

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

1960

№ 11

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 43, № 142, 1960

Р. Л. Меркер, М. Д. Скотт. Сополимеризация циклических силоксанов, стр. 297—
310
R. L. Merker, M. Scott, Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania

Показано, что найденное ранее Майо и Льюисом соотношение может быть использовано для интерпретации данных, получаемых при исследовании сополимеризации восьми циклических силоксанов, инициируемой катализаторами основного типа. В качестве исследованных циклических соединений были исследованы гексаметилцикло-трисилоксан, гексафенилциклотрисилоксан и все шесть членов ряда общей формулы $R_2SiCH_2CH_2R_2SiO$, где R — метил или фенил. Для большого числа исследованных

пар мономеров отношение реакционных способностей близко к единице, что указывает на малую катализитическую специфичность. Полимеризационная способность возрастает с увеличением напряженности колец и с увеличением числа фенильных заместителей. Показано, что циклическое тетрафенильное производное (формулу см. выше) наиболее реакционноспособное при полимеризации в присутствии катализаторов основного характера приблизительно в 160 раз активнее наименее реакционноспособного циклического соединения — гексаметилтрисилоксана. Относительные активности сильно зависят от температуры, что указывает на большую разницу в энергиях активации. При увеличении температуры относительные активности приближаются к единице.

П. Коррадини, П. Джанис. Структура цепей поли-*m*-метилстирола, стр. 311—317.
P. Corradini, P. Ganis, Istituto Chimica Industriale del Politecnico Milano, Italy

В работе обсуждается конформация цепей изотактического поли-*m*-метилстирола. Предполагается, что цепи этого полимера обладают спиральной конформацией, однако в противоположность другим цепям изотактических полимеров спираль поли-*m*-метилстирола содержит 11 мономерных остатков на 3 витка. Вследствие сложности структуры, которая не может быть рассчитана и из которой довольно сложно вычислить структурные параметры, проведено сравнение распределения интенсивности на рентгенограмме волокна с распределением интенсивности, которое должна дать изолированная цепь, обладающая предполагаемой структурой. Расчет проведен в соответствии с формулами, выведенными ранее. Получено удовлетворительное соответствие. Кратко обсуждаются возможности применения использованного метода для решения других проблем.

Р. С. Хирт, Д. Е. Стегер, Г. Л. Симард. Упругость пара 2,4,6-триамино-*s*-триазина (меламин), стр. 319—323
R. C. Hirt, J. E. Steger, G. L. Simard, Central Research Division, American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut

Проведено измерение давления паров меламина при помощи динамического метода в температурной области от 144 до 341°. Измерения в области низких давлений проводили при помощи УФ-спектрофотометрии. В качестве эталонов были использованы азот и аммиак. Упругость пара может быть вычислена по формуле $\log P = 12,52 - (6440/T)$. Найдено, что средняя теплота сублимации составляет 29 ± 1 ккал/моль.

З. Александрович. Термодинамическая интерпретация давления и Доннановского равновесия в солевых растворах полиэлектролитов, стр. 325—336
Z. Alexandrowicz, Polymer Department, Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel

Предложена формальная интерпретация осмотического давления и Доннановского равновесия в трехкомпонентных растворах, содержащих полиэлектролит, низкомолекулярную соль и растворитель. В общем виде дается схема для измерения коэффициентов активности диффундирующих компонентов, т. е. соли и растворителя. В соответствии со схемой эти коэффициенты могут быть легко вычислены благодаря графическому дифференцированию относительно концентрации полиэлектролита и соли. Использование термодинамических соотношений и уравнения Гиббса-Дюгема позво-

ляет оценить частные производные коэффициента активности самого полиэлектролита. Обсуждается также цифровое интегрирование последнего. Такой расчет различных функций активности приводит к сложному термодинамическому описанию трехкомпонентной системы. Выведенное соотношение удовлетворительно согласуется с результатами, получаемыми при измерении соответствующих величин различными методами (например, осмотическое давление, светорассеяние и др.), без введения каких-либо теоретических моделей. Поскольку принимается, что так называемый «метод осмотических концентраций» наиболее применим для выполнения требуемых измерений, дается калибровка этого метода для растворов, содержащих свободно диффундирующую соль.

З. Александрович. Результаты измерения осмотического давления и доннановского равновесия в растворах полиметакриловой кислоты — бромистый натрий, стр. 337—349

Z. Alexandrowicz, Polymer Department, Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel

Измерены осмотическое давление и доннановское равновесие растворов полиметакриловой кислоты в присутствии бромистого натрия. Целью этих измерений служила проверка, выведенных ранее термодинамических соотношений для интерпретации экспериментальных результатов. Доннановское распределение было определено путем титрования бромида и использовано для расчета коэффициента активности соли в присутствии полиметакриловой кислоты. Осмотическое давление было определено описанным ранее методом осмотических концентраций и использовано для расчета осмотического коэффициента растворителя. Измерения были проведены в растворах различной степени ионизации, в которых концентрация обоих растворенных веществ изменялась в тысячи раз. Графическое дифференцирование обоих коэффициентов и использование определенных термодинамических соотношений позволило рассчитать частные производные коэффициентов активности самого полимера. Результаты, полученные для коэффициентов активности соли, растворителя и полимера, могут быть описаны уравнением весьма простого вида, зависящим только от состава раствора и экспериментально определяемых осмотических коэффициентов чистого раствора полиэлектролита (без низкомолекулярной соли). Эти уравнения позволяют рассчитывать активности различных компонентов в солесодержащих растворах полиэлектролитов любого данного состава. Простой вид этих уравнений позволит, очевидно, облегчить теоретическую интерпретацию свойств растворов полиэлектролитов.

М. Л. Нельсон. Кажущаяся энергия активации гидролиза некоторых целлюлозных материалов, стр. 351—371

M. L. Nelson, Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana

Из данных, полученных в условиях полного гидролиза, рассчитана кажущаяся энергия активации гетерогенного кислотного гидролиза для четырех образцов целлюлозы, отличающихся по степени кристалличности. Расчет проведен отдельно для кристаллических и аморфных областей. Рассчитаны также приближенные значения энергий активации гидролиза для случая гидролиза аморфной фракции хлопка и вискозного шелка с использованием данных, полученных в условиях слабокислого гидролиза. Эти данные обсуждаются в соответствии с условиями применяемого гидролиза. Для доказательства механизма реакции гидролиза исследованы соотношения между скоростью гидролиза, кислотной функцией (H_0), концентрацией водородных ионов и значениями активационной энтропии. Использованы литературные данные для того, чтобы показать, что энергия активации, по-видимому, зависит от температуры.

Л. Л. Ферстандиг, Ф. С. Гудрих. Расчет несвязанных сил в применении к стереоспецифической полимеризации, стр. 373—381

L. L. Ferstandig, F. C. Goodrich, California Research Corporation, Richmond, California

Проведен расчет несвязанных взаимодействий для четырех моделей, подобных различным типам полимеризации полипропилена. Расчет предсказывает синдиотактическую полимеризацию в случае радикальной или карбониевоионной модели и изотактическую в случае анионной модели.

Д. И. Сеппер. Темпера та плавления поливинилфторида и его взаимодействие с растворителями, стр. 383—388

David J. Sapper, Yerkes Research Laboratory, Film Department, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Buffalo, New York

Используя простой метод светорассеяния для получения спектров Тиндалля высокого порядка в смесях поливинилфторида с диметилсульфоксидом, γ -бутиrolактомом и N-метилпирролидоном, получены значения температур плавления. Из этих данных было найдено, что темпера та плавления на кристаллическую единицу полимера составляет приблизительно 1800 кал, а энтропия плавления на единицу связей 1,9 кал/град. При исследовании характера взаимодействия растворителей с полимером было обнаружено, что N-метилпирролидон и диметилсульфоксид наиболее активно взаимо-

действуют с поливинилфторидом, как это видно из значений плотностей энергией взаимодействия, равных $-9,7$ и $-4,3 \text{ кал}/\text{см}^3$ соответственно.

П. Эрлих, Р. Н. Питтило. Изучение кинетики полимеризации этилена, инициируемой кислородом, стр. 389—412

Paul Ehrlich, Robert N. Pittilo, Plastics Division, Monsanto Chemical Company, Springfield 2, Massachusetts

Кинетика полимеризации этилена, инициируемой кислородом, обладает рядом особенностей, которые не встречаются в аналогичных условиях в случае полимеризации винильных соединений. Образованию полимера предшествует индукционный период, который непосредственно зависит от температуры и давления и только в небольшой степени зависит от концентрации кислорода. В течение индукционного периода скорость расходования кислорода увеличивается экспоненциально со временем и приблизительно половина всего кислорода расходуется до начала полимеризации, которая начинается только по достижении определенных критических условий, зависящих в первую очередь от давления и концентрации кислорода (критический предел). Постулирован формальный механизм реакции, из которого могут быть выведены основные соотношения, наблюдаемые экспериментально. Индукционный период полимеризации впоследствии становится эквивалентным факторам разветвлений, наблюдавшимся при окислении этилена, и критический кинетический предел аналогичен по своему характеру углеводородному окислению с вырожденным разветвлением. Может быть также установлен характер критического предела, если принять последовательность реакций, аналогичных реакциям низкотемпературного окисления углеводородов. В исследованных условиях механизм иницирования превалирует над процессом полимеризации, что делает невозможным интерпретацию роста и обрыва цепей.

Д. Ф. Борк, Л. Е. Колеман. Азотсодержащие мономеры. II. Относительные активности N-винилпирролидона и N-винилоксазолидона при сополимеризации с винильными мономерами, стр. 413—421.

J. F. Bork, L. E. Coleman, Chemical Research Laboratory, The Lubrizol Corporation, Cleveland, Ohio

Определены относительные активности N-винилоксазолидона при сополимеризации его со стиролом, метилметакрилатом, децилметакрилатом, винилацетатом и хлористым винилом и рассчитаны константы Алfreя—Прайса Q и e . Были определены также относительные активности N-винилпирролидона при сополимеризации со стиролом, метилметакрилатом и винилацетатом и определены соответствующие константы Q и e . Показано, что N-винилоксазолидон ведет себя аналогично N-винилпирролидону, однако он менее реакционноспособен; в то же время свойства получаемых сополимеров заметно отличаются друг от друга.

Л. С. Андерсон, А. Ропер, Д. К. Рике. Сравнение некоторых физических свойств привитых сополимеров полиэтилен—стирол, полученных по методу захваченных свободных радикалов, и смесей полиэтилен—полистирол, стр. 423—426

L. C. Anderson, Don A. Roper, James K. Rieke, Department of Chemistry, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, and the Dow Chemical Company, Midland, Michigan

Приведены данные о получении и свойствах привитых сополимеров полиэтилен—стирол, полученных по методу захваченных свободных радикалов при действии гамма-лучей. В том случае, когда разветвленный полистирол прививается к цепям полиэтилена, наблюдается увеличение прочности исходного полиэтилена, в то время как соответствующая физическая смесь полистирола и полиэтилена обладает меньшей прочностью.

А. С. Кенион, И. О. Салер. Элюционное фракционирование кристаллических и аморфных полимеров, стр. 427—444.

A. S. Kenyon, I. O. Salyer, Monsanto Chemical Company, Research and Engineering Division, Dayton, Ohio

Элюционное фракционирование применено для кристаллических и аморфных полимеров. Исследовано влияние различных методов осаждения полимеров, различных скоростей вымывания полимера, а также изучено влияние температуры на скорость фракционирования. Достигнуто успешное фракционирование атактического полистирола при помощи селективного и неселективного отложения полимера в колонке с песком. Однако показано, что успешное фракционирование при помощи метода неселективного отложения может быть достигнуто только в случае полимеров, обладающих достаточно высокой скоростью диффузии. Другие полимеры с низкой скоростью диффузии, такие, например, как полиэтилен, могут быть селективно выделены, если предварительно высадить фракцию с наибольшим молекулярным весом. Фракционирование в этом случае достигается в процессе отложения полимера. Результаты фракционирования могут быть проанализированы дополнительным исследованием полученных фракций, например, путем светорассеяния, измерения осмотического давления или скорости седиментации. Воспроизводимость проверяется путем повторного

фракционирования того же полимера или смеси двух полимеров с уже известным распределением по молекулярным весам и сравнением полученных и рассчитанных кривых распределения. При сравнении полученных дифференциальных и интегральных кривых распределения и теоретическими логарифмическими кривыми наблюдается удовлетворительное соответствие. В работе указывается и на факторы, органичивающие применение метода, например большой молекулярный вес и высокая разветвленность полизтилена. Указывается на то, что метод элюционного фракционирования является достаточно удобным и надежным методом определения молекулярной полидисперсности.

Н. Л. Зутти, Ф. И. Велч. Механизм винильной полимеризации, инициируемой металлалкилами. Изучение процессов сополимеризации, стр. 445—452

N. L. Zutty, F. J. Welch, Research Department, Union Carbide Chemicals Company, South Charleston, West Virginia

Исследованы относительные активности мономеров при сополимеризации метилметакрилата (M_1) и акрилонитрила (M_2), катализируемой алкилами лития, натрия, бериллия, магния, бора, алюминия, цинка и кадмия. Литий-, натрий-, бериллий- и магнийалкилы дают в среднем значения, равные $r_1=0,34$; $r_2=6,7$, в то время как бор-, алюминий-, цинк- и кадмийалкилы дают $r_1=1,24$; $r_2=0,11$. Эти значения довольно хорошо совпадают со значениями, найденными ранее для случая анионной сополимеризации ($r_1=0,25$, $r_2=7,9$) и свободнорадикальной ($r_1=1,35$, $r_2=0,18$). Следовательно, алкильные производные металлов Ia и IIa группы полимеризуют по анионному механизму, а IIb и IIIa групп—по свободнорадикальному. Соответствующие эксперименты были проведены с растворами стирола (M_1) и акрилонитрила (M_2). Для алкильных производных Ia и IIa групп соответствующие величины имеют значения $r_1=0,20$, $r_2=12,5$ и для IIb × IIIa групп $r_1=0,33$, $r_2=0,03$. Опубликованные значения в случае свободнорадикальной сополимеризации равны $r_1=0,41$, $r_2=0,04$. Образование свободных радикалов из алкильных производных металлов IIb и IIIa групп может происходить, по-видимому, за счет окисления металлалкила следами кислорода.

Е. Стенли, М. Литт. Кристаллическая структура *d,l*-полипропиленоксида, стр. 453—458

E. Stanley, Department of Chemistry, College of Technology, Manchester, England, M. Litt, Department of Chemistry, State University College of Forestry at Syracuse University, Syracuse, New York

Получены и индицированы рентгенограммы порошка и ориентированного волокна кристаллического полипропиленоксида. Было показано, что для исследованного полимера характерна орторомбическая ячейка с пространственной группой $P2_12_12_1$ и размерами $a = 10,40 \text{ \AA}$, $b = 4,64 \text{ \AA}$, $c = 6,92 \text{ \AA}$. Полимер обладает изогнутой зигзагообразной структурой цепей с метильными группами, расположеннымными между атомами кислорода и метильными группами соседних молекулярных цепей. Атомы кислорода и метильные группы почти взаимозаменяемы, и вероятно, что и оптическая активность и *d,l*-ячейки присутствуют одновременно.

Х. Собуэ, Я. Табата. Два различных механизма полимеризации акрилонитрила, инициируемой γ -излучением, стр. 459—465

H. Sobue, J. Tabata, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Japan

Исследована полимеризация акрилонитрила в блоке в области температур от 15 до -196° под действием ионизирующих излучений. Найдено, что в зависимости от температуры, при других аналогичных условиях, могут осуществляться два различных механизма процесса полимеризации акрилонитрила. Было изучено два полимеризационных явления при комнатной и очень низких температурах с точки зрения радикального или ионного механизма полимеризации. Хорошо известно, что полимеризация акрилонитрила при комнатной температуре протекает по радикальному механизму. При полимеризации в твердом состоянии при очень низкой температуре были получены следующие результаты: во-первых, энергия активации очень низкая, порядка $0,4 \text{ ккал/моль}$; во-вторых, при различных условиях не наблюдался индукционный период; в-третьих, мономер, содержащий вещества, захватывающие радикалы, легко полимеризуется. Авторы считают, что факты, описанные выше, указывают на то, что полимеризация в твердом состоянии протекает по ионному механизму.

В. Р. Кригбаум, Н. Токита. Исследование понижения точки плавления полиакрилонитрила, стр. 467—488

W. R. Krigbaum, N. Tokita, Department of Chemistry, Duke University, Durham, North Carolina

Дилатометрически и микроскопически исследовано понижение точки плавления полиакрилонитрила в диметилформамиде и γ -бутиролактоне. По этим данным, точки стеклования и температуры плавления чистого полимера 104 и 317° , соответственно. Теплота и энтропия плавления малы. Это позволяет предположить, что высокая тем-

пература плавления поликарилонитрила обусловлена вытянутой конформацией макромолекул, а не сильным взаимодействием цепей в кристалле. Дилатометрическое исследование скорости кристаллизации указывает на то, что оптимальная температура кристаллизации поликарилонитрила из растворов с концентрацией 17—27% лежит только на 21° выше точки стеклования. За пределами оптимальной температуры скорость кристаллизации резко падает и, хотя кристаллизация имеет место в течение продолжительного времени, степень кристалличности в конце кристаллизации низка. Для растворов с концентрацией порядка 15—20% вязкость по мере приближения к точке стеклования резко возрастает и быстро падает при температуре ниже истинной точки плавления на ~ 25°. Эта зависимость вязкости от температуры особенно велика в области низких температур и становится равной нулю при температуре, которая на 25° ниже точки плавления. По мере повышения температуры для каждой концентрации наблюдается узкая область, в которой вязкость аномально возрастает. Эта температура хорошо согласуется с оптимальной температурой кристаллизации, определяемой дилатометрически. Дальнейшее исследование указывает на то, что в таких системах присутствуют агрегаты макромолекул, которые удерживаются вместе в результате образования небольших и дефектных кристаллитов. Помимо низкой энтропии плавления, получены другие доказательства вытянутой конформации макромолекул поликарилонитрила, основанные на изучении свойств разбавленных растворов поликарилонитрила. Исследовано взаимодействие ближайших соседних диполей для объяснения большой устойчивости макромолекул в связи с их строением. Диполи отталкиваются и величина их взаимодействия зависит от положения двух нитрильных групп. Другая доля в энергии отталкивания суммируется из стерического взаимодействия нитрильных групп. В результате получаем дополнительную энергию отталкивания, дополнительный вращательный потенциал, устанавливающийся в зависимости от изотактического или синдиотактического положения боковых нитрильных групп. Дополнительное взаимодействие гораздо сильнее, чем стерическое отталкивание, и вращение вокруг ковалентных связей приводит в результате к конформации с наименьшей энергией. Это, по-видимому, и объясняет малую гибкость и высокую степень асимметрии поликарилонитрильных макромолекул. Общий вращательный потенциал в случае изотактической структуры приводит к спиральной конформации, наблюдаемой для кристаллических изотактических полиполефинов, в то время как в случае синдиотактической структуры, по-видимому, наиболее благоприятно образование определенного типа спиральной конформации, нежели выпрямленного плоского зигзага.

Т. Тамикадо. Способность винилпиридинов к сополимеризации, стр. 489—500

Takashi Tamikado, Government Chemical Industrial Research Institute, Hatagaya — Honmachi, Shibuya-Ku, Tokyo, Japan

Исследована сополимеризация 2-винилпиридина [2-ВП], 4-винилпиридина [4-ВП] и 5-этил-2-винилпиридина [5-Эт-2-ВП] со стиролом [Ст], метилметакрилатом [ММА] и метилакрилатом [МА]. Состав сополимеров определяли визуальными титрованием сopolимеров с использованием в качестве индикатора кристаллического фиолетового. Титрование проводили 0,1 н. хлорной кислотой в растворе из смеси ледяной уксусной кислоты с ацетонитрилом (соотношение 20 : 80). Были рассчитаны относительные активности r_1 и r_2 мономеров для следующих систем: Ст — 2 - ВП ($0,56 \pm 0,02$ и $0,9 \pm 0,2$), MMA — 2 - ВП ($0,439 \pm 0,002$ и $0,77 \pm 0,02$), MA — 2 - ВП ($0,168 \pm 0,003$ и $1,58 \pm 0,05$), Ст — 4 - ВП ($0,54 \pm 0,03$ и $0,7 \pm 0,1$), MMA — 4 - ВП ($0,574 \pm 0,004$ и $0,79 \pm 0,05$), MA — 4 - ВП ($0,22 \pm 0,04$ и $1,7 \pm 0,2$), Ст — 5 - Эт - 2 - ВП ($0,79 \pm 0,03$ и $1,2 \pm 0,2$), MMA — 5 - Эт - 2 - ВП ($0,395 \pm 0,003$ и $0,69 \pm 0,03$) и MA — 5 - Эт - 2 - ВП ($0,179 \pm 0,006$ и $1,16 \pm 0,08$).

Склонность производных пиридина к чередованию с сомономером в цепи сополимера, оцененная по величине произведения относительных активностей, обсуждена на примере сополимеризации со стиролом и вычислены значения Q и e . На основании этих расчетов сделан вывод о том, что пиридиновые и фенильные группы этих мономеров являются донорами электронов в отношении двойной связи; энергия резонанса этих групп сравнима с таковой у стирола и вследствие этого способность к сополимеризации этих винилпиридинов такая же, как и у стирола.

И. Сканлен. Влияние разрыва сетки на эластические свойства вулканизатов, стр. 501—508

J. Scanlan, Research Association of British Rubber Manufacturers, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, England

Приведен расчет влияния разрыва сетки, обусловленного цепями конечной длины (исходные цепи обладают каучукоподобными свойствами) на эластические свойства вулканизованных резин. Сделано допущение о полной эластической неактивности материала, существующего в виде несвязанных концов сетки или вообще невулканизованных молекул. Рассмотрен случай линейных молекул с неупорядоченным распределением по длинам молекул и случай, когда молекулы обладают одинаковой длиной. Полученные результаты сопоставлены с результатами более ранних теоретических исследований.

С. Окамура, К. Катаджиро, Т. Мотояма. Константы передачи цепи полиэтиленгликоля и его додецилового эфира в процессах радикальной полимеризации, стр. 509—516

S. Okamura, K. Katagiri, T. Motoyama, Department of Textile Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan

Определены значения констант передачи цепи для конечных групп (C_E) и для групп, расположенных в цепи полимеров [C_M] полиэтиленгликоля и его додецилового эфира в процессе полимеризации винилацетата при 60° . В случае полиэтиленгликоля C_E и C_M являются константами передачи для групп ($\text{HO} - \text{C}_2\text{H}_4$) и ($- \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} -$). Значения их составляют величины, равные соответственно 0,004 и 0,0017, т. е. сравнимые со значениями констант передачи цепи в случае пропанола и этанола. Значение константы передачи цепи додецилового радикала в додециловом эфире полиэтиленгликоля равно 0,001. Это значение хорошо согласуется с константой, вычисленной теоретически в случае передачи цепи метиленовыми группами эфиров уксусной кислоты, а не метиленовыми группами спиртов. Это обстоятельство может быть объяснено подавлением передачи резонансной энергии атомами кислорода, расположенным в простых эфирных группах.

Г. Х. Миллер. Термическая полимеризация бутадиена с образованием твердого полимера, стр. 517—525

G. H. Miller, University of California at Santa Barbara, Goleta, California

Определена скорость образования твердого полимера в случае чистого бутадиена и в случае двухфазной системы бутадиен — вода с добавлением и без добавления перекиси. Нерастворимый в бензole полимер образуется только в отсутствие перекиси.

Ф. Бьюче. Вязкость полимеров в расплаве. Эффект полидисперсности, стр. 527—530

F. Bueche, Institute of Rubber Research, University of Akron, Akron, Ohio

Предложенная ранее автором теория вязкости расплавов полимеров рассматривается с учетом эффекта молекулярной полидисперсности. Показано, что если описывать вязкость при помощи соотношения $\eta = (\text{const}) M_t^{3,5}$, то средний молекулярный вес, соответствующий M_t , находится между средневесовым M_w и среднечисленным M_z значениями молекулярных весов. Для молекулярновесового распределения $M_w/M_n < 2$, M_t приближается к значению M_w . Выше этого значения M_z приближается к M_t . Последнее обстоятельство не всегда справедливо вследствие того, что величина M_t сильно зависит от характера разпределения. Найденные соотношения удовлетворительно согласуются с экспериментом.

П. С. Шерер, А. Таненбаум, Д. В. Леви. Молекулярный вес этилцеллюлозы, стр. 531—535

P. C. Scherer, A. Tanenbaum, D. W. Levi, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia

Проведены измерения вязкости и светорассеяния шести различных фракций этилцеллюлозы в метаноле при 25° . Показано, что для молекулярных весов в области от $0,98 \cdot 10^6$ до $4,10 \cdot 10^6$ применимо следующее соотношение между молекулярным весом и вязкостью $[\eta] = 5,23 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,65}$. Показано, что второй вириальный коэффициент для этих систем равен нулю при 25° . Подтверждено влияние диэлектрической дисперсии растворов этилцеллюлозы на молекулярный вес.

Д. Пеллон. Фосфины. Изучение передачи цепи при взаимодействии со стиролом и метилметакрилатом, стр. 537—548

J. Pellon, Stamford Laboratories, Central Research Division, American Cyanamid Company

Исследована природа радикала трехвалентного фосфора (R_2P) при помощи реакций передачи цепи. Определены значения констант передачи цепи со стиролом и метилметакрилатом при 60° для ряда фосфинов: фенил-, 2-цианоэтил-, бис-(2-цианоэтил)- и октил-соединений. Значения констант передачи значительно выше единицы и близки к значениям констант для тиазола. Рассчитаны значения констант $Q_{tr} - e_{tr}$ (схема Алфрея-Прайса распространена на передачу цепи) и полученные значения использованы для объяснения влияния структуры на реакционную способность. Впервые рассчитаны также параметры $Q_{tr} - e_{tr}$ для ряда тиолов и получены дополнительные данные о применимости этих величин. Полученные значения констант $Q_{tr} - e_{tr}$ для тиолов непосредственно сравнены со значениями для фосфинов. Сравнение указывает на то, что хотя оба радикала являются акцепторами электронов, фосфины являются в общем менее «электрофильтными»

по сравнению с тиолами. Значения $Q_{tr} - e_{tr}$, полученные для этих двух важных классов соединений, позволяют рассчитать константы передачи цепи с любым мономером, для которых известны значения $Q - e$.

P. Керн. Винилмеркаптобензотиазол и его полимеры, стр. 549—556
R. J. Kern, Monsanto Chemical Company, Dayton, Ohio

2-Винилмеркаптобензотиазол (ВМБТ) может быть заполимеризован при использовании в качестве инициаторов азо соединений с образованием продуктов с небольшими молекулярными весами. Обычные перекисные инициаторы не способны вызывать полимеризацию ВМБТ. ВМБТ сополимеризуется со стиролом, акрилонитрилом и метилметакрилатом. Относительные активности для ВМБТ—метилакрилат имеют значения 1,0 и 0,1, соответственно. Было сравнено поведение мономера и полимера при реакциях окисления, нитрования и при реакциях замещения серы на азот.

Ф. Е. Диidot, С. Н. Чинаи, Д. В. Леви. Поли (2-этилбутилметакрилат). VI. Исследование вязкости и светорассеяния разбавленных растворов, стр. 557—566

F. E. Didot, S. N. Chinai, D. W. Levi, Plastics and Adhesives Research Section, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey

Путем эмульсионной полимеризации получен и расфракционирован поли (2-этилбутилметакрилат). Исследовано светорассеяние и вязкость восьми фракций в хорошем растворителе (метилэтилкетоне) и идеальном растворителе (изопропаноле). Получены соотношения между молекулярным весом и вязкостью. Обсуждается влияние боковых групп на протяженность цепей ряда полимерных алкилметакрилатов в идеальном растворителе. Показано, что для исследованных полимеров имеет место следующая закономерность в отношении степени протяженности молекулярных цепей: поли(*n*-лаурилметакрилат) > поли(*n*-гексилметакрилат) > поли(2-этилбутилметакрилат) > поли(*n*-октилметакрилат) > поли(*n*-бутилметакрилат) > поли(этилметакрилат) > поли(метилметакрилат).