

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1960

Том II

№ 3

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ХЕМИЛЮМИНесценция в реакции получения нейлона
ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССА В РАСТВОРИТЕЛЕ И НА ГРАНИЦЕ ФАЗ

Глубокоуважаемый товарищ редактор!

Мы обнаружили, что реакция поликонденсации гексаметилендиамина с дихлорангидридом адициновой кислоты сопровождается хемилюминесценцией. Опыты проводили при комнатной температуре. Свечение возникало при слиянии растворов гексаметилендиамина (насыщенный раствор) и дихлорангидрида адициновой кислоты (0,23 моль/л) в толуоле. Хемилюминесценция наблюдалась также при проведении реакции на границе фаз, когда толуольный раствор дихлорангидрида (0,23 моль/л) приливали к водному раствору гексаметилендиамина (0,5 моль/л).

Свечение регистрировали при помощи фотоумножителя ФЭУ-29, чувствительного в области 350—610 мк. По проведенной оценке интенсивность свечения превышала 10^6 — 10^7 фотонов в секунду из 1 см³ реактора.

Контрольные опыты показали, что свечение связано с самим процессом поликонденсации, а не с кристаллизацией образующегося полимера и не с реакцией продукта (хлористого водорода) с диамином.

Обнаруженное нами явление открывает новые возможности в исследовании кинетики и механизма реакций поликонденсации и, по-видимому, может быть использовано в целях контроля технологических процессов получения полимеров.

Поступила в редакцию
5 XI 1959

С. Г. Энтелис, В. Я. Шляпинтох,
О. Н. Карпухин, О. В. Нестеров

CHEMILUMINESCENCE DURING THE SOLVENT AND PHASE BOUNDARY
PRODUCTION OF NEYLON

S. G. Entelis, V. Ya. Shlyapintokh, O. N. Karpukhin,
O. V. Nesterov

Summary

The polycondensation of hexamethylene diamine with adipyl dichloride is accompanied by chemiluminescence in the visible spectrum, if the process is carried out in a solvent or at an interface boundary.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ И КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ
ИЗО- И СИНДИО-ТАКТИЧЕСКИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кривые потенциометрического титрования полиэлектролитов существенно зависят от взаимодействий соседних заряженных групп [1—4]. Эта зависимость характеризуется константой ΔpK , определяемой конформациями мономерных единиц [4], которые совершенно различны в изо- и синдио-тактических макромолекулах: в первом случае реализуются углы внутреннего вращения (0° , $+120^\circ$) и (-120° , 0°) [5—8], а во втором — (0° , 0°) и (-120° , -120°) [7]. Расчет ΔpK дает (для водного раствора с ионной силой $10^{-2} N$) 0,6 для изотактической цепи и 0,8 для синдио-тактической цепи.

Учет взаимодействия ближайших не соседних заряженных групп (ср. [9]) повышает эти цифры соответственно до 1,0 и 1,1. Следовательно, ΔpK для изо- и синдио-тактических полимеров могут быть различны, что позволяет исследовать микротактичность полимеров при помощи потенциометрического титрования.

Предсказанное в работе [4] уменьшение размеров молекул из-за взаимодействия соседних заряженных групп подтверждается учетом реальных конформаций мономерных единиц лишь для синдио-тактических полиэлектролитов. В изотактических полиэлектролитах это взаимодействие практически не влияет на размеры макромолекул, а взаимодействие ближайших не соседних групп увеличивает их. Поэтому увеличение размеров молекул полиэлектролитов с ростом степени диссоциации должно быть для синдио-тактических полимеров менее резким, чем для изотактических, что также может быть использовано для оценки микротактичности. Взаимодействия близких заряженных групп должны сказываться на оптических анизотропиях макромолекул примерно так же, как на их размерах.

Поступила в редакцию
14 XII 1959

O. B. Ptitsyn

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Marcus, J. Phys. Chem., 58, 621, 1954.
2. A. Katchalsky, J. Mazur, P. Spitznik, J. Polymer Sci., 23, 513, 1957.
3. S. Lifson, J. Chem. Phys., 26, 727, 1957.
4. S. Lifson, J. Chem. Phys., 29, 89, 1958.
5. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физики, 27, 2762, 1957.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 1048, 1959.
7. Т. М. Бирштейн, Диссертация. Ин-т высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1959.
8. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд. АН СССР, 1959.
9. S. Lifson, B. Kaufman, H. Lifson, J. Chem. Phys. 27, 1356, 1957.

POTENTIOMETRIC TITRATION AND THE CONFORMATIONS OF ISO- AND SYNDIO-TACTIC POLYELECTROLYTES

O. B. Ptitsyn

Summary

A theoretical treatment of the interaction of closely spaced charged groups in polyelectrolyte molecules with account made of the conformations of their monomer units showed that in polyelectrolytes of the type $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ potentiometric titration curves should be steeper for the syndiotactic than for the isotactic forms. Moreover the interaction should lead to an increase in size of the isotactic and a diminution in size of the syndiotactic molecules.

О ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА НА ЖЕЛАТИНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами изучалась прививка метилметакрилата и стирола на желатину под действием небольших интегральных доз ионизирующих излучений при периодическом облучении и малых мощностях облучения. Источником излучения служил венгерский рентгеновский аппарат типа «Stabil-250» и препарат Co^{60} активностью 60 кюри. В некоторых опытах пленка облучалась в присутствии воды. Присутствие следов воды способствовало лучшему набуханию пленки в мономере и тем самым проникновению мономера внутрь ее.

Облучение производили при 25° в стеклянных ампулах в отсутствие кислорода воздуха. По окончании облучения привитые пленки экстрагировали в течение суток ацетоном в случае метилметакрилата или бензолом в случае стирола. Величину при-