

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том II

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1960

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 38, № 135, 1959

А. Аллен, Р. Робертс. Влияние шероховатости на увлажнляемость пленок из перфторуглеродных полимеров, стр. 1—8.

A.J.G. Allan, R. Roberts. Polychemical Department, E. I. du Pont de Nemours Company, Du Pont Experimental Station. Wilmington, Delaware.

Изучена увлажнляемость поверхностей пленок из различных перфторуглеродных полимеров путем измерения краевых углов, образуемых каплей жидкости на поверхности. Различиям в гистерезисе может быть дано объяснение на основе различий в топографии поверхности. Изменения шероховатости приводят к изменениям краевого угла в пределах 30°. Гистерезис колеблется от 13 до 59°. Можно полагать, что уменьшение краевого угла играет большую роль при адгезии льда, когда образование капель происходит под тупыми углами к поверхности. Поэтому достаточно гладкие поверхности перфторуглеродных полимеров для этой цели годятся лучше, чем поверхности каких бы то ни было других полимеров. При исследовании политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена и гексафтормонилена не обнаружено заметных различий в увлажняемости.

М. Хьюк, Дж. Джаворзин. Прецзионное освещение растворов для измерений светорассеивания, стр. 9—20.

M. M. Huque, J. Jaworzyn. Physical Chemistry Division, Pulp and Paper, Research Institute of Canada, and Department of Chemistry, McGill University, Montreal, Canada.

Было проведено изучение освещения водных растворителей и растворов при помощи центрифуги по методу Дандлика и Краута. Разработаны удобные оптические приспособления, позволяющие избежать постороннего рассеивания. Для освещенных таким образом растворов тринитроцеллюлозы и лигинсульфоната найдены полосы светорассеивания. В случае тринитроцеллюлозы полосы характеризуются изогнутой вниз кривой Цимма при $\theta = 0$. Обсуждены полученные эффекты.

С. Г. Марон. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов, стр. 21—28.
S. H. Maron. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio.

Разработана нестатистическая теория, позволяющая рассчитать изменения теплоты, энтропии и свободной энергии при образовании бинарных растворов неэлектролитов и связанные с ними термодинамические характеристики, такие как активность, коэффициент активности, осмотическое давление, светорассеивание. Теория учитывает объемные изменения, происходящие при растворении, эффективные объемы молекул, их относительный размер и их взаимодействие как функцию температуры и концентрации. Поскольку полученные результаты являются достаточно общими, теория может быть в равной степени применена как для растворов полимеров, так и для растворов низкомолекулярных веществ.

Дж. Натта. Конформации линейных цепей и характер их упаковки в кристаллическом состоянии, стр. 29—46.

G. Natta. Instituto di Chimica Industriale del Politecnico. Milan, Italy.

И. Робинсон, М. Фернандес-Рофоджоу, Г. Хассиди. Электронно-обменные полимеры. Оксидательный потенциал и спектры водорастворимых гидрохинонов и полигидрохинонов, стр. 47—61.

I. D. Robinson, M. Fernandez-Rofogo, H. G. Hassid. Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven, Connecticut.

Проведено воспроизводимое потенциометрическое титрование водорастворимых электронно-обменных полимеров. Получены гомополимер сульфированного поливинилгидрохинона и сульфированный сополимер винилгидрохинона с α -метилсти-

ролом при обработке соответствующих дифенолоатов концентрированной серной кислотой.

Описано окислительное титрование сульфатом церия и бромной водой. Найдено, что кажущийся стандартный окислительный потенциал зависит от степени восстановления и не зависит от молекулярного веса для больших молекулярных весов. Этот экспериментальный факт находится в соответствии с современными теоретическими представлениями.

Стандартный окислительный потенциал (средняя точка) полимера оказывается несколько выше, чем у полученного модельного мономера изопропилгидрохинона.

Описано также влияние солей и pH на титрование полимера. Хотя потенциал для полимеров у платинового электрода устанавливается медленно, изучение ультрафиолетовой адсорбции показало, что окислительная реакция сама по себе проходит быстро. Описано влияние сульфирования двух гидрохинонов на их окислительный потенциал и спектры поглощения в ультрафиолетовой области.

А. Бересневич. Соотношение между характеристической вязкостью и молекулярным весом поливинилацетатов, подвергнутых частичному алкоголизу, стр. 63—79.

A. Beresniewicz. E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Delaware.

Определены вязкости водных растворов поливинилацетатов, подвергнутых частичному алкоголизу. Найдено, что с увеличением доли неалкоголизованных ацетильных групп в полимере характеристическая вязкость уменьшается, а константа Хаггинса k' растет. Кривая зависимости вязкости от степени алкоголиза для 4%-ного раствора имеет минимум при 87% алкоголиза. Получено следующее уравнение, связывающее характеристическую вязкость частично алкоголизованного поливинилацетата с долей алкоголизованных ацетильных групп α и молекулярным весом: $[\eta] = (-0,00779 + 0,01992 \alpha - 0,01154 \alpha^2) \bar{M}_v^{0,54-0,25\alpha+0,34\alpha^2}$.

Показано, что в частично алкоголизованном поливинилацетате более длинные молекулы подвергаются более полному алкоголизу. Неоднородность в степени алкоголиза затрудняет фракционирование полимера по молекулярному весу.

А. Дженкинс, Р. Джонстон. Явление передачи цепи в смесях реагентов: аномальное поведение системы акрилонитрил — диметилформамид — вода, стр. 81—86

A. D. Jenkins, R. Johnston. Courtaulds Ltd., Maidenhead, Berkshire, England.

Описан метод определения константы скорости передачи цепи при винильной полимеризации в присутствии относительно слабого передатчика цепи, который занимает значительную долю объема реакционной смеси. Метод, в частности, применим для систем, в которых имеет место осаждение полимера агентом, передающим цепь в отсутствие другого растворителя. Приведены экспериментальные данные для системы акрилонитрил — диметилформамид — вода. Наблюданная аномалия явления передачи цепи объясняется образованием гидрата диметилформамида, который, по-видимому, является инертным в отношении растущих акрилонитрильных радикалов.

У. Герберт, МакКормик, Франк М. Бровер, Лео Кин. Влияние распределения по молекулярным весам на физические свойства полистирола, стр. 87—100

W. Herbert, McCormick, Frank M. Brower, Leo Kin. Physical Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Изучены механические свойства и вязкость расплавов полистирола, полученного анионной полимеризацией с узким распределением по молекулярным весам и термического полистирола с широким распределением по молекулярным весам. Найдено, что предел прочности на растяжение и удлинение полистирола зависит от некоторого молекулярного веса, лежащего между средневесовым и среднечисловым, а не только от среднечислового молекулярного веса, как считали ранее. В то же время предел прочности на удар зависит от средневесового молекулярного веса, а модуль в основном не зависит ни от молекулярного веса, ни от распределения по молекулярному весу. Имеется указание на то, что высокое значение сдвиговой вязкости расплава не зависит от средневесового молекулярного веса, так же как и нулевая сдвиговая вязкость, вследствие влияния распределения по молекулярным весам на характеристики неньютоновского течения. Подробное рассмотрение показывает, что имеется немного возможностей для того, чтобы сузить кривую распределения полимера при одновременном увеличении легкости производства без вредного влияния на механические свойства полимеров.

Х. Кейс, Ф. Падден. Оптическое поведение сферолитов в кристаллических полимерах. Часть I. Теоретический расчет эффектов затухания в сферолитах с вращательной ориентацией кристаллов, стр. 101—122.

H. D. Keilh, F. J. Padden. Research and Development Division, American Viscose Corporation, Warren's Hook, Pennsylvania.

Показано, что оптическое поведение сферолитов во многих полимерах и неполимерных веществах связано с характерным изменением ориентации кристаллов, происходя-

шим в процессе роста сферолитов. Рассчитаны эффекты затухания для модели сферолита, состоящего из радиальных фибрill, в которых одно- или двуосные кристаллиты регулярно вращаются влево или вправо по отношению к осям фибрill. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с наблюдаемыми эффектами для следующих случаев: диаметральных срезов с трехмерных сферолитов, диаметральных срезов, изученных под углами на столике Федорова, и для двумерных сферолитов, полученных в тонких пленках. Подробно результаты сравнения даны во второй части. Сформулированы правила для определения: а) наличия вращательной ориентации, б) левого или правого вращения и в) кристаллографической оси, относительно которой происходит вращение.

X. Кейс, Ф. Падден. Оптическое поведение сферолитов в кристаллических полимерах. Часть II. Рост и структура сферолитов, стр. 123—138.

H. D. Keith, F. J. Padden. Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania.

Показано, что оптические эффекты, наблюдаемые между скрещенными николями для большого числа полимеров, хорошо совпадают с рассчитанными теоретически (см. часть I). Установлено наличие регулярного вращения кристаллитов в большинстве из изученных сферолитов. Для полиэтилена проведено детальное обсуждение морфологии сферолитов. Высказаны некоторые предложения относительно механизма образования фибрill из расплавленного полимера. Приведены доказательства дендритного характера роста и разветвления радиальных фибрill. На этой основе дано качественное объяснение преимущественной ориентации молекул в полимерных сферолитах.

F. Прайс. Оптические эффекты, наблюдаемые для полимерных сферолитов в скрещенных николях, стр. 139—150.

F. P. Price, General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York.

Исследованы оптические эффекты между скрещенными николями для образцов, обладающих двумя различными типами расположения одноосных кристаллов. Такими способами расположения являются: а) диск, радиусы которого представляют собой регулярно вращающиеся кристаллы, при этом плоскость диска произвольно наклонена к направлению наблюдения, и б) конус с произвольным углом при вершине, стороны которого образованы вращающимися кристаллами, причем конус рассматривается в направлении его оси. Оптические оси кристаллов образуют произвольные, но фиксированные углы с направлениями радиусов диска или лучей конуса. Оптические эффекты затухания в случае диска могут представлять собой круги, неправильные петли или зигзаги, или комбинации этих форм в зависимости от параметров. В случае конуса картины затухания имеют форму спиралей и зигзагов или совокупность обоих.

A. Келлер. Исследование ленточных сферолитов, стр. 151—173

A. Keller. H. H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, Bristol, England.

Проведено исследование природы ленточных сферолитов. В качестве объектов изучены политриметиленглютарат и неполимерные сферолиты. Исследования оптических эффектов при помощи столика Федорова приводят к выводу о том, что ленточные сферолиты построены в соответствии с моделью вращающихся кристаллитов. Показано, что ленточная морфология, наблюдаемая в виде других оптических эффектов, неизбежно связана с поясным строением. Такие ленты могут возникать в результате дифракционного эффекта либо псевдоплеохроизма, имеющего место в случае вращающейся структуры кристаллов. Приведены примеры таких эффектов. В некоторых случаях обнаружено истинное ритмическое распределение вещества. Это указывает на то обстоятельство, что указанные эффекты возникают только в двумерных сферолитах. Приведены примеры непосредственного наблюдения спироидальной морфологии.

Л. С. Кейз. Молекулярное распределение в поликонденсационных процессах с участием неоднотипных реагентов. V. Случай особо узкого распределения, стр. 175—182

L. S. Case. School of Chemical and Metallurgical Engineering, Purdue University, Lafayette, Indiana.

Обсуждаются несколько методов получения узкого распределения по молекулярным весам при поликонденсации. Характерно для таких реакций то, что они являются многоступенчатой полимеризацией.

Дается теоретический расчет распределения для двух первых стадий реакции в случае двух различных систем. Показано, что это распределение представляет собой распределение определенных типов двойных полимеров и усложняется с переходом к последующим стадиям реакции.

Подробно обсуждается метод Керна для получения узких фракций полимеров,

Также подробно обсуждается новый метод, который дает возможность довольно легко получить действительно монодисперсный продукт поликонденсации.

Л. С. Кэйз. Распределение по молекулярным весам при поликонденсационных процессах с участием неоднотипных реагентов. IV. Случай независимого распределения во фракциях, стр. 183—188.

L. C. Case. School of Chemical and Metallurgical Engineering, Purdue University, Lafayette, Indiana.

Выведено общее выражение для распределения по среднечисловым и средневесовым молекулярным весам для ряда фракций полимера, каждая из которых характеризуется независимым распределением. Для вывода была использована та особенность, что величины и их изменения в независимых распределениях аддитивны. Было показано, что отношение средневесового к среднечисловому молекулярному весу в этом случае может быть выражено следующей формулой:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \frac{\sum \bar{M}_{n_i}^2 (\bar{M}_{w_i} / \bar{M}_{n_i} - 1)}{(\sum \bar{M}_{n_i})^2},$$

где \bar{M}_{w_i} — средневесовой молекулярный вес i -той фракции; M_{n_i} — среднечисловой молекулярный вес i -той фракции. В ряде случаев приведенное выше уравнение практически оказывается очень полезным.

Я. Ивакура, Т. Тамикадо, М. Ямагучи, К. Такеи. Сополимеризация акрилонитрила с винилпиридинами, стр. 189—208.

Y. Iwakura, T. Tamikado, M. Yamaguchi, K. Takei. Laboratory of Organic Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Ockayama, Meguro-ka, Tokyo, Japan.

Исследована сополимеризация акрилонитрила с 5-этил-2-винилпиридином, 2-винилпиридином и 4-винилпиридином. Состав сополимера определяли титрованием сополимеров в неводных растворах. Титрование проводили хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте с использованием в качестве индикатора метилвиолета. Определены относительные активности r_1 и r_2 для трех систем: акрилонитрил—5-этил-2-винилпиридин (соответственно $0,02 \pm 0,02$ и $0,43 \pm 0,05$); акрилонитрил—2-винилпиридин ($0,113 \pm 0,002$ и $0,47 \pm 0,03$) и акрилонитрил—4-винилпиридин ($0,113 \pm 0,005$ и $0,41 \pm 0,09$). Подсчитаны значения величин Q — e для каждого мономера. Из полученных данных следует, что в отношении реакционной способности 2- и 4-винилпиридин ведут себя одинаково. Данные также показывают, что реакционная способность 5-этил-2-винилпиридинана аналогична двум другим мономерам, однако имеется небольшая разница, обусловленная наличием этильной группы. Показано, что реакционная способность 5-этил-2-винилпиридинана совпадает с таковой у стирола.

А. Хорт, Д. Петтерсон, М. Ринфрет. Кажущийся удельный объем полимеров в разбавленном растворе, стр. 203—209.

A. Horth, D. Patterson, M. Rinfret. Department of Chemistry, University of Montreal, Montreal, Canada.

Кажущийся удельный объем (ϕ_2) полимеров в разбавленных растворах ($< 5\%$) определяли при помощи магнитного поплавка типа пикнометра для следующих систем: поливинилацетат — хлорбензол, полизобутилен — бензол и хлорбензол, полистирол — хлорбензол и хлороформ. Описанное в литературе резкое изменение ϕ_2 с концентрацией в очень разбавленных растворах не могло не быть обнаружено; предварительные результаты показали такое изменение, несмотря на первенствующий характер процесса. Найдено, что разность между ϕ_2 и удельным объемом чистой полимерной жидкости приблизительно пропорциональна колориметрически определяемой теплоте смешения полимера и растворителя.

Н. Грасси, И. С. МакНейл. Термическое разложение полиметакрилонитрила. V. Механизм инициирования в реакции окрашивания полимера, стр. 211—222

N. Grassie, I. S. McNeill. Chemistry Department, The University, Glasgow, W. 2. Scotland.

Считалось, что реакция окрашивания полиметакрилонитрила, состоящая в образовании связей между соседними нитрильными группами, инициируется следами метакриловой кислоты в полимерных цепях. Окрашивание также происходит при нагревании полимера в присутствии небольших количеств широкого круга веществ, как, например, карбоновых кислот, фенолов, имидов, алифатических аминов. На основании кинетических данных установлено, что окрашивание полиметакрилонитрила в присутствии карбоновых кислот является реакцией первого порядка. Для ряда ароматических кислот были измерены скорости инициирования и сравнены с величи-

нами их pK_a . Инициирующая активность сильно зависит от природы заместителей в молекулах кислот, более слабые кислоты являются более сильными инициаторами. Полуколичественные опыты с фенолами привели к тем же результатам. Стадия инициирования в реакции окрашивания представляет собой нуклеофильную атаку на нитрильную группу. Это предположение подтверждается результатами опытов с кислотами и фенолами и совпадает со взглядами других авторов на механизм реакции окрашивания полимера под действием щелочей в растворе. Все вещества, инициирующие реакцию окрашивания, являются основаниями по Льюису.

С. Лошэк, Е. Бродерик, Ф. Бернштейн. Кинетика полимеризации α -винилнафтилина, стр. 223—239.

S. Loshak, E. Broderick, Ph. Bernstein. Central Research Laboratory, The Borden Chemical Company, Box 9524, Philadelphia, Pennsylvania.

Исследована кинетика блочной полимеризации α -винилнафтилина (АВН) при 50, 60 и 70°. В качестве инициатора был использован динитрил азоизомасляной кислоты. Скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени $1/2$ и концентрации полимера в первой степени. Отношение константы скорости обрыва к квадрату константы скорости роста несколько меньше, чем для стирола. Однако, в отличие от стирола при всех степенях конверсии молекулярный вес полимера очень мал (2000—6000). Было показано, что такая величина молекулярного веса определяется реакцией передачи цепи к мономеру; константа передачи цепи равна примерно 0,03 при 50, 60 и 70°, т. е. приблизительно в 300 раз больше, чем для стирола. Реакция передачи цепи трактуется как взаимодействие растущего полимерного радикала с нафтилиновым кольцом АВН. Это подтверждается тем, что константа передачи цепи полистирольного радикала к нафтилину (равная $1,1 \cdot 10^{-3}$) примерно в 600 раз больше, чем константа передачи цепи того же радикала к бензолу (равная $1,86 \cdot 10^{-6}$ при 60°). Константа передачи цепи для полинафтилинового радикала к нафтилину является величиной того же порядка. Большее средство полистирольного радикала к нафтилину, чем к бензолу, хорошо согласуется с данными по средству к метильному радикалу для обоих соединений. Большее значение константы передачи цепи к мономеру для АВН, чем в случае передачи цепи от полинафтильного или полистирольного радикала к нафтилину можно объяснить активацией нафтилинового ядра в молекуле АВН. Исследовано различие в кинетике полимеризации АВН и винилбензоата. Показано, что суммарная константа скорости реакции бимолекулярного обрыва для АВН примерно в 8 раз больше, чем для стирола при тех же температурах. Суммарные энергии активации для инициированной и термической полимеризации составляют соответственно 21,5 и 17,4 ккал/моль. Выведено соотношение для определения молекулярного веса АВН по вязкости растворов.

С. Лошэк, Е. Бродерик. Относительные реакционные способности мономеров при сополимеризации α -винилнафтилина и стирола, стр. 241—247.

S. Loshak, E. Broderick. The Borden Chemical Company, Box 9524, Philadelphia 24, Pennsylvania.

Были найдены константы $r = 1,35$ и $r_2 = 0,67$, характеризующие относительную реакционную способность мономеров при сополимеризации α -винилнафтилина (АВН) и стирола при 60°, по которым можно было рассчитать величины констант Q и e Прайса для АВН. При сравнении полученных выше для АВН значений констант Q и e с имеющимися в литературе данными для 4-хлор-1-винилнафтилина, стирола и *n*-хлорстирола видно, что атом хлора ведет себя как типичный отрицательный заместитель в бензольном и нафтилиновом ядре. Начальная скорость сополимеризации определялась в широком интервале концентраций от чистого АВН до чистого стирола. В качестве инициатора был использован динитрил азоизомасляной кислоты. Полученные данные приводят к значению константы бимолекулярного обрыва, равной трем.

Р. Клилэнд, Р. Летсингер, Е. Магат, У. Штокмайер. Кинетика алфиновой полимеризации стирола и изопрена, стр. 249—268.

R. L. Cleland, R. I. Letsinger, E. E. Magat, W. H. Stockmayer. Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

Авторы выражают признательность профессору А. Мортону за консультации при выполнении данной работы. Работа проводилась как часть исследовательской программы фирмой Реконстракшен Финанс Корпорейши, Офис оф Синтетик Рабер в соответствии с правительственной программой в области синтетических каучуков.

С. У. Лайэнг, Р. Х. Марчесолт. Инфракрасные спектры кристаллических полисахаридов. I. Изучение спектра нативной целлюлозы в области 640—1700 см⁻¹, стр. 269—278

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

Были изучены инфракрасные спектры одноосно-ориентированных пленок валониевой целлюлозы и спектры поглощения в поляризованном инфракрасном свете двусно-

ориентированных пленок из рами и бактериальной целлюлозы в области от 640 до 1700 см^{-1} . Спектры были расшифрованы. Для этого использовали характеристические частоты, соответствующие определенным связям, найденные при изучении производных целлюлозы и соответствующих низкомолекулярных веществ. Были также использованы данные, полученные при изучении дейтерированных образцов, данные о поляризации полос и эффекты отклонения. Перпендикулярно поляризованные полосы поглощения при 1317 см^{-1} приписана колебаниям группы CH_2 . Параллельно поляризованные полосы поглощения при 1162 см^{-1} приписана антисимметрическим валентным колебаниям группы COC .

Полоса поглощения при 1110 см^{-1} , в незначительной степени поляризованные параллельно, приписана частоте валентных колебаний в циклах. Интерпретация других полос поглощения в спектре совпадает с общепринятой.

Ф. Дайnton, П. Симан. Полимеризация акрилонитрила в водных растворах. Часть I. Реакция, катализируемая реагентом Фентона при 25°, стр. 279—297

F. S. Dainton, P. H. Seaman. Department of Physical Chemistry, The University, Leeds 2, England.

Описан прибор для исследования полимеризации акрилонитрила в водном растворе в присутствии солей железа и перекиси водорода дилатометрическим методом. Показано, что в процессе реакции быстро устанавливается стационарная скорость (R_p), которая также быстро падает по израсходованию инициатора. На основании измерений концентрации ионов двухвалентного железа, остающихся в системе по окончании реакции, изучения влияния ионов двухвалентной меди, фтора и трехвалентного железа на эту концентрацию и на R_p и изучения аналогичных реакций полимеризации метилметакрилата установлено, что поликарилонитрильные радикалы могут подвергаться окислительной дезактивации при взаимодействии с ионами двухвалентной меди и трехвалентного железа. Последнее не характерно для полиметилметакрилатных радикалов. Если избежать этого типа обрыва, то R_p оказывается пропорциональной $[m_1]^2$ при низких концентрациях мономера и линейно зависит от $[m_1]$ при высоких. Переход от одного состояния к другому происходит при концентрации мономера, которая вначале снижается, а затем растет с возрастанием скорости инициирования (R_i). Предполагается, что полученные результаты являются общими для всех типов инициирования и объясняют все противоречия в ранее полученных данных. Количественная интерпретация этих результатов дана в предположении о том, что число полимерных частиц в системе весьма быстро становится постоянным в процессе полимеризации. Значительную роль играют также процессы инициирования, роста цепи и рекомбинации, происходящие в водной фазе.

Ф. Дейnton, Д. Джеймс. Полимеризация акрилонитрила в водных растворах. Часть II. Реакция, фотосенсибилизированная ионами Fe^{3+} , $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$, Fe^{2+} и J^- , стр. 299—312

F. S. Dainton, D. G. James. Department of Physical Chemistry, The University, Leeds, 2, England.

Дилатометрическим методом изучена полимеризация акрилонитрила в водных растворах, фотосенсибилизированная Fe^{3+} , $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$ и J^- при 25°. Показано, что после некоторого ускорения реакции, частично обусловленного повышением интенсивности поглощенного света благодаря светорассеянию на нерастворимых частицах полимера, устанавливается стационарная скорость R_p , которая сохраняется до 10% превращения. R_p пропорционально $I_{\text{абс}} \cdot [m_1]^{1.0}$, где x несколько больше 0,5, до тех пор, пока ионы, способные окислять и дезактивировать поликарилонитрильные радикалы, присутствуют в системе. Присутствие этих ионов делает x больше, чем 0,5. В соответствии с ранее проведенными измерениями Φ для реакции $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^- \rightarrow 3130\text{\AA} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}$ найдено равным 0,15. Рост цепи происходит *a)* путем присоединения растворенных мономерных молекул к полимерным радикалам S^* $K_p = 1,45 \times 10^4 \text{ л/моль\cdotсек}$ и *b)* адсорбированных мономерных молекул к радикалам в суспендированных полимерных частицах P^* , которые содержат несколько полимерных молекул на один растущий радикал.

Радикалы S^* подвергаются рекомбинации ($k_t = 2 \times 10^9 \text{ л/моль\cdotсек}$) и окислительной дезактивации ионами трехвалентного железа ($k_d = 1,3 \cdot 10^4 \text{ л/моль\cdotсек}$). При достижении стационарного состояния $[P^*]$ становится постоянной, однако после прекращения облучения $[P^*]$ медленно уменьшается в соответствии с бимолекулярным механизмом обрыва цепей. Это приводит к небольшим эффектам постполимеризации. Перемешивание, приводящее к коагуляции, *a*), уменьшает R_p благодаря изменению $I_{\text{абс}}$ и *b)* снижает полуperiод постполимеризации за счет увеличения скорости рекомбинации радикалов P^* .

Ф. Дейnton, Р. Итон. Полимеризация акрилонитрила в водных растворах. Часть III. Фотосенсибилизирующее действие ионов трехвалентного железа при 15, 25, 30 и 50°, стр. 313—320.

F. S. Dainton, R. S. Eaton. Department of Physical Chemistry. The University, Leeds, 2, England.

Дилатометрическим методом изучена полимеризация акрилонитрила с использованием в качестве фотосенсибилизатора $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$ при 15, 25 и 35°. В процессе реакции, приводившей к образованию тонкой стабильной суспензии полимера, наблюдали установление воспроизводимых значений стационарной скорости R_p и скорости постполимеризации $R_{\text{рас}}$. Методом кинетического анализа, описанным в сообщении II, определен ряд параметров реакций поликарилонитрильных радикалов S^* -типа: для константы скорости роста $A_p = 3 \cdot 10^7 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$, $E_p = 4,1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$; для рекомбинации $A_t = 3,3 \cdot 10^{13} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$, $E_t = 5,4 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$; для обрыва за счет $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$ $A_{tf} = 6,7 \cdot 10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$, $E_{tf} = 2,3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. При температурах выше 40° происходит более быстрое осаждение полимерной суспензии. Поэтому воспроизводимость ухудшается, и константы скорости реакций в водной фазе не могут быть определены. Если систему, в которой фотополимеризация происходила при 25°, нагреть до 50°, то наблюдается кратковременное ускорение реакции, сопровождающее постепенно замедляющейся постполимеризацией. Эффект постполимеризации в этом случае выражен слабее, чем при 25°.

Д. Фордхэм. Стереорегулируемая полимеризация при свободном росте полимерных цепей. I. Теория, стр. 321—334

J. W. Fordham. Research Department, Diamond Alkali Company, Painesville, Ohio.

Разработаны теоретические основы нового метода регулирования пространственной структуры полимеров. В основу теории положен принцип, основанный на действии ориентирующих сил на свободно растущем конце полимерной цепи, а не на действии связанныго инициатора. Даже малых различий в свободных энергиях активации для изо- и синдио-присоединений оказывается достаточно для существенных изменений в структуре полимера, особенно если полимеризация проводится при низких температурах. Относительное число обеих конфигураций и распределение длин регулярных последовательностей простым образом связаны с константами скорости для изо- и синдио-присоединений. По аналогии с поворотной изомерией известно, что различия в свободной энергии гоши- и транс-конформаций определяются стерическими и электростатическими факторами. Для молекул типа $\text{ACH}_2 - \text{CH}_2\text{A}$ различия в теплосодержаниях возрастают с увеличением размеров или полярности заместителей, а в случае полярных заместителей также с уменьшением диэлектрической постоянной среды. Стерические и электростатические факторы, действующие на свободном конце растущей цепи, в принципе влияют на структуру образующегося полимера. Этот вывод основывается на подсчете стерических и электростатических факторов для наиболее вероятных конформаций цепи поливинилхлорида, состоящей из изо- или синдиотактической последовательностей звеньев. В расчет можно внести уточнения, связанные с деформациями валентных углов при соответствующих конформациях звеньев. Значения всех трех энергетических слагаемых показывают, что синдиотактическая конформация выгоднее, чем изотактическая. Это подтверждается известными экспериментальными данными, согласно которым поливинилхлорид, полученный методом радикальной полимеризации, содержит достаточно длинные синдиотактические последовательности звеньев, устанавливаемые рентгенографически. Если ориентирующее действие инициатора, связанного с активным концом растущей цепи, противоположно действию указанных выше факторов, то могут образовываться синдио-изо-блок-сополимеры.

Дж. У. Фордхэм, Д. МакКейн, Л. Александер. Стереорегулируемая полимеризация при свободном росте полимерных цепей. II. Влияние структуры мономеров при полимеризации виниловых эфиров, стр. 335—345.

J. W. L. Fordham, G. H. McCain. Research Department, Diamond Alkali Company, Painesville, Ohio; L. E. Alexander, Chemical Physics Department, Mellon Institute, Pittsburgh 13, Pennsylvania.

В предыдущей статье было сделано теоретическое предсказание о том, что при полимеризации виниловых мономеров по свободно-радикальному механизму природа боковых заместителей может благоприятствовать синдиотактическому присоединению. Для проверки этого предположения была изучена пространственная структура полимера в винилацетата и некоторых галоидакетатов. Рентгенографические исследования поливиниловых эфиров и растворимость соответствующих полиспиртов свидетельствуют о том, что степень регулярности повышается в ряду ацетат <монохлорацетат< <полихлорацетаты< трифторацетат. Влияние бокового заместителя при полимеризации в поливиниловых эфирах ограничено, так как только использование трифторацетата позволяет получить кристаллический полимер. Однако даже в этом случае средняя

длина регулярных участков, по-видимому, невелика. Полученные данные показывают, что при стереорегулируемой полимеризации виниловых эфиров электростатический фактор оказывает более сильное влияние, чем стерический. Из определения периода идентичности вдоль цепи показано, что регулярные последовательности в политрифтогенетате характеризуются синдиотактическими конфигурациями звеньев. Вероятно при полимеризации эфира в основном образуются синдиотактические конфигурации, которые относительно часто нарушаются изотактическими. Данные, полученные в работе, согласуются с данными других исследований в области стереоспецифической радикальной полимеризации. Возможно, что синдиотактическое присоединение вообще является более предпочтительным при свободно-радикальной полимеризации, и полимеры, получаемые при этом, оказываются более регулярными, чем думали до сих пор.

А. Зилха, А. Оттоленги, М. Френкель. Изучение полимеризации этилена при низком давлении на катализаторах, содержащих алкилы калия, стр. 347—356

A. Zilkha, A. Ottolenghi, M. Frankel. Department of Organic Chemistry, The Hebrew University, Jerusalem, Israel.

Была изучена полимеризация этилена при низком давлении с использованием катализаторов, приготовленных из бутил- или амилкалия, или из продукта взаимодействия калия с хлорбензолом и из четыреххлористого титана. Эффективность катализатора зависит от молярного соотношения алкила калия и четыреххлористого титана, но во всех случаях значительно ниже, чем в случае катализаторов, содержащих алкилы лития или натрия. Оптимальное молярное соотношение бутилкалия к четыреххлористому титану в катализаторе находится между 2,8 и 6,1 с очень резким падением эффективности по обе стороны от оптимума. В случае амилкалия границы оптимального соотношения компонентов катализатора находятся между 1,1 и 3,7. Продукт взаимодействия калия с хлорбензолом является гораздо менее активным катализатором, и полученный на этом катализаторе полимер отличается по свойствам от обычного. Как показывает изучение дифракции рентгеновских лучей, инфракрасных спектров и температуры плавления, физические свойства полиэтилена, полученного на катализаторах, содержащих калий, полностью совпадают со свойствами полимера, полученного на катализаторах, содержащих более легкие щелочные металлы. Более низкая активность катализаторов, содержащих калий, может быть объяснена большим ионным радиусом калия, который влияет на свойства каталитического комплекса, образующегося при взаимодействии с четыреххлористым титаном. Пропилен при низком давлении на катализаторах, содержащих алкилы калия, не полимеризуется.

Г. Платэй, Ф. Эйрих, Р. Месробиан, А. Вудвард. Передача цепи стиролом и *n*-хлорстиролом через бензальдегид и *n*-хлорбензальдегид, стр. 357—361

G. Platay, F. R. Eirich, R. B. Mesrobian, Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York, and A. E. Woodward, Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania.

Исследована термическая полимеризация стирола и *n*-хлорстирола при 100° в бензальдегиде и *n*-хлорбензальдегиде. Определены характеристические вязкости полученных полимеров и процент конверсии мономеров в зависимости от времени. Эти данные, соответственно, использованы для получения $D\bar{P}_{\text{пер}}$ и констант скоростей второго порядка, как функций концентраций мономера для четырех систем. Гассчитаны константы передачи цепи для каждого мономера в двух растворителях и значения $Q_{\text{пер}}$ и $e_{\text{пер}}$ для бензальдегида и *n*-хлорбензальдегида, а также обсуждены полученные результаты.

С. Чинаи, Р. Валлес. Сравнение невозмущенных молекулярных параметров метакриловых полимеров, стр. 363—368.

S. N. Chinai, R. J. Valles. Plastics and Adhesives Research Section, Feltman Research and Engineering Laboratories, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey.

Методом эмульсионной полимеризации получен ряд полиалкилметакрилатов. Определены соотношения между характеристической вязкостью и молекулярным весом для фракционированных образцов в нескольких идеальных и неидеальных растворителях. Результаты эксперимента доказали, что ни размер, ни форма молекул растворителя не влияют на размер полимерных молекул. Было показано также, что параметры полимеров не изменяются при выборе растворителя или смеси растворителей. Степень вытянутости полимерных цепей возрастает с ростом размеров боковых заместителей (метил, этил и *n*-бутил).

Х. Кобаяси. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса, константа диффузии и второй вириальный коэффициент для полиакрилонитрила, стр. 369—388

H. Kobayashi. Research Department, Asahi Chemical Industry Company, Nobeoka, Japan.

Проведены точные измерения характеристической вязкости и константы диффузии для девяти фракций поликарбонитрила, приготовленных повторным фракционированием. Для молекулярных весов в области от 28 000 до 575 000 получены соотношения между вторым вириальными коэффициентом, константой диффузии и характеристической вязкостью в диметилформамиде при 35° и абсолютным молекулярным весом. Эти соотношения даны в виде следующих уравнений: $A_2 = 2,74 \cdot 10^{-2} M^{-0,24}$, $D_0 = 2,19 \cdot 10^{-4} M^{-0,53}$, $[\eta] = 2,78 \cdot 10^{-4} M^{0,76}$, где в качестве единиц характеристической вязкости взяты значения для 100 мл/г. Даны объяснения расхождениям между уравнениями, полученными для вязкости в работе и встречающимися в литературе, а также для расхождений между литературными данными. Приведена эмпирическая кривая K от $[\eta]$, на которую хорошо ложатся экспериментальные данные. Из этих данных получено следующее соотношение: $c = 1 - \alpha$, где α — экспонента в $[\eta] = K_1 M^\alpha$ и c — экспонента в $A_2 = K_{III} M^c$.

N. Ise, M. Hosono. Электростатическое взаимодействие в разбавленных растворах полиэлектролитов, стр. 389—411

U. Ise, M. Hosono. Sakurada Laboratory, Department of Textile Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan.

На основании формулы ионного распределения, предложенной Уиком и Эйдженом, включающей объемные эффекты ионного расталкивания, рассмотрено межионное взаимодействие в разбавленных растворах полиэлектролитов (влияние концентрации полимера). Термодинамические характеристики, например коэффициенты активности, осмотический коэффициент и электрическая подвижность, которые были определены, имеют тенденцию уменьшаться с уменьшением концентрации полимера, а затем, пройдя через минимум, возрастают. Было введено понятие «коэффициент активности макро-ионов», которое дает возможность получить удовлетворительное выражение для скорости изменения коэффициента активности с концентрацией полимера. Установлено, что теплоты разбавления растворов полиэлектролитов для случая разбавленных растворов положительны. Проведена обработка данных по титрованию, которые удалось связать с ходом характеристических кривых вязкость — концентрация.

N. Ise. Влияние температуры на кривые титрования и форму молекул полиэлектролитов, стр. 413—418

N. Ise. Sakurada Laboratory, Department of Textile Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan.

Проанализирована зависимость кривых титрования полиэлектролитов в рамках теории межионного взаимодействия. Показано, что степень вытянутости макро-иона в растворе уменьшается с увеличением температуры в соответствии с температурным изменением вязкости.

E. Cockbain, T. Pendle, D. Turner. Образование привитых сополимеров при облучении латекса натурального каучука и метилметакрилата, стр. 419—426.

E. G. Cockbain, T. D. Pendle, D. T. Turner. The British Rubber Producers' Research Association, 48—56 Tewin Road, Welwyn Garden City, England.

γ-Облучение смеси латекса натурального каучука с метилметакрилатом (с использованием в качестве источника γ-лучей Со⁶⁰) приводит к полимеризации метилметакрилата с образованием гомополимера и привитого сополимера. Отношение количества образовавшегося привитого сополимера к гомополимеру и молекулярный вес гомополимера значительно выше, чем в аналогичных системах, полимеризующихся с использованием окислительно-восстановительных инициаторов. Способность облученного латекса образовывать при высыхании пленки значительно выше, чем в случае соответствующей окислительно-восстановительной системы. Это различие определяется, главным образом, расположением полимеризующегося метилметакрилата среди отдельных частиц латекса; в случае облучаемого латекса метилметакрилат распределен более равномерно. Если используют замедлители полимеризации, растворимые в метилметакрилате, то, как показывает исследование набухшего каучука, увеличивающееся количество полимеризующегося метакрилата сосредоточено на поверхности латексных частиц. Наоборот, при использовании водорастворимых замедлителей полимер распределяется более неоднородно. Показано значение полученных результатов по сравнению с эмульсионными сополимеризующимися системами.

X. Собуе, И. Табата. Ориентация волокон из изотактического полипропилена и появление новой кристаллической структуры при сильных растяжениях, стр. 427—433

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

Методом дифракции рентгеновских лучей проведено исследование процесса ориентации кристаллитов при растяжении волокон из изотактического полипропилена.

Было найдено, что полная переориентация параллельно направлению растяжения достигается при степени растяжения, равной 4—5. Было обнаружено, что ориентация плоскостей 010 вдоль оси волокна является более предпочтительной, доминирует в начальной стадии процесса ориентации и полностью заканчивается при вытяжке уже на 100%. При дальнейшем растяжении полностью ориентированного волокна при температуре несколько выше комнатной образуется новая кристаллическая структура, которая переходит в обычную стабильную кристаллическую структуру при непродолжительном нагревании волокна от 100 до 150°. Рассмотренная кристаллическая структура, по-видимому, является разновидностью метастабильных кристаллических структур с проекциями, близкими к гексагональным, в плоскости, перпендикулярной оси волокна.

Н. Хираи. Вязкость концентрированных растворов полимеров. 1. Растворы средних концентраций, стр. 435—443

N. Hirai. Faculty of Science, Okayama University, Okayama City, Japan.

Аномальное повышение вязкости η и соответствующей ей теплоты активации Q_η в концентрированных растворах полимеров обычно приписывают образованию связей между полимерными молекулами и повышению температуры стеклования по мере повышения концентрации раствора. В данной работе обсуждается вопрос о влиянии образования межмолекулярных связей на вязкость растворов средних концентраций. В этой области концентраций η и Q_η являются функциями только приведенной концентрации $V_R = BMV_2$. Зависимость Q_η от V_R можно выразить следующим уравнением: $Q_\eta - Q_{\eta_0} = 2\Delta EV_R / (1 + V_R^2)^{1/2}$, где M — молекулярный вес полимера, V_2 — объемная доля полимера, ΔE — энергия образования межмолекулярной связи, B — константа для данного растворителя и Q_{η_0} — теплота активации вязкого течения растворителя. Характер зависимости η от V_R меняется от прямой пропорциональности до кубической при $V_R = 1/3$. Теория сравнивалась с результатами опытов, проведенных с растворами трибутиратом целлюлозы в трихлорпропане, поливинилового спирта в воде, поливинилацетата в ацетоне, полизобутилена в ксиоле.

Р. Конингсвeld, Ч. Туаймэн. Расчет молекулярно-весового распределения в полимерах на основе экспериментальных данных, стр. 455—459

R. Koningsveld, C.A. F.Tuijntman. Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium, Geleen, The Netherlands.

Обсуждены различные методы расчета молекулярно-весового распределения (МВР) для полимеров на основе полученных экспериментальных данных. Метод расчета, не требующий фракционирования, имеет ограниченное значение. Разумное приближение для расчета МВР может быть получено из данных по фракционированию полимера. Форма МВР сильно зависит от способа обработки экспериментальных данных. Предложен удобный метод оценки фракционного распределения. Хорошие результаты получаются, когда фракционное распределение выражается функциями, удовлетворяющими некоторым условиям. Это показано для ряда функций с использованием литературных данных.

Х. Д. Марриман. Инфракрасный дихроизм растянутых полимеров. Часть 1. Теория для каучукоподобных полимеров, стр. 461—468

H. J. Marriman. British Research Association. Wythenshawe, Manchester, England.

В предположении, что молекулы полимера построены из статистически-беспорядочно присоединенных друг к другу звеньев при помощи метода, примененного Куном и Грюном для расчета двулучепреломления, получены выражения для величины инфракрасного дихроизма растянутых каучукоподобных полимеров. Некоторые ограничивающие условия, содержащиеся в предыдущей статье, в настоящей работе не рассматриваются. Это придает теории более общий характер. Показано, что из данных по измерению инфракрасного дихроизма можно получить сведения о гибкости полимерных молекул, совпадающие с данными, полученными при измерении оптического коэффициента упругости. В работе обсуждаются относительные достоинства обоих методов.

Дж. Полачек. Определение вязкости по одной точке, стр. 469—473
J. Poláek. Institute of Physical Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, Czechoslovakia.

Рассчитана характеристическая вязкость бензольных растворов только что полученного естественно и искусственно постаревшего полихлорпропена «Svitprene K» с использованием метода Харта для определения вязкости по одной точке. Показано, что этот метод достаточно точен для «Svitprene K». Отклонения рассчитанных значений вязкости от значений, полученных экстраполяцией по уравнению Шульца и Блашке, в большинстве случаев были меньше 1%.

О. О. Чуджиазо. Полимеризация этиленгликольдиметакрилата, стр. 475—486

O. O. Chujiason. Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of Kyushu, Fukuoka, Japan.

Было найдено, что содержание остаточных двойных связей в продукте, полученном полимеризацией этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА), ниже чем можно было бы ожидать. Причина этого, по-видимому, во внутримолекулярной циклизации, происходящей в процессе полимеризации. Экспериментальные данные показывают, что содержание двойных связей при полимеризации ЭДМА в растворе понижается с разбавлением. Это качественно подтверждает выдвиннутое предположение. Предложено уравнение, которое одновременно учитывает и бимолекулярный линейный рост цепи, и спиривание, и внутримолекулярную циклизацию. В этом уравнении использованы как отношения констант скоростей роста для молекул ЭДМА и для остаточных двойных связей r_1 и r_2 , так и коэффициент циклизации r_c , который представляет собой отношение k_c (константы скорости мономолекулярной реакции внутримолекулярной циклизации) к k_{11} (константе скорости бимолекулярной реакции присоединения ЭДМА, к радикалу ЭДМА, образующемуся при присоединении ЭДМА к радикалу). Были экспериментально определены значения констант r_1 и r_2 для сополимеризации метилметакрилата с остаточными двойными связями полимера ЭДМА. Величины r_1 и r_2 соответственно равны $7,5 \pm 2,5$ и 1 ± 1 . При блочной полимеризации ЭДМА содержание двойных связей совпадает с вычислительным теоретическим при помощи интегральной кривой, соответствующей приведенному выше уравнению для случая, когда $r_1 = 7,5$, $r_2 = 1/7,5$ и $r_c = 4,0$ моль/л.

Т. Хигасимура, Т. Йонезава, С. Окамура, К. Фукуи. Теоретическое рассмотрение механизма стереоспецифической катионной полимеризации в гомогенных системах, стр. 487—491

T. Higashimura, T. Yonezawa, S. Okamura, K. Fukui. Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan.

В настоящей работе дается теоретическое рассмотрение механизма стереоспецифической полимеризации в гомогенных средах при низких температурах. Предполагается, что в непосредственной близости от заряженного углеродного атома на конце растущего полимерного иона находится противоион. Между противоионом и заместителем у присоединяющейся к активному концу растущей полимерной цепи молекулы мономера происходит отталкивание. Наиболее вероятная конфигурация переходного комплекса, образующегося из молекулы мономера и полимерного иона, определяется наибольшим выигрышем энергии при соответствующем перекрывании атомных орбит иона и мономера. При помощи предложенного механизма можно довольно хорошо объяснить полученные экспериментальные результаты.

Г. Хаас. Разложение перекиси бензоила в полистироле, стр. 493—499

H. C. Haas. Polaroid Corporation, Chemical Research Laboratories, Cambridge, Massachusetts

Измерена скорость распада перекиси бензоила в полистироле при 70,9; 80,1 и 89,5°. Кинетика строго подчиняется первому порядку. Зависимости скорости от концентрации, которая бы указывала на разложение, вызываемые радикалами, не наблюдалось. При 70—80° соответствующее уравнение Аррениуса имеет вид $k = 1,39 \cdot 10^{17} e^{-35,70/R\Gamma}$, а при 80—90° $k = 2,67 \cdot 10^{18} e^{-29,700/R\Gamma}$. Выше 80° (температура перехода второго рода для полистирола) скорость распада точно соответствует скорости спонтанного распада перекиси бензоила в бензоле. Ниже 80° скорость распада в полистироле значительно меньше, чем в бензоле. Приведены два возможных объяснения этого явления.

Дж. Кеннеди, С. Фонтана. Термическое разложение полиакрилонитрила, стр. 501—506

J. P. Kennedy, C. M. Fontana. Summit Research Laboratories, Celanese Corporation of America, Summit, New Jersey.

Было изучено термическое разложение полиакрилонитрила в вакууме. При 265° происходит очень быстрое (взрывного типа) превращение, на что указывает быстрое изменение цвета, инфракрасных спектров, картины дифракции рентгеновских лучей, растворимости, плотности, уменьшение веса и внешнего вида. Предполагается, что при этом происходит разветвленно-цепная радикальная реакция. Представляется возможным определять при помощи этой реакции степень изотактичности в цепях.

С. Окамура, Т. Хигасимура, И. Сакурада. Стереоспецифическая полимеризация винилизобутилового эфира в гомогенных системах по катионному механизму, стр. 507—522

S. Okamura, T. Higashimura, I. Sakurada. Department of Textile Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan

Изотактический поливинилизобутиловый эфир менее растворим в метилэтилкетоне, чем аморфный полимер, однако растворимость твердого полимера в метилэтил-

кетоне при комнатной температуре не всегда пропорциональна кристалличности. В статье показано, что по температуре осаждения в сочетании с рентгенографическими данными можно судить о пространственной структуре полимера. На основании измерений температур осаждения установлено, что при полимеризации винилизобутилового эфира катализируемой $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при -78° поливиниловый эфир имеет больший процент изотактичности, чем полимер, полученный в гетерогенной системе при низких концентрациях мономера. В дополнение к этому показано, что относительное количество изотактических молекул уменьшается при повышении концентрации мономера и с увеличением полярности среды. Однако широкие различия в длинах полимерных цепей вызывают недоумение. Полученные данные не свидетельствуют о том, что стереоспецифическая полимеризация в гетерогенных системах протекает лучше, чем в гомогенных.

Г. Мино, С. Кайзерман, Е. Расмуссен. Окисление поливинилового спирта ионом церия, стр. 523—529

G. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen. Research Division, American Cyanamid Company, Bound Brook, New Jersey.

Определена скорость реакции нитрата церия с 1,2-гликоловыми и спиртовыми группами поливинилового спирта при 20° . Показано, что гликоловые группы окисляются значительно быстрее спиртовых, даже если их соотношение в полимерной цепи соответственно равно 100 : 1.

При изученных условиях по крайней мере 83 гликоловые группы окисляются за 100 часов. Так как окисление гликоловых групп происходит с разрывом углеродной цепи, то свободные радикалы преимущественно возникают на ее образовавшихся концах.