

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 43, № 141, 1960

А. Лоуэлл, Д. Прайс. Органические перекиси. I. Инициирование полимеризации стирола стр. 1—12.

A. Lowell, J. Price, Lucidol Division, Wallace and Tiernan Inc., Buffalo, New York.

Исследована зависимость между перекисной активностью нескольких алифатических и ароматических перекисей, выраженной через соответствующую константу скорости разложения (k_d), и их влиянием на полимеризацию стирола при 70°. Уделено, в частности, внимание изучению влияния этих перекисей на скорость и степень полимеризации (СП) и «эффективности» этих перекисей в инициировании полимеризации. Перекисная активность лучше всего может быть выражена через скорость полимеризации. Большинство изученных перекисей не проявляет активности в реакции передачи цепи, и СП является функцией характеристик реакций роста и обрыва цепи данной мономерно-полимерной радикальной системы. Две изученные перекиси хлорбензоила проявляют значительную активность в отношении реакции передачи цепи, однако нельзя установить зависимость между этой активностью и константами скорости разложения. Хотя и не существует определенного соотношения между перекисной активностью и эффективностью инициирования, некоторые полученные величины такой эффективности оказались необычно малыми. Наибольшая неопределенность заключается, по-видимому, в использовании полученных ранее значений k_d для перекисей, которые не были определены в условиях, пригодных для привлечения данных полимеризации для расчета значения эффективностей. Там, где это было необходимо, значения были определены заново, и полученные результаты дали более подходящую основу для сравнения перекисных активностей и их влияния на полимеризацию. Описано применение ИК-спектроскопии для определения констант скоростей разложения перекисей.

Л. Муллинс, А. Томас. Определение степени сплитости вулканизатов из натурального каучука. V. Влияние пористости сеток, обусловленной наличием свободных концов цепей, стр. 13—21.

L. Mullins, A. Thomas, British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts., England.

В проведенных ранее исследованиях по изучению влияния пористости сеток, обусловленной наличием свободных концов цепей, на эластичность сплитых полимерных структур рассматривались две возможности: 1) разрыв цепей идеальных вначале сеток, 2) сшивание цепей определенного молекулярного веса. Выведенные соотношения, характеризующие поведение сплитых структур, образовавшихся этими альтернативными путями, оказались различными. Соотношение, выведенное для первого допущения, ближе отвечает данным по релаксации напряжений, тогда как вторая предпосылка лучше соответствует теории гелеобразования. Показано, что оба эти выражения, по сути дела, должны быть эквивалентными. Критическое рассмотрение того, что именно представляет собой эластически активную цепь, устраняет аномалию в различии между обоими выражениями и дает новое соотношение, которое должно быть справедливым для всех соотношений узлов и свободных концов цепей. Новое выражение проверено прямым расчетом числа эффективных цепей. Эта величина удовлетворительно согласуется с теоретической в том интервале, где приближения, использованные при расчете, достаточно невелики.

Ч. Мур, Дж. Скенлен. Определение степени сплитости вулканизатов из натурального каучука. VI. Доказательство разрыва цепей при сшивании натурального каучука органическими перекисями, стр. 23—33.

C. G. Moore, J. Scanlan, British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts., England.

Возможный разрыв цепей натурального каучука (НК) при его сшивании органическими перекисями [ROOR; R=*tert*-C₄H₉ или C₆H₅C(CH₃)₂] при 140° исследован: 1) путем сравнения кинетики процесса сшивания и разложения перекиси; 2) путем изучения релаксации напряжения в растянутых пленках перекисных вулка-

низатов, подвергнутых дополнительному сшиванию перекисью дикумила в атмосфере азота. Первый метод слишком груб для установления факта разрыва цепи, однако использование второго метода показывает, что при образовании вторичной сетки происходит деструкция первичной пространственной сетки; это связано, по-видимому, с мономолекулярным разрывом полизопренильных радикалов, конкурирующим с процессом их рекомбинации с образованием узлов сетки. В экспериментальных условиях метода 2 рассчитано, что эффективность деструкции первичной структурной сетки составляет 10% по отношению к числу новых эластичных поперечных связей. Полученные результаты показывают, что следует несколько пересмотреть существующие методы оценки степени сшивания вулканизатов НК физическими и химическими методами, так как химическое положение, лежащее до сих пор в основе, заключается в том, что в большинстве случаев гибель полизопренильных радикалов, образовавшихся благодаря реакции НК с алкилокси-, арилалкилокси- и метильными радикалами, представляет собой бимолекулярный процесс. Тем не менее в настоящее время имеющиеся данные, вместе с существующим положением в области теории релаксации напряжений, не позволяют еще сделать точные поправки к имеющимся методам оценки степени сшивости.

Л. Муллинс, Д. Тернер. Радиационное сшивание каучука. III. Разрыв цепей, стр. 35—47.

L. Mullins, D. Turner, The British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts., England.

Очищенный НК подвергали облучению в вакууме потоком электронов 4 мэв от линейного ускорителя, и были сделаны попытки оценить отношение числа разрывов в основной углеродной цепи к числу сшивок, используя различные методы. Определение золь-фракции (S) как функции дозы облучения (R) не привело к получению линейного соотношения между $S + S^2/4$ и R^{-1} , обнаруженного Чарльзби и Пиннером для других полимеров. По-видимому, в настоящих опытах происходило ограниченное число законченных случайных разрывов и было обнаружено, что содержание золь-фракции стремится к нулю при дозах облучения выше 50 Мэртинген. Напряжение в образцах каучука при постоянном удлинении все время уменьшается при облучении, и было найдено, что очень важную роль играет полное отсутствие следов воздуха и других примесей. Обсуждены недостатки ранее проведенных анализов данных о зависимости напряжения и деформации и сделана попытка провести последовательную обработку этих данных. При одном из подобных методов расчета, который допускает неограниченную запутанность цепей, получено значение величины β , равное 0,18. При другом методе расчета была сделана попытка ввести ограниченную запутанность цепей и для β была получена значительно меньшая величина, равная 0,03. Такое весьма малое значение β может быть связано с недостаточностью сделанного предположения о том, что разрыв неизбежно уменьшает запутанность цепей в условиях, когда более высокая скорость конкурирующей реакции сшивания может соединить их в трехмерную сетку. С целью установления подходящей основы для трактовки данных о зависимости напряжения и деформации необходимы дальнейшие исследования. По третьему методу изучение данных о соотношении между напряжением и деформацией в образцах облученного каучука привело к оценке среднечислового молекулярного веса как 1) сегментов цепи между двумя соседними узлами сетки, так и 2) исходных молекулярных цепей. Сравнение с аналогичными данными для вулканизатов, полученных при термическом разложении перекиси ди-*трет*-бутила, привело к величине β , равной 0,11. Эта величина была рассчитана, исходя из допущения, что при образовании перекисных вулканизатов не происходит разрыва цепей, что, по-видимому, является недооценкой. Номинальная величина $G(X)$ возрастает с 0,9 до 1,05, если принять во внимание факт разрыва цепей.

В.Бёрке, Г. Шорт, Г. Хиггинботтом. Линейные фенолформальдегидные полимеры. Синтез частично замещенных полимеров, стр. 49—58.

W. J. Burke, G. A. Short, H. P. Higginbottom, Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah.

Реакция между 2,6-бис-(хлорметил)-4-хлорфенолом и *n*-крезолом является удобным методом синтеза 2,6-бис-(2-окси-5-метилбензил)-4-хлорфенола. Конденсация формальдегида с этим тримером в присутствии регулируемых количеств *n*-крезола делает возможным синтез линейных *n*-крезол-*n*-хлорфенолформальдегидных полимеров, имеющих 1,2 и 4-хлорзаместителя в пара-положении на 12 фенольных остатков. Обработка натрием в жидким аммиаке приводит к соответствующим дегалоидированным полимерам. Исследовано сшивание последних при помощи гексаметиленететрамина. Обе группы полимеров охарактеризованы ИК-спектрами.

Г. Андерсон. Вулканизация бутадиенстирольного каучука в поле тепловых нейtronов, стр. 59—69.

H. R. Anderson, Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, USA.

Описана вулканизация бутадиенстирольного каучука в поле тепловых нейтронов. При таком процессе вулканизации за счет сильно ионизирующих частиц, возникших

по ядерной реакции $B^{10}(n, \alpha) Li^{7*}$ и $Li^6(n, \alpha) H^3$, где Li^{7*} представляет собой Li^7 в возбужденном состоянии, излучающий в конечном итоге 0,4 мэв γ -лучей, продукты облучения не обладают заметной остаточной радиоактивностью и имеют физические свойства, сравнимые со свойствами аналогичного продукта, полученного иными путями, например спшиванием при помощи γ -лучей или перекисью. Способность к набуханию и динамические механические свойства вулканизатов показывают, что имеются заметные различия в действии различных типовых соединений, участвующих в аналогичных ядерных реакциях. При этом вулканизаты также существенно отличаются по свойствам друг от друга. Величины G , характеризующие эффективность спшивания на поглощенную дозу излучения, при работе в атмосфере гелия, оказались равными в среднем 3 при действии метилата лития и 0,9 в случае нитрида бора. Эти величины уменьшаются на 30% в случае метилата лития и увеличиваются вдвое в случае нитрида бора, если облучение проводят в атмосфере воздуха, а не в атмосфере гелия.

P. Марчесот, Ч. Лянг. Инфракрасные спектры кристаллических полисахаридов. III. Мерсеризованная целлюлоза, стр. 71—84.

R. H. Marchessault, C. J. Liang, Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania, USA.

Исследованы ИК-спектры дважды ориентированных пленок мерсеризованной целлюлозы типа рами и фортизан в интервале частот 650—3600 см⁻¹. Изучены поляризационные свойства полос поглощения. Показано, что симметричные деформационные колебания группы CH_2 параллельно поляризованы, откуда делается вывод, что гидроксильные группы у C_6 не участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей. Полосы колебаний групп OH в перпендикулярном направлении в деформационной области связаны с межмолекулярными водородными связями, лежащими, по-видимому, в плоскости 101. Две полосы, обнаруживающие сильный параллельный дихроизм в деформационной области колебаний OH-групп, связаны с наличием внутримолекулярных водородных связей $O_3 \rightarrow O_5$. Полученные результаты позволяют критически оценить различные схемы водородных связей, предложенные для целлюлозы II. Обсуждаются также и другие схемы, которые лучше согласуются с данными ИК-спектроскопии.

Ч. Лянг, Р. Марчесот. Инфракрасные спектры кристаллических полисахаридов. IV. Применение наклонных углов падения при изучении ориентированных пленок, стр. 85—100.

C. J. Liang, R. H. Marchessault, Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania, USA.

Изучены ИК-спектры, полученные с применением падающего луча, наклонного к ориентированным пленкам. Исследованы различные экспериментальные условия для получения подобных спектров. Показано, что в настоящее время нельзя дать количественную трактовку, т. е. определить направление переходного момента нормального вида таких спектров, однако вполне возможны качественные объяснения. Приведены наклонные спектры одноосно ориентированных пленок кристаллического хитина, полученные в различных условиях, с целью показать различные эффекты, связанные с этим явлением. Приведены также наклонные спектры пленок целлюлозы I, ориентированных в направлении 101 и $\bar{1}0\bar{1}$, а также дважды ориентированных пленок целлюлозы I и целлюлозы II. Некоторые интересные явления, связанные с наклонными спектрами, обсуждены с точки зрения кристаллической структуры.

Ф. Пирсон, Р. Марчесот, Ч. Лянг. Инфракрасные спектры кристаллических полисахаридов. V. Хитин, стр. 101—116.

F. G. Pearson, R. H. Marchessault, C. J. Liang, Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania, USA.

Исследованы поляризованные ИК-спектры образцов кристаллитов хитина крабалинки мясной мухи, сухожилия омара и частично деацетилированного хитина омара. В дополнение к этому получены и исследованы спектры аморфного деацетилированного хитина, дейтерированного хитина омара и кристаллической N-ацетилхитогексозы. На основе ранее полученных данных о целлюлозе и других родственных соединениях идентифицированы полосы поглощения. Полная схема водородных связей типа $C = O \cdots H - N$, первоначально предложенная Карлстромом на основе рентгенографических данных, находится в согласии с результатами ИК-спектроскопии. При помощи масштабной модели элементарной ячейки хитина изучен и обсужден вопрос о числе водородных связей, включающих в себя первичные гидроксильные группы.

Н. Иода, А. Мицкэ. Полимеризация α -пиperiонда в присутствии щелочных металлов и некоторых ацильных соединений, стр. 117—136.

N. Ioda, A. Miyake, Central Research Laboratories, Research Department, Toyo Rayon Co, Ltd, Otsu, Japan.

Показано, что резонансно устойчивый шестичленный лактам, α -пиperiон, в присутствии щелочных металлов и ацильных соединений полимеризуется с образо-

ванием поли-5-валерамида, т. пл. 259° [r], 30° м-крезол = 0,25; $d_{25}^{25} = 1,243$. Предложен механизм полимеризации, включающий рост цепи через ступенчатое присоединение пиперидонового кольца к концу молекулы, приводящее к образованию поли-5-валерамида. Этот механизм подтверждается экспериментальными данными, полученными в присутствии α -пиперидоновых солей щелочных металлов, данными реакции дейтерообмена и ИК-спектроскопии. Подробно изучены экспериментальные условия полимеризации: максимально полученная степень превращения составляет 76%. При увеличении концентрации щелочного металла и ацильного соединения степень превращения возрастает. С другой стороны, степень конверсии уменьшается, когда концентрация щелочного металла превышает 3 мол. %, а концентрация N-ацетил-пиперидона становится больше 1,0 мол. %. По мере увеличения температуры реакции и степень превращения и мол. вес уменьшаются. Описана также полимеризация этого соединения в присутствии других катализаторов.

С. Курасаки, Т. Фурумайя. Цепи водородных связей и диэлектрическая релаксация в поливиниловом спирте, стр. 137—148.

Sh. Kurosaki, T. Furumaya, Hitachi Central Research Laboratory, Kokubunji, Tokyo, Japan.

Измерены диэлектрическая константа ϵ' и фактор потерь ϵ'' необработанного, подвергнутого термообработке и дейтерированного образцов поливинилового спирта в интервале частот $30\text{--}10^6$ циклов/сек при различных температурах. Для сравнения измерены ϵ' и ϵ'' двух нормальных спиртов с длинными цепями. Максимальное значение ϵ'' для поливинилового спирта лежит при частоте $10^4\text{--}10^5$ циклов/сек., и значения энергии активации E^* для диэлектрической дисперсии довольно малы ($6\text{--}18$ ккал/моль), несмотря на большое время релаксации. Полученные данные нельзя объяснить с точки зрения теории заторможенного вращения диполей, однако их можно понять, если использовать концепцию о цепном механизме диэлектрической релаксации в цепях водородных связей, введенную Сэком. Делается вывод, что цепи водородных связей в аморфных областях поливинилового спирта имеют среднюю длину 13,5 Å и укорачиваются весьма незначительно при дейтерировании.

О. Накада. Теория вязкоэластичности аморфных полимеров. III. Дисперсия динамического модуля, стр 149—165.

O. Nakada, Hitachi Central Research Laboratory, Kokubunji, Tokyo, Japan.

Происхождение релаксационных явлений, сопровождаемых объемной деформацией, в аморфных полимерах связано с конфигурационной релаксацией трехмерного растяжения цепной молекулы. При помощи модели цепной молекулы, состоящей из шариков, соединенных гуковскими пружинами, выведено диффузионное уравнение конфигурации цепи. Динамическое соотношение между переменным давлением и объемом получается интегрированием диффузионного уравнения для случая синусоидального изменения давления и отсюда рассчитаны реальная и кажущаяся составляющие динамического модуля. Дисперсия модуля в блоке определяется двумя характерными временными константами τ_β и τ_Γ , из которых первая относится к каучукоподобной эластичности цепи, а вторая к эластичности, имеющей энергетическую природу и проистекающей из-за искажения химических связей, а также из-за изменения энергии когезии. Делается также предварительное сравнение теории с экспериментальными данными.

Р. Ленц, К. Хендловиц. Полимеры фениленсульфида. II. Строение полимеров, полученных полимеризацией по Макаллуму, стр. 167—181.

R. W. Lenz, G. E. Handlovits, Polymer Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA.

Проведено сравнительное исследование полимеров, полученных гомополимеризацией и сополимеризацией по Макаллуму, и линейных полимеров фениленсульфида, полученных автоконденсацией n -хлортиофенолята натрия. Для этих образцов изучены растворимость, точка размягчения, температура плавления, термостойкость, а также получены рентгенограммы и ИК-спектры. Для линейных полимеров проведен, кроме того, дифференциальный термический и термогравиметрический анализ. Обнаружено, что оба типа полимеров проявляют идентичные свойства, даже если содержание серы в полимерах по Макаллуму обычно на 15—20% выше, чем в линейном полимере. Такая идентичность свойств и вероятный механизм полимеризации по Макаллуму приводят к выводу, что структура последних полимеров представляет собой трехмерное ядро, к которому присоединены более или менее протяженные линейные цепи.

Э. Ходнет, А. Иенсен. Изотопные эффекты при полимеризации стиролов, меченых C^{14} , стр. 183—191.

E. M. Hodnett, A. W. Jensen, Department of Chemistry, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma.

Осуществлена полимеризация стирола- β - C^{14} 1) термически при 99° ; 2) в присутствии

вии перекиси бензоила при 51°; 3) в присутствии SnCl_4 при 25°. Обнаружено, что мономер, меченный C^{14} , реагирует в первом случае на 91,8%, во втором на 91,5% и в третьем на 95% с такой же скоростью, как и нерадиоактивный стирол в тех же условиях. При полимеризации радиоактивного стирола- α - C^{14} 1) термически при 99° и 2) в присутствии SnCl_4 при 25° было найдено, что мономер реагирует на 97% в первом случае и на 100% во втором случае так же быстро, как и нерадиоактивный стирол. Полученные результаты обсуждены с точки зрения реакции роста цепи.

Дж. Циммерман. Кинетика радикального обрыва в облученных полиамидах стр. 193—199.

J. Zimmerman, Carothers Research Laboratory, Textile Fibers Department, Wilmington, Delaware, USA.

Измерена скорость исчезновения свободных радикалов в образцах облученных полиамидов по изменению оптической плотности полiamидных пленок в проходящем свете при длинах волн, соответствующих максимальному поглощению. Зависимость начальной концентрации радикалов и константы начальной скорости обрыва от дозы облучения рассматривается с точки зрения негомогенного расположения радикальных «ловушек» при малых дозах. Результаты отвечают «ловушкам» диаметром 30—40 Å.

П. Хейден, Г. Мелвилл. Кинетика полимеризации метилметакрилата. I. Реакция в блоке, стр. 201—214.

P. Hayden, H. Melville, The Chemistry Department, The University, Birmingham, England.

Термопарный метод наблюдения нестационарного состояния в химических реакциях использован для изучения изменений в константах скорости и энергии активации реакций роста и обрыва цепи во всей области превращения метилметакрилата в полимерный продукт. После достижения примерно 10%-ной степени превращения скорость процесса и время жизни кинетической цепи увеличиваются при дальнейшем возрастании степени превращения. Эти изменения сопровождаются уменьшением общей энергии активации и увеличением температурного коэффициента вместе с увеличением времени жизни. На этой стадии реакции значение экспоненты интенсивности падает от первоначальной величины 0,5 до 0,25. Эти результаты связаны, по-видимому, с увеличением энергии активации процесса диффузии полимерных радикалов в среду с возросшей вязкостью. После того, как достигнута 40%-ная степень превращения, энергия активации реакции роста цепи возрастает, а соответствующая константа скорости уменьшается, что связано, вероятно, с тем, что этап присоединения молекул мономера уже поддается диффузионному контролю. Одновременно значение экспоненты интенсивности возрастает, стремясь к единице.

П. Хейден, Г. Мелвилл. Кинетика полимеризации метилметакрилата. II. Реакция сшивания и гетерогенный процесс, стр. 215—227.

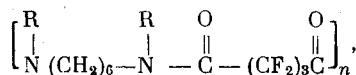
P. Hayden, H. Melville, The Chemistry Department, The University, Birmingham, England.

Для изучения кинетики трехмерной и гетерогенной полимеризации метилметакрилата использован термопарный метод наблюдения нестационарного состояния в химических реакциях. Реакция сшивания проявляет в возросшей степени именно те особенности линейной полимеризации, которые связаны с диффузионным регулированием течения элементарных актов. Процесс прекращается преждевременно из-за окклюзии мономера в среде, в которой протекают реакции сшивания. Полимеризация метилметакрилата в растворах в циклогексане приводит к флокуляции образующегося полимера. При содержании циклогексана в системе ~50% реакция описывается кинетическим уравнением полимеризации с обрывом цепи, протекающим по мономолекулярному механизму.

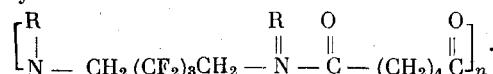
Б. С. Маркс, Дж. Швейкер. Синтез фторированных N-алкилзамещенных полиамидов, стр. 229—239.

B. S. Marks, G. C. Schweiker, Research Department Hooker Chemical Corporation, Niagara Falls, New York.

Изучены методы синтеза линейных N-алкилзамещенных фторсодержащих полiamидов двух типов. Соединения типа I имеют общую формулу



а типа II — формулу



Наиболее подходящий метод для синтеза полимеров типа I заключается в реакции между N,N'-диалкилзамещенными диаминами и диметилперфторглутаратом, а полимеры типа II удобнее всего получать реакцией N,N'-диалкилааминов 2,2,3,3,4,4-гексафтогориентандиаминов с хлорангидридом адипиновой кислоты. Полиамиды типа I получаются более легко и с большим молекулярным весом, чем полиамиды типа II. Трудность получения высокомолекулярных образцов полиамидов типа II связана со слабыми основными свойствами фторированных диаминов. Все более высокомолекулярные полимеры представляют собой темно-коричневые каучукоподобные материалы. В общем виде растворимость их в органических растворителях возрастает с увеличением размера заместителей у атома азота, от метила к n-бутилу. Полиамиды типа I легко гидролизуются в отличие от полиамидов типа II. Для полиамидов типа I в случае R=этил и для полиамидов типа II, когда R=бутил приблизительно определены минимальные температуры хрупкости.

М. Негиси, И. Накамура, Т. Койде. Гелеобразование при реакциях конденсации частично N-метилкарбамоилэтилированного поливинилового спирта, стр. 241—256.

M. Negishi, J. Nakamura, T. Koide. Faculty of Technology, Gunma University, Kiryu, Japan.

Методом падающего шарика в вязкой среде и при помощи химического анализа на метильные группы при использовании кислот различного типа, различной концентрации кислот и полимера и различной температуры изучена скорость гелеобразования и скорость реакции конденсации, катализируемой кислотами, протекающей в водном (10—22%-ном) растворе частично N-метилолкарбамоилэтилированного поливинилового спирта (степень метилолкарбамоилэтилирования 20 мол. %). Для величины, обратной точке гелеобразования $1/t_g$ при концентрации ионов водорода $[H^+]$ имеет место следующее соотношение: $1/t_g = c [H^+]^\alpha$, где α и c — константы, не зависящие от типа кислоты, причем α не зависит также от температуры и концентрации полимера, а c возрастает с увеличением температуры или концентрации полимера. Величина $1/t_g$ примерно пропорциональна концентрации полимера в области концентрированных полимерных растворов, содержащих больше 15 вес. % полимера. Исходя из этого, предполагается, что в концентрированном растворе полимера реакция сшивания протекает в основном как бимолекулярный процесс по отношению к метилольным группам. Допускается, что увеличение кажущейся вязкости реакционной системы связано главным образом со структурной вязкостью, которая должна возрастать при бимолекулярной реакции сшивания, выведено следующее уравнение для скорости гелеобразования $\eta_0/(\eta_t - \eta_0) = A(1/t - 1/t_g)$, в котором $A/t_g = 1 - X_g/a$ и $k = X_g/(a^2 A)$, где η_0 и η_t — величины кажущейся вязкости в период времени 0 и t , соответственно, A — мера скорости гелеобразования, a — начальное число метилольных групп, X_g — число сшитых метилольных групп в точке гелеобразования, k — константа скорости бимолекулярной реакции. Экспериментальные результаты по изменению вязкости хорошо согласуются с приведенным выше выражением, за исключением ранней стадии конденсации. Степень завершенности реакции в момент гелеобразования (X_g/a) оказалась равной 0,03—0,05, независимо от концентрации полимера и кислоты, типа кислоты и температуры. Было замечено также, что константа скорости реакции не зависит от концентрации полимера и пропорциональна концентрации ионов водорода. Выведенные выражения и числовые величины были проверены при помощи химического анализа на метилольные группы в процессе конденсации. Однако степень завершенности реакции в момент гелеобразования оказалась приблизительно в 10 раз отличной от величины, предсказываемой теорией Флори. Это противоречие связано, вероятно, с тем, что все метилольные группы полимерных цепей, свернутых в клубок, запутанных и сильно сольватированных еще до реакции сшивания, не так стерически реакционноспособны и происходит также и внутримолекулярное сшивание. Энергия активации реакции оказалась равной 21 ккал/моль.

Н. Вильсон. Механическая анизотропия в растянутых пленках из регенерированной целлюлозы, стр. 257—266.

N. Wilson, The British Rayon Research Association, Wythenshawe, Manchester, England.

Измерен модуль Юнга в растянутых пленках из регенерированной целлюлозы в направлениях параллельно и перпендикулярно оси растяжения. Измерения производили при 20° на образцах с 65% и 100%-ной относительной влажностью. Были исследованы два типа пленок, полученных омылением ацетатцеллюлозы, однако в одном случае процесс растяжения предшествовал омылению, а в другом случае растяжение производили после омыления. В обоих случаях величина модуля Юнга в направлении, параллельном оси растяжения, заметно возрастала с увеличением степени вытяжки, тогда как в перпендикулярном направлении эта величина слегка уменьшилась. При высоких степенях вытяжки отношение модулей составило приблизительно 5 и 10, соответственно, при 65% и 100%-ной относительной влажности. Существенных различий в поведении обоих типов пленок не обнаружено.