

бенности: скорость дегидрохлорирования ПВХ существенно падает; уменьшение  $v_{HCl}$  обязано ингибированию скорости роста полисопряженных систем (константа скорости формирования полисопряженных систем  $k_n$  уменьшается при сохранении неизменной  $k_c$  — константы скорости дегидрохлорирования ПВХ по закону случая). В зависимости от природы используемого растворителя (трикрезилфосфат) или присутствия катализирующих распад ПВХ агентов (кислоты) может наблюдаться не только замедление, но и ускорение брутто-дегидрохлорирования ПВХ главным образом за счет возрастания скорости формирования полиеновых последовательностей из связей  $\text{C}=\text{C}$ .

Ряд промышленных процессов переработки и использования ПВХ ведется в виде растворов ПВХ различных концентраций, поэтому следует иметь в виду изменение константы  $k_n$  процесса, несущего ответственность за основные эксплуатационные свойства, и прежде всего время службы ПВХ-материалов и изделий.

Использование в полимерных композициях агентов, ускоряющих реакцию роста полисопряженных систем за счет взаимодействия с карбонилхлораллильными группировками, должно предусматривать мероприятия по снижению содержания лабильных группировок  $\bar{\gamma}_0$  в макромолекулах ПВХ.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
16 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972, стр. 111.
2. В. С. Пудов, Пласт. массы, 1976, № 2, 18.
3. K. S. Minsker, Plaste und Kautschuk, 24, 375, 1977.
4. К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Высокомолек. соед., A16, 32, 1977.
5. К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий, С. В. Колесов, Р. С. Корнеева, Докл. АН СССР, 232, 93, 1977.
6. А. Вайсбергер, Э. Проксауэр, Дж. Ридик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 281, 328, 362, 401.
7. К. С. Минскер, В. П. Малинская, М. И. Арцис, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 223, 138, 1975.
8. K. S. Minsker, V. V. Lisitsky, Al. Al. Berlin, M. Kolinski, Z. Vymazal, Preprints of Second International Symposium on Polyvinylchlorid, Topic VII, Lion Villeurbane (France), 1976, p. 269.

УДК 541.64:532.78

#### ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАИРИТА НП ПО ЭФФЕКТАМ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

*Галлямов И. И., Бухина М. Ф.*

Эффекты, связанные с частичным плавлением, привлекают внимание исследователей [1, 2], поскольку они дают информацию о степени совершенства кристаллических образований. В связи с этим нами предпринята попытка изучения эффектов частичного плавления кристаллизующегося хлоропренового каучука наирита НП. Об изменении степени кристалличности при плавлении судили по величине ядерной населенности аморфной фазы  $P_a$ , измеряемой с помощью когерентного импульсного ЯМР-релаксометра [3]. Если  $P_a$  — относительная доля протонов в аморфной фазе, а  $P_b$  — относительная доля протонов в кристаллической фазе, то  $P_a + P_b = 1$ .

Кристаллизацию образцов проводили при температуре  $T_1 = -2^\circ$ , близкой к температуре максимальной скорости кристаллизации полихлоропрена [4]. Температуру кристаллизации поддерживали с точностью  $1^\circ$ , верхняя температурная граница

интервала плавления для образцов наирита НП, закристаллизованных при этой температуре,  $T_{пл}=45^{\circ}$ . Частичное плавление образцов исследовали при температуре  $T_0=30\pm1^{\circ}$ , т. е. на  $15^{\circ}$  ниже температуры плавления.

Эксперимент проводили следующим образом: образцы наирита НП выдерживали в термостате при  $80^{\circ}$  (температура равновесного плавления хлоропренового каучука [4]) в течение 30 мин., затем помещали в датчик импульсного ЯМР-релаксометра, где была установлена  $T_0=30^{\circ}$ , и выставляли максимальную амплитуду спада свободной индукции (ССИ), следующего за  $90^{\circ}$ -радиочастотным импульсом. Таким образом осуществлялась калибровка ССИ. После этого вынутый из датчика спектрометра образец кристаллизовали при  $T_1=-2^{\circ}$  вне датчика релаксометра в течение разного времени. После кристаллизации образец вновь помещали в датчик релаксометра и проводили измерения амплитуды ССИ, по которому рассчитывали  $P_b$  [5].

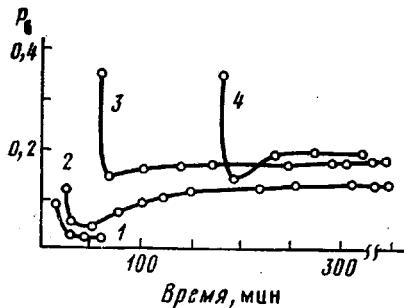


Рис. 1

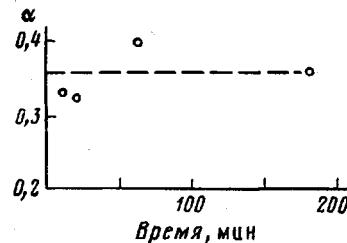


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $P_b$  образцов, предварительно закристаллизованных при  $-2^{\circ}$  в течение 15 (1), 20 (2), 60 (3) и 180 мин. (4) от времени выдержки при  $30^{\circ}$

Рис. 2. Зависимость доли кристаллов  $\alpha$ , не расплавившихся при  $T_0=30^{\circ}$ , от времени кристаллизации при  $-2^{\circ}$

Результаты измерения приведены на рис. 1. Абсцисса начала каждой кривой соответствует времени его кристаллизации при  $T_1=-2^{\circ}$ , а ордината — значению  $P_b$  перед началом плавления  $P_{bo}$ . Наши измерения показали, что в течение исследуемых временных интервалов при  $T_0=30^{\circ}$  изотермическая кристаллизация не происходит. Кривые 1—4 показывают, что начиная с момента помещения образца в датчик происходит частичное плавление образца. При этом населенность кристаллической фазы для образца, кристаллизовавшегося в течение 15 мин., уменьшается до 0,02, и закристаллизованного в течение 20 мин. — до 0,04 (кривая 2). Таким образом, для образцов с низкой степенью кристалличности, содержащих кристаллы, образованные на начальных стадиях, наблюдается полное плавление при  $T_0=30^{\circ}$ . Это значит, что в хлоропреновом каучуке в отличие от дивинилового [6] основная масса кристаллов, образующихся на начальных стадиях кристаллизации, имеет высокую дефектность и плавится при  $T_0=30^{\circ}$ , т. е. на  $15^{\circ}$  ниже, чем температура плавления.

Лишь 2—4% кристалличности связаны с образованием кристаллов низкой дефектности, не плавящихся при  $T_0$ . Можно предположить, что это весьма регулярные зародыши кристаллизации, но количество их слишком мало, и вызываемый ими эффект по порядку величины сравним с ошибкой эксперимента. Образец, закристаллизованный при  $T_1=-2^{\circ}$  в течение 60 мин. (кривая 3), имеет значительно более высокую степень кристалличности  $P_{bo}=0,38$ . При помещении в датчик релаксометра при  $T_0=30^{\circ}$  он также претерпевает частичное плавление в течение нескольких минут и населенность кристаллической фазы в этом случае уменьшается до 0,15. Изменение населенности кристаллической фазы образца, кристаллизовавшегося при  $T_1=-2^{\circ}$  в течение 180 мин. (кривая 4), имеет такой же характер, как и для образца, закристаллизованного в течение 60 мин. Исходная степень кристалличности этих образцов одинакова, и частичное плавление образца, кристаллизовавшегося 180 мин., практически такое же. Это означает, что дополнительного упорядочения структуры в образце, кристалли-

зававшемся 180 мин., не произошло. Наоборот, возможно, что на последних стадиях кристаллизации образовалось некоторое количество более дефектных кристаллов. Однако и этот эффект, как и образование наиболее регулярных кристаллов на начальной стадии кристаллизации, сравним с ошибкой эксперимента.

Анализ данных рис. 1 показывает, что относительное количество кристаллов разной степени совершенства практически не зависит от времени кристаллизации при  $T_0 = -2^\circ$ . Действительно, если  $P_{\text{в}} -$  населенность кристаллической фазы перед началом плавления, т. е. после окончания кристаллизации, а  $P_{\text{в}1} -$  населенность аморфной фазы после окончания частичного плавления при  $T_0 = 30^\circ$ , то величина  $\alpha = P_{\text{в}1}/P_{\text{в}}$  — доля кристаллов меньшей дефектности, образовавшихся за время, практически не зависит от времени (рис. 2).

После частичного плавления образцов при  $T_0 = 30^\circ$  при помещении их в датчик релаксометра наблюдалось увеличение  $P_{\text{в}}$ , что свидетельствует о дополнительной кристаллизации (рис. 1, кривые 3, 4), причем степень этой докристаллизации практически одинакова для образцов с разной кристалличностью. Поскольку при  $T_0 = 30^\circ$  за время эксперимента изотермическая кристаллизация не наблюдается, обнаруженная докристаллизация может быть обусловлена ростом кристаллитов на готовых зародышах. Как только запас готовых зародышей исчерпывается, процесс кристаллизации начинает тормозиться.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при кристаллизации хлоропренового каучука образуются кристаллы разной степени совершенства. Увеличение степени кристалличности на начальных стадиях кристаллизации идет за счет образования кристаллов как более высокой регулярности, так и менее регулярных. При этом относительная доля кристаллов разной степени совершенства почти не меняется в процессе кристаллизации. И лишь на последних стадиях кристаллизации идет незначительная кристаллизация наименее регулярной части материала (отметим, что этот эффект для хлоропренового каучука сравним с ошибкой эксперимента).

Выявленный характер кристаллизации хлоропренового каучука отличается от характера кристаллизации дивинилового каучука [6], где процесс кристаллизации на начальных стадиях (первичная кристаллизация) связан в основном с образованием наиболее регулярных кристаллов, а кристаллизация на конечных стадиях (вторичная кристаллизация), связанная в основном с образованием наименее регулярной части кристаллов, выражена весьма четко. Не исключено, что эти особенности хлоропренового каучука могут быть непосредственно связаны с характерной для него первокристаллизацией при плавлении [1, 2].

Авторы благодарят А. И. Маклакова за обсуждение результатов.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина  
Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
29 V 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Церетели, И. В. Сочава, Высокомолек. соед., A13, 2612, 1971.
2. И. В. Сочава, Г. И. Церетели, Высокомолек. соед., A13, 1501, 1971.
3. В. С. Дериновский, В. С. Смирнов, А. И. Маклаков, Сб. аспирантских работ, Казань, 1972, вып. 2, стр. 65.
4. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучука и резин, «Химия», 1973.
5. И. И. Галлямов, М. Ф. Бухина, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., B20, 336, 1978.
6. М. Ф. Бухина, Н. Л. Северина, Н. М. Гальперина, Высокомолек. соед., B17, 127, 1975.