

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

Рис. 1. Термограммы плавления СКД ($W=96\%$) после изотермической выдержки при 218°K в течение 15 (1) и 30 мин. (2)

Рис. 2. Термограммы плавления СКД ($W=96\%$), полученные на конечных стадиях кристаллизации при 248 (1); 243 (2); 238 (3); 233 (4); 228 (5); 223 (6); 218 (7); 213 (8); 208 (9); 198 (10) $^\circ\text{K}$

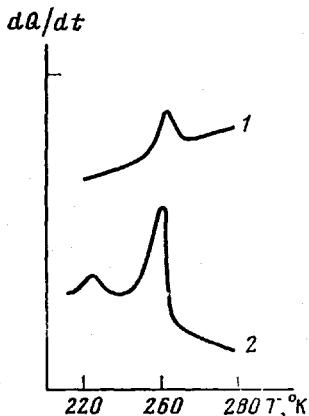


Рис. 1

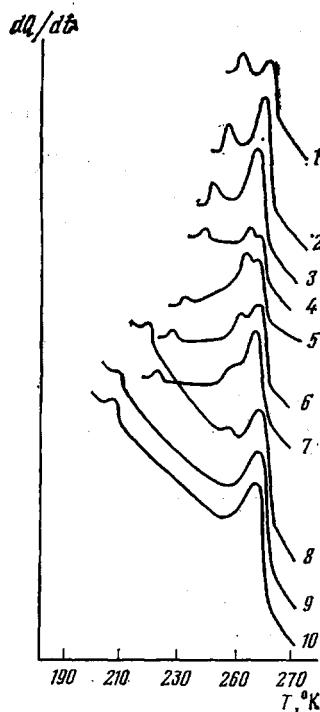


Рис. 2

первостепенное значение. Изучение особенностей плавления закристаллизованных эластомеров позволяет сделать выводы об их структуре.

Целью настоящей работы было изучение плавления 1,4-цис-полибутидиена (каучук СКД) с содержанием 1,4-цис-звеньев $W=92$ и 96% и выявление структуры, образующейся при кристаллизации, по характеру термограмм плавления, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Исследования проводили на приборе DSC-2 фирмы «Перкин – Элмер». Исследуемый образец помещали в ячейку прибора при комнатной температуре и охлаждали со скоростью 320 град/мин до избранной температуры изотермической кристаллизации T , при которой образец выдерживали в течение необходимого времени t . величины T варьировали в пределах от 183 до 248°K . Плавление образцов проводили при нагревании от T со скоростью $v=5$ град/мин*. Вес исследованных образцов колебался от 15 до 30 мг, что не вносило существенных изменений в положение вершин пиков плавления. Температуры, соответствующие вершинам пиков, принимали за температуры плавления $T_{\text{пл}}$.

Ранее [2] на примере 1,4-цис-полибутидиена методом дифференциального термического анализа (ДТА) было показано, что анализ пиков плавления может служить способом разделения первичной и вторичной кристаллизации. Применение метода ДСК позволило более четко разделить различные стадии процесса кристаллизации.

На ранней стадии изотермической кристаллизации 1,4-цис-полибутидиена происходит образование наиболее упорядоченной структуры (за-

* Повышение v приводит к незначительному ($\sim 1^\circ$) повышению температуры, соответствующей вершинам пиков плавления; понижение v может приводить к рекристаллизации 1,4-цис-полибутидиена.

родышеобразование) (рис. 1, кривая 1). Этот процесс фиксируется на термограмме плавления появлением высокотемпературного пика при $T_{\text{пл}}$. За ним начинается процесс кристаллизации всего полимерного материала, приводящий к увеличению интенсивности этого высокотемпературного пика, т. е. на ранних стадиях кристаллизации в этом случае прирост кристаллической фазы осуществляется за счет образования кристаллов, плавящихся при наиболее высоких температурах. Дальнейшее увеличение времени кристаллизации t приводит также к появлению нового пика с $T_{\text{пл}2} < T_{\text{пл}1}$ (рис. 1, кривая 2).

Для материала с $W=96\%$ термограммы плавления с этими двумя пиками получаются для температур, близких к $T_{\text{пл}}$. Понижение температуры до T' (для данного случая $T'=243^{\circ}\text{K}$) приводит к появлению вслед за пиком при $T_{\text{пл}1}$ третьего пика с вершиной при $T_{\text{пл}3} < T_{\text{пл}2} < T_{\text{пл}1}$ (рис. 2).

Температуры, соответствующие всем этим пикам, понижаются при понижении температуры кристаллизации T . Однако, начиная с некоторой $T=T^*$, близкой, как правило, к T' , положение высокотемпературного пика, т. е. величина $T_{\text{пл}1}$, не изменяется при изменении T (рис. 3).

Это подтверждает высказанные ранее представления о гетерогенных зародышах кристаллизации 2-го типа, образующихся в процессе охлаждения [1].

Действительно, независимость $T_{\text{пл}1}$ от T означает, что регулярность той части кристаллов, которая образуется при больших переохлаждениях, не зависит от температуры кристаллизации. Учитывая, что пик с вершиной при $T_{\text{пл}1}$ появляется на самых ранних стадиях кристаллизации и соответствует плавлению зародышей, становится очевидно, что кристаллизация при $T < T^*$ идет на центрах, образовавшихся в процессе охлаждения, когда образец имел температуру, близкую к T^* .

Справедливость этих представлений подтверждается и тем, что T' и T^* понижаются с уменьшением W , т. е. с уменьшением скорости кристаллизации 1,4-цис-полибутадиена, и при $W=0,92$ $T'=T_1$, где T_1 — температура максимальной скорости кристаллизации.

Количество гетерогенных зародышей второго типа, т. е. образованных не примесями, а самим материалом образца при охлаждении его до температуры кристаллизации, резко возрастает, когда кристаллизация идет при $T < T'$. Наличие зародышей высокой регулярности приводит к тому, что значительная часть полимера образует кристаллы, плавящиеся при той же температуре, чем и объясняется рост интенсивности пика при $T_{\text{пл}1}$ в процессе изотермической кристаллизации.

Третий пик связан с плавлением кристаллов, образовавшихся из той части материала, регулярность которой недостаточна для образования кристаллов, плавящихся при $T_{\text{пл}1}$. Зародыши этих кристаллов образуются изотермически, поэтому $T_{\text{пл}3}$ понижается с понижением T .

Наличие двух пиков плавления на термограммах изотермически закристаллизованных образцов и характер их зависимости от температуры кристаллизации дали возможность разработать метод определения равновесной температуры плавления $T_{\text{пл}}^0$. Величина $T_{\text{пл}}^0$ определяется не только экстраполяцией $T_{\text{пл}1}$ на прямую $T_{\text{пл}} - T$, как это предусматривается по методу Хоффмана и Викса [3], но и дополнительно экстраполяцией $T_{\text{пл}2}$ до совпадения с $T_{\text{пл}1}$, т. е. до нулевой ширины интервала плавления. Таким

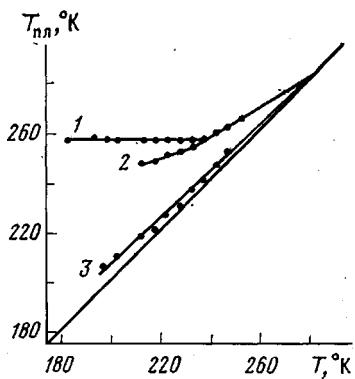


Рис. 3. Зависимость $T_{\text{пл}}$ от T для СКД с $W=96\%$: 1 — $T_{\text{пл}1}$; 2 — $T_{\text{пл}2}$; 3 — $T_{\text{пл}3}$

образом, $T_{пл}^{\circ}$ — это температура, для которой $T_{пл\ 1}=T_{пл\ 2}=T$ (рис. 3). Такая экстраполяция аналогична приему, применявшемуся ранее для определения $T_{пл}^{\circ}$ по температурной зависимости интервала плавления, полученной методом объемной дилатометрии [1].

Исследование процесса плавления закристаллизованных эластомеров позволяет выбрать научно обоснованные режимы хранения каучуков, резин и резиновых изделий из кристаллизующихся каучуков и их обработки после хранения с целью ликвидации изменений, вносимых кристаллизацией. Знание равновесной температуры плавления позволяет также проводить обработку температурной зависимости скорости кристаллизации с целью изучения закономерностей низкотемпературного поведения эластомеров.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
8 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
2. М. Ф. Бухина, Н. Л. Северина, Н. М. Гальперина, Высокомолек. соед., B17, 127, 1975.
3. J. D. Hoffmann, J. J. Weeks, J. Chem. Phys., 37, 1722, 1962.

УДК 541.64:547(39+538.141)

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИДЕ В ПРИСУТСТВИИ АНИОН-РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИATORОВ

Панайотов И. М., Цветанов Х. Б., Петрова Д. Т.

Сополимеры стирола и метилметакрилата (ММА), полученные в гомогенных условиях по анионному механизму, содержат лишь небольшое число звеньев стирола [1]. В случае гетерогенной полимеризации получаются преимущественно сополимеры, содержащие значительное количество стирола [2–4]. Это явление большинство авторов объясняют повышенным содержанием стирола на поверхности катализатора. Известно, однако, такие случаи, когда полученные в гомогенных условиях сополимеры отличаются высоким содержанием стирола. Это имеет место, например, при полимеризации в присутствии таких инициаторов, как растворенный в жидким аммиаке натрий [5], бензофенондинатрий [6] и бутиллитий [7]. Лейта и Шварц на основании экспериментов с инициатором бутиллитием [8] предположили, что в самом начале реакции имеет место быстрое взаимодействие инициатора с MMA (вероятнее всего с эфирной группой), в результате которого при отсутствии перемешивания смеси расходуется весь MMA, окружающий активный центр. Непрореагировавший инициатор инициирует полимеризацию стирола, относительное содержание которого в области активного центра значительно. При интенсивном перемешивании сополимер содержит лишь небольшое количество стирола.

При изучении свойств растворов щелочных металлов в ТГФ в присутствии гексаметилфосфортиамида (ГМФТА) нами отмечено повышение содержания стирола в сополимере MMA (M_1) и стирола (M_2), полученное при неглубоких степенях превращения [9]. Целью настоящей работы выяснить причины этого явления.