

кильные радикалы являются вторичными продуктами реакций алкильных радикалов.

В спектрах ЭПР сополимера, γ -облученного при 310°K дозами от ~ 1 до $\sim 25 \text{ Mrad}$, мы не наблюдали сигнала от полиеновых радикалов, о которых сообщалось в статье [11]. Вероятно, в сополимере сопряженные двойные связи не образуются при таких низких дозах облучения (10 Mrad), как это считают авторы указанной работы.

Таким образом, в сополимере, по-видимому, преимущественно образуются фторалкильные радикалы типа R_1 , что предопределется равномерным распределением мономерных звеньев C_2H_4 и C_2F_4 в полимерных молекулах. Однако обнаружение аллильных радикалов при высоких температурах свидетельствует о наличии в сополимере небольшого количества блочных участков, состоящих из этиленовых звеньев.

Выводы

Радиационно-химический выход свободных радикалов в сополимере тетрафторэтилена с этиленом при 77°K составляет $\sim 1,8$. В γ -облученном сополимере обнаружены фторалкильные и аллильные радикалы. Форма спектров ЭПР фторалкильных и аллильных радикалов обратимо зависит от температуры. Установлены температурные области существования этих радикалов.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарльзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 195, 332.
2. Л. В. Черешкевич, Д. Д. Чегодаев, Пласт. массы, 1967, № 11, стр. 28.
3. S. Ohnishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 254, 1962.
4. Э. Р. Клиншпон, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий 1, 242, 1967.
5. T. Matsugashita, K. Shinohara, J. Chem. Phys., 35, 1652, 1961.
6. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, 8, 811, 1960.
7. M. Iwasaki, K. Togiyama, J. Chem. Phys., 47, 559, 1967.
8. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Изд-во СО АН СССР, 1962, стр. 148.
9. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 3, 615, 1962.
10. T. Ishii, Y. Oabata, K. Oshima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan., 10, 495, 1967.
11. R. J. Lontz, W. Gordy, J. Chem. Phys., 37, 1357, 1962.

УДК 678.544:542.65

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ КРИВЫХ

Б. А. Фоменко, Б. В. Васильев, Н. И. Наймарк

В [1] показано, что полученные в гомогенных условиях ацетаты целлюлозы (АЦ) сохраняют способность кристаллизоваться и при степенях замещения значительно ниже предельной. На термомеханических кривых пленок и волокон из аморфной высокозамещенной АЦ, снятых при умеренной постоянной нагрузке, в области температур $210-270^\circ$ име-

ется участок малого наклона [2—4]. Авторами [2] показано, что наличие этого участка обусловлено кристаллизацией образцов в процессе испытания. На этом основании мы предприняли исследование кристаллизации АЦ пленок разной степени замещения в процессе нагревания посредством изучения особенностей их термомеханических кривых.

Исходными продуктами служили АЦ, полученные в гомогенных условиях путем полного замещения гидроксильных групп и последующего омыления. Содержание связанной уксусной кислоты в образцах 1—5 составляло: 60,5; 59,4; 57,4; 55,3; 53,4% к молекулярному весу звена, соответственно. Степень полимеризации всех образцов ~ 300 . Пленки формо-

вали из растворов полимеров в метиленхлориде или ацетоне путем испарения растворителя при комнатной температуре и сушили в вакууме при $60-70^\circ$ до постоянного веса. Толщина пленок 50—

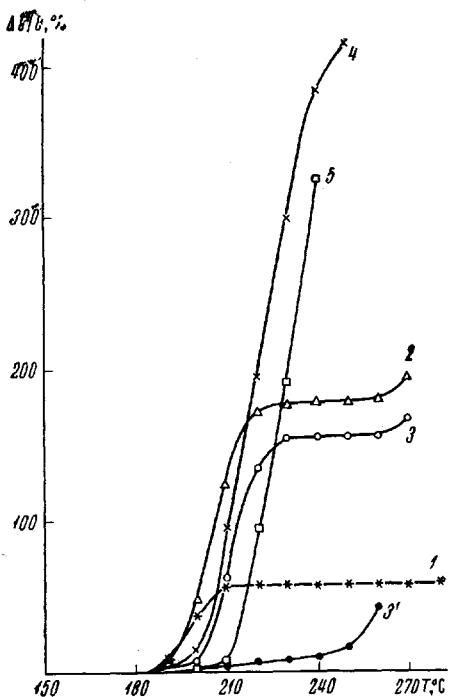


Рис. 1

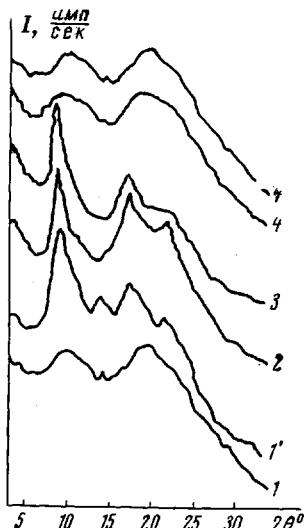


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые АЦ-пленок разной степени замещения. Скорость нагрева 2 град/мин, $\sigma = 40 \text{ г/мм}^2$. Здесь и на рис. 2 номе-ра кривых соответствуют номерам образцов; 3' — образец 3, предвари-тельно прогретый до 240° .

Рис. 2. Дифрактограммы исследованных образцов АЦ:

1 — непрогретый; 1' — прогрет до 230° ; 2 и 3 — прогреты до 240° ; 4 — прогрет до 250° ; 5 — прогрет до 270° .

100 мк. Аморфность их после формования контролировали рентгенографически. Дифрактограммы снимали на установке УРС-50ИМ. Приготовление образцов для съемки и условия съемки такие же, как в [4]. Термомеханические кривые снимали в режиме постоянного растягивающего напряжения (40 г/мм^2) при скорости нагрева 2 град/мин на приборе, описанном в [5].

На рис. 1 (кривые 1—5) представлены термомеханические кривые исследованных пленок. Образец 1 в области расстеклования деформируется на 60%. Выше 210° деформация прекращается, и в области температур $210-280^\circ$ наблюдается горизонтальный участок, отражающий кристаллизацию образца. Образцы 2 и 3, имеющие более низкую степень замещения, в области расстеклования успевают деформироваться значитель но более сильно (на 160—180%), однако и на их термомеханических кривых имеется хорошо выраженный горизонтальный участок, что

свидетельствует о достаточно высокой кристаллизуемости этих ацетатов. АЦ с содержанием связанный уксусной кислоты 55,3% (образец 4) обнаруживает едва заметную тенденцию к кристаллизации (небольшой загиб в конце кривой). Образец 5 не обнаруживает никаких признаков кристаллизации. Кривая 3' на рис. 1 принадлежит образцу 3, предварительно прогретому в свободном состоянии до 240°. Образец в области расстеклования деформируется очень слабо, что является следствием кристаллизации, прошедшей при предварительном прогреве.

На рис. 2 приведены контрольные дифрактограммы, снятые с образцов пленок, прогретых в свободном состоянии. Из них видно, что образцы 1—3, прогретые до 230—240°, хорошо закристаллизованы (с уменьшением степени замещения степень кристалличности несколько падает). Образец 4, прогретый до температур 250 и 270°, рентгенографически кристаллизации уже не обнаруживает.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Н. А. Зайчуковой за предоставление образцов и приготовление пленок.

Выводы

Уменьшение степени замещения ацетатов целлюлозы понижает скорость их кристаллизации (при постоянной скорости нагрева), а образцы гомогенной АЦ с содержанием связанный уксусной кислоты 55,3% в изученных условиях почти полностью лишены способности кристаллизоваться. Термомеханические кривые хорошо отражают особенности кристаллизации изученных материалов в процессе их нагревания.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
8 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Л а л е в а, П. В. К о з л о в, К. Д. Д и м о в, Высокомолек. соед., Б9, 568, 1967.
2. В. Я. Т е й т е л ь баум, Л. А. С е м е н о в а, Н. А. П а ли х о в, Э. Ф. Г у б а н о в, Высокомолек. соед., А10, 183, 1968.
3. Н. И. Н а й м а р к, Б. А. Ф о м е н к о, Высокомолек. соед., 8, 2083, 1966.
4. Б. А. Ф о м е н к о, Л. П. П е р е п е ч к и н, Б. В. В а с и л ь е в, Н. И. Н а й м а р к, Высокомолек. соед., А11, 1971, 1969.
5. Б. А. Ф о м е н к о, Н. И. Н а й м а р к, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.

УДК 541.64:678.41.532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ БУТИЛКАУЧУКА МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

*А. И. Малахов, Б. Р. Смирнов, Т. В. Соснина,
В. Б. Стрюков, Г. В. Королев*

Молекулярные свойства концентрированных растворов полимеров представляют значительный практический и теоретический интерес; однако, в силу методических затруднений, они изучены гораздо менее полно, чем разбавленные растворы. Некоторые данные по молекулярной подвижности в концентрированных растворах полимеров могут быть получены методом спинового зонда [1]. В ряде предыдущих исследований было показано, что время корреляции введенного в полимер стабильного свобод-