

полимера. Это возможно лишь в том случае, когда образующиеся перекисные радикалы взаимодействуют между собой в клетке с выделением двуокиси углерода. В результате такого процесса может возникнуть сложно-эфирная связь. Наличие эфирных связей в термически обработанном полистироле было доказано спектроскопически и омылением полимера щелочью в смеси бензола и спирта.

Выводы

1. Изучена кинетика термического распада ряда полимерных перекисей в процессе блочной полимеризации стирола и в твердом полимере. Установлено, что для всех исследованных перекисей распад идет по мономолекулярному механизму.

2. Энергии активации и константы мономолекулярного распада различных перекисей имеют близкие численные значения, за исключением полимерных перекисей глутаровой и адипиновой кислот. У последних значения констант распада ниже, что обусловлено их плохой растворимостью в стироле и вытекающей из этого стабилизацией перекисных связей.

3. Термическое разложение перекисных связей в переосажденном полистироле происходит медленнее, чем в непереосажденном.

4. В результате разложения перекиси возникают эфирные группировки и выделяется двуокись углерода; молекулярный вес полимера при этом заметно не изменяется.

Львовский государственный
университет им. И. Франко

Поступила в редакцию
7 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Укр. химич. ж., **33**, 380, 1967.
2. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., **8**, 1299, 1966.
3. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Укр. химич. ж., **29**, 1072, 1963.
4. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Л. Н. Бондарчук, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 131.
5. Н. С. Цветков, М. Б. Фагараш, Высокомолек. соед., **5**, 1002, 1963.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 115.

УДК 662.231.2 + 678.01:53

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Г. А. Сорокин, И. В. Тишунин, Е. Н. Фоминых

Известно, что нитроцеллюлозу (НЦ) нельзя перевести из стеклообразного состояния в высокоэластическое простым нагреванием, так как температура этого перехода лежит выше ее температуры разложения. Переработка в изделия при температурах, исключающих заметное химическое разложение, возможна лишь при пластификации НЦ. Значительного понижения температуры стеклования (T_c) НЦ достигают как при введении молекулярных, так и межпачечных пластификаторов [1]. Одним из пластификаторов НЦ, широко используемых на практике, является нитроглицерин (НГЦ). Однако до настоящего времени окончательно не выяснены предел термодинамической совместимости НГЦ с НЦ, тип пластификации и значения T_c системы в зависимости от содержания НГЦ. Эти обстоятельства обусловили постановку исследования, результаты которого приведены в настоящей работе.

Исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА); с помощью этого метода определена зависимость T_c НЦ от количества НГЦ, по характеру которой судили как о типе пластификации [1], так и о пределе совместимости указанной системы [2].

Экспериментальная часть

Исследовали НЦ (содержание азота 12%) и НГЦ, удовлетворяющие требованиям ГОСТ. Количественное содержание НГЦ в НЦ изменяли от 11 до 50 вес. %. Образцы готовили следующим образом: НЦ перемешивали в водной среде при 50° в течение 20 мин. Затем вводили НГЦ и перемешивание продолжали в течение одного часа. После этого воду отжимали на центрифуге, а массу обрабатывали на вальцах при 90° до получения однородного прозрачного полотна. Количество прокаток для всех образцов было постоянным. Содержание НГЦ в образцах определяли после вальцевания. Перед опытом образцы отжигали при температуре 80° в течение 2 час. и дополнительно контролировали содержание НГЦ взвешиванием. Образцы охлаждали со скоростью 10° в мин. до температуры —180° и затем нагревали с той же скоростью до 100°. Термограммы регистрировали при нагревании; навески образцов — 0,04—0,06 г; эталон — окись алюминия, точность определения $T_c \pm 0,5^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Как и ожидалось, на термограмме непластифицированной НЦ отсутствуют какие-либо изменения хода кривой вплоть до температуры начала термического разложения (рис. 1). На термограммах всех исследованных двойных систем отмечаются переходы в области плюсовых температур,

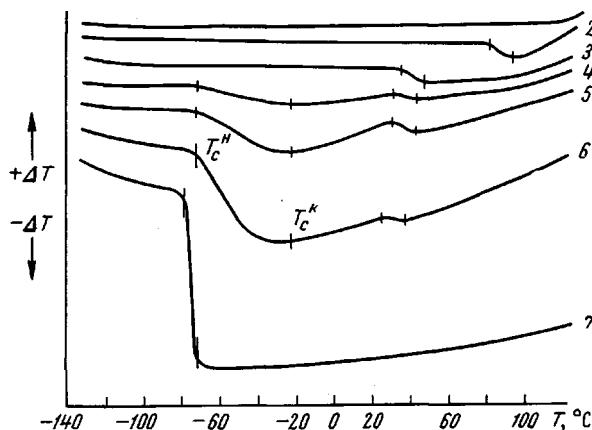


Рис. 1. Термограммы НЦ, содержащего НГЦ в количестве, мол. %:

1 — 0; 2 — 12,5; 3 — 27,5; 4 — 31; 5 — 41; 6 — 53, 7 — НГЦ

вызванные размягчением стеклообразного полимера [3]. Температурная область размягчения образцов составляет 10—12°; за T_c принимали среднюю температуру этой области.

Оба изучаемых нами вещества полярны. Для понимания механизма пластификации подобных веществ интересно было проверить выполнение правила мольных долей. Поэтому на рис. 2 представлена зависимость T_c от содержания мольных долей пластификатора.

Как видно, удовлетворительное пропорциональное снижение T_c наблюдается при введении до 25—30 мол. % НГЦ. Дальнейшее увеличение содержания НГЦ в системе практически не изменяет T_c . Подобная зависимость T_c характерна для пластификаторов смешанного типа. На основании рис. 2 можно утверждать, что молекулярный механизм пластификации сохраняется для относительно небольшого количества НГЦ. Дальнейшее увеличение содержания НГЦ ведет к межпачечной пластификации, обусловленной ограниченной растворимостью НЦ в НГЦ.

На термограммах НЦ с содержанием НГЦ до 30 мол. % обнаружен только один переход, который, как указывалось, вызван размягчением стеклообразной системы. Термограммы НЦ с более высоким содержанием

НГЦ обладают еще одним переходом, так же характерным для размягчения стекла (назовем его вторым переходом). Температурная область второго перехода составляет около 50° , а температура его начала (T_c^H) практически совпадает с T_c чистого НГЦ, которая равна -75° .

Зависимость температур начала и конца второго перехода исследуемой системы от содержания НГЦ приведена ниже:

Содержание НГЦ, мол. %	31	38	41	48	53	100
T_c^H	-71	-72	-72	-71	-72	-78
T_c^K	-22	-21	-22	-23	-22	-72
$T_c^H - T_c^K$	49	51	50	48	50	0

Интенсивность второго перехода (величина отклонения кривых от первоначального хода) возрастает пропорционально количеству НГЦ.

Мы полагаем, что второй переход вызван размягчением той части НГЦ, которая термодинамически несовместима с НЦ. Эта часть НГЦ не взаимодействует непосредственно с молекулами НЦ и образует отдельную фазу, проявляющую свои индивидуальные свойства.

Примечателен тот факт, что между результатами, полученными на основе анализа вида термограмм и зависимости температуры стеклования НЦ от количества НГЦ, имеется однозначная взаимосвязь: появление

второго перехода на термограммах и перегиб на зависимости T_c наблюдаются практически при одной и той же концентрации НГЦ.

Молекулы НГЦ в отдельной фазе имеют гораздо большую подвижность, чем его молекулы, образующие раствор НЦ. Однако эта подвижность не достигает значения, характерного для чистого НГЦ, из-за микроскопических размеров пустот между пачками и динамического характера взаимодействия между молекулами пластификатора и полимера [4]. Этим и объясняется весьма широкая температурная область размягчения застеклованного межпачечного НГЦ и смещение ее в сторону более высоких температур по сравнению с T_c чистого НГЦ.

Значения T_c^H и T_c^K второго перехода практически не зависят от концентрации НГЦ. Однако увеличение его содержания приводит к более глубоким изменениям на термограммах после T_c^H .

Таким образом, метод ДТА позволяет характеризовать взаимодействие пластификатора с полимером как по зависимости T_c , так и по появлению на термограммах эффектов, вызванных превращением термодинамически несовмещенной части пластификатора.

На основании полученных результатов можно отнести НГЦ к пластификаторам НЦ смешанного типа и принять количество НГЦ в 30 мол. % за предел термодинамической совместимости с НЦ.

Выводы

1. Методом дифференциального термического анализа установлены тип пластификации нитроцеллюлозы нитроглицерином и предел термодинамической совместимости последнего с нитроцеллюлозой.
2. Показано наличие в несовмещенных системах двух физических пе-

переходов, один из которых вызван стеклованием пластифицированного полимера, а другой — стеклованием термодинамически несовмещенной части пластификатора. Определена температура стеклования нитроглицерина.

Поступила в редакцию
10 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 66, 1964.
2. И. В. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
3. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 7, 28, 1965.
4. Л. Я. Ченборисова, В. С. Ионкин, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., 8, 1810, 1966.

УДК 678.01:53:678.55

О СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДОВ

В. М. Возженников, В. В. Копылов

Простые ароматические эфиры и полиэфиры обладают электрическими и диэлектрическими свойствами, обеспечивающими широкое применение их в электротехнике и радиоэлектронике. Так, поли-2,6-диметилфениленоксид имеет следующие характеристики: пробивное напряжение 500 в/милль; объемное сопротивление $1,3 \cdot 10^{17}$ ом·см; поверхностное сопротивление $4,3 \cdot 10^{17}$ ом [1]; диэлектрическая константа 2,58 при 60, 10^6 и 10^9 гц. Тангенс угла диэлектрических потерь этого полимера почти не меняется в интервале температур от -50 до 120° и частот от 10^2 до 10^6 гц и незначительно повышается при более высоких температурах и частотах [2].

Исследование природы переноса заряда в жидкых фениленоксидах, проведенное на смеси изомеров *пара*- и *мета*-строения четырех-, пяти- и шестизвездных фениленоксидов привело авторов этой работы к заключению об определяющей роли конвенктивных потоков [3].

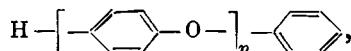
Кристаллическая структура поли-2,6-диметилфениленоксида исследована Прайсом [4]. Найденные межплоскостные расстояния 4,87 (сл.), 4,23 (ср.), 3,42 (ср.), 2,81 (ср.), 2,52 (с.) и 2,07 (ср.) Å отнесены к рефлексам типа (*hko*), что позволило установить ячейку с параметрами: $a = 8,45$, $b = 6,02$ Å, $\gamma = 91^\circ 1'$.

К сожалению, большинство литературных данных об электрических свойствах олигомерных фениленоксидов относится к жидким изомерам, а сведения о кристаллической структуре опубликованы только для твердых высокомолекулярных *n*-изомеров. В то же время метод окислительного полисочетания фенолов позволяет в специальных условиях получать с хорошими выходами набор *n*-полифениленоксидов с молекулярным весом до 1000, ни электрические, ни структурные свойства которых пока не исследованы.

Данная работа посвящена изучению электрических и структурных свойств олигомерных поли-*n*-фениленоксидов.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили на серии фениленоксидов общей формулы:



где n — число звеньев от 1 до 6. В этом ряду отчетливо наблюдается взаимосвязь структурных и электрических характеристик вблизи точки