

($[A]_{kp}$ — критическая концентрация акцептора, обеспечивающая стационарный режим дегидрохлорирования) являются характеристиками акцептора. Время $t_{стак}$ обратно пропорционально w_0 . Возрастание времени стационарного режима при введении I в смесь ПВХ — стеарат свинца (рис. 3, кривая 5) можно объяснить понижением w_0 под действием ингибитора.

Уже отмечалось, что I в смеси с ПВХ не изменяет автокаталитический характер процесса дегидрохлорирования. Следовательно, в смеси ПВХ с I и стеаратом свинца наблюдается взаимное усиление действия стабилизаторов. Действие воды обусловлено, по-видимому, ее способностью растворять в себе большие количества HCl. При этом газообразный HCl, вероятно, более эффективный катализатор дегидрохлорирования, чем соляная кислота.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., A10, 841, 1968.

УДК 541(64+14):547.458.82

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ

Тимофеева В. Г., Сенюков В. Д., Борисенко И. В.,
Баженов А. Н., Ивченко Н. В.

В настоящее время в различных технологических процессах и операциях все больше используется γ -облучение. При этом облучению могут подвергаться различные полимерные материалы как синтетические, так и природные, в частности ацетаты целлюлозы [1—3]. В этой связи представляет интерес изучение влияния γ -излучения на свойства ацетатных пленок и установление зависимости свойств облученных пленок от содержания ацетильных групп в исходном пленкообразующем полимере.

В литературе имеются данные о влиянии γ -излучения главным образом на целлюлозу и на триацетат целлюлозы (ТАЦ) [4—8]. Изучали также изменение оптической плотности диацетатных пленок (ДАЦ) под действием облучения [9]. Цель настоящего исследования — изучение изменения физико-механических, термомеханических и дилатометрических свойств ацетатцеллюлозных пленок в результате γ -облучения в зависимости от содержания связанной уксусной кислоты в ацетатах целлюлозы.

Для исследования использовали производственные партии ацетатов целлюлозы с различным содержанием ацетильных групп, а именно: 61,7% — триацетат целлюлозы; 60,6% — частично-омыленный триацетат целлюлозы (ТАЦом); 54,1% — диацетат целлюлозы (ДАЦ). Из этих ацетатов целлюлозы в идентичных условиях формовали пленки из растворов в смеси метиленхлорида с метанолом, взятых в соотношении 9 : 1 по объему. Затем пленки подвергали радиолизу под действием различных доз γ -облучения от 0,8 до 19,2 Мрад. Источником γ -лучей служила кобальтовая гамма-установка типа «Исследователь» с мощностью дозы 0,8 Мрад/час. Облучение проводили при температуре $20 \pm 5^\circ$. Исходные и облученные образцы подвергали сравни-

тельным испытаниям. Механические свойства пленок определяли на динамометре типа «Шоппер» и аппарате для получения числа двойных изгибов. Термомеханические характеристики в интервале температур 20–300° получали на приборе ДТ-1М [10]. Образец пленки в процессе нагревания находился под постоянной нагрузкой, равной 130 Г/мм². Нагревание осуществляли со скоростью 2 град./мин. Изменение линейных размеров пленок в широком интервале температур без приложения механического поля [11] изучали на приборе, описанном в работе [12]. Удельную вязкость 0,25%-ных растворов ацетатцеллюлозных пленок в метиленхлориде – метаноле определяли в вискозиметре Оствальда. Содержание связанный уксусной кислоты в ацетатах целлюлозы определяли по ГОСТ 16392-70 спектральным методом [13].

На рис. 1 представлены зависимости разрывной прочности, относительного удлинения и числа двойных изгибов ацетатцеллюлозных пленок от продолжительности их облучения. С увеличением дозы облучения до 19,2 Мрад (24 часа) наблюдается падение разрывной прочности образцов пленок, изготовленных из различных ацетатов целлюлозы. Это явление можно объяснить деструкцией, протекающей в полимерных пленках под действием γ -облучения.

Однако если сравнить разрывную прочность пленок после максимальной дозы облучения (19,2 Мрад) с исходной прочностью пленок, то окажется, что наименьшее ее падение наблюдается у ДАЦ, где оно составляет всего 15%, тогда как для ТАЦ и ТАЦом оно равно соответственно 23 и 35%.

Изменение числа двойных изгибов пленок (рис. 1, в) в результате облучения подчиняется той же закономерности, а именно имеет место снижение числа двойных изгибов для всех образцов с увеличением дозы облучения. Это свидетельствует об уменьшении эластичности в процессе радиолиза. Причиной уменьшения эластичности испытываемых образцов, как и в случае разрывной прочности, может быть уменьшение длины макромолекулы полимеров вследствие деструкции, протекающей под действием γ -излучения. Кроме того, возможно протекание релаксационных процессов, сопровождающихся уменьшением расстояния между структурными элементами и вследствие этого уменьшением их подвижности. Изучение относительного изменения исследуемых показателей (отношение значения показателя при 19,2 Мрад к его начальному значению) хорошо выявляет различие в действии γ -облучения на ацетаты целлюлозы различной степени ацетилирования. Так, число двойных изгибов для ТАЦ упало на 80%, для ТАЦом – на 70%, тогда как для ДАЦ падение этого показателя составляет 30%.

Относительное удлинение пленок (рис. 1, б) с увеличением дозы облучения также падает. При дозе облучения 19,2 Мрад оно становится равным 1–1,5%.

Представляло интерес изучить поведение ацетатных пленок в широком интервале температур, превышающих T_c полимеров. Результаты дилатометрических исследований (рис. 2) показали, что облучение до 19 Мрад не влияет на T_c [14] исследуемых ацетатов целлюлозы. Она оста-

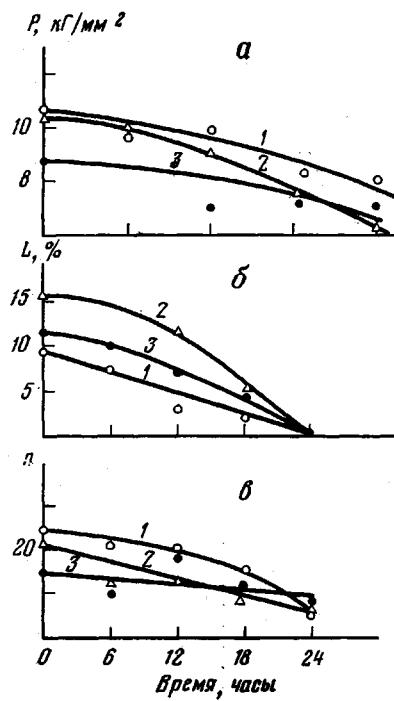


Рис. 1. Зависимости разрывной прочности P (а), относительного удлинения L (б), числа двойных изгибов n (в) ацетилцеллюлозных пленок от продолжительности облучения: 1 – ТАЦ, 2 – ТАЦом, 3 – ДАЦ

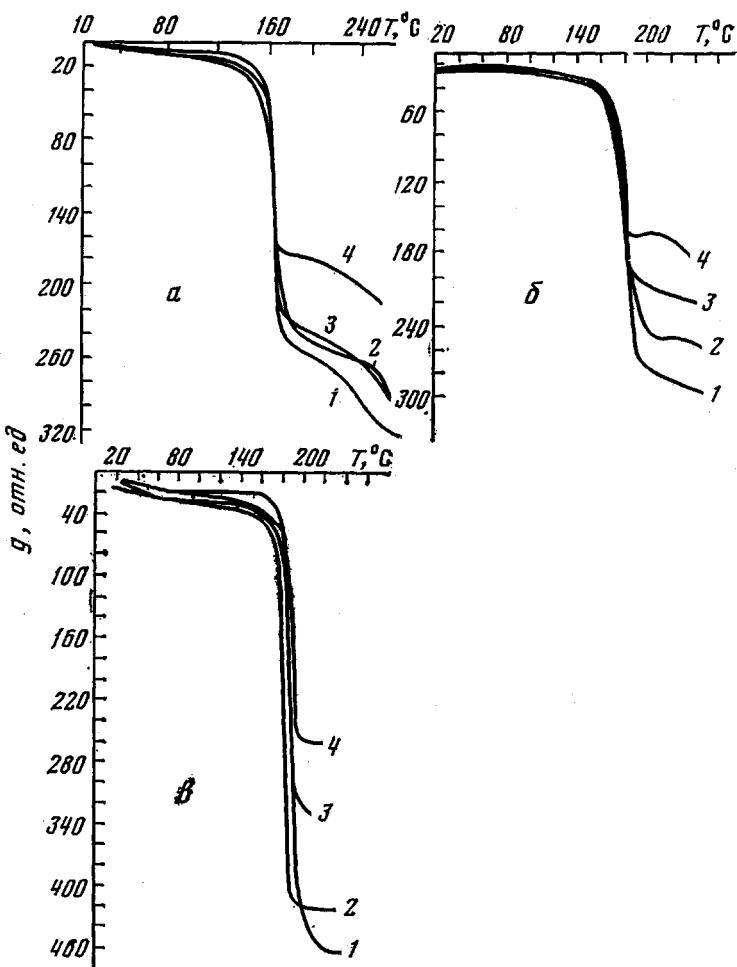


Рис. 2. Изменение линейных размеров необлученных и предварительно облученных пленок из ацетатов целлюлозы в широком интервале температур без приложения внешней нагрузки

Пленки из ТАЦ (а); ТАЦом (б); ДАЦ (в) до облучения (1), после облучения в течение 6 (2), 12 (3) и 24 час. (4); g — усадка образцов в относительных единицах

ется постоянной, равной 180° для образцов из ДАЦ, 170° — для образцов из ТАЦом и 160° — для образцов из ТАЦ. При сравнении исходных пленок, изготовленных из ацетатов целлюлозы, отличающихся степенью ацетилирования, наблюдается различие в сокращении размеров пленок в температурной области размягчения полимера (усадка). Наибольшим уменьшением размеров обладают пленки, изготовленные из диацетата целлюлозы, и наименьшим — пленки из ТАЦ. В пленках из ацетатов целлюлозы с различной степенью ацетилирования по достижении T_c наибольшая усадка наблюдается у необлученного (исходного) образца, увеличение дозы облучения приводит к уменьшению усадки. Усадка тем меньше, чем больше доза облучения. Эти данные дают основание предполагать, что γ -облучение облегчает протекание релаксационных процессов [15], а также одновременно способствует протеканию деструкции полимера с уменьшением длины молекулярной цепи, как это будет отмечено ниже.

Для проверки последнего предположения нами были определены удельные вязкости растворов исследуемых образцов ацетатцеллюлозных пленок (табл. 1). Удельная вязкость η_{ud} растворов облученных пленок из ацетатов целлюлозы падает по мере увеличения дозы облучения. Следовательно, во всех случаях наблюдается понижение степени полимеризации полимеров с

разрывом глюкозидной связи 1–4 между элементарными звеньями цепи [16]. Однако деструкция в исследуемых ацетатах целлюлозы протекает неодинаково. η_{ud} у ТАЦ с 0,76 падает до 0,13 при дозе облучения 19,2 Мрад, т. е. на 83%, тогда как при той же дозе у ДАЦ она меняется с 0,45 до 0,15, т. е. на 67%. Таким образом, с увеличением дозы облучения наименьшая деструкция по глюкозидным связям наблюдается в диацетате целлюлозы.

Таблица 1
Изменение удельной вязкости η_{ud} пленок из ацетатов целлюлозы при облучении

Обозначение образца	η_{ud} необлученных образцов	Доза облучения, Мрад			
		9,6		19,2	
		η_{ud}	$\eta, \% \text{ к исходному}$	η_{ud}	$\eta, \% \text{ к исходному}$
ТАЦ	0,76	0,27	35,5	0,13	17
ТАЦом	0,70	0,30	43	0,19	27
ДАЦ	0,45	—	—	0,15	33

Характер изменения термомеханических кривых пленок из полного и частично-омыленного ТАЦ существенно отличается от термомеханических кривых пленок из ДАЦ (рис. 3). Последние, достигнув T_c , деформируются и, не переходя в высокоэластическое состояние, разрушаются. Отсутствие высокоэластического состояния у диацетата целлюлозы свидетельствует о достаточной жесткости его макромолекул [17].

Пленки из ТАЦом и особенно из ТАЦ имеют значительно меньшую величину деформации при переходе в высокоэластическое состояние и в то же время большую прочность по сравнению с ДАЦ. По достижении T_c пленки из высокозамещенных ацетатов целлюлозы проявляют характерные для полимеров высокоэластические свойства, причем γ -облучение

Таблица 2
Изменение содержания связанный уксусной кислоты в ацетатах целлюлозы в процессе γ -облучения

Обозначение образцов	Необлученные образцы связанная $\text{CH}_3\text{COOH}, \%$	Доза облучения, Мрад			
		9,6		19,2	
		связанная $\text{CH}_3\text{COOH}, \%$	процент от исходного содержания CH_3COOH	связанная $\text{CH}_3\text{COOH}, \%$	процент от исходного содержания CH_3COOH
ТАЦ	61,7	60,9	98,0	58,4	94,6
ТАЦом	60,6	59,4	98,0	58,0	95,7
ДАЦ	54,1	53,0	98,0	52,4	97,0

влияет на характер деформации пленок, что видно из рис. 3. С увеличением дозы облучения по достижении T_c увеличивается величина деформации при переходе пленок в высокоэластическое состояние, и при дозе 19,2 Мрад термомеханические кривые пленок из этих ацетатов целлюлозы становятся идентичными с термомеханическими кривыми пленок из ДАЦ.

Мы предположили, что одной из возможных причин замеченного явления может быть постепенное отщепление связанный уксусной кислоты в высокоацетильных ацетатах целлюлозы в процессе радиолиза. Для про-

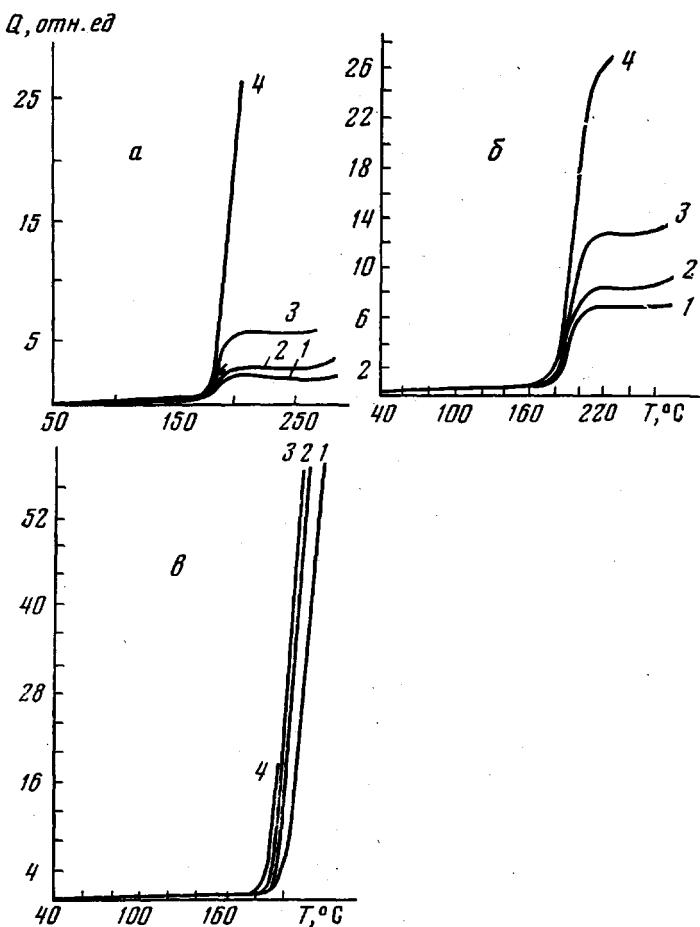


Рис. 3. Изменение термомеханических кривых необлученных и предварительно облученных пленок из ацетатов целлюлозы

Обозначения те же, что и на рис. 2; Q — деформация образцов при постоянной нагрузке в относительных единицах

верки этого предположения было проведено определение содержания связанной уксусной кислоты в исходных и облученных образцах пленок (табл. 2). Полученные результаты показали, что изменение содержания связанной уксусной кислоты в исследуемых ацетатах целлюлозы под действием γ -облучения протекает аналогично изменению удельной вязкости, т. е. тем быстрее, чем выше содержание связанной уксусной кислоты в ацетате целлюлозы.

Из вышеизложенного следует, что по мере увеличения дозы облучения падает механическая прочность и эластичность пленок, находящихся в стеклообразном состоянии, причем в меньшей степени ухудшению свойств подвержены пленки из ДАЦ. По результатам дилатометрических исследований установлено, что γ -облучение облегчает протекание релаксационных процессов, вследствие чего уменьшается величина усадки пленок в высокоэластическом состоянии с увеличением дозы облучения. Кроме того, уменьшению усадки также способствует деструкция молекул исследуемых полимеров. По результатам термомеханических исследований установлено, что с увеличением дозы облучения наблюдается увеличение высокоэластической деформации пленок из высокозамещенных ацетатов целлюлозы, и при дозе 19,2 Мрад кривые этих пленок приобретают форму кривых, типичных для ДАЦ. Это объясняется тем, что в результате

радиолиза деструкция полимерных цепей сопровождается отщеплением ацетильных групп в ацетатах целлюлозы.

Таким образом, γ -облучение ацетатцеллюлозных пленок вызывает деструкцию молекул ацетатов целлюлозы, причем она тем интенсивнее, чем выше содержание ацетильных групп и степень полимеризации в исследуемых полимерах.

В заключение выражаем благодарность П. В. Козлову и Ю. М. Малинскому за обсуждение материала статьи.

ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ

Поступила в редакцию
22 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 522.
2. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд-во иностр. лит., 1959.
3. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972, стр. 326.
4. J. P. Moliton, A. Barussaud, I. C. Vareille, I. L. Teyssier, Rev. phys. appl., 10, 109, 1975.
5. Н. Султанов, Ш. Туйчиев, Н. Низамидинов, Н. Нарзуллаев. Сб. I Всесоюзной конференции по химии и физике целлюлозы, т. 2, 1975, «Зинатне», 1975, стр. 93.
6. Ф. Н. Капуцкий, В. Е. Капуцкий, Т. П. Мортина, А. В. Могуленко, С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, Ж. прикл. химии, 48, 2045, 1975.
7. А. Муратов, Н. Вахидов, Х. Разиков, С. Г. Юльчикаева, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А17, 1819, 1975.
8. О. П. Верхоградский, И. Н. Червецова, А. М. Кабакчи, Труды II координационного совещания по дозиметрии больших доза, Ташкент, ФАН, 1966, стр. 79.
9. Я. И. Лаврентович, А. В. Зверев, А. А. Великовский, А. М. Кабакчи, Химия высоких энергий, 3, 147, 1969.
10. М. Н. Штединг, В. А. Каргин, Химич. пром-сть, 1955, № 2, 74.
11. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
12. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
13. ГОСТ 16392-70. Эфиры целлюлозы уксуснокислые. Метод определения содержания связанной уксусной кислоты.
14. Г. М. Бартенев, Сб. Стеклообразное состояние, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 380; Докл. АН СССР, 110, 805, 1956.
15. Б. Н. Коростылев, П. В. Козлов, Ж. физ. химии, 31, 653, 1957.
16. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972, стр. 12.
17. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, МГУ, 1960, стр. 42.

УДК 541.64:536(7+6)

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ 1,4-*цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Бухина М.Ф., Гальперина Н.М., Северина Н.Л.

Прямые исследования структуры эластомеров, закристаллизованных при низких температурах, связаны с методическими трудностями, возникающими при препарировании эластомеров, закристаллизованных в блоке при низких температурах [1]. Поэтому косвенные методы изучения структуры, образующейся в процессе кристаллизации эластомеров, имеют