

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960 .

БИБЛИОГРАФИЯ

Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Вып. 1, чи. первая и вторая. Под общ. ред. чл.-корр. АН СССР В. В. Коршака (серия «Итоги науки». Химические науки. 3), Изд. АН СССР, М, 1959 г., 1096 стр.

Рецензируемый труд имеет необычный характер. Он представляет собой обзор литературы по химии и технологии синтетических высокомолекулярных соединений за 1953—1956 гг. с использованием отдельных работ, опубликованных в 1957 г. В качестве исходного материала коллектив авторов использовал в основном рефераты, помещенные в Реферативном журнале (серия химическая). Был охвачен огромный материал, содержащийся почти в 15 000 статей и патентов. Предполагается, что данная книга является лишь первым выпуском и, таким образом, материалы последующих лет будут публиковаться в дальнейших выпусках этого издания.

Естественно, что начало издания серии таких обзоров связано с особыми трудностями: нельзя охватить опубликованную литературу за все предыдущие годы, и поэтому надо начинать с года не очень отдаленного. Таким годом авторы избрали 1953 г. Этим самым были исключены многие более ранние основные исследования, определяющие до сих пор состояние науки в ряде областей, рассматриваемых в рецензируемой книге. Необходимо было в какой-то степени включить эти результаты. Кроме того, следовало создать рациональную классификацию материала, содержащегося в многочисленных публикациях 1953—1956 гг.

Коллектив авторов принял правильное решение — систематизировать результаты исследований по типам высокомолекулярных соединений и, по возможности, дать в каждом разделе обобщение рассмотренных данных. Кроме того, отдельно были собраны и обобщены данные о разных приемах синтеза высокомолекулярных соединений.

Таким образом, несмотря на неизбежный конспективный характер изложения и различия стилей многочисленных авторов этого труда, получился обзор, написанный по отчетливому плану и позволяющий быстро найти ссылки на публикации по интересующему читателя вопросу с одновременным кратким введением в состояние науки в этой области.

Книга состоит из предисловия, введения и четырнадцати глав, сгруппированных в три части. Для облегчения поиска необходимых ссылок к книге приложены обширные авторский и предметный указатели. В связи с большим объемом книги, она издана в двух отдельных томах.

Во введении, написанном В. В. Коршаком, приведены краткие экономические данные о производстве и применении полимеров, а также важнейшие результаты научных исследований за последние годы.

В 1-й части «Химия процессов получения высокомолекулярных соединений» содержится две главы (автор В. В. Коршак): гл. 1 «Полимеризация» и гл. 2 «Поликонденсация», в которых описаны известные в настоящее время пути синтеза высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных веществ.

Во 2-й части «Карбоновые полимеры» содержится 7 глав. В 3-й главе (автор В. В. Коршак) даны принципы номенклатуры и классификации высокомолекулярных соединений. Остальные главы представляют собой обзоры данных об отдельных классах веществ, а именно: о насыщенных полиглаводородах (автор Е. С. Кронгауз), галоидопроизводных полистирила (автор С. В. Рогожин), кислородных производных полиметилен (автор Е. Ф. Родионова), производных полиметиена, содержащих азот, кремний, серу и фосфор (автор Н. Г. Матвеева), ненасыщенных полиглаводородах (автор М. В. Чистякова) и полиглаводородах, содержащих циклы в основной цепи (автор С. Л. Сосин).

В 3-й части «Гетероценные полимеры» содержится 5 глав, являющихся обзорами о кислородсодержащих полимерах (автор С. В. Биноградова), азотсодержащих полимерах (авторы Т. М. Фрунзе и Г. Н. Челнокова), элементоорганических полимерах (автор И. А. Грибова), кремнийорганических полимерах (автор А. А. Жданов), неорганических полимерах (автор К. К. Мозгова).

Как видно из этого перечня, в книге охвачен чрезвычайно разнообразный материал и поэтому она представляет интерес для очень большого круга работников науки и промышленности, имеющих дело с высокомолекулярными соединениями. Учитывая широкую известную роль химической науки и промышленности в семилетнем плане раз-

вития народного хозяйства СССР, подчеркнутую рядом решений Партии и Правительства, выпуск рецензируемого обзора следует считать весьма своевременным и полезным для краткого ознакомления множества лиц, впервые сошрикоснувшихся с той или иной областью химии и технологии высокомолекулярных соединений, а также и опытных исследователей по полимерам, желающих быстро ориентироваться в той или иной узкой области или получить необходимую библиографическую справку.

Естественно, что такой большой труд не может не содержать дефектов. В первую очередь хочется отметить, что хотя в каждой главе, наряду с данными о химических свойствах высокомолекулярных соединений, приводятся также и результаты исследований физических свойств, все же чувствуется что эта группа свойств полимеров освещена недостаточно полно. В частности, в обзоре не попали публикации, имеющие значение для общего понимания физических свойств высокомолекулярных соединений, но не связанные с исследованием какого-либо конкретного вещества. По-видимому, было бы целесообразным в следующих выпусках этой серии ввести еще одну часть «Физика процессов получения и применения высокомолекулярных соединений и материалов», в которой нашли бы себе место исследования упомянутого рода, обычно реферируемые в физико-химических разделах Реферативного журнала (серия химическая) или в его физической серии.

Вторым замечанием является то, что, несмотря на большой труд редакторов, все же в книгах имеют место отдельные несогласованности и опечатки. Так, например, хотя вопросам терминологии уделено в этих книгах очень большое внимание, все же в отдельных случаях одно и то же вещество называется различно, некоторые физические термины даны не совсем удачно, при кратком изложении содержания работ в отдельных случаях приведены не самые важные результаты этих работ, несомненно маловнимания уделено биохимическим свойствам высокомолекулярных соединений и т. д. Однако эти недостатки почти целиком могут быть устранены при издании следующих выпусков.

Следует пожелать авторскому коллективу, создавшему в итоге громадной работы компактный, систематизированный справочный обзор одной из актуальнейших областей современной химии и технологии, успехов в его дальнейшем труде по составлению новых выпусков этой серии.

Г. Л. Слонимский

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 38, № 134, 1959

М. Бро, К. Сперати. Конечные группы в полимерах тетрафторэтилена, стр. 289—295

M. Bro, C. Sperati. Polychemicals Department, Du Pont. Experimental Station. Wilmington, Delaware.

Полимеризация тетрафторэтилена, инициируемая персульфатом аммония в нейтральных или слабокислых растворах, приводит к полимеру, содержащему на концах макромолекул карбоксильные группы. При помощи ИК-спектроскопии изучено превращение конечных групп полимера в натриевые соли и их последующий пиролиз с образованием двойных связей на концах макромолекул.

А. Аллан. Смачиваемость полиэтиленовой пленки водой. Влияние предпечатной обработки, стр. 297—306

A. Allan. Polychemicals Department, Du Pont. Experimental Station, Wilmington, Delaware.

Проведено исследование смачиваемости тонкой полиэтиленовой пленки. Изменили равновесный краевой угол смачивания капли жидкости, растекающейся по поверхности. Обработка поверхности полиэтиленовой пленки метан-кислородным пламенем различной интенсивности приводит к увеличению полярности поверхности, что было определено по краевому углу смачивания с серией растворов этилового спирта в воде. Для различных условий обработки было найдено такое понижение поверхностного натяжения, при котором происходит полное растекание жидкости. С этим явлением связана адгезия полярных печатных красок. Показано, что существенным критерием хорошей адгезии краски является полное смачивание ею поверхности пленки. Краевой угол смачивания водой пленки предложено принимать за меру предварительной обработки пленки перед печатанием.

Э. Вилики, Ч. Бун, Р. Эванс, М. Литтон, Х. Саммерс, Г. Хедрик. Смешанные полизефиры, содержащие цинковую и гомоциновую кислоты, стр. 307—318

E. Wielicki, C. Boone, R. Evans, M. Lytton, H. Summers, I. Hedrick. Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania.

При помощи реакций переэтерификации в лабораторных условиях получены смешанные полизефиры — полиэтиленипинат-4,4'-дифенилдикарбоксилат, полиэти-

ленгомопинат-4,4'-дифенилдикарбоксилат и полиэтиленпинат-терефталат. Исследованы волокно- и пленкообразующие свойства этих полимеров. Замечено, что в дифениловых системах существует небольшое различие между пинатами и гомопинатами. Оба полимера образуют волокна и пленки в области 40—70 мол. % пината. В системе пинат — терефталат это имеет место только в интервале от 0 до 40 мол. % пината. Как пиновые, так и гомопиновые эфиры термоустойчивы при температурах полимеризации 250—290° в течение времени, необходимого для образования смешанных полиэфиров большого молекулярного веса. Их способность к внутренней пластификации высококристаллических ароматических систем может быть использована для регулирования свойств смешанных полиэфиров на их основе. Точки плавления кристаллов полиэтиленпинат-терефталата образуют монотонную, почти прямолинейную зависимость от состава полиэфиров. В дифенильных системах монотонность на кривых точки плавления — состав нарушается в области 30—40 мол. % пината или гомопината. Предлагаются возможные объяснения этого явления. Приведен аналитический метод определения 4,4'-дифенилкарбоксикуслот.

Л. Варга, А. Петрушкевич, М. Риан. Изучение седиментации, диффузии и двойного лучепреломления в потоке для цетилпиридинийгидроалуроната, стр. 319—328

L. Varga, A. Pietruszkiewicz, M. Ryan. Retina Foundation, Department of Ophthalmology of the Massachusetts Harvard Medical School, Boston.

Получен цетилпиридинийгидроалуронат и исследованы некоторые основные физико-химические характеристики его в неводных средах. Найдены следующие значения параметров: константа седиментации $S_{20} = 3,8 \text{ } S$, константа диффузии $D_{20} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$; парциальный удельный объем $V = 0,86 \text{ см}^3/\text{сек}$. Из этих данных рассчитаны молекулярный вес $M = 28\,900$, отношение коэффициентов трения $f/f_0 = 2,4$, молекулярная симметрия $L/d = 30$ и длина молекулы 900 Å. Изучая двойное лучепреломление в потоке при градиентах скоростей в пределах 2500—1500 сек⁻¹, была получена величина длины молекулы, составляющая 2400—3100 Å. Разница в длинах молекул, полученных при помощи ультрацентрифуги и двойного лучепреломления в потоке, объясняется разворачиванием молекул под действием напряжения сдвига. Это предположение было подтверждено измерением вязкости цетилпиридинийгидроалуроната по методу Церфа. Внутренняя вязкость η_i оказалась равной $9,4 \times 10^{-2}$. Продукт, полученный по стехиометрической реакции между гидроалуроновой кислотой и цетилпиридинийбромидом, сохраняет определенные сходства с природными полисахаридами, хотя в некоторых отношениях ведет себя по-другому. Электрические свойства гидроалуроновой кислоты изменяются при замене иона натрия на цетилпиридиниевые группы, и продукт становится нерастворимым в водных средах. Даже после этих структурных изменений молекула ведет себя как высоко асимметрическая частица. Диаграммы седиментации и диффузии при этом, как и в случае гидроалуроната натрия, указывают на полидисперсность продукта с преобладанием в нем компонентов высокого молекулярного веса.

С. Марон. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов, стр. 329—342
S. Maron. Department of Chemistry and Chemical Engineering. Case Institute of Technology, Cleveland.

Разработана нестатистическая теория, определяющая изменение энталпии, энтропии и свободной энергии при образовании бинарных растворов неэлектролитов и связанных с этим термодинамических свойств, таких как активность, коэффициент активности, осмотическое давление и светорассеяние. Теория рассматривает изменение объема при растворении, эффективный объем молекул, относительные размеры и взаимодействие их как функции температуры и концентрации. Вследствие общего характера использованных допущений теория в равной мере применима для растворов полимеров и для растворов низкомолекулярных веществ.

В. Шумахер. Молекулярно-весовое распределение полидисперсных систем, стр. 343—356

Z. V. Schumacher. Department of Biochemistry, School of Medicine, University of Pennsylvania, Philadelphia.

В этом сообщении выводятся уравнения, которые позволяют рассчитать средние молекулярные веса и молекулярно-весовые распределения для нефракционированных полидисперсных полимерных систем при помощи соответствующих данных по седиментации, вязкости и диффузии. Этот теоретический подход основывается на том, что для изучаемой системы полимер — растворитель имеется простое соотношение между молекулярным весом и коэффициентом седиментации. В данном сообщении, в частности, используется соотношение $M = AS^\gamma$, где M и S — соответственно, молекулярный вес и коэффициент седиментации, а A и γ — константы, относящиеся к изучаемой полимерной системе. Выведенное уравнение показывает, что можно определить константы A и γ из измерений других гидродинамических свойств, таких как коэффициент диффузии и приведенная вязкость нефракционированной системы. Рассматриваются также системы, которые гомогенны в отношении молекулярного веса,

но полидисперсны по форме, и выводятся уравнения для определения молекулярных весов таких образцов. Наконец, исследуются системы, полидисперсные как в отношении молекулярного веса, так и по форме и предлагается метод для молекулярно-весовой характеристики таких систем.

К. Особри. Фотолиз полиэтилентерефталата, стр. 357—368

K. Osborn. Du Pont de Nemours Film Department, Experimental Station, Wilmington Delaware.

Изучен фотолиз пленок полиэтилентерефталата в широком интервале условий облучения. Скорость разрыва полимерных связей измерялась по изменению молекулярного веса. При помощи анализа эмиссионных характеристик используемого источника света и характеристик поглощения света полимером определена скорость поглощения энергии при облучении полимера в близкой ультрафиолетовой области. Найдено, что полный квантовый выход при фотолизе составляет 5×10^{-4} рвущихся связей на один фотон. В исследуемой спектральной области квантовый выход не зависит от длины волны поглощенного света. Анализ влияния толщины пленки на скорость разрыва связи показал, что реакция инициируется только светом, поглощаемым в узкой полосе ультрафиолетового поглощения, характерной для чистого полимера. Сопоставлены квантовые выходы при фотолизе этого полимера и других полимеров, описанных в литературе, и эти величины связаны с эффектами изменения физического состояния при реакциях простых мономерных систем. В работе сделан вывод, что такие низкие величины, обычные для многих полимеров, являются результатом быстрой рекомбинации свободных радикалов вследствие малой их подвижности в твердом состоянии.

Л. Маркер, Р. Эрли, С. Эггеруол. Характеристики плавления полиэтилена. Сравнительное изучение полиэтилена низкого давления и облученного полиэтилена, стр. 369—380.

L. Marker, R. Early, S. Aggarwal. Central Research Department and Film Division, Olin Mathieson Chemical Corporation, New Haven, Connecticut.

Дилатометры простой конструкции использованы для определения соотношения между удельным объемом и температурой для нескольких сортов полиэтилена: образцов полиэтилена высокого давления с плотностью ~0,91 и низкого давления с плотностью ~0,96 и образцов с низкой плотностью, которые подвергались облучению электронами с энергией 800 кВ. Доза облучения составляла 10^6 — 10^8 рентген. Было найдено, что полиэтилен низкого давления не только более кристалличен, чем полиэтилен высокого давления, но и плавится в более узком интервале температур. Несмотря на тот факт, что облучение повышает температуру размягчения, авторами было показано, что точка плавления кристаллических областей полиэтилена при этом не увеличивается. Найдено, что в сильно облученном полиэтилене изменение объема с температурой отклоняется от линейной зависимости при 150° и быстро возрастает при 170° .

Л. Маркер, Р. Эрли, С. Эггеруол. Вязкость расплавленного полиэтилена. Зависимость вязкости от напряжения сдвига, стр. 381—392

L. Marker, R. Early, S. Aggarwal. Central Research Department and Film Division, Olin Mathieson Chemical Corporation, New Haven, Connecticut.

В настоящей работе в качестве простого реометра использован прибор для определения точки плавления. Изменения в диаметре отверстия от 0,0425 до 0,2000 дюйма и в нагрузке на поршень от 250 до 3250 г позволяют расширить эффективную сферу действия напряжения сдвига от 10^4 до 10^6 дин/см². При помощи этого прибора было обнаружено, что текучесть полиэтилена в исследуемой области представляет собой линейную функцию от напряжения сдвига. Получены сходящиеся результаты благодаря введению поправки на трение между поршнем и цилиндром при использовании различных отверстий. Найдено, что два параметра, а именно текучесть при нулевой скорости сдвига и зависимость напряжения сдвига от текучести, достаточны для описания течения полиэтилена. Для объяснения влияния температуры на сдвиговую зависимость вязкого течения, на основе измерения при различных температурах необходимо наличие двух энергий активации, каждая из которых соответствует вышеупомянутым параметрам.

Д. Мино, С. Кайзерман, Э. Расмуссен. Полимеризация акриламида, инициируемая окислительно-восстановительной системой нитрат церия — 3-хлорпропанол-1, стр. 393—401

D. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen. American Cyanamid Co., Research Division, Bound Brook, New Jersey.

Изучена полимеризация акриламида в водном растворе при 25° , инициируемая нитратом церия и 3-хлорпропанолом-1. При постоянной кислотности и концентрации нитрат-иона скорость полимеризации не зависит от концентрации иона церия и молекулярный вес получающегося полимера очень мал. Для объяснения результатов предложена кинетическая схема, согласно которой ионы церия вызывают и иницииро-

вание, и обрыв цепи. Константа скорости окислительного обрыва цепи составляет величину порядка $10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ и изменяется в зависимости от рН среды и концентрации нитрат-иона.

Р. Килб. Определение степени разветвленности в статистически разветвленных полидисперсных полимерах, стр. 403—416

R. Kilb. General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York.

Приведены методы определения степени разветвленности в статистически разветвленных полимерах с тетрафункциональными центрами разветвления. Типичными примерами таких систем являются облученные линейные полимеры и сополимеры дивиниловых и виниловых соединений. Простейший метод состоит в сравнении вязкости разветвленного полимера с вязкостью соответствующего линейного полимера того же средневесового молекулярного веса. Результаты находятся в полном согласии с ранее опубликованными экспериментальными данными для полимеров известной степени разветвленности. Установлено также, что отношение квадрата радиуса к средневесовому молекулярному весу для полидисперсного разветвленного полимера совершенно не зависит от степени разветвленности. Следовательно, одних данных по светорассеянию полидисперсных полимеров недостаточно для определения разветвленности.

Р. Грэхем, М. Глакман, М. Кэмпф. Влияние алкильной группы на радиационную прививку метилметакрилата к полиалкилметакрилатам, стр. 417—423

R. Graham, M. Gluckman, M. Kampf. Research Division, Rohm and Haas Co., Bristol, Pennsylvania.

γ -Облучение метилметакрилата в присутствии смешаного полиметилметакрилата не ведет по существу к включению нового полимера в нерастворимую сетку. Облучение растворов полиалкилметакрилатов в метилметакрилате приводит к получению привитых сополимеров с относительно низкой эффективностью, когда алкильной группой являются бутил, лаурил, стерил, изопропил, 2-этилгексил, циклогексил, неопентил. Небольшая прививка имеет место, когда алкильной группой является *трет*-бутильная группа. Сделан вывод, что нельзя предсказать эффективность прививки по относительной энергии, требуемой для полимеризации мономера и разрыва C—C связи в основной цепи полимера. Приведены доказательства прививки алкилметакрилатов к полиалкилакрилатам.

К. Грандман, А. Крайтцбергер. Триазины XX. S-триазин как новый реагент для синтеза полимеров, стр. 425—432

C. Grundman, A. Kreutzberger. The Ohio State University Research Foundation, Columbus Ohio.

Показано, что тример цианистого водорода, строение которого, как недавно установлено, отвечает S-триазину, проявляет как наиболее характерное свойство заметную склонность к раскрытию цикла под действием нуклеофильных реагентов. Благодаря раскрытию цикла S-триазин является важным источником =CH-групп, используя которые можно соединить другие функциональные группы друг с другом. Метинирующая способность S-триазина использована, в частности, для соединения функциональных групп в диаминах. В то время как низкие члены ряда алифатических диаминов, такие как этилендиамин и 1,3-пропандиамин, реагируют с S-триазином, образуя циклические соединения, высшие диамины, подобно 1,5-пентандиамину и 1,6-гександиамину образуют, исключительно цепные полимеры, называемые полиамидами. 1,4-Бутандиамин, лежащий на грани этих двух групп диаминов, образует как циклическое соединение, так и полимер цепного строения. Успешное выделение промежуточных продуктов в ходе синтеза полиамидина дало сведения о механизме процесса. Ввиду того что другие функциональные группы, как, например, SH, NH₂ и OH, также способны к этой реакции, можно считать, что S-триазин является новым важным исходным продуктом для синтеза новых типов цепных полимеров, содержащих гетероатомы в цепи.

Д. Джерман, Б. Клемпitt, Дж. Галли. Полимеризация триаллилцианурат-полиэфирных смол, стр. 433—440

D. German, B. Clampitt, J. Galli. Boeing Airplane Co., Physical Sciences Staff, Wichita Division, Kansas.

Для установления механизма полимеризации триаллилцианурат-полиэфирной смолы (фибрин 135) использованы данные дифференциального термического анализа и инфракрасной спектроскопии. Показано, что приблизительно четвертая часть полизифирных двойных связей представляет собой связи фумаратного типа и только благодаря этим связям возможна гомополимеризация. Однако в фибрине 135 полимеризация происходит по всем полизифирным двойным связям наряду с двумя триаллилциануратными двойными связями, и вызывает появление экзотермического пика. Исходя из такого механизма полимеризации, был сделан вывод, что имеет место в значительной степени сополимеризация. Полимеризация за счет конечной триаллил-

циануратной двойной связи вместе с изомеризацией в полимеризуемую триаллилизоциануратную форму вызывает появление второго максимума. О правильности предлагаемого механизма свидетельствует соответствие измеренных теплот полимеризации данным инфракрасной спектроскопии.

Х. Фриш, М. Хельман, Дж. Ландберг. Адсорбция полимеров. Адсорбция полистирола на саже, стр. 441—450

H. Frisch, M. Hellman, J. Lundberg. Bell Telephone Laboratories., Inc., Murray Hill, New Jersey.

Изучена адсорбция полистирола на саже в растворе толуола при 25° при различных условиях высушивания сажи. Изотерма адсорбции (как функция концентрации) в случае относительно сухой сажи имеет характерный резкий начальный подъем и затем достигает значения насыщения. Адсорбируются преимущественно более длинные молекулы, что вытекает из изучения приведенной вязкости. Скорость десорбции настолько мала, что за период времени порядка двух недель адсорбция полистирола практически необратима. Суммарная адсорбция полимера уменьшается при максимальном высушивании и при насыщении системы водой.

С. И. Ониши, И. Нитта. Изучение скорости образования и исчезновения свободных радикалов в γ -облученном полиметилметакрилате методом электронного парамагнитного резонанса, стр. 451—458

S. I. Ohnishi, I. Nitta, Japanese Association for Radiation Research on Polymers, Neyagawa City, Osaka, Japan.

Методом электронного парамагнитного резонанса были измерены: скорость образования свободных радикалов при облучении метилметакрилата γ -лучами, скорость исчезновения свободных радикалов в вакууме и в присутствии воздуха после облучения, а также скорость исчезновения окисленных радикалов. Образование свободных радикалов в начальный период облучения, составляющий приблизительно 10 часов ($7,1 \cdot 10^5$ рентген), выражается уравнением $[R] = 5,8 \cdot 10^{-7} t^h$ ($6,4 \cdot 10^{-5}$), где $[R]$ — концентрация свободных радикалов в моль/см³, а t — время облучения в сек. Предполагая, что скорость образования свободных радикалов выражается уравнением $d[R]/dt = k' I - k R$, где I — интенсивность, были рассчитаны константы скорости образования k' и распада k свободных радикалов: $k' = 1,9 \cdot 10^{-13}$ моль · см⁻² · час⁻¹ и $k = 100$ моль · см³ · сек⁻¹. Исходя из рассчитанного значения k' , величина G в случае образования радикалов была оценена как 0,16. В статье обсуждаются причины малого значения G и предполагается, что величина его, равная 0,16, является следствием образования долгоживущих радикалов в γ -облученном полиметилметакрилате. Процессы разложения радикалов в вакууме и в присутствии воздуха, а также процесс разложения окисленных радикалов после облучения были оценены как реакции первого порядка. Константы скорости k' процессов распада приведены в таблице. Сравнивая значения k , соответствующие различным условиям процесса, можно отметить несколько интересных особенностей. Значение k , равное 110, при облучении гораздо больше, чем после облучения, равное 3,3. Значение k , равное 1130, в присутствии воздуха еще больше. В статье обсуждается это обстоятельство. Зависимость $\lg k$ от абсолютной температуры в случае распада радикалов в вакууме выражается графически прямой линией. Энергия активации, определенная по наклону этой прямой, оказалась равной 28 ккал/моль. Сравнивая эту величину с величиной энергии активации в 27 ± 10 ккал/моль, найденной Паулесом для движения сегментов цепи полиметилметакрилата, можно сделать вывод, что движение сегментов является определяющим в скорости разложения долгоживущих радикалов.

З. Лайта, З. Мачашек. Кинетика радикальной полимеризации этилена. Определение кинетических коэффициентов, стр. 459—469

Z. Laita, Z. Macháček, Научно-исследовательский институт Макромолекулярной химии, Брно, Чехословакия.

Методом вращающегося сектора вычислены константы скоростей монорадикального обрыва, взаимного обрыва двух радикалов и роста цепи при 83°. Найдено, что монорадикальный обрыв вызывается только азоизопропаном. Скорость инициирования была определена как при помощи метода макромолекулярных весов, так и применением ингибиторов. Из сравнения результатов следует, что реакция обрыва идет преимущественно через диспропорционирование.

Приведены следующие значения кинетических коэффициентов: роста $k_2 = (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^2$ л/моль · сек; взаимного обрыва $k_3 = (1,05 \pm 0,05) \cdot 10^9$ л/моль · сек; монорадикального обрыва $k_5 = 1,85 \cdot 10^2$ л/моль · сек; передачи через мономер $k_4 = 0,25$ л/моль · сек; передачи через бензол $k_6 = 10$ л/моль · сек.

Т. Такемура. Теоретическое рассмотрение влияния кристалличности на вязкоэластические свойства полиэтилена, стр. 471—478

T. Takemura, Department of Applied Science Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka, Japan.

Описание вязкоэластического поведения по Ферри приложимо к аморфным полимерам, но не приложимо к кристаллическим полимерам. Предлагается новый теоретический метод, основанный на простой механической модели и учитывающий степень кристалличности и растяжения. Этот метод развит на базе кривой релаксации напряжения полиэтилена для первой степени растяжения. В этом случае следует только использовать уравнения $\lg E + \lg T_0/T - \lg \lambda/(1+\lambda)$, $\lg t - (\epsilon'/k) (1/T - 1/T_0) + \lg T/T_0$ вместо $\lg E$, $\lg t$, где λ — степень кристалличности и ϵ' — член, соответствующий энергии активации вязкости. Этим методом получена удовлетворительная основная кривая. Таким же способом можно получить основную кривую, исходя из изменения частоты, однако это еще не было сделано ввиду отсутствия соответствующих данных.

А. Мицке. Инфракрасный спектр полиэтилентерефталата. I. Эффект кристаллизации, стр. 479—495

A. Miyake. Central Research Laboratory, Research Department, Toyo Rayon Co., Ltd., Ishiyama Otsu, Japan.

Пленки аморфного полиэтилентерефталата подвергали растяжению и нагреву в различных условиях. Прослежены изменения интенсивностей полос инфракрасного спектра после такого воздействия. Найдено, что после растяжения изменяется интенсивность более чем семи полос. Такие же изменения наблюдаются и в некоторых других ароматических эфирах этиленгликоля. Полосы, которые становятся интенсивными для кристаллических образцов этих соединений, соответствуют полосам кристаллического полиэтилентерефталата, а полосы, которые появляются при плавлении этих соединений, соответствуют полосам аморфного полиэтилентерефталата.

Основные полосы, характерные для кристаллического состояния, и все полосы, характерные для аморфного, связаны с наличием этиленгликольного остатка. Кристаллическая полоса образует дублет с одной из аморфных полос, и частота этого дублета имеет значительную величину, характерную для колебаний групп этиленгликоля. Изменение в спектре можно объяснить вращательной изомерией этиленгликольных групп, происходящей, например, при кристаллизации, когда *гош*-форма аморфного полиэтилентерефталата переходит в *транс*-форму. Полоса 973 см^{-1} , характерная для кристаллического состояния, соответствует В-типу деформационных колебаний С — О-групп *транс*-формы, а полосы 1099 и 1042 см^{-1} , характерные для аморфного состояния, соответствуют А- и В-типу деформационных колебаний С — О-групп *гош*-формы. Кристаллические полосы поглощения 1475, 1387 и 988 см^{-1} рассматриваются как проявление искажения поля кристалла.

А. Мицке. Инфракрасный спектр полиэтилентерефталата. II. Полиэтилен-*d₄*-терефталат, стр. 497—512

A. Myake. Central Laboratory, Research Department, Toyo Rayon Co., Ltd., Otsu, Japan.

Получен полиэтилен-*d₄*-терефталат из диметилтерефталата и 1,2-этан-*d₄*-диола. При исследовании этого полимера были обнаружены такие же изменения в ИК-спектре при растяжении и термообработке образца, как в случае обычного полиэтилентерефталата. Сравнение спектров дейтерозамещенного и обычного полимеров ясно показало, что спектральные полосы связаны с остатком этиленгликоля. Почти все полосы, интенсивность которых меняется при кристаллизации, являются следствием колебаний этиленгликольного остатка. При замещении атомов водорода в нем на дейтерий колебания С — О-групп в полиэтилентерефталате дают полосы 1101, 1042 и 973 см^{-1} , в то время как частоты, связанные с колебаниями остатка терефталевой кислоты, остаются неизменными. Основываясь на частотах, характерных для бензола, *p* — *d₄*-бензола, *пара*-ксилола и т. д., определены характеристические частоты *p*-размещенных бензольных ядер. Полосы 873 и 727 см^{-1} приписаны согласованным вне-плоскостным колебаниям ароматических С — Н и О = С — О-связей. В ароматических эфирах эти колебания, по-видимому, в значительной мере связаны друг с другом.

У. Берке, С. Рутман, Х. Хиггинботтом. Линейные фенолформальдегидные полимеры. Синтез орто-, пара-связанных полимеров, стр. 513—520

W. Burke, S. Ruetman, H. Higginbottom. Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah.

Линейные, связанные в орто-пара-положении, фенолформальдегидные полимеры получены при смешении растворов ортохлорфенолформальдегидных смол в тетрагидрофуране и раствора натрия в жидком аммиаке. Полученные фенолформальдегидные полимеры сшивались гексаметиленететрамином значительно медленнее, чем изомерные орто-ортого-связанные фенолформальдегидные полимеры. Инфракрасные спектры и опыты по ацетилированию согласуются с предложенной структурой полимеров.

Дж. Каннин, У. Уотсон. Цис-транс-изомеризация в полизопренах. Часть III. Снижение скорости кристаллизации натурального каучука при низких температурах после обработки его сернистым ангидридом, стр. 521—532

J. Cunneen, W. Watson. The British Rubber Producers Research Association, Welwyn Garden City, Herts, England

Ранее данное объяснение малой скорости кристаллизации натурального каучука при умеренно низких температурах после обработки его тиокислотами позволяет высказать предположение, что обработка каучука сернистым ангидридом выше предельной температуры существования сополимеров сернистого ангидрида с олефинами приведет к образованию каучука, который будет кристаллизоваться очень медленно. Это предположение подтвердилось. Добавление бутадиенсульфона к каучуку и нагревание (для достижения достаточной скорости его разложения) приводит также к образованию медленно кристаллизующегося каучука.

В статье кратко обсуждается механизм *цис-транс*-изомеризации, имеющей место в этом случае.

Дж. Кеннин, У. Уотсон. *Цис-транс*-изомеризация в полизопренах. Часть IV. Превращение гуттаперчи в полимер, обладающий каучукоподобными свойствами при комнатной температуре, стр. 533—538

J. Cunneen, W. Watson. The British Rubber Producers, Research Association, Welwyn Garden City, Herts, England.

Обработка частично кристаллического полизопрена — гуттаперчи — тиобензойной кислотой, дibenзоилдисульфидом или сернистым ангидридом приводит к превращению его в полимер, обладающий каучукоподобными свойствами при комнатной температуре. Вулканизаты, полученные из обработанной и обычной гуттаперчи, по своим механическим свойствам очень сильно отличаются друг от друга. Предполагается, что вышеуказанные вещества вызывают *транс-цис*-изомеризацию в гуттаперче и что эти изменения в конфигурации влекут за собой изменение физических свойств полимеров.
