

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 40, № 136, 1959

Дж. И. Каннин, Г. М. Ч. Хиггинс, У. Ф. Уотсон. цис-транс-Изомеризация в полизопренах. V. Изомеризация натурального каучука, гуттаперчи, сквалена, цис- и транс-3-метилпентена-2 и цис-полибутадиена; количественная оценка процесса, стр. 1—13.

J. I. Cunnin, G. M. C. Higgins, W. F. Watson. The British Rubber Producer's Research Association, Welwyn Garden City, Herts, England.

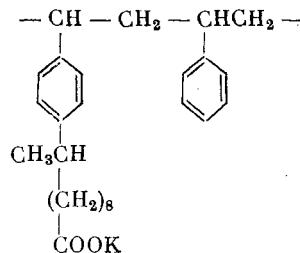
При действии тиоловых кислот, сернистого газа и их смесей на натуральный каучук, гуттаперчу, сквален, цис- и транс-3-метилпентен-2 и цис-полибутадиен происходит цис-транс-изомеризация этих соединений. Натуральный каучук, гуттаперча, цис- и транс-3-метилпентен-2 превращаются в равновесные смеси схожего изомерного состава (57% транс-звеньев при 140°).

Разработан чувствительный метод определения цис- и транс-звеньев в полизопрене по ИК-спектрам.

А. Мидалия, Х. Х. Фридман, С. Синха. Полимерные мыла. III. Полимерные мыла и подобные им материалы, полученные химической модификацией полистирола, стр. 15—33.

A. Medalia, H. H. Freedman, Sisir Sinha. Chemistry Department, Boston University, Boston, Massachusetts.

Детально описано получение анионного мыла — сополимера стирола со стирилундекацатом калия (поли-K-SSU). Полистирол алкилируют метиловым эфиром ундекатовой кислоты в присутствии AlCl_3 , затем полиэфир омыляют. В реакцию алкилирования вступает только 50% фенильных групп; строение полимера может быть изображено следующим образом:



Получены продукты с молекулярными весами от 60 000 до 1 760 000. Другое анионное полимерное мыло было получено алкилированием метилолеатом; в этом случае в реакцию алкилирования вступает только ~35—39% фенильных групп, по-видимому, вследствие стерических препятствий.

Неионные полимерные мыла были получены взаимодействием неомыленных метиловых эфиров с метоксиполистиленгликолем. Был получен эфир полимерного мыла и серной кислоты. Изучены некоторые свойства поли-K-SSU. Солюбилизирующее действие и вязкость водных растворов сравнимы с обычными мылами, а поверхностное натяжение водного раствора близко к поверхностному натяжению чистой воды.

Неионные полимерные мыла также являются хорошими солюбилизирующими агентами, например, для холестерина. Рассматривается возможность применения их в медицине.

А. Р. Джилберт, С. В. Кантор. Использование нестойких оснований в качестве катализаторов полимеризации органосилоксанов, стр. 35—58.

A. R. Gilbert, S. W. Kantor, Research Laboratory General Electric Co., Schenectady, New York.

Была изучена полимеризация силоксанов в присутствии легко разлагающихся основных катализаторов. Эти катализаторы активны в процессе полимеризации и

быстро разлагаются при повышении температуры, превращаясь в неактивные продукты, что позволяет получить стабильный полимер. В качестве катализаторов полимеризации был изучен ряд четвертичных аммониевых оснований. Было найдено, что такие основания, как гидрат окиси тетраметиламмония и гидрат окиси бензилтри-метиламмония, являются эффективными катализаторами. Аналогичные основания, содержащие атомы водорода в β -положении, разлагаются слишком быстро и не являются хорошими катализаторами. Кроме того, была изучена полимеризация органосилоксанов четвертичными фосфониевыми основаниями. Термическое разложение фосфониевых оснований происходит не так, как в случае аммониевых оснований. Продуктами реакции здесь являются фосфониевые окислы и углеводороды. Наиболее подходящими катализаторами из изученных в данной работе оказались силаноляты фосфора. Тетрабутилсиланолят фосфора можно легко получить в безводной форме, что делает его особенно удобным катализатором для получения как гомополимеров, так и сополимеров органосилоксанов.

С. Марон, Н. Накайяма. Теория термодинамических свойств растворов неэлектролитов. II. Применение к системе каучук — бензол, стр. 59—71.

S. Maron, N. Nakajima, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio.

Предложенная Мароном термодинамическая теория растворов неэлектролитов была применена для объяснения данных Джи и Трелоара, полученных для растворов каучука в бензоле при 25°. Было найдено, что при помощи этой теории можно удачно объяснить эти термодинамические данные, используя постоянный параметр взаимодействия μ и зависимость теплоты смешения от производной μ по температуре вместо самого μ .

Далее, при предположении, что теплота смешения не зависит от температуры, было выведено выражение для μ как функции парциального объема v_2 и температуры. Уравнение позволяет получить значение $\overline{\Delta F}$, согласующееся с ΔF , измеренным при 100° с точностью, превышающей 4%. Из уравнения также следует, что при температуре выше и ниже 25° μ зависит как от концентрации, так и от температуры.

А. В. Тобольский, Ч. Е. Роджерс. Полимеризация изопрена металлоорганическими соединениями, II, стр. 73—89.

A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, New Jersey.

Для полимеризации изопрена в различных растворителях использовали дисперсии металлического лития, натрия и калия. Во всех случаях рост цепи происходил под действием ионной пары типа (изопропен—M⁺). Структура образующегося полизопрена во всех случаях зависела от характера этой ионной пары, который, в свою очередь, в основном определяется природой противоиона M⁺ и типом растворителя. Наиболее важным свойством ионной пары является степень ее ионности (т. е. степени разделения зарядов). В таких растворителях, как диэтиловый эфир и тетрагидрофuran, степень разделения зарядов ионной пары велика, и использование любого инициатора приводит к аналогичным, хотя и не полностью совпадающим друг с другом, результатам. Образуется полимер, содержащий 1,2-3,4- и транс-1,4-связи. При использовании в качестве инициатора калия структура полимера, полученного в углеводородной среде, очень близка к структуре полимера, полученного в более основной эфирной среде, что указывает на высокую полярность связи калий — углерод. Этот катализатор можно рассматривать как строго анионный. В случае натрия ионный характер связи выражен слабее и более чувствителен к изменению основных свойств растворителя, но тем не менее свойства его похожи на свойства калиевого катализатора. В случае лития, наиболее ковалентного из всех щелочных металлов, при проведении полимеризации в углеводородных средах свойства системы заметно меняются. В таких условиях образуется полизопрен со следующей структурой: 93% цис-1,4-, 7% 3,4-связей. Это может быть просто предельной структурной формой для случая наименее разделенной ионной пары, вызывающей реакцию роста цепи. При проведении полимеризации в различных растворителях большую роль могут играть стерические факторы вследствие комплексообразования между ионной парой и молекулами растворителя или другими молекулами инициатора. Можно синтезировать непрерывный ряд полимеров изопрена со структурами, промежуточными между структурой полимера, полученного в присутствии лития в углеводородной среде, и структурой полимера, полученного при строго анионной полимеризации. Для этой цели использовали такие растворители, как дифенилоксид или анизол, либо приготавливали смесь углеводорода с другими растворителями в соответствующих соотношениях.

З. Александрович. Корреляция между активностями полиэлектролитов, измеренными методом светорассеяния и осмотическим методом, стр. 91—106.

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

Целью работы было показать, что имеется прямая связь (в первую очередь для полиэлектролитов) между результатами измерений, полученными методом светорас-

сения и осмометрии. Эта связь выражается рядом формул, конкретные формы которых зависят от способа сравнения. В работе приведены результаты исследования водных растворов диссоциированной полиметакриловой кислоты, поликарболовой кислоты и бычего серальбумина, полученные при помощи обоих методов. Показано, что для получения надежных и сравнимых результатов по светорассеянию необходимо применение специальной техники приготовления оптически прозрачных растворов. Измерение осмотического давления проводили в специальном «концентрационном осмометре». Осмотические коэффициенты, вычисленные по данным обоих методов, хорошо совпадали друг с другом. Это говорит о том, что метод светорассеяния можно использовать для измерения активности диссоциированного полиэлектролита. Показано, что принятый метод обработки результатов может быть применен также и для неэлектролитов.

З. Александрович. Измерение осмотической активности раствора полиэтиленгликоля методом светорассеяния, стр. 107—112.

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

Методом светорассеяния были определены осмотические коэффициенты для водных растворов полиэтиленгликоля (Carbowax 6000). Дано уравнение для простого расчета этого коэффициента. Светорассеяние определяли в интервале концентраций 0,5—20%. При концентрациях выше 3% интенсивности рассеяния не увеличивались с ростом концентрации. Вычисленные осмотические коэффициенты необычайно высоки. Таким образом, в концентрированных растворах данного образца полиэтиленгликоля имеют место высокие осмотические давления.

З. Александрович. Концентрационный осмометр, стр. 113—120.

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

Описана конструкция «концентрационного осмометра», который прост в работе и может быть легко изготовлен. Принцип измерения основан на сравнении неизвестного раствора со стандартным (в данном случае был взят водный раствор полиэтиленгликоля Carbowax 6000), активность воды в котором известна. Во время измерения концентрации обоих растворов меняются в результате того, что вода может легко диффундировать через полупроницаемую мембрану, причем давление в обоих растворах остается одинаковым. Концентрация стандартного образца, находящегося в равновесии с неизвестным раствором, может быть найдена измерением количества и направления потока. Приведены экспериментальные данные, полученные с растворами ионизированной полиметакриловой кислоты. Описанный прибор применяли в концентрационном интервале, активностей от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-4} M$.

Е. А. Димарзии, И. Х. Гиббс. Температура стеклования сополимеров, стр. 121—131.

E. A. Dimarzio, I. H. Gibbs. American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania.

Согласно современной теории стеклообразного состояния температурная область существования полимерного стекла определяется жесткостью цепи. В работе предложена теория, позволяющая вычислить температуры стеклования сополимеров переменного состава, а следовательно, и изменяющейся жесткости цепи. Некоторые упрощения в расчете приводят к уравнению, по форме идентичному с уравнением Гордон — Тэйлора, но в этом случае коэффициенты имеют другой физический смысл. Для определения этих коэффициентов требуется знание лишь структуры гомополимера. Это упрощение может быть применено для различных типов сополимерных систем, но для сополимеров полимеризационного (винильного) типа получаются лучшие результаты, чем для сополимеров, синтезированных методами поликонденсации. Температуры стеклования сополимерной системы полиэтиленадицинат—полиэтилентерфталат установлены в пределах погрешности эксперимента. Было найдено, что среднее отклонение вычисленных данных от экспериментальных величин для 10 характерных винильных сополимерных систем составляет 6,4%. Для того чтобы показать применимость уравнения к системам, обычно не рассматриваемым как сополимерные, были сопоставлены температуры стеклования полимерных систем различных поли-*n*-алкилметилметакрилатов (у которых менялась величина *n*).

К. Ито. Соотношение между текучестью полимерных соединений, измеренной при помощи компрессионного реометра с параллельными пластинами и экструзионного реометра, стр. 133—147.

K. Ito. Division of Engineering, Brown University, Providence, Rhode Island.

Компрессионный реометр с параллельными пластинами является типичным измерительным прибором для изучения пластического течения полимеров. При помощи этого реометра были исследованы кривые компрессионной ползучести контрольных образцов при низкой скорости деформации и постоянной температуре. Принимая, что течение контрольных образцов между параллельными пластинами подчиняется закону Ньютона, вычислили кажущийся коэффициент вязкости по нисходящим участкам кривых ползучести. В контрольном образце, имеющем форму диска, начальное

отношение диаметра к высоте было больше 30. При малых скоростях сдвига в случае производных ацетилцеллюлозы структурная вязкость оказывает незначительное влияние на результаты опыта. При высоких скоростях сдвига в экструзионном реометре коэффициент вязкости увеличивается с уменьшением экструзионного давления.

Результаты опытов, проведенных на реометре с параллельными пластинами, совпадают с аналогичными результатами, полученными на экструзионном реометре при экстраполяции экструзионного давления на нуль.

Таким образом, на компрессионном реометре с параллельными пластинами можно непосредственно измерить «приведенную» энергию течения $U_{\text{прив}}$ как сравнительную величину текучести линейных полимеров различных типов.

А. Зильха, Н. Кальдерон, А. Оттоленги, М. Франкель. Исследование полимеризации пропилена при низких давлениях при помощи катализаторов, содержащих алкилы щелочных металлов, стр. 149—158.

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

Исследовали полимеризацию пропилена при низких давлениях при помощи катализаторов, подготовленных из алкильных производных щелочных металлов и четыреххлористого титана. Во всех случаях эффективность катализатора зависела от молярного соотношения металла-алкила и четыреххлористого титана. Условия проведения реакции полимеризации в общем совпадали с условиями полимеризации этилена, хотя скорость полимеризации пропилена гораздо меньше. Для системы *n*-бутиллитий—четыреххлористый титан оптимальное молярное соотношение компонентов катализатора составляло 1,8—2,5 с резким падением эффективности по обе стороны от оптимума. Для системы амилнатрий — четыреххлористый титан оптимум сохраняется в широком интервале соотношений компонентов катализатора (5,7—15); при меньших соотношениях активность резко падает. Катализаторы, полученные при использовании натрия-алкилов, более активны, чем полученные из лития-алкилов. При уменьшении концентрации катализатора выход полимера уменьшается. Повышение давления вплоть до 3 atm приводит к возрастанию скорости полимеризации. При дальнейшем повышении давления возрастания скорости не наблюдается. Изотактический полимер выделяли из продукта полимеризации при помощи последовательных экстракций исходного полимера ацетоном, эфиром и изооктаном, растворявшими атактический полимер. При использовании катализитической системы *n*-бутиллитий — четыреххлористый титан при соотношении компонентов катализатора, равном оптимальному или немного его превышающему, выход изотактической фракции составлял 60%. При меньших соотношениях сильно возрастает выход атактического полимера. При использовании катализитической системы амилнатрий — четыреххлористый титан выход изотактической фракции составляет 70%. Система фенилнатрий — четыреххлористый титан является очень плохим катализатором для полимеризации пропилена.

А. С. Кенyon, Р. К. Гросс, А. Л. Вурстнер. Кинетика роста сферолитов и кристаллитов в изотактическом полистироле, стр. 159—168.

A. S. Kenyon, R. C. Gross, A. L. Wurstner. Research and Engineering Division, Monsanto Chemical Company Dayton, Ohio.

Скорости роста сферолитов и кристаллов в изотактическом полистироле (как функция температуры) были изучены микроскопическим и рентгеновским методами, а также измерением плотности. Показано влияние молекулярного веса и степени изотактичности на рост сферолитов. Степень изотактичности является основным фактором, влияющим на скорость роста. Максимальное значение скорости роста сферолитов наблюдалось при 175°, кристаллов — при 190°. Имеется ряд доказательств того, что полистирол, полученный при применении гетерогенных катализаторов типа катализатора Циглера, состоит из гетерогенных блоков изо- и атактических полимеров, а не является их смесью.

А. М. Ликуори, Ф. Асколи, С. Ботре, В. Крешензи, А. Меле. Об электростатических взаимодействиях между макроионами и противоионами в растворах полиэлектролитов, стр. 169—178.

A. M. Liquori, F. Ascoli, C. Botre, V. Crescenzi, A. Mele; Laboratorio Riurche Sulla Struttura el'Attività di Composti Chimici, Instituto di Chimica Carmacentica, Università, Roma, Staly.

Получено большое число полиэлектролитов известной молекулярной структуры с различным содержанием в полимерных цепях групп, способных к ионизации. Расчитан коэффициент активности противоионов натрия в зависимости от концентрации раствора.

Если в полимерных цепях концентрации групп, способных к ионизации, меньше определенной величины, то коэффициент активности оказывается особенно низким и почти не зависит от концентрации таких групп. Выше этой величины системы начинают приближаться к свойствам электролитов с низким молекулярным весом. Используя простую теорию Оосавы, можно дать удовлетворительное объяснение

экспериментальным данным. Эта теория дает возможность установить связь между степенью диссоциации и молекулярной структурой полиэлектролитов.

С. Г. Овербергер, Д. Д. Годфрей. Инициирование полимеризации метилметакрилата сульфиновой кислотой, стр. 179—201.

C. G. Overberger, J. J. Godfrey. Department of Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York.

Определена скорость полимеризации метилметакрилата при применении в качестве инициатора *n*-трифторметилбензолсульфиновой, *n*-метоксибензолсульфиновой и бензолсульфиновой кислот в отсутствие кислорода. *n*-Метоксигруппа увеличивает скорость полимеризации, в то время как *n*-трифторметильная группа замедляет скорость реакции. Порядок реакции полимеризации относительно концентрации сульфиновой кислоты изменился между 1 и $\frac{3}{2}$; это связано с тем, что кинетический порядок реакции полимеризации находится между 2 и 3.

Разбавление мономера бензolem, предпринятое для определения порядка реакции полимеризации относительно концентрации мономера, неожиданно привело к повышению скорости полимеризации. При смешении *n*-метоксибензолсульфиновой и *n*-трифторметилбензолсульфиновой кислот скорость полимеризации не увеличивалась. Скорость полимеризации возрастила при добавлении сульфокислоты, перекиси бензоила, перекиси дикумила и гидрохлорида ди-*n*-бутиламина.

Показано, что реакцией разложения очень нестойкой 2,2'-бифенилдисульфиновой кислоты путем внутримолекулярного диспропорционирования в сульфон-сульфиновую кислоту нельзя объяснить значения выхода и скорости образования тиосульфоната. Предложенный механизм в основных чертах согласуется с данными, полученными при полимеризации.

В. Делокер, Г. Сметс. Гидролиз сополимеров метакриловой кислоты и метилметакрилата, стр. 203—216.

W. Deloecker, G. Smets, Laboratoire de Chimie Macromoleculaire, University de Louvain, Belgium.

Получены сополимеры метакриловой кислоты и метилметакрилата с содержанием кислоты, равным 28,8, 50, 60, 66, 72, 83 и 86,5%. Эти полимеры были подвергнуты гидролизу в кислой среде при 110° при различных степенях нейтрализации $r = [HA]/[A^-]$. Гидролиз полученных сополимеров, за исключением продуктов с очень высоким содержанием кислоты, проходит в две стадии, причем скорость второй стадии гидролиза на $^{1/6}-1/7$, меньше скорости первой стадии. Реакция гидролиза является реакцией первого порядка как в отношении концентрации эфира, так и в отношении концентрации кислоты. Как предложил Бренстед, на основе общей теории катализа можно определить константы скорости гидролиза k_{HA} и k_{A^-} . Они соответствуют константам гидролиза, катализируемого недиссоциированными карбоксильными и карбоксилатными группами. При 100° k_{HA} и k_{A^-} равны соответственно $1,5 \cdot 10^5$ и $1,0 \cdot 10^5$. Следовательно, скорость гидролиза практически не зависит от степени нейтрализации, за исключением того случая, когда $r = 3$. Сравнивая свойства сополимеров эфира и кислоты со свойствами сополимеров метилметакрилата и *N*-винилпирролидона в кислом буферном растворе (уксусная кислота или полиметакриловая кислота), можно сделать заключение, что реакция гидролиза состоит главным образом в функциональном взаимодействии эфирной группы, с одной стороны, с расположенной рядом с ней карбоксильной или карбоксилатной группой, с другой стороны. Однако структурные и вероятностные расчеты показывают, что скорости и пределы конверсии реакции гидролиза нельзя объяснить только взаимодействием соседних групп. В случае сополимеров с высоким содержанием кислоты (C_{22} , C_{33} , $C_{88,18}$) скорость реакции гидролиза при $r = 3$ оказалась в три раза большее, чем при других значениях r . Как и следовало ожидать, такое сильное возрастание скорости сопровождается значительным уменьшением энергии активации (16 ккал вместо 23). Это явление можно объяснить как результат совместного действия многих реакционных центров, причем оптимальные условия протекания такого процесса наступают при $r = 3$. Было показано, что в рассмотренных реакциях стереохимическое строение сополимеров оказывает сильное влияние как на скорость гидролиза, так и на степень превращения.

Г. Сметс, А. М. Хесбайн. Гидролиз полиакриламида и сополимеров акриловой кислоты и акриламида, стр. 217—226.

G. Smets, A. M. Hesbain. Laboratoire de Chimie macromoleculaire Universite de Louvain, Belgium.

Изучен гидролиз полимерных амидов в буферном кислом растворе при 110° и концентрации амида, равной 0,05 M. В случае полиакриламида реакцию проводили в ацетатном буферном растворе при различных значениях r (отношение концентрации уксусной кислоты и ацетата натрия). Начальная скорость гидролиза мала и пропорциональна концентрации уксусной кислоты. Константа скорости реакции равняется $2,6 \cdot 10^{-6}$. Когда степень конверсии превышает 3—5%, то скорость реакции

возрастает. В случае сополимеров акриламида и акриловой кислоты ($r_1 = 1,38$ и $r_2 = 0,36$) реакция идет в две стадии, причем скорость первой стадии приблизительно в 50—100 раз быстрее, чем скорость второй. Опыты проводили с сополимерами различного состава (70, 74,5, 85 и 86 мол. % кислоты). Для каждого из этих сополимеров степень нейтрализации r составляет 2, 10 и 49. Было показано, что первая быстрая стадия реакции происходит в результате взаимодействия амидной группы, расположенной рядом с недиссоциированной кислотной группой, причем последняя должна быть соответствующим образом ориентирована в пространстве относительно первой. Влияние стереохимических факторов на кинетику этой реакции доказывается различием в свойствах двух сополимеров одинакового состава, но с различной внутренней структурой. На второй медленной стадии реакции гидролиз сополимера осуществляется под действием кислоты, находящейся в растворе. Причина замедления скорости гидролиза состоит в том, что для оставшихся амидных групп не выполняется условие близкого расположения и условие ориентации кислотных групп в пространстве.

Е. Готхало, Г. Сметс. Полимеры и взаимодействие групп в полимерах. VIII. Синтез сополимера стирола и аминокислоты, стр. 227—236.

E. Goethals, G. Smets, Laboratoire de Chimie Macromoleculaire Universite de Louvain, Belgium.

Получен сополимер стирола и имида малеиновой кислоты. Сополимеризацию стирола и малеинового ангидрида в присутствии аммиака проводили под давлением в азоте при 70—90°. Сополимер стирола и имида малеиновой кислоты был подвергнут перегруппировке Гофмана в водной среде и в смеси воды и трет.-бутилового спирта. В водном растворе образование амина сопровождалось частичным образованием лактама, который получается в результате взаимодействия кислотных и аминогрупп. В смеси воды и трет.-бутилового спирта реакция циклизации не наблюдалась, так как в этом случае образовывались трет.-бутиловые эфиры карбаминовой кислоты. Эти карбаматные группы после гидролиза в уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты образуют свободные аминогруппы. В обоих случаях наряду с реакцией Гофмана происходит значительный гидролиз, так что число образующихся карбоксильных групп намного превышает число аминогрупп (75 и 20—25%, соответственно).

Дж. Фурукава, Т. Тсурута, С. С. Йотани. Катализитическая активность металлоорганических соединений при полимеризации олефинов. II. Полимеризация винилхлорида под действием бинарных систем, в состав которых входят металлоорганические соединения, стр. 237—246.

J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Shiotani, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan.

Изучалась полимеризация винилхлорида под действием бинарных систем различного состава, содержащих металлоорганические соединения. Вторыми компонентами катализитической системы служили кислород, перекиси, хиноны, соли серебра или меди. Среди этильных производных бора, алюминия, цинка и кадмия наиболее активным при инициировании реакции полимеризации, за исключением того случая, когда сокаталлизатором был бензохинон, оказалось соединение бора. Было найдено, что лучшими сокаталлизаторами являются органические перекиси. Так, используя триэтилбор и гидроперекиси кумола, удалось осуществить полимеризацию винилхлорида при температурах порядка —65°. Триэталюминий был единственным соединением, при помощи которого удалось инициировать полимеризацию винилхлорида в том случае, когда сокаталлизатором был бензохинон. Полимеризационные процессы, описанные в данной работе, по-видимому, инициируются окислительно-восстановительной реакцией нового типа.

М. Дэвис. Аддитивность некоторых энергетических факторов в ряду производных нормальных алкилов, стр. 247—254.

M. Davies, The Edward Davies Chemical Laboratories, The University College of Wales, Aberystwyth, Wales, U. K.

Представлены данные о теплотах испарения (жидкостей), теплотах сублимации и теплотах растворения для нескольких гомологических рядов производных нормальных алкилов. Эти данные позволяют установить линейную зависимость теплот от длины полимерной цепи, что дает возможность оценить изменения этих величин, вызываемые изменением длины цепи на ту или иную группу. Многие количественные данные о свойствах полимеров зависят от этих факторов и для получения более точных данных необходимо проводить прямые измерения.

Н. Хираи. Вязкости концентрированных растворов полимеров. II. Предельно концентрированные растворы, стр. 255—262.

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

Резкое возрастание вязкости η и теплоты активации вязкого течения Q_η в концентрированных растворах полимеров приписывается двум различным факторам:

1) образованию межмолекулярных связей между молекулами полимера; 2) возрастанию температуры стеклования T_g с увеличением концентрации раствора.

В данной работе обсуждено влияние возрастания T_g в растворах полимеров высокой концентрации. Каждующаяся теплота активации вязкого течения для этой области концентраций выражается уравнением $Q_n = 2\Delta E + Q_{n_0}$. Первый член выражает увеличение Q_n за счет межмолекулярных связей, где ΔE — энергия образования связи. Второй член является энергией активации для застеклованного раствора, в котором внутримолекулярные связи отсутствуют. Он может быть представлен следующими уравнениями $(Q_{n_0}/Q_{n_2})^{1/2} = 1 - Aw^2$ и $A = 1 - (Q_{n_0}/Q_{n_2})^{1/2}$, где A — константа раствора, а Q_{n_2} и Q_{n_0} — теплоты активации вязкого течения для полимера и раствора соответственно. Величина A остается постоянной вплоть до концентрации 100% для растворов полистирола в дифениловом эфире, полиметилметакрилата в диэтилфталате и поливинилхлорида в трикрезолфосфате. Для растворов полимеров константа A всегда близка к единице. В работе также обсуждается зависимость Q_n от концентрации во всем интервале концентраций.

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 40, № 137, 1959

Е. Л. Виттбекер, П. В. Морган. Поликонденсация на границе раздела фаз. I, стр. 289—297.

E. L. Wittbecker, P. W. Morgan, Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc. Wilmington, Delaware.

Поликонденсация на границе раздела двух фаз является быстрым и необратимым процессом образования полимера, происходящим на границе между водным раствором одного из бифункциональных реагентов и раствором второго бифункционального реагента в инертном органическом растворителе, который не смешивается с водой. Процесс основан на реакции Шотте—Баумана, согласно которой хлорангидриды кислот могут реагировать с веществами, содержащими подвижный атом водорода ($-\text{OH}$, $-\text{NH}$ и $-\text{SH}$).

Этим методом можно синтезировать большое число разных полимеров (как термо-реактивных и неплавких, так и устойчивых к нагреванию и плавких). Метод был применен для получения полиуретанов, полiamидов, полимочевин, полисульфонамидов и полифениловых эфиров. Реакцию поликонденсации на границе раздела двух фаз проводят в простых и открытых лабораторных приборах при перемешивании или без него. Применив соответствующий режим перемешивания, можно при комнатной температуре получать полимеры высокого молекулярного веса в виде гранул или порошка и выделять их в течение нескольких минут. Требование абсолютной чистоты и эквимолекулярного соотношения исходных компонентов не является обязательным для получения полимера высокого молекулярного веса с количественным выходом. В работе обсуждаются возможные разновидности процесса поликонденсации на границе раздела двух фаз, лабораторная техника и основные принципы метода, которые значительно отличаются от процессов поликонденсации в расплаве.

П. В. Морган, С. Л. Кволек. Поликонденсация на границе раздела фаз. II. Принципы получения полимера на поверхности раздела двух жидкостей, стр. 298—327.

P. W. Morgan, S. L. Klowek. Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours and Company Inc., Wilmington, Delaware.

Если раствор активного галоидангидрида дикарбоновой кислоты в растворителе, не смешивающемся с водой, привести в соприкосновение с водным раствором диамина без перемешивания, то на границе раздела фаз тотчас же образуется тонкая пленка полимера. В частности, полиуретаны и полiamиды образуют прочные пленки, которые можно непрерывно вытягивать с поверхности раздела, как свернутую в моток ленту. Поликонденсация без перемешивания на поверхности раздела фаз является не только наглядной демонстрацией образования полимера, но и позволяет наблюдать ход поликонденсации и изучить влияние многих переменных на этот процесс. Реакции поликонденсации протекают по типу нуклеофильного замещения и большинство их имеет константу скорости порядка 10^2 — $10^4 \text{ л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Было найдено, что полимеры, полученные из диаминов, образуются в органическом растворителе, поэтому скорость образования полимера определяется скоростью перехода диамина из водной фазы в органическую. Предполагается, что поверхность раздела двух жидкостей не оказывает ориентирующего влияния в ходе реакции, но что она обеспечивает равномерный переход одного реагента в избытке другого. Кроме того, водная фаза дает возможность удалять мешающий побочный продукт (хлористый водород) из зоны реакции. Некоторыми взаимосвязанными величинами, которые были изучены и обсуждены в отношении их физического механизма, являются средство полимера к растворителю, коэффициенты распределения реагентов, концентрация реагентов, продолжительность реакции, добавление монофункциональных реагентов, эмульгаторов и солей. Кратко обсуждено образование полифениловых эфиров.

Р. Ж. Биман, П. У. Морган, К. Р. Коллер, Е. Л. Уиттбекер, Е. Е. Магат. Поликонденсация на границе раздела фаз. III. Полиамиды, стр. 329—336.

R. G. Beaman, P. W. Morgan, C. R. Koller, E. L. Wittebecker. Pioneering Research Division. E. E. Magat. Nylon Research Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours Company, Inc. Wilmington, Delaware.

Описано получение 13 полиамидов различной структуры поликонденсацией на границе раздела фаз. Метод основан на осуществлении при комнатной температуре быстрой реакции между диамиами и хлорангидридами двухосновных кислот в двухфазной системе. В эту реакцию способны вступать алифатические, алициклические и ароматические реагенты, первичные и вторичные диамины и многие реагенты, содержащие другие функциональные группы. Метод позволяет разнообразить экспериментальные приемы проведения реакции и отличается простотой, быстротой и широкой областью применения.

М. Катц. Поликонденсация на границе раздела фаз. IV. Полифталамиды, стр. 337—342

M. Katz. Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. Du Pont de Nemours Company, Inc., Wilmington, Delaware.

Методом поликонденсации на границе раздела фаз получены высокомолекулярные полифталамиды с температурой плавления выше 325°. В качестве исходных продуктов использованы пиперазин, 2-метилпиперазин и 2,5-диметилпиперазин. Определены температуры плавления и разложения полифталамидов, полизофталамидов и политефталамидов, полученных на основе указанных выше диаминов. Из первичных диаминов были получены только полифталамиды низкого молекулярного веса. Высокомолекулярные сополимеры получены из пиперазина и 2,5-диметилпиперазина и смесей хлорангидрида фталевой кислоты с хлорангидридами терефталевой, изофталевой и адициновой кислот или с этилен-бис- (хлорформиатом), взятых в различных соотношениях.

В. Э. Шашоуэ, У. М. Ирексон. III. Поликонденсация на границе раздела фаз. V. Политефталамиды из короткоцепных алифатических первичных и вторичных диаминов, стр. 343—358.

V. E. Shashoua, W. M. Eareckson. III. Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours Company, Inc., Wilmington, Delaware.

Поликонденсацией на границе раздела фаз синтезированы высокомолекулярные политефталамиды. В качестве исходных продуктов использован гомологический ряд первичных диаминов (от этилендиамина до гексаметилендиамина). Полученные полимеры обладают очень высокими температурами плавления (300—450°) и плохой растворимостью. Сухим прядением из раствора полимера в трифтормукусной кислоте получены волокна. Измерение температур плавления и модулей волокон как функции длины цепи диамина, показало, что эти свойства меняются в зависимости от содержания четного или нечетного количества метиленовых групп в цепи диамина. Все полимеры обладают высокой кристалличностью и дают ориентируемые волокна. Был получен также ряд полимеров на основе вторичных диаминов (от N,N'-диалкилтилендиамина до N,N'-диалкилгексаметилендиамина). Оказалось, что в противоположность полимерам из первичных диаминов, эти N-алкилированные продукты обладают очень хорошей растворимостью. Некоторые из них при низких значениях молекулярного веса ($\eta_{\text{пр}} = 0,2$) растворимы даже в воде. N-Алкилированные полимеры плавятся по крайней мере на 70° ниже, чем соответствующие политефталамиды из первичных диаминов. N-Метилированные производные кристалличны, в то время как N-этилированные — аморфны. Полученные результаты иллюстрируют значение образования водородных связей как фактора, определяющего температуру плавления и растворимость полимеров.

К. У. Стефенс. Поликонденсация на границе раздела фаз. VI. Полиамиды на основе 4,4'-сульфонилдibenзойной кислоты, стр. 359—366.

C. W. Stephens, Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours Company, Inc., Wilmington, Delaware.

Описано получение одиннадцати растворимых полиамидов на основе 4,4'-сульфонилдibenзойной кислоты с использованием метода поликонденсации на границе раздела фаз. Температура плавления полимеров, полученных из алифатических диаминов, снижается с увеличением длины и числа разветвлений в диамине. Применение вторичных циклических диаминов позволяет получить полимеры с более высокой температурой плавления, несмотря на отсутствие в них водородных связей. Растворимость полимеров снижается с возрастанием температуры плавления. Исключение составляют полиамиды на основе циклических диаминов, которые, обладая высокой температурой плавления, сохраняют растворимость. Описаны свойства волокон, полученных из полимеров, способных к волокнообразованию.

Э. Л. Уитбергер, М. Катц. Поликонденсация на границе раздела фаз. VII. Полиуретаны, стр. 367—375.

E. L. Wittbecker, M. Katz. Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours Company, Inc., Wilmington, Delaware.

Метод поликонденсации диаминов и бис-хлорформиатов на границе раздела фаз использован для получения большого числа высокомолекулярных полиуретанов, многие из которых не могут быть синтезированы взаимодействием дизоцианатов и гликолей. В реакцию поликонденсации на границе раздела фаз можно вводить почти любые диамины, используемые для обычной поликонденсации, т. е. алифатические, алициклические, вторичные циклические и ароматические. Синтезированы алифатические, алициклические и ароматические бис-хлорформиаты, которые были использованы в качестве второго компонента в реакции с диаминами. Практический интерес представляют полимеры с температурой плавления выше 200°, полученные из пиперазина, этилендиамина и бис-хлорформиатов этиленгликоля, 2,2-диметил-1,3-пропандиола, гидрохинона и *цис*- и *транс*-изомеров 1,4-циклогександиола. Важными факторами, влияющими на молекулярный вес полиуретанов, являются чистота реагентов, тип органического растворителя, природа акцептора кислоты и диспергирующего агента.

Д. Р. Шаффжен, Ф. Х. Куантц, Р. Ф. Титц. Поликонденсация на границе раздела фаз. VIII. Использование мономеров типа А—В, стр. 377—387.

J. R. Schaeffgen, F. H. Koontz, R. F. Tietz. Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours Company, Inc., Wilmington, Delaware.

Описано применение метода поликонденсации на границе раздела фаз для получения ряда полиуретанов и полиамидов из мономеров типа А—В. В качестве мономеров использованы соли аминоалкилхлорформиатов и хлорангидриды аминокислот, соответственно. Обсуждены различия в методике и механизме поликонденсации, возникающие по сравнению с процессом типа А—А плюс В—В. Синтезировано несколько новых полимеров, содержащих циклы.

С. А. Сундэт, У. А. Марфи, С. В. Спек. Поликонденсация на границе раздела фаз. IX. Полисульфамиды, стр. 389—397.

S. A. Sundet, W. A. Murphrey, S. B. Speck. Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours Co., Inc., Wilmington, Delaware.

Методом поликонденсации на границе раздела фаз легко могут быть получены полисульфамиды высокого молекулярного веса. Их образование происходит со значительной скоростью при комнатной температуре при эмульгировании раствора хлорангидрида дисульфокислоты в органическом растворителе в водном растворе диамина, содержащем акцептор кислоты. Полимеры наиболее высокого молекулярного веса получены из алифатических диаминов и хлорангидридов ароматических дисульфокислот. Ароматические диамины дают только низкомолекулярные продукты. Кратко описаны условия получения полигексаметилен-1,3-бензодисульфамида. Реагенты должны быть тщательно очищены. Наиболее подходящими органическими растворителями являются хлористый метилен и хлороформ, которые также должны быть очищены и высушенны. Наилучшие результаты получены при концентрациях растворов реагентов порядка 0,1 M. pH и ионная сила водного раствора оказывают значительное влияние на распределение диамина между двумя фазами и на гидролиз хлорангидрида сульфокислоты. Так, при применении в качестве акцептора кислоты карбоната натрия получаются лучшие результаты, чем при использовании едкого натра. В ряде случаев для предупреждения образования имидов и последующего образования разветвлений был использован бикарбонат.

У. М. Ирексон. III. Поликонденсация на границе раздела фаз. X. Полифениловые эфиры, стр. 399—406.

W. M. Eareckson, III. Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours Company, Inc., Wilmington, Delaware.

Для получения полифениловых эфиров использован метод поликонденсации на границе раздела фаз. Полифениловые эфиры могут быть легко и воспроизведимо получены при смешении водного раствора натриевой соли дифенола и диспергирующего агента с хлорангидридом двухосновной кислоты, растворенным в несмешивающемся с водой растворителе. Получающиеся полимеры должны быть растворимы или обладать способностью набухать в используемых органических растворителях. Таким способом были получены полифениловые эфиры с приведенной вязкостью, достигающей 2,3. Описанная методика применима для широкого круга дифенолов и хлорангидридов двухосновных кислот, хотя хлорангидриды ароматических кислот обычно образуют полимеры большего молекулярного веса, чем хлорангидриды алифатических кислот. Дифенолы, содержащие отрицательные заместители, обычно не дают полимеров с большим молекулярным весом, что обусловлено пониженной основностью феноксиона. Получен ряд сополимеров из 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и хлорангидридов

изо- и терефталевой кислот и изучены их физические свойства (температура плавления, температура стеклования, растворимость, характеристическая вязкость). Все полимеры плавятся выше 225° и имеют температуру стеклования выше 180°. Полимеры с приведенной вязкостью выше 0,4 способны образовывать прочные пленки.

Д. Д. Лиман, С. Луп-Джанг. Поликонденсации на границе раздела фаз. XI. Упорядоченные сополимеры, стр. 407—417.

D. J. Lyman, S. Lup Jung. Pioneering Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours Company, Inc., Wilmington, Delaware.

Методом поликонденсации на границе раздела фаз из хлорангидрида 1,4-пиперазиникарбоновой кислоты и гексаметилендиамина получен упорядоченный сополимер типа полимочевин. При сравнении свойств полученного сополимера со свойствами соответствующего сополимера, обладающего неупорядоченным распределением звеньев, оказалось, что первый имеет более высокую температуру плавления, большую кристалличность и несколько меньшую растворимость. Методом поликонденсации на границе раздела фаз был синтезирован ряд полiamидоуретанов из 2,5-диметилпиперазина, хлорангидрида терефталевой кислоты и этилен-бис-хлорформиата, причем были использованы различные способы добавления двух хлорангидридов двухосновных кислот. На основе предполагаемого механизма реакции сделан вывод об упорядоченном строении получающихся сополимеров. Этот вывод подтвержден рентгено-графическим изучением «кристалличности».

А. Х. Фрай, Р. У. Хорст. Механизм стабилизации поливинилхлорида органическими солями бария, кадмия и цинка. I. Изучение при помощи инфракрасной спектроскопии, стр. 419—431.

A. H. Frye, R. W. Horst. The Cincinnati Milling Machine Company, Cincinnati, Ohio, and the Advance Solvents and Chemical Division, The Carlisle Chemical Works, New Brunswick, New Jersey.

Ухудшение свойств поливинилхлорида связано с первоначальным процессом отщепления хлористого водорода от полимерной цепи с образованием окрашенных и легко окисляемых полиенов. Бом и Уартман показали, что это отщепление инициируется разрывом некоторых особенно подвижных связей углерод — хлор. Стабильность поливинилхлорида повышается при введении различных добавок, среди которых можно назвать бариевые, кадмиеевые и цинковые соли некоторых органических кислот. Для выяснения действия этих добавок были изучены ИК-спектры ряда пленок из поливинилхлорида, содержащих и не содержащих бариевую, кадмиеовую и цинковую соли 2-этилгексанкарбоновой кислоты. Исследуемые образцы подвергали различным температурным воздействиям. Было обнаружено, что в спектре полимерной пленки, содержащей соли 2-этилгексанкарбоновой кислоты, присутствует полоса поглощения при 5,76 μ , которой нет в спектре чистых компонентов. Интенсивность полосы меняется в зависимости от природы соли, температуры и продолжительности термического воздействия на образец. Поглощение при 5,75 μ обусловлено валентными колебаниями карбонильной группы в алифатическом сложном эфире. Аналогичные полосы поглощения наблюдаются в спектрах сополимеров винилацетата и винилхлорида. Высказано предположение о том, что стабилизирующее действие органических солей бария, кадмия и цинка частично обусловлено этерификацией по месту подвижных атомов хлора в полимерных цепях.

Чэн Ю-хуа, М. Фернандес-Рефоджо, Н. Кесидай. Электронообменные полимеры. XII. Потенциометрическое титрование дициклопентадиенилжелеза (ферроцена) и некоторых его производных, стр. 433—441.

Yuch-Hua Chen, M. Fernandez-Refojo, and N. Cassigy, Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven, Connecticut.

Полимеры с функциональными группами дициклопентадиенилжелеза (ферроцена) относятся к классу электронообменных полимеров. Поливинилдициклопентадиенилжелезо не растворимо в обычных полярных растворителях, которые могут быть использованы при электрометрическом титровании. При сульфировании ферроценовых колец полимер становится более неустойчивым, чем алкилзамещенное дициклопентадиенилжелезо, и при окислении легко теряет железо. Потенциал средней точки для дициклопентадиенилжелеза (в подкисленном спирте) равен $-0,5369 \pm 0,0005$ в; для циклопентадиенил (этилцикlopентадиенил)железа (в подкисленном спирте) он равен $-0,5081 \pm 0,0005$ в; для аммонийной соли сульфодициклопентадиенилжелеза (в 0,5 н. водном растворе серной кислоты этот потенциал равен $-0,6143 \pm 0,0007$ в при окислении и $-0,6141 \pm 0,008$ в при восстановлении). Диаммонийная соль дисульфодициклопентадиенилжелеза и дисульфирированного циклопентадиенил(этилцикlopентадиенил)железа не может быть хорошо оттитрована. Сульфодициклопентадиенилжелезо также не может быть хорошо оттитровано, так как оно легко разлагается при потенциале между $-0,6$ и $-0,7$ в.

А. Тобольский, К. Мураками. О резко выраженному максимуме времени релаксации для монодисперсного полистирола, стр. 443—456.

A. Tobolsky, K. Murakami, Frick. Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, New Jersey.

До сих пор времена релаксации главного напряжения для аморфных полимеров могли быть получены только приближенным методом в виде непрерывной кривой распределения. По-видимому, это не во всех случаях достаточно, хотя для распределения по временам релаксации, по Максвеллу и Раусу, в области вязкого течения такой метод вполне приложим. Новый метод («методика X») предполагает, что в большинстве случаев величина модуля релаксации главного напряжения для вязкого течения может быть разложена на дискретное распределение времен релаксации, имеющее один хорошо выраженный максимум. Метод приложен к моно- и полидисперсному полистиролу (показатель неоднородности последнего 1,5). Оказалось, что, применяя в этих двух случаях методику X, удается выделить из кривых два наиболее вероятных времени релаксации.

T. Шван, Ч. Прайс. Дальнейшая интерпретация влияния резонансного и электрического факторов на сополимеризацию, стр. 457—468.

T. Schwan, Valparaiso University, Valparaiso, Indiana, and C. Price, University of Pennsylvania, Pennsylvania.

Выведены новые уравнения, позволяющие оценить влияние резонансного (q) электрического (ϵ) факторов на сополимеризацию:

$$r_1 = \exp \{-(q_1 - q_2) / RT\} \exp \{-7,23 \cdot 10^{20} \epsilon_1 (\epsilon_1 - \epsilon_2) / RT\}$$

$$r_2 = \exp \{-(q_2 - q_1) / RT\} \exp \{-7,23 \cdot 10^{20} \epsilon_2 (\epsilon_2 - \epsilon_1) / RT\}$$

$$r_1 r_2 = \exp \{-7,23 \cdot 10^{20} (\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 / RT\}$$

(ϵ выражается в единицах CGSE, q — в ккал/моль).

Новые уравнения могут быть применены в любом температурном интервале. Значения ϵ и q для большого числа мономеров приведены в таблице. Найденные величины согласуются с α -числами Гамметта и находятся в соответствии с другими кинетическими и теоретическими соображениями.

Г. Губерман. Изучение распределения полистирола по молекулярным весам методом турбидиметрического титрования, стр. 469—487.

G. Gooberman, Electrical Engineering Department, Imperial College, London, England.

Произведен анализ светорассеяния суспендированных полимерных агрегатов, образующихся при турбидиметрическом титровании в системе полистирол — бензол — метанол. Показано, что для расчета массы осадка по данным измерений мутности необходимо знать состав осадка и общее число агрегатов. Удовлетворительные результаты получаются, если допустить, что общее число агрегатов пропорционально массе осадка при условии, что начальная концентрация полимера не превышает 0,002% [вес/объем]. При помощи найденного закона насыщения для вычисления распределения по молекулярным весам в двух образцах полистирола с заранее известным распределением были применены два метода. Лучшим оказался тот, в котором используется сетка Классона (в другом методе применяется сетка Морейма и Тэмблена). Турбидиметрическое титрование дает возможность изучать область распределения, соответствующую низким молекулярным весам.

Т. Фуено, Т. Тзурата, Д. Фурукава. Рассмотрение реакционной способности винильных соединений при помощи метода молекулярных орбит. I. Активность радикалов, стр. 487—497.

Takayuki Fueno, Teiji Tsuruta, Junji Furukawa. Department of Industrial Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan.

При помощи обычного метода молекулярных орбит были вычислены энергии локализации π -электрона у β -углеродных атомов некоторых винильных мономеров (L_β) и у α -углеродных атомов мономерных радикалов (L'_α). Сравнение вычисленных значений L_β и L'_α с известными в настоящее время данными эксперимента показывает: 1) зависимость L_β и логарифма метильного сродства имеет линейный характер; 2) чем меньше величина L'_α , тем выше значение константы обрыва цепи; 3) что величины L_β и соответственно L'_α изменяются симбатично с величинами Q и P , согласно принятой Прайсом и Алfreem терминологии. Из изложенного выше следует, что величины L_β и L'_α могут быть приняты для характеристики реакционной способности винильных мономеров и соответствующих им мономерных радикалов. Было высказано предположение, что в случае радикальной сополимеризации различие в энергии локализации у двух мономеров, в той же степени, как и различие энергий сопря-

жения π -электронов при взаимодействии с радикалом в переходном состоянии во время реакции роста, дает возможность установить относительную реакционную способность мономеров.

Т. Фуено, Т. Тsurута, Д. Фуркува. Рассмотрение реакционной способности винильных соединений при помощи метода молекулярных орбит. II. Способность к ионной полимеризации, стр. 499—510.

Takayuki Fueno, Teiji Tsuruta, Junji Furukawa. Department of Industrial Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan.

При помощи обычного метода молекулярных орбит были вычислены энергии локализации L_β^+ и L_β^- у β -углеродных атомов винильных соединений при нуклео- и электрофильном присоединении. Полученные результаты сравнивались с известными экспериментальными данными об ионной полимеризации этих соединений. Показано, что большей активности мономера при реакции катионной (анионной) полимеризации соответствуют меньшие значения L_β^+ или L_β^- . Представление об энергиях локализации согласуется с тем фактом, что винильные мономеры, не поддающиеся радикальной полимеризации, способны легко полимеризоваться по одному из двух ионных механизмов. Применив метод возмущений первого порядка (метод Жаффе), удалось выразить величины L_β^+ и L_β^- для каждого мономера функциями интегральных параметров Кулона при наличии гетероатомов. Хотя значения L_β^+ и L_β^- не совпадают с результатами, полученными при помощи обычных уравнений, в обоих случаях расхождение можно свести к минимуму.

Эмпирически было найдено, что этого можно достичь, если каждый из интегральных параметров Кулона, использованных в приближенном решении, увеличить в 0,6 раз. Эти вычисления были использованы для объяснения влияния заместителей на полимеризацию производных стирола по катионному механизму.

Т. Фуено, К. Асада, К. Морокума, Д. Фуркува. Рассмотрение реакционной способности виниловых соединений при помощи метода молекулярных орбит. III. Полярографическое восстановление, стр. 511—519.

Takayuki Fueno, Kameo Asada, Keiji Morokuma, Junji Furukawa. Department of Industrial Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan.

Были измерены потенциалы полуволны $E_{1/2}$ при полярографическом восстановлении нескольких винильных мономеров (включая винилиденовые мономеры) и результаты были рассмотрены с точки зрения теории молекулярных орбит. Были сняты вольт-амперные кривые для $0,05 M$ раствора тетра- n -бутиламмоний-йода в смеси диоксана и воды (3 : 1 по объему). Значения $E_{1/2}$ были получены при помощи насыщенного каломелевого электрода. Было найдено, что $E_{1/2}$ связано с x_{lv} уравнением $E_{1/2} = 2,33 x_{lv} - 0,80$, где x_{lv} является корнем уравнения, составленного при помощи метода молекулярных орбит для π -электронных систем винильных мономеров на низшем незаполненном уровне. Некоторые мономеры не могут быть восстановлены, если $E_{1/2}$ менее отрицателен, чем $-3b$ / SCE. Это явление было объяснено относительно большими значениями $-x_{lv}$ для этих мономеров. Высказано предположение о том, что способность к полярографическому восстановлению винильных мономеров приблизительно совпадает с их способностью к анионной полимеризации. Кроме того, при помощи метода возмущений первого порядка были рассчитаны самые низкие незаполненные энергетические уровни π -электронов для винильных соединений. Полученные таким образом результаты находились в хорошем согласии с результатами, полученными при помощи обычных уравнений. Было также показано, что первые ионизационные потенциалы винильных соединений приблизительно совпадают с энергиями их наивысших заполненных π -электронных уровней.

А. Коникс, Р. Ван Керпел. Кристаллизация и особенности плавления полиэфиров, содержащих *m*-фениленовую группу, стр. 521—532.

A. Coninx, R. van Kerpel. Research, Department Gevaert Photo - Production W. V. Mortsel, Belgium.

Было найдено что полиэфиры, содержащие *m*-фениленовые группы, могут кристаллизоваться, хотя раньше считали, что это невозможно. Были определены энтропии и энタルпии плавления изомерных полизофталатов и политетрафталатов. Показано, что более низкие точки плавления кристаллических полизофталатов являются следствием увеличения энтропии плавления.

К. Шерх. Рассмотрение стереоспецифической полимеризации как сополимеризации стереоизомеров, стр. 533—536.

C. Schuerch. Chemistry Department, State University College of Forestry at Syracuse University, Syracuse, New York.

Полимеризацию несимметрично построенных замещенных олефинов можно рассматривать как сополимеризацию двух стереоизомеров и учитывать четыре основные константы скорости роста k_{xx} и вероятности присоединения P_{xx} . Тогда действие стереоспецифического катализатора сводится только к увеличению вероятности P_{D_d} по сравнению с P_{d_l} или P_{l_l} по сравнению с P_{l_d} . При этом распределение мономерных звеньев стереоизомеров вдоль полимерных цепей будет таким же, как и в типичном сополимере, у которого вероятность присоединения одного типа значительно больше, чем вероятность другого типа. Используя стереоспецифические катализаторы, для которых со стереохимической точки зрения $P_{dd} \neq P_{dl}$, можно получать изотактические полимеры, молекулярные цепи которых состоят из такой последовательности мономерных звеньев, в которой в сильной степени преобладает какая-то одна конфигурация.

Д. Карпентер. Влияние поглощения и вторичного рассеяния света на определение второго вириального коэффициента методом светорассеяния, стр. 537—541.

D. Carpenter. School of Chemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia.

Исследовалось влияние поглощения и вторичного рассеяния света на результаты измерений молекулярных весов и вторых вириальных коэффициентов. Поправка к измеренному молекулярному весу, вызываемая этими эффектами, мала, пока мутность эталонного образца достаточно велика. Поправкой к значению второго вириального коэффициента хороших растворителях можно пренебречь. При достижении θ -точки относительная величина поправки возрастает. При определении θ -температуры для систем полимер — растворитель методом светорассеяния можно сделать ошибку в несколько градусов в том случае, если велика ячейка, высоко значение постоянной $H = (32\pi^2 n_0^2 / 3N_0 \lambda) (dn/dc)^2$, а значение энтропийного параметра Флори—Кригбаума ψ , мало.

Г. Бишэлл, Д. Карлсон. Измерение светорассеяния в некоторых полиамидах типа «нейлон», стр. 543—549.

H. Beachell, D. Carlson, Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, Delaware.

Ряд полиамидов типа «нейлон» был получен поликонденсацией алифатических диаминов с алифатическими кислотами, а также поликонденсацией алифатических аминокислот. Исследовалось светорассеяние этих полимеров в н. растворе в 2,2,3-тетрафторпропаноле (дополнительный электролит 0,1 н. раствор натриевой соли трифтормукусной кислоты). Были исследованы нейлон-6, нейлон-66, нейлон-610 и зайтэл-61. Градиент показателя преломления этих полиамидов (dn/dc) оказался равным $0,190 \text{ см}^3/\text{e}$, константа светорассеяния $H = 9,59 \cdot 10 \text{ см}^3/\text{e}^2$. Для измерений было использовано излучение с длиной волны 4358 Å. Были определены также молекулярный вес, второй вириальный коэффициент и размеры молекул этих полимеров.

С. Мервил, Дж. Хенлей, Д. Лонгон. Полимеризация β -пинена в присутствии катализаторов типа катализаторов Циглера, стр. 551—555.

C. S. Marvel, James R. Hanley, Jr, and Daniel T. Longon, University of Illinois, Urbana, Illinois.

Изучено действие катализаторов типа катализаторов Циглера на β -пинен и камfen. Доказано, что при полимеризации на катализитической системе триизобутилалюминий — четыреххлористый титан достигается больший выход полимера с более высокой приведенной вязкостью, чем на эквивалентном количестве четыреххлористого титана без сокатализатора. Полимеры, полученные в присутствии катализаторов типа катализаторов Циглера, идентичны смолам промышленного производства, полученным в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса. Однако при применении триизобутилалюминия с треххлористым титаном выход нерастворимой в метаноле смолы очень мал. Камfen в присутствии катализаторов Циглера не полимеризуется.

К. О'Драйскол, С. Мак-Эрдл. Полимеризация в присутствии окислительно-восстановительных инициаторов, стр. 557—561.

K. O'Driscoll, S. McArdle, Department of Chemistry, Villanova University, Villanova, Pennsylvania.

Разработан общий метод изучения радикальной полимеризации, инициируемой окислительно-восстановительными системами, в которых радикалы образуются в процессе реакции второго порядка. Метод подтвержден экспериментально на примере инициирования полимеризации стирола системой диметиланилин — перекись бензоила.