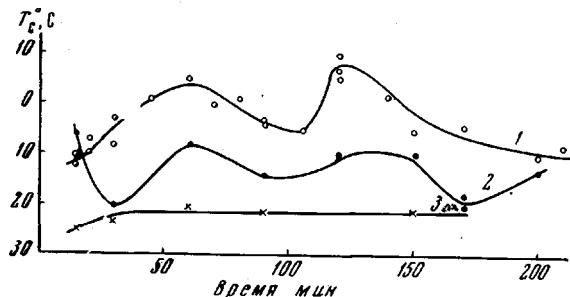


Рис. 1. Зависимость T_c сополимера с разным содержанием ДБС от времени предварительного прогрева при 50°:

1 — 5; 2 — 10; 3 — 15% (T_c определяли методом порошковой термомеханики)