

Скорость полимеризации и конверсию мономера определяли дилатометрическим методом. Заполнение дилатометров осуществляли под вакуумом (10^{-4} torr) по общепринятой методике, после чего дилатометры запаивали в вакууме.

Изучение кинетики термического распада АЦВ проводили при 60, 70, 80 и 90° газообъемным методом и методом полярографического определения азогруппы в нераспавшемся инициаторе. Разложение проводили в ДМФА, воде, в смеси ДМФА – вода (7:3), в МЭК и в смеси МЭК – стирол (7:3); $k_{\text{расп}}$ находили из выражения $-(dc/dt) = k_{\text{расп}}c$, причем скорость $-(dc/dt)$ определяли по наклону прямой начального прямолинейного участка зависимости процент разложения – времени.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
13 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967, т. 1, стр. 267.
2. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. P. Wayne, Trans. Faraday Soc., 56, 932, 1960.
3. F. Lewis, M. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 747, 1949.
4. E. Cavel, H. Meeks, Makromolek. Chem., 108, 304, 1967.
5. A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5927, 1958.
6. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 100.
7. В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, В. И. Крахмалева, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», 1967, стр. 62.
8. K. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 248.
9. R. M. Haines, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1955, 4256.

УДК 541.64:536.58

ВЛИЯНИЕ ВОДОСОДЕРЖАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ КСИЛАНА

**И. Ф. Кайминъ, М. Я. Иоелович, И. И. Бейнарт,
Б. К. Эрина**

Одним из наиболее распространенных полисахаридов, входящих в состав древесины, является ксилан [1]. Однако физическое состояние этого полимера и его изменение в зависимости от температуры и присутствия низкомолекулярных веществ практически не изучено.

В данной работе исследовали 4-О-метилглюкуроноксилан (степень полимеризации 150, соотношение остатков ксилопиранозы и глюкуроновой кислоты 9 : 1), выделенный из древесины березы стандартными методами [2, 3]. Эксперименты проводили методом линейной дилатометрии на универсальном приборе для исследований температурных характеристик полимеров [4] в атмосфере азота. В качестве охлаждающего агента использовали жидкий азот. Нагревание осуществляли в динамическом режиме со скоростью 2 град/мин.

Образцы размерами 40×4×2 мм получали прессованием порошка ксилана под давлением 100 кГ/см² при комнатной температуре. Их высушивали в камере универсального прибора в атмосфере азота при 100° до прекращения усадки, связанной с десорбцией влаги. Для получения образцов с определенным водосодержанием их выдерживали в экскаторах над растворами серной кислоты.

Из рис. 1 видно, что у сухого ксилана вблизи -25° наблюдается резкое увеличение наклона дилатометрической кривой (скачкообразное возрастание

ние коэффициента линейного теплового расширения α) (указано стрелками). Такая же температура перехода T_n ксилана установлена в работе [5] методом ЯМР.

С увеличением водосодержания образцов происходит смещение температурного перехода в область более низких температур (рис. 1, 2). Одновременно выше T_n увеличиваются коэффициенты линейного теплового рас-

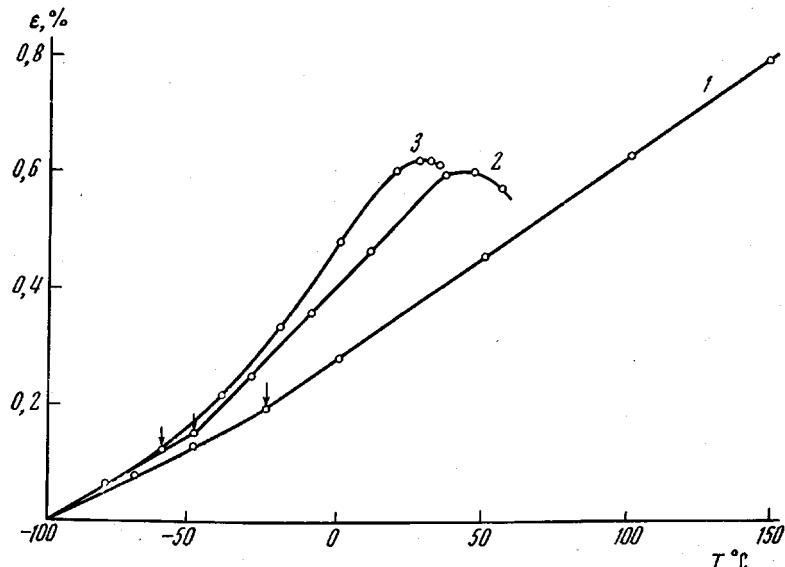


Рис. 1

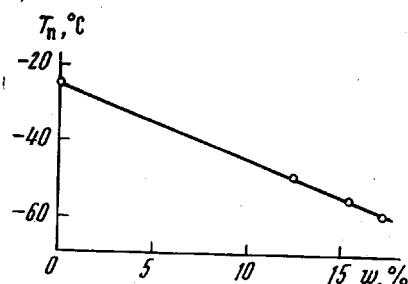


Рис. 1. Дилатометрические кривые ксилана с различным водосодержанием: 1 – 0; 2 – 12,6; 3 – 17,2% воды

Рис. 2. Зависимость температуры перехода от водосодержания ксилана

Рис. 2

ширения (таблица). Подобные изменения свойств связаны с пластифицирующим действием воды на ксилан. При 20–30° наблюдается усадка образцов вследствие десорбции из них воды.

При интерпретации обнаруженных переходов следует обратить внимание на то, что аморфный ксилан при сорбции паров воды кристаллизуется уже при комнатной температуре [6]. Известно [7], что кристаллизационные процессы в высокомолекулярных соединениях осуществляются лишь выше температуры стеклования T_c . Следовательно, T_c ксилана, сорбированного воду, находится ниже комнатной температуры. Дилатометрические исследования таких образцов дают температурный переход ниже –25°, который на основе сказанного выше правомерно отнести к процессу расстекловывания ксилана при определенном водосодержании последнего. Под-

Коэффициенты линейного теплового расширения ксилана с различным водосодержанием (w)

w, %	T _п , °C	$\alpha_1 \cdot 10^5$ (t < T _п)	$\alpha_2 \cdot 10^5$ (t > T _п)
0	-25	2,6	3,5
12,6	-45	2,9	5,6
15,3	-55	2,8	6,1
17,2	-60	2,9	8,4

Необходимо также отметить, что система ксилаан — вода является однодофазной. Об этом свидетельствует отсутствие температурных переходов свободных компонентов системы при -25° (расстекловывание ксилаана) и 0° (плавление закристаллизавшейся свободной воды).

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
29 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Каткевич, Сб. Клеточная структура и ее изменения при химическом воздействии, «Зиннатне», 1972, стр. 115.
2. В. В. Кириллова, И. И. Бейнерт, Сб. Химия древесины, Рига, 1973, № 13, 18.
3. L. E. Wise, M. Murphy, A. D'Addieco, Paper Trade J., 122, 2, 35, 1946.
4. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
5. Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков, Высокомолек. соед., Б9, 776, 1967.
6. И. И. Бейнерт, З. А. Констант, Сб. Химия древесины, Рига, 1971, № 9, 13.
7. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Корогаева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
8. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
9. Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин, Л. А. Щукина, Я. Н. Колосов, Ф. Ф. Менделеевич, Докл. АН СССР, 108, 672, 1956.

УДК 541(64+8):532.77

**О ПРИРОДЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ И СТУДНЯХ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

Г. Г. Угланова, Л. С. Гембичкий, И. Я. Евтушенко

Установление характера межмолекулярного взаимодействия в концентрированных растворах полимеров имеет первостепенное значение в раскрытии природы студнеобразного состояния.

В большинстве концентрированных растворов полимеров наблюдается возникновение структурных образований, предшествующих процессу застудневания. Эти явления зачастую проявляются лишь при старении, что особенно характерно для растворов поликарбонитрила (ПАН). Молекулы ПАН имеют только один тип полярных функциональных групп — C≡N, которые обеспечивают сильное межмолекулярное взаимодействие.

Единого мнения о характере межмолекулярного взаимодействия в системах ПАН до сих пор не существует. Одни авторы считают, что эти взаимодействия обязаны водородным связям [1, 2], другие — диполь-дипольным [3, 4], третьи признают существование и тех и других одновременно [5].