

Положительный тепловой эффект, сопровождающий процесс кристаллизации, был зафиксирован в случае ТАЦ<sub>гом</sub>, ТАЦ<sub>гет</sub> и АЦ<sub>гом</sub> при температурах выше 165—170°. В случае же пленок из АЦ<sub>гет</sub> 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

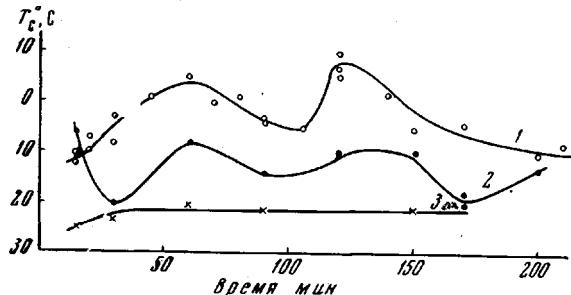


Рис. 1. Зависимость  $T_c$  сополимера с разным содержанием ДБС от времени предварительного прогрева при 50°:

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

термомеханики [1, 2]. ДБС вводился в полимер в растворе этилового спирта, который затем испаряли при комнатной температуре при интенсивном перемешивании.

Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением содержания ДБС «амплитуда колебаний»  $T_c$  уменьшается (максимально  $20^\circ$  при 5%,  $12^\circ$  при 10% и практическое отсутствие колебаний при 15%). Контроль-

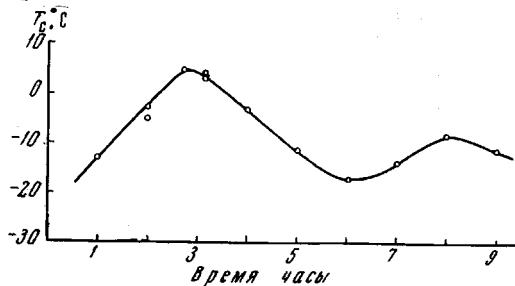


Рис. 2. Зависимость  $T_c$  сополимера с 5% ДБС от времени предварительного прогрева при  $50^\circ$  ( $T_c$  определяли рефрактометрически)

ный прогрев сополимера без добавления пластификатора не изменяет  $T_c$ . На рис. 2 приведена аналогичная зависимость  $T_c$  для сополимера с 5% ДБС, полученная рефрактометрическим методом из температурной зависимости коэффициента преломления образцов в виде тонких пленок [3]. Пленки готовились из раствора в циклогексаноне поливом на стеклянную поверхность с последующим вакуумированием при комнатной температуре в течение нескольких суток. Она также имеет колебательный характер.

Мы предполагаем, что колебательный характер изменений  $T_c$  кристаллического полимера связан со структурными превращениями в нем, что подлежит дальнейшему изучению.

Поступило в редакцию  
23 II 1968

И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Крапивина, С. А. Аржаков, И. Н. Разинская, Высокомолек. соед., 8, 815, 1966.
2. Н. А. Окладников, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 8, 1191, 1966.
3. R. H. Wiley, J. Polymer Sci., 2, 10, 1947; 3, 455, 1948; 5, 609, 1950.

УДК 661.728.86:678.01:54

## НОВАЯ РЕАКЦИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЗЫ С БРОМАЛЕМ

Глубокоуважаемый редактор!

При исследовании взаимодействия нитроцеллюзы (НЦ) с бромалем нами было найдено, что реакция не ограничивается образованием полуацеталей бромалля, а протекает более глубоко с участием нитратных групп. Это первый пример количественного замещения нитроэфирных групп реагентом, который обладает в большей степени электрофильными, чем нуклеофильными, свойствами.