

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1960

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 41, № 138, 1959

У. Л. Хоукис, У. Матрейк, Ф. Г. Уинслоу. Морфология полукристаллических полимеров. I. Влияние температуры на окисление полиолефинов, стр. 1—11.

W. L. Hawkins, W. Matreyek, F. H. Winslow, Bell Telephone Laboratories, Incorporated, Murray Hill, New Jersey

Определена скорость окисления ряда неигибированных полиолефинов в интервале 40—140°. Значение логарифма индукционного периода линейно возрастает с $1/T$; в случае полизтилена не было отмечено никакого изменения угла наклона в области температуры плавления. При более низких температурах разветвленные молекулы полизтилена более чувствительны к окислению, чем линейные. Обе модификации в твердом состоянии поглощают кислород в значительно меньшей степени, чем в расплавленном. Количество кислорода, реагирующее с полиолефинами в твердом состоянии, по-видимому, должно было быть обратно пропорционально проценту кристалличности. Это указывает на то, что реакция с кислородом происходит только в аморфных областях таких полукристаллических полимеров. Изотактический полипропилен был немногим менее реакционноспособным по отношению к окислению, чем атактическая форма, но как тот, так и другой были более реакционноспособными, чем полизтилен. На образцах разветвленного полизтилена исследовано влияние температуры на активность некоторых антиоксидантов. Эти данные также соответствовали линейному графику типа Аррениуса. Однако энергии активации были специфическими для каждого антиоксиданта и колебались в широких пределах; таким образом антиоксидант, являющийся относительно неэффективным в условиях ускоренного испытания, может быть довольно эффективным в температурном интервале, в пределах которого антиоксидант может быть использован в качестве защиты для полизтилена. Сажа, которую можно сравнить с некоторыми менее эффективными термическими антиоксидантами в условиях ускоренного испытания, неожиданно дает высокое значение защитных свойств для полизтилена ниже температуры плавления. Это увеличение защитных свойств в твердом состоянии объясняется непроницаемостью кислорода в кристаллическую fazu и увеличением концентрации громоздких углеродных частиц (антиоксидант) в аморфных областях.

Г. Р. Элден, Р. Дж. Бончек. Описание скорости сокращения и релаксации сухожилий крысиного хвоста, стр. 13—21.

Harry R. Elden, Robert J. Boucek, Howard Hughes Medical Institute, Miami, Florida

Изучено старение сухожилий крысиного хвоста, которое изменяет величину их сокращения и релаксации; это явление объясняется увеличением степени спшивания коллагена и окружающих его мукополисахаридов. Испытаны механические свойства сухожилия после выдержки его в уксусной кислоте. Испытания проводили до и после обработки сухожилия формальдегидом. Исследовали свойства растворов сухожилия в смеси воды и уксусной кислоты. Сухожилия обрабатывали растворами формальдегида (рН 7—8), которые получали разбавлением 37% формалина (10 000 : 1 до 1 : 1, рF от 5 до 0). Сокращение, релаксация и способность удлиняться были исследованы после выдержки в 0,5 M уксусной кислоте. Эмпирический анализ кривой длины — время дает начальную скорость сокращения dL/dt_C , скорость релаксации dL/dt_R и специфическую константу скорости процесса K_{CR} . Найдена определенная зависимость между удлинением сухожилий от концентрации формальдегида. Это рассмотрено как доказательство влияния спшивания на свойства макромолекулы коллагена. С одной стороны, подобный эффект рассматривается как функция естественного старения; с другой стороны, в качестве механизма этого изменения предлагается процесс усиливающегося спшивания. Анализируя постоянное изменение спектроскопических и вискозиметрических данных системы уксусная кислота — вода, доказано интенсивное молекулярное взаимодействие. Стремление C—O и H—O образовывать водородную связь является причиной влияния растворителя на процесс сокращения и релаксации.

А. Н. Хейн. Электронно-микроскоическое исследование микрогеля поликарилонитрила и его линейных макромолекул, стр. 23—32.

A. N. I. Heyn, School of Textiles, The Clemson Agricultural College, Clemson, South Carolina

Методом электронной микроскопии непосредственно установлено наличие частиц микрогеля в растворах поликарилонитрила. До сих пор о существовании этих частиц лишь предполагали на основании косвенных измерений. Частицы обладают сферической формой и имеют одинаковый размер — около 500 Å. По их краям расположены линейные нитевидные молекулы. Наблюдалось также взаимодействие этих молекул с образованием микрофибрилл.

Дж. Эльясеф, А. Сильберберг. Влияние аддентов, способных образовывать водородные связи, на вязкость разбавленных растворов поликариламида и неионизированных поликариловой и полиметакриловой кислот, стр. 33—51.

J. Eliassaf, A. Silberberg, Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel

Изучено влияние различных соединений на удельную вязкость разбавленных неионизированных водных растворов полиметакриловой (ПМК) и поликариловой кислот (ПАК), а также на растворы поликариламида (ПААм). Добавление хлоридов натрия и лития уменьшает удельную вязкость растворов ПМК и ПАК, в то время как вязкость раствора ПААм остается неизменной. Добавление этанола (до 15%) к водному неионизированному раствору ПМК вызывает уменьшение удельной вязкости; при более высоком содержании спирта вязкость увеличивается. При добавлении этанола удельная вязкость раствора ПАК увеличивается, а раствора ПААм — уменьшается. Добавление мочевины и уксусной кислоты уменьшает удельную вязкость растворов ПМК и увеличивает ее для растворов ПАК. Мочевина не оказывает влияния на удельную вязкость растворов ПААм. При добавлении хлористоводородной соли гуаницина удельная вязкость растворов ПМК уменьшается. Добавление перфторкарбоновой кислоты увеличивает, а добавление каприловой кислоты уменьшает удельную вязкость растворов ПМК, в то время как ни одна из этих кислот не влияет на удельную вязкость растворов ПАК. Предложено считать удельную вязкость критерием для определения степени внутримолекулярных связей. Обсуждены полученные результаты; при этом рассматриваются отдельно влияние аддентов как на полимер, так и на воду. Показано, что для уменьшения числа внутримолекулярных связей выражение

$$f_A/f_W \exp \{-(\Delta \mu_A^0 - \Delta \mu_W^0)/kT\}$$

должно быть > 1 . Это выражение соответствует эффективности аддента при замещении им воды, окружающей полимерную цепочку; f_A и f_W — коэффициенты аддента и воды соответственно, и $(\Delta \mu_A^0 - \Delta \mu_W^0)$ — изменение свободной энергии, когда аддент заменяет воду. При обсуждении результатов рассмотрены данные по этому вопросу, имеющиеся в литературе.

А. С. Махаэлс, Р. Б. Паркер. Сорбция и диффузия газов в полиэтилене, стр. 53—71.

A. S. Michaels, R. B. Parker, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts

Была изучена растворимость и диффузия N_2 , O_2 , CO_2 и He в полиэтиленах различного типа в интервале температур от 0 до 50°. Объектами исследования служили пленки из полиэтилена различных степеней кристалличности (от 43 до 82%) и различной разветвленности; была различной также термическая предыстория образцов. Диффузию определяли динамическим методом. Для определения растворимости газов, наряду с динамическим методом, использовали предложенный недавно более точный статический метод. Показано, что растворимость подчиняется закону Генри. Величины констант растворимости, определенные при помощи обоих методов, совпадают в пределах ошибки опыта. Это подтверждает возможность применения уравнения нестационарной диффузии для описания процесса диффузии через изотропные кристаллические полимеры. Константы растворимости данного газа при постоянной температуре прямо пропорциональны объемной доле аморфной фракции в образце полиэтилена (определенной дилатометрически) и не зависят от типа образца или его предыстории. Эти результаты подтверждают гипотезу, что кристаллические области являются непроницаемыми дисперсными частицами. Было показано, что константы диффузии сильно изменяются при изменении степени кристалличности образца (примерно в 5 раз) и сильно зависят от термической предыстории образца. Вычисленная величина константы диффузии для аморфного полиэтилена примерно в 10 раз выше, чем для кристаллического. Применение теории течения через пористые среды к этой системе приводит к выводу, что аномально малый коэффициент диффузии в этом случае объясняется в первую очередь тем, что дисперсные частицы кристаллической фазы препятствуют диффузии газа. Изменение коэффициента диффузии в зависимости от степени разветвленности и термической предыстории образца качественно коррелируется с предполагаемыми изменениями в скоростях роста и форме кристаллитов. На основании произведенных опытов

можно заключить, что в подвергнутых отжигу образцах линейного полиэтилена кристаллы имеют вид сильно анизотропных плоских пластинок. Используя сложную зависимость растворимости и коэффициента диффузии от степени кристалличности, можно изменять в 10 раз проницаемость полиэтилена для газов, изменения метод полимеризации и процесс формования пленки.

Дж. У. Л. Фордхэм, П. Бэрлей, Ч. Л. Сторм. Стереорегулируемая полимеризация при свободном росте цепей. III. Влияние температуры на полимеризацию винилхлорида, стр. 73—82.

J. W. L. Fordham, P. H. Burleigh, C. L. Sturm, Research Department, Diamond Alkali Company, Painesville, Ohio

Теоретическое рассмотрение процесса свободно-радикальной полимеризации винилхлорида показывает, что энергетически синдиотактическое присоединение немного выгоднее изотактического. Эти выводы были подтверждены экспериментально при изучении дифракции рентгеновских лучей и инфракрасных спектров полимеров винилхлорида, полученных при разных температурах. Инициатор (перекись, динитрил азоизомасляной кислоты, три-*n*-бутилбор) не оказывал заметного влияния на результаты измерений дифракции рентгеновских лучей и ИК-спектров. По мере понижения температуры полимеризации увеличивалось число и острота рефлексов на диаграмме рассеяния рентгеновских лучей за счет увеличения кристалличности полимера вследствие образования более регулярно построенных полимерных молекул. Регулярная структура цепи соответствует синдиотактической последовательности конфигураций. Изменения соотношения интенсивностей двух полос в ИК-спектрах, соответствующих валентным колебаниям связи углерод—хлор, при измениннии температуры полимеризации также трактуются как увеличение степени синдиотактичности с уменьшением температуры. Приняв некоторые упрощающие допущения, можно определить разницу в энергиях активации при изотактическом и синдиотактическом присоединении, которая составляет 1—0,5 ккал/моль. Таким образом, стереорегулируемая свободно-радикальная полимеризация винилхлорида качественно протекает по тем же законам, что и полимеризация других мономеров.

С. Кодама, И. Мацусима, А. Уейоси, Т. Симидзу, Т. Кагиба, С. Иуаза, К. Фукуи. Полимеризация этилена при высоком давлении. Изучение кинетики полимеризации, инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты, стр. 83—95.

Shinjiro Kodama, Joshinori Matsushima, Akibito Ueyoshi, Takeo Shimidzu, Tsutomu Kagiya, Sachio Yuesa, Kenichi Fukui, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan

Изучена полимеризация этилена при 70—120°C и давлении 100—1500 кГ/см², инициируемая динитрилом азоизомасляной кислоты в водном растворе. Найдена зависимость свойств полученного полиэтилена от условий реакции; показано, что: 1) плотность полимера уменьшается с повышением температуры и 2) молекулярный вес возрастает при увеличении давления, независимо от количества инициатора.

Найдено, что общая скорость реакции R_i для индукционного периода задается уравнением: $R_i = \text{const} \cdot I_0 P_0$, где I_0 и P_0 — количество взятого инициатора и начальное давление, соответственно. В основной стадии реакции скорость, как было найдено, подчиняется уравнению $R = k' I_0 \exp [-at] P^{1.8}$. Предложен механизм реакции, на основании которого можно вывести эти уравнения. Согласно этому механизму реакции дезактивации и гибели радикалов протекают по первому порядку (по отношению к концентрации радикалов).

Б. Миллер, Ю. Пексу. Основные факторы, влияющие на фракционирование ацетата целлюлозы селективной адсорбцией на угле, стр. 97—118.

Bernard Miller, Eugene Pacsu, Textile Research Institute, Princeton, New Jersey

Описана возможность фракционирования ацетата целлюлозы из раствора в ацетоне адсорбцией на активированном угле. Получены очень узкие фракции последовательным добавлением адсорбента небольшими порциями до полного извлечения полимера из раствора. Адсорбированный полимер извлекали элюированием хорошим растворителем, и один цикл адсорбции — десорбции позволял разделить полимер на большее число фракций, пригодных с некоторыми ограничениями для изучения распределения по молекулярным весам. Изучено распределение для низких молекулярных весов. Меньшие молекулы адсорбируются легче и первыми элюируются. Температура и концентрация оказывают некоторое влияние на ширину фракций, но основным фактором является средство адсорбента и полимеру.

Э. Ф. Гурни. Двойное лучепреломление в гранулах набухшего спирального полимера, стр. 119—132.

Edward F. Gurnee, Physical Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan

При помощи поляризационного микроскопа изучалось радиальное распределение двойного лучепреломления в гранулах набухшего сополимера полистирол-дивинилбензол. Двойное лучепреломление увеличивается из-за стягивания ненабухшим ядром внешней оболочки геля. Найдено, что двойное лучепреломление в этих образцах значительно и максимально на границе гель—ядро.

Дж. Р. Чеджен. Термодеструкция поли-*n*-ксилилена, стр. 133—141.

J. R. Schaeffer, Pioneering Research Laboratory, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc., Wilmington, Delaware

Вискозиметрическим методом исследовалась термостойкость поли-*n*-ксилилена, полученного в растворе по реакции Гофмана. Полимер разлагается по реакции первого порядка, протекающей в соответствии с механизмом случайного обрыва с энергией активации 58 ккал/моль. Эта величина равна энергии углерод-углеродной связи между метиленовой группой и бензольным кольцом. Таким образом, стойкость этого полимера определяется только энергией самой слабой связи вдоль цепи. Показано, что этот полимер более термостоек и лучше растворим, чем полимер, полученный из *n*-ксиола пиролитическим методом. Исследовано также влияние передатчиков цепи на термостойкость полимера.

А. А. Харбан, Е. Файелд, Г. Н. Фридлендер. Получение полиолефинов в присутствии заранее сформированных твердых катализаторов, стр. 157—166.

A. A. Harban, E. Field, H. Friedlander, Research and Development Department, Standard Oil Company (Indiana), Whiting, Indiana

Эластомеры и пластики могут быть получены из олефинов на твердых катализаторах с сильно развитой поверхностью, полученных осаждением в присутствии мономера (*in situ*) либо приготовленных заранее. Полимеризацию на этих катализаторах проводят двумя методами — сусpenзионным и в растворе. Сусpenзионный метод заключается в проведении полимеризации при температурах ниже температуры размягчения полимера в среде, не растворяющей ни полимер, ни катализатор. При проведении полимеризации в растворе образующийся полимер переходит в раствор, а катализатор остается супспендированным в растворителе. Согласно литературным данным, для проведения полимеризации по сусpenзионному методу обычно применяют катализаторы, полученные осаждением, а при проведении полимеризации в растворе — заранее сформированные катализаторы. Однако, часто выбор типа процесса не зависит от типа катализатора. Например, используя заранее сформированные промотированые катализаторы одного и того же класса, можно путем полимеризации в сусpenзии при температурах ниже 150° получать линейный полиэтилен с низкой температурой плавления или полипропилен, а путем полимеризации в растворе при температурах выше 150° — линейный полиэтилен с нормальной температурой плавления или сополимеры этилена с α -олефинами. Оба метода дают возможность получать полимерные материалы, обладающие хорошими качествами. Сусpenзионную полимеризацию проводят в тех случаях, когда катализатор можно использовать только при низких температурах, когда получение продукта с необходимыми свойствами возможно только при этих температурах, или, наконец, когда молекулярный вес получаемого полимера настолько велик, что раствор был бы слишком вязким. Полимеризацию в растворе проводят в тех случаях, когда катализатор выдерживает действие высоких температур или становится активным только в этих условиях, когда полимер с желаемым комплексом свойств образуется только при таких температурах или когда, наконец, молекулярный вес получаемого полимера, а значит и вязкость раствора, невысоки, так что раствор легко поддается дальнейшей обработке.

У. Купер, Р. Р. Сьюэлл, Дж. Воган. Образование привитых сополимеров при облучении γ -лучами водных дисперсий, стр. 167—176.

W. Cooper, R. R. Sewell, G. Vaughan, Chemical Research Department, Dunlop Research Centre, Birmingham, England

В водной дисперсии каучука, набухшего в мономере, скорость полимеризации этого мономера больше, чем при соответствующей блочной полимеризации. При этом скорость полимеризации не зависит от концентрации латекса в изученном интервале концентраций. Это явление, по-видимому, связано с участием в процессе свободных радикалов, образующихся в водной фазе, окружающей каждую мицеллу латекса. Процесс полимеризации стирола, растворенного в каучуке, под действием γ -лучей происходит так же, как и полимеризация метилметакрилата в этих условиях, хотя выход привитого сополимера в первом случае ниже. При фотоиницировании полимеризация стирола отличается от полимеризации метилметакрилата тем, что при высоких концентрациях мономера скорость полимеризации стирола ниже.

У. Бианчи, В. Магнаско. Влияние температуры на вязкость растворов полистирола, стр. 177—187.

U. Bianchi, V. Magnasco, Institute of Industrial Chemistry, The University, Genoa, Italy.

На основании теории Флори рассчитаны термодинамические параметры для системы полистирол—толуол при 25°. Эти данные являются результатом измерения вязкости для 11 фракций полистирола в толуоле и в идеальных растворителях при 25, 34 и 45°. Полученные результаты сопоставлены с данными, имеющимися в литературе. Значения термодинамических параметров, полученные таким способом, дают возможность рассчитать характеристическую вязкость при различных температурах; погрешность измерения этих величин составляет $\pm 2\%$.

K. Rossi, Э. Бианчи. Измерения диффузии для полистиролов низкого молекулярного веса, стр. 189—197.

Corrado Rossi, Esstella Bianchi, Institute of Industrial Chemistry, The University, Genoa, Italy

Проведено определение молекулярного веса для 8 фракций полистирола низкого молекулярного веса (до ~ 3000) в бензole методами диффузии, вязкости и криоскопическим методом. Проведенные измерения показали, что имеется линейная зависимость между MD и $M^{1/2}$. Это отношение соответствует уравнению Эйнштейна — Стокса, в котором эквивалентный радиус заменяется радиусом вращения. Найдено, что значение фактора A , рассчитанное из результатов измерений диффузии для полистирола с низким молекулярным весом, равно тому же фактору, вычисленному по данным измерений вязкости для полимеров высокого молекулярного веса в θ -растворителях, где вообще отсутствует набухание. Это подтверждает тот факт, что значение фактора A является постоянным в широком диапазоне молекулярных весов. Данные о вязкости растворов полистирола с низким молекулярным весом в бензоле при 20° аналогичны соответствующим данным для образцов полистирола высокого молекулярного веса в θ -растворителях. Следовательно, объем молекул полистирола низкого молекулярного веса не нарушается благодаря набуханию. Константа Флори Φ , вычисленная из измерений вязкости, диффузии и криоскопических данных, для соответствующих значений M , $(h^2)^{1/2}$ и $[\eta]$ принимает значение, равное $36 \cdot 10^{21}$. Подробно обсуждены полученные результаты с точки зрения теории Кирквуда — Райзмена и теории Дебая — Буша.

D. Ovenall. Спектры электронного парамагнитного резонанса γ -облученных полимеров. Спектры полиметакриловой кислоты и родственных соединений при 77°, стр. 199—211.

D. W. Ovenall, Department of Physics, Duke University, Durham, North Carolina

Получены и исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) захваченных радикалов, образующихся в виниловых полимерах после их облучения γ -лучами при 77°К. Спектр ЭПР полиметакриловой кислоты, облученной при 77°К, представляет симметричную систему, состоящую из семи линий, и является спектром диметилкарбоксиметильного радикала $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$. При нагревании до 300°К этот спектр превращается в обычный, состоящий из «пять + четыре» линий, который считают спектром радикала роста цепи. Если облучать γ -лучами при 77°К очищенную от мономера полиметакриловую кислоту, то в этом случае спектр ЭПР представляет собой одиночную линию, вероятно соответствующую радикалу CO_2H . Приведена схема реакций, объясняющая образование таких радикалов. Описаны результаты опытов с метиловым, этиловым, n -бутиловым, n -гексиловым эфирами полиметакриловой кислоты и полидиметилитаконатом.

Дж. С. Трик. Кристаллизация модифицированного *цис*-полибутадиена, стр. 213—217.

G. S. Trick, Goodyear Tire and Rubber Co., Akron 16, Ohio

Микроструктура образца с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев была модифицирована путем *цис-транс*-изомеризации или сшивания. Были произведены измерения скоростей кристаллизации и температур плавления модифицированных образцов. При увеличении содержания *транс*-звеньев или при создании более частой сетки сшивок скорость кристаллизации заметно падает по сравнению с немодифицированными образцами при тех же температурах. Однако было найдено, что это замедление скорости обычно связано с понижением температуры плавления модифицированных образцов.

F. N. Вудворд. Полимеры тиогликолей. I. Автоконденсация тиодигликоля, катализируемая соляной кислотой, стр. 219.

F. N. Woodward, Ministry of Supply H. M. Research Establishment, Sutton Oak, Lancashire, England

Исследована возможность индуцированной автоконденсации тиодигликоля в присутствии дегидратирующих катализаторов. Найдено, что из изученных катализаторов наиболее эффективными являются соляная и серная кислоты. В присутствии 0,5—3,0% соляной кислоты при 50—200° были получены низкомолекулярные воскообразные водорастворимые твердые полимеры типа $\text{HO}[\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{O}]_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4$ с выходом до 67%; кроме того, в результате замыкания кольца образуется некоторое количество тиоксана. Димер ($n = 1$) был получен в чистом состоянии, а следующие

пять членов ряда ($n = 2-6$) — в неочищенном виде. Приведенные выше данные были получены при образовании соединений с молекулярным весом ~ 1300 ($n=11$).

Дж. Т. Абрамс, К. Дж. М. Эндрюс, Ф. Н. Вудворд. Полимеры тиогликолей. II. Автоконденсация тиодигликоля и 2,2'-диоксидиэтилдисульфида, катализируемая пятиокисью фосфора, стр. 225—230.

J. T. Abrams, K. J. M. Andrews, F. N. Woodward, H. M. Ministry of Supply Research Establishment, Sutton Oak, Lancashire, England

Продолжено изучение автоконденсации тиодигликолей (см. выше сообщение 1) для выбора условий, в которых возможно образование водонерастворимых полимеров высокого молекулярного веса. Вначале было проведено определение каталитической активности 27 соединений, а затем найдены скорости образования полимера в присутствии тех 11 соединений, которые оказались наиболее эффективными.

Исходя из среднего молекулярного веса (3300), растворимости в бензоле, выхода и внешнего вида продукта, для последующих опытов была выбрана пятиокись фосфора. При нагревании тиодигликоля с P_2O_5 (2,0%), сначала в течение 12 час. при 140° (760 мм), затем в течение более длительного времени при 150° (40 мм), образуются различные полимеры, начиная от вязких жидкостей (мол. вес. 2500, η_{ud} 0,067) и кончая каучукоподобными темно-коричневыми соединениями (мол. вес. 6500, η_{ud} 1061). С увеличением молекулярного веса уменьшается растворимость в бензоле, хлороформе и дихлордиэтиловом эфире. Истощение катализатора связано, как было найдено, с его химическими превращениями. В таких же условиях была успешно проведена автоконденсация и 2,2'-диоксидиэтилдисульфида. В этом случае образуется эластичный, нерастворимый полимер, имеющий тенденцию к холодному течению и состоящий из звеньев $C_2H_4O_4C_2H_4S_2$.

К. Дж. М. Эндрюс, Р. Дж. Россер, Ф. Н. Вудворд. Полимеры тиогликолей. III. Сополимеризация тиодигликоля и других тиогликолей с алифатическими окиссоединениями, стр. 231—239. (Б)

K. J. M. Andrews, R. J. Rosser, F. N. Woodward, H. M. Ministry of Supply Research Establishment, Sutton Oak, Lancashire, England

Так как тиодигликоль (ТДГ) конденсируется при $50-200^\circ$ в присутствии пятиокиси фосфора, серной кислоты или бисульфита калия, то было предположено, что при его реакциях с ди- и триокиссоединениями и с 2-оксизетан-1-тиолом (ОЭТ) в тех же самых условиях будут образовываться линейные и спицовые полимеры. Было найдено, что с некоторыми полифункциональными соединениями это действительно имеет место. С диэтилен-, триметилен- и бутиленгликолем, а также с рициновой кислотой сополимеризация протекает в незначительной степени; при взаимодействии ТДГ с про-пантикарбоновой-1,2,3 кислотой, 2,2'-диоксидиэтилдисульфидом (ДДС), ОЭТ и глицерином образуются твердые полимеры. Реакции с тремя последними окиссоединениями были изучены подробно, но свойства полученных сополимеров оценивались лишь визуально. ОЭТ испытывает быструю автоконденсацию с образованием хрупких, но твердых полимеров. Аналогичные полимеры с 70%-ным выходом были получены при небольших содержаниях ТДГ в реакционной смеси; при увеличении начального содержания ТДГ образуются воскообразные полимеры, подобные полимерам, полученным только из одного ТДГ. По мере увеличения содержания глицерина (до 40%) в системе ТДГ—глицерин изменяется и внешний вид сополимеров, начиная от рыхлых гелей до хрупких твердых веществ; при дальнейшем увеличении содержания глицерина образуются только вязкие жидкости. Эти результаты могут быть объяснены тем, что реакция является двухстадийной. Проведена сополимеризация глицерина со смесью ТДГ-ОЭТ для улучшения предела прочности на растяжение для этой системы. Сополимеризация была успешно осуществлена, и при соотношении ТДГ: ОЭТ : глицерин 50 : 45 : 4 после нагревания при 154° в течение 6,5 час. образуется белое эластичное вещество. Такой сополимер довольно трудно разрезать или разбить, но он хорошо вальцовывается и прессуется, набухает в бензоле и дихлордиэтиловом эфире. Приведены свойства и структура новых типов пластов, полученных, когда это было возможно, из эквимолекулярных количеств мономеров. Проведено сравнение свойств и структур таких типов пластов со свойствами и структурой промышленных тиоколов. Попытки сополимеризовать ТДГ с соединениями, содержащими реакционноспособные 2-оксиэтилтиольные группы, оказались безуспешными.

Р. Р. Томпсон, Р. Г. Рейнес. Уточненная Q—e диаграмма, стр. 265—274

R. R. Thompson, R. H. Raines, Research Department, Union Carbide Chemicals Company, Division of Union Carbide Corporation, South Charleston, West Virginia

Получены новые данные, позволяющие определять величины Q и e для винилidenхлорида, акрилонитрила и винилхлорида по отношению к тем же величинам у стирола. Эти величины в пределах ошибки опыта совпадают с рассчитанными из состава сополимеров. Заметное падение этих величин с найденными в первой работе Прайса и Алfreя в 1947 г. наблюдается только для винилхлорида. Используя эти бо-

лее точные новые данные, можно будет, по-видимому, найти теоретическое объяснение величинам, получаемым экспериментально.

У. Р. Кригбаум, Дж. Э. Курц. Фракционирование полимеров при помощи разделительной колонны, стр. 275—293.

W. R. Krigbaum, J. E. Kurz, Department of Chemistry, Duke University, Durham, North Carolina

Смеси различных фракций атактического полистирола, растворенного в циклогексане, подвергали экстракции на колонке при различных температурах. Для того чтобы поверхность адсорбента была минимальной, колонну заполняли крупным песком из Оттавы. Сравнивая результаты эксперимента с данными Шульца и Флори о критических температурах смешения, можно заключить, что, как и следовало ожидать, полимер низкого молекулярного веса вымывался из колонны при температурах, несколько более низких, чем критическая температура смешения. Однако, если молекулярный вес полимера больше $3 \cdot 10^6$, температура, при которой происходит вымывание, наблюдается уже для полимеров с молекулярным весом $1,5 \cdot 10^6$. Отсюда следует, что для десорбции полимера большого молекулярного веса требуется добавочная тепловая энергия, поэтому при разделении фракций играет роль не только растворимость полимера. Эффективность метода экстракции на колонне велика и достигается высокая чистота разделения на компоненты. Кроме того, делались довольно успешные попытки определить отношения M_w/M_n в отдельных фракциях. Теоретически можно показать, что для данного диапазона молекулярных весов границы температурного интервала, в котором происходит экстракция полимера при использовании смеси бензол-этанол, вместо просто плохого растворителя, например циклогексана, расширяются в пять раз. Обычные методы фракционирования мало эффективны в случае высокоплавких кристаллических полимеров. Показано, что фракционирование таких полимеров путем избирательного осаждения в колонне с перепадом температур оказалось более эффективным, чем экстрагирование в тех же условиях. В случае разбавленных растворов полимеров удаление аморфной фазы предшествует кристаллизации, особенно для полимеров, скорость кристаллизации которых мала вследствие наличия громоздких боковых групп в макромолекулах. Метод избирательного осаждения на колонке оказался непригодным для точного фракционирования поликарилонитрила вследствие того, что в нижней части колонны происходит частичное расслоение смеси диметилформамид-гептана. Образцы нефракционированного изотактического полистирола, напротив, хорошо поддаются разделению на фракции вплоть до молекулярного веса $1,5 \cdot 10^6$. Фракции полимера молекулярный вес которых превышает эту величину, собираются в узкую зону в верхней части колонны. Таким образом, в случае очень широкого распределения по молекулярным весам требуется вторичное фракционирование при другом соотношении растворителя и осадителя. Даже при однократном пропускании через колонну осуществляется более точное разделение на фракции, чем при обычном экстракционном осадительном фракционировании. Поэтому метод избирательного осаждения на колонне является весьма удобным для фракционирования кристаллических полимеров.

Г. Н. Мильфорд. Растворимые гомополимеры и сополимеры 2,6-дизамещенных гептадиенов-1,6, стр. 295—305.

G. N. Milford, Benger Laboratory, Orlon Technical Division, E. J. du F. Nemours Company, Inc., Waynesboro, Virginia

Описан метод приготовления растворимых гомополимеров высокого молекулярного веса из 2,6-дизамещенных гептадиенов-1,6. Дизамещенные гептадиены образуют растворимые высокомолекулярные сополимеры с мономерами вида или акрилового типа; когда сополимеризацию проводят в разбавленных растворах, скорость реакции не слишком велика. Отсутствие ненасыщенных связей в сополимерах указывает, что дизамещенные гептадиены разрушаются по внутри- и межмолекулярному механизму даже в присутствии носителей мономеров.

Ч. Г. Клут. Диффузия малых молекул в полукристаллических полимерах. Использование неориентированных полимерных пленок, стр. 307—317.

C. H. Klute, Diamond Ordnance Fuze Laboratories, Washington 25

В предыдущей работе диффузию малых молекул через полукристаллические полимеры сравнивали с прохождением электрического тока через гетерополимеры. Это дало возможность количественно описать процесс диффузии, уравнений и применить полученные результаты для описания проницаемости полиэтилена различной плотности. В данной работе электрическая проницаемость более подробно. Особое внимание было обращено на роль туннельной диффузии. Разработанная теория была применена для анализа про-

Ласоским и Коббсом данных о проницаемости трех серий полимерных пленок, различающихся главным образом степенью кристалличности. Несмотря на то, что результаты эксперимента не всегда совпадают с теоретически найденными величинами, сходимость соблюдается в достаточно большом интервале значений, что ввиду сложности проблемы является вполне удовлетворительным. Согласно изложенной здесь теории энергия активации диффузии не зависит от степени кристалличности образца. Этот вывод теории подтверждается результатами измерений энергии активации диффузии в образцах полиэтилена различной плотности, проведенных как прямыми измерениями проницаемости, так и при помощи метода ядерного магнитного резонанса. Резкое возрастание кажущейся энергии активации диффузии малых молекул через пленки из натурального каучука при температурах, более низких, чем температура кристаллизации, обусловлено, по-видимому, уменьшением объемной доли аморфной фракции в этих условиях.

Ч. Л. Сиглаф. Фазовое разделение в смешанных полимерных растворах, стр. 319—326.

Charles L. Sieglaaff. Polymer Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan

Вследствие сил притяжения между частицами микрогеля в системе микрогель—линейный полимер—растворитель происходит разделение на фазы. Предложена теория, которая объясняет силу притяжения тем, что линейные полимеры вытесняются из оболочки, окружающей частицу микрогеля, и частичное перекрывание этих оболочек приводит к понижению свободной энергии системы. Это уменьшение свободной энергии зависит от свободной энергии разбавления для линейного полимера, а также от формы и размеров частиц микрогеля и молекул линейного полимера. Изучалась система стирол—микрогель дивинилбензола—полистирол—толуол. Данные исследований подтверждают предполагаемую теорию.

Г. У. Мак-Кормик. Распределение по молекулярным весам поли- α -метилстирола, стр. 327—331 (B).

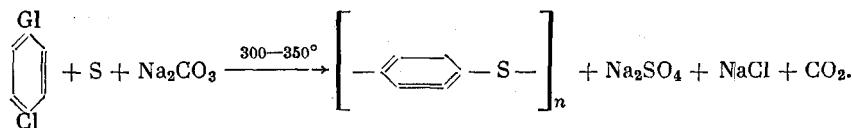
Herbert W. McCormick. Physical Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan

Распределение по молекулярным весам поли- α -метилстирола, полученного анионной полимеризацией, было определено на основе скорости седиментации. Приводится зависимость констант седиментации и вязкостей растворов от молекулярного веса. Показано, что для поли- α -метилстирола, полученного на Na-комплексе, характерно очень узкое распределение по молекулярным весам. Приводится кривая распределения полимера с двумя максимумами. Данные подтверждают механизм роста цепей с двух концов.

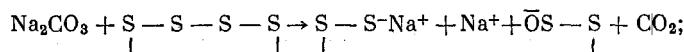
Р. У. Ленц, У. К. Каррингтон. Полимеры фениленсульфида. I. Механизм полимеризации по Макаллуму, стр. 333—357.

R. W. Lenz, W. K. Cartington, Polymer Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan

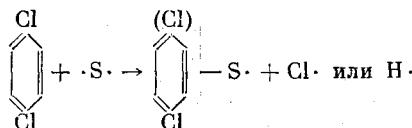
Рассмотрены реакции, использованные ранее для получения фениленсульфида и его полимеров. Полимеризация по Макаллуму — это поликонденсация галоидарила с неорганическим сульфидом или полисульфидом в отсутствие растворителей. Наиболее подробно изучена следующая система



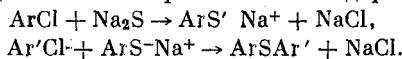
Как полагают, в такой системе в расплаве идет реакция между карбонатом натрия и серой с образованием сульфида натрия, который, в свою очередь, реагирует с *n*-дихлорбензолом, образуя полимеры. Сложные неорганические и органические реакции, протекающие при полимеризации в расплаве, рассмотрены и как отдельные стадии и в связи с общим процессом поликонденсации. Разобранные реакции включают следующие стадии: 1) нуклеофильное замещение, характерное для окислительно-восстановительных реакций полисульфидов и окислернистых соединений, как, например:



2) свободно-радикальное замещение в ароматическом ядре:



3) нуклеофильное замещение неактивированных галоидарилов



Общий процесс поликонденсации, по-видимому, включает все эти реакции, в которых более или менее ярко выражено отличие начальной реакции от последующих стадий.

К. Ч. Фриш. Синтез ароматических дивинильных соединений и галоидированных ароматических винильных соединений, стр. 359—367.

K. C. Frisch, New Products Development Laboratory, General Electric Company, Pittsfield, Massachusetts

Синтезированы и описаны два новых соединения, являющихся членами гомологического ряда *n*-дивинилбензола — *n*-аллилстирол (*n*-аллилвинилбензол) и *n*-1-пропенилстирол (*n*-1-пропенилвинилбензол). Промежуточными соединениями для синтеза дифункциональных ароматических винильных производных служили *n*-хлораллилбензол, полученный впервые, и *n*-бромстирол, синтезированный по методике, отличающейся от ранее описанной. Показано, что при синтезах *n*-аллил- и *n*-бромстирола весьма полезен безводный хлористый кобальт для активации винилбромида в реакциях с ароматическими соединениями Гриньяра. В синтезах *n*-1-пропенилстирола и *n*-1-пропенилбензола показано, что при 300° происходит перегрупировка аллильных групп в 1-пропенильные при обработке активированным углем. При инициируемой перекисями блочной полимеризации *n*-дивинилбензола, *n*-1-пропенилстирола и *n*-аллилстирола обнаруживается следующий порядок их реакционной способности: винил > *n*-1-пропенил > аллил. Предварительные данные по полимеризации 1-пропенилстирола и сополимеризации со стиролом как в блоке, так и в растворе показали, что это соединение достаточно эффективно как сшивющий агент, хотя и не в такой степени, как *n*-дивинилбензол. При формировании сополимеров из стирола и 1-пропенилстирола образуются термореактивные прозрачные и хрупкие смолы.

Х. Ф. Уайт, Ч. М. Лоувелл. Деформационные колебания СН-группы и их связь со структурой в полиэтиленгликолях, стр. 369—374.

Horace F. White, Channing M. Lovell, Research Department, Union Carbide Chemicals Company, Division Union Carbide Corporation, South Charleston, West Virginia

Получены ИК-спектры этиленгликоля и различных полиэтиленоксидов высокого молекулярного веса как в жидком, так и в твердом состоянии. На основании сходства спектров полиэтиленоксидов в том и другом случае предполагается, что конфигурация этих молекул как в жидком, так и в твердом состоянии одна и та же (*говш-*). По исчезновению полосы, проявляющейся в жидком этиленгликоле с увеличением молекулярного веса, можно судить о зависимости содержания *транс*-формы от молекулярного веса полимера. Анализ спектров ориентированного высокомолекулярного полиэтиленгликоля приводит к тем же выводам, что и данные недавних рентгенографических исследований.

Дж. Сметс, В. Де Леккер. Щелочной гидролиз сополимеров метакриловой кислоты и метилметакрилата, стр. 375—380.

G. Smets, W. De Loecker, Laboratoire de Chimie Macromoleculaire, Université de Louvain, Louvain, Belgium

Изучен щелочной гидролиз шести различных сополимеров метакриловой кислоты и метилметакрилата с содержанием кислоты 28,9; 49,5; 58,5; 66,72 и 83 мол.-% При значениях pH < 12,5 реакция идет в основном по внутримолекулярному механизму вследствие взаимодействия соседних кислотной и эфирной групп. Большое влияние на ход реакции оказывают химическое строение и стереохимическая конфигурация. В сильно щелочной среде гидролиз обусловлен преимущественно влиянием внешних гидроксильных ионов. Исключением является сополимер, содержащий 83 мол.% кислоты; в этом случае реакция идет в основном по внутримолекулярному механизму.

Р. С. Стирнс, Л. Е. Форман. Стереорегулярная полимеризация изопрена литием и литийорганическими соединениями, стр. 381—397.

R. S. Stearns, L. E. Forman, The Firestone Tire and Rubber Company, Akron 17, Ohio

Все щелочные металлы являются катализаторами полимеризации диенов, например бутадиена и изопрена. Стереорегулярный полимер изопрена образуется в том случае, когда в качестве катализатора используют металлический литий или литийорганические соединения в растворителе, из которого удален кислород. По своей структу-

ре, конфигурации и физическим свойствам полимер идентичен натуральному каучуку, т. е. содержит 93—95% *цис*-1,4- и 5—7% 3,4-звеньев. Полимеризация, по-видимому, является гомогенной катализитической реакцией. Стереорегулирование осуществляется путем *цис*-координации молекулы мономера и связи литий—углерод. Образующийся при этом активированный комплекс имеет вид шестичленного цикла. Этот комплекс достаточно стабилен, так как у атома лития возможна гибридизация орбит, вследствие чего он становится как бы двухвалентным. Изученное в данной работе влияние на микроструктуру получаемого полизопрена температуры, концентрации катализатора, природы растворителя и льюисовских оснований, например простых эфиров, подтверждает предложенный механизм реакции.

Дж. Лал. Полимеры диалкилацеталий кетена, стр. 399—402.

J. Lal, Research Laboratories, The Goodyear Tire, Rubber, Company, Akron, Ohio.

Показано, что нерастворимость полидиэтилацеталия кетена в хлороформе, четыреххлористом углероде и других органических растворителях вызвана кристалличностью полимера. Способность полимера растворяться в горячем о-дихлорбензоле доказывает, что он построен из линейных молекул и в нем отсутствуют сетчатые структуры. Поли-ди-*n*-бутилацеталий кетена также кристаллизуется, но полимер уже обладает способностью растворяться в хлороформе и четыреххлористом углероде. Были получены, кроме того, сополимеры диэтилацеталия кетена и дибутилацеталия кетена.

У. У. Брандт. Влияние плотности полимера на диффузию этана в полиэтилен, стр. 403—414.

W. Wilfried Brandt, Polychemicals Department, E. J. du Pont de Nemours and Company, Du Pont Experimental Station, Wilmington, Delaware

Определены диффузии и коэффициент растворимости этана и некоторых других низших углеводородов для разных образцов полистирина по методу определения периода запаздывания. Для сокращения времени эксперимента и увеличения точности этот метод был видоизменен. Коэффициент диффузии и коэффициент растворимости сильно зависят от плотности и, следовательно, от степени кристалличности. Не наблюдалось заметного влияния средневесового молекулярного веса; влияние боковых цепей полимера также мало или вовсе отсутствует. На коэффициент диффузии влияет термическая обработка и предыстория образца. По-видимому, характер аморфных областей не зависит от общей плотности, когда речь идет о процессах диффузии.

Влияние размера проникающей молекулы аналогично влиянию, найденному другими авторами для каучуков. Полученные данные согласуются с представлением о том, что для диффузии малых молекул в полимерах необходимы только небольшие колебательные движения, в то время как другое объяснение, например разрушение клубков, предполагает, как известно, течение полимера и его самодиффузию.

У. У. Брандт. Диффузия малых молекул в полимерных пленках, подвергнутых холодной вытяжке, стр. 415—423 (B).

W. Wilfried Brandt, Polychemicals Department, E. J. du Pont de Nemours & Company, Du Pont Experimental Station, Wilmington, Delaware

Показано, что коэффициенты диффузии и растворимости некоторых газов в растянутых и нерастянутых пленках четырех полимеров (поливинилбутираля, найлона-66, полиэтилена, полипропилена) являются функциями температуры. Коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости для исследованных полукристаллических полимеров изменяются при растяжении. Величина и направление таких изменений зависят от проникающего вещества и от температуры эксперимента. Ориентация молекул, достигнутая вытягиванием в одном направлении, не влияет или незначительно влияет на диффузию в аморфном поливинилбутирале. Найдено, что для других полимеров изменения свободного объема при холодной вытяжке связаны с изменениями знака энергии активации диффузии в соответствии с относительно малой температурной зависимостью диффузии в газовой фазе. Показано, что процесс растворения газов малого молекулярного веса в полимерах более экзотермичен для таких образцов, которые имеют сравнительно малый свободный объем (т. е. для растянутого полиэтилена, нерастянутого найлона-66, нерастянутого полипропилена по сравнению соответственно с нерастянутым полиэтиленом, растянутым найлоном-66 и растянутым полипропиленом). Даны возможные объяснения этого результата.

А. Ньюнс. Кинетика сорбции и десорбции воды в регенерированной целлюлозе, стр. 425—434.

A. C. Newns, Courtaulds, Limited, Maidenhead, Berkshire, England

Изучена кинетика сорбции и десорбции на различных участках петли гистерезиса в системе вода—целлюлоза. Сделана попытка объяснить кинетические закономерности процесса, исходя из структуры полимера. Предполагается, что во время сорбции первые порции воды концентрируются в наиболее доступных местах полимерного вещества, а затем разрушается система связей. Во время десорбции ~~присутствие~~ воды и жесткость структуры препятствуют восстановлению связей между цепями. Структура целлюлозы в процессе сорбции становится, по-видимому, ~~показкой~~ на структуру полимера в высокогомологическом состоянии.

Дж. М. Джадж, Ч. Ч. Прайс. Изучение сополимеризации виниленкарбоната, γ -кетонолактона и метилбис(цикло-(2,2,1)-2-гептен-5-карбоксилата, стр. 435—443. (B)
J. M. Judge, Ch. C. Price, Departments of Chemistry, Universities of Notre Dame and Pennsylvania, South Bend, Indiana and Philadelphia, Pennsylvania

Изучена сополимеризация трех циклических виниленовых мономеров. Для виниленкарбоната определены величины $Q = 0,005$ и $e = 0,8$ для метилбис(цикло-(2,2,1)-2-гептен-5-карбоксилата $Q = 0,02$, $e = 0,0$. Описан удобный метод получения γ -кетонолактона, но этот мономер практически не сополимеризуется.

Ч. Ч. Прайс, Т. Ф. Маккоун. Полимеризация и сополимеризация алкильных производных винилацетилена, стр. 445—455.

Charles C. Price, Thomas F. McKeon, Departments of Chemistry Universities of Notre Dame and Pennsylvania, South Bend, Indiana and Philadelphia, Pennsylvania

При применении радикальных инициаторов получены полимеры винилацетилена, 2-этил-винилацетилена, изопропенилацетилена и 2-этил-1-изопропенилацетилена, в которых в значительной степени сохранена тройная связь. Кроме того, получены также сополимеры указанных мономеров с метилакрилатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, стиролом и 2-винилпиридином. Определены значения Q и e для сополимеров акрилонитрила и 2-винилпиридина: $Q = 0,50$, $e = -0,40$ для винилацетилена, $Q = 0,44$, $e = -0,35$ для 2-этил-1-винилацетилена и $Q = 0,35$, $e = -0,30$ для изопропенилацетилена. Полимеры ссыпаются на воздухе и становятся нерастворимыми, что затрудняет определение молекулярного веса и исследования ультрафиолетовых спектров.

Г. К. Раймшюссель. Полимеризация капролактама, стр. 457—466.
Herbert K. Reimschuessel, Materials Laboratory, Wright Air Development Center, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio

Изучено равновесие, устанавливающееся при полимеризации капролактама в водном растворе для начальной концентрации воды (w) в пределах $0,01 \leq w \leq 1$ (отношение молей воды к молям капролактама) и при температурах 220, 235, 250 и 265°. Постулируя, что при данной температуре степень полимеризации прямо пропорциональна количеству капролактама, превращенного в линейные макромолекулы, и обратно пропорциональна концентрации воды, получают следующую формулу:

$$P = \left[\tau_1(T) \frac{\lambda(T, w)}{w} \right]^{\tau_2(T)}, \quad (a)$$

где

$$\lambda(T, w) = \lambda(T_0) - 58,24 \cdot 10^{-2}w [1 - \lambda(T_0)]$$

соответствует количеству капролактама, превращенного в линейные макромолекулы: $\tau_1(T) = \exp\{7397/(T - 8,8512)\}$ и $\tau_2(T) = 0,577 \ln T - 3,0375$; $\lambda(T)_0 = 1 - (T - 392,5)/1345$.

Для соотношения между $\lambda(T, w)$ и $\Lambda(T, w)$ (последняя формула показывает количество капролактама, превращенного в линейные макромолекулы и в циклические олигомеры) получена следующая формула:

$$[1 - \lambda(T, w)] / [1 - \Lambda(T, w)] = 1,26 (1 - 0,043w). \quad (b)$$

Значения средней степени полимеризации рассчитывали из уравнения (a). Эти значения полностью совпадают с экспериментальными данными, полученными в этой работе, а также с другими ранее известными литературными данными. Кроме того, сделан вывод о том, что для исследованного ряда равновесие полностью определяется уравнениями (a) и (b).

Е. Х. Брасвелл, К. Г. Штерн. Изучение декстрана, полученного при помощи энзимов, стр. 467—473.

Emory H. Braswell, Kurt G. Stern, Chemistry Department, Polytechnic Institute of Brooklyn

Молекулярный вес (определенный методом светорассеяния) декстрана, полученного при помощи энзимов, увеличивается, в то время как характеристическая вязкость по мере протекания реакции уменьшается. Величина и сферическая форма молекулы декстрана во время реакции не претерпевают значительных изменений. «Степень разветвления» (отношение числа 1,6-связей к числу других связей), определенная титрованием периодатом, повышается с увеличением степени конверсии. Увеличение разветвленности объясняет падение характеристической вязкости и увеличение плотности с ростом молекулярного веса. Фруктоза (побочный продукт, накапливающийся в реакционной смеси) не может оказывать такого действия. Молекулярный вес декстрана, полученного при работе с очищенным энзимом, гораздо выше, чем при употреблении неочищенного энзима. На основании данных подобного рода трудно делать заключения о механизме синтеза.

С. Н. Чиней, Р. А. Гуци. Поли- n -лаурилметакрилат. V. Изучение свойств разбавленных растворов методами вискозиметрии и светорассеяния, стр. 475—485.

S. N. Chinai, R. A. Guzzi, Plastics and Adhesives Research Section, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey

Поли-*n*-лаурилметакрилат, полученный эмульсионным методом, был разделен осаждением на девять узких фракций. Эти фракции изучали методами светорассеяния и вискозиметрии как в идеальном растворителе — изопропилацетате при 13°, так и в неидеальном растворителе — *n*-бутилацетате при 23°. Получены основные соотношения: 1) для случая изопропилацетата при 13° (*θ*-растворитель):

$$[\eta]_0 = 3,22 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,50}, \quad (\bar{r}_0^2)^{1/2} = 0,49 \cdot M_w^{0,50},$$

2) для хорошего растворителя (*n*-бутилацетата) при 23°:

$$[\eta] = 8,46 \cdot 10^{-5} \cdot M_w^{0,64}, \quad (\bar{r}^2)^{1/2} = 0,35 M_w^{0,64}$$

для $\lambda=5460\text{\AA}$ $A_2=9,782 \cdot 10^{-3} M_w^{-0,348}$ и для $\lambda=4360\text{\AA}$ $A_2=9,778 \cdot 10^{-3} M_w^{-0,353}$. Рассмотрено влияние величины боковых групп на степень протяженности цепи в идеальном растворителе. Найдено, что степень протяженности полимерной цепи с различными боковыми группами располагается в следующий ряд: поли-*n*-лаурилметакрилат > поли-*n*-гексилметакрилат > поли-*n*-оксиметакрилат > поли-*n*-бутилметакрилат > полизилметакрилат > полиметилметакрилат.

Дж. Дж. Блюм, Е. Фелауэр. Полиэлектролитические свойства волокон поясничной мышцы, обработанных глицеролом

J. J. Blum, E. Felauer, Mental Health Research and Department of Biological Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor

Обработанные глицеролом волокна поясничной мышцы удлиняются при перенесении их из дистиллированной воды в 0,01 *M* раствор веронала, pH которого равен 3,3. Последующая добавка электролита вызывает значительное сокращение волокон, зависящее главным образом от заряда аниона. Влияние ионной силы обратимо. При экстракции миозина из волокон величина pH, при которой можно наблюдать изменение длины, возрастает.

Н. Гэйлорд, Ф. М. Куджава. Аллильная полимеризация. V. Эффективный перенос цепи при полимеризации 3-бутенил-2-ацетата. Полимеризация 3-бутеноила-2.

Norman G. Gaylord, Francis M. Kugawa, Department of Chemistry, Canisius College, Buffalo, New York

При блочной полимеризации 3-бутенил-2-ацетата в присутствии перекиси бензоила (в качестве инициатора) при 80° процессы переноса цепи приводят к образованию радикалов различной активности. Доля эффективного процесса переноса цепи составляет 86% от всех реакций переноса. В результате реакции получен полимер со степенью полимеризации 2,8; степень полимеризации не зависит от начальной концентрации инициатора. Во всех опытах количество расходуемого мономера было прямо пропорционально расходу перекиси, т. е. dM/dc — постоянно, и уменьшается линейно при увеличении концентрации инициатора, причем экстраполяция до нулевой концентрации инициатора приводит к величине 38,1. В случае 3-бутен-2-ацетата величины dM/dc и превращение в полимер выше, чем для аллилацетата. Полимер из α -метилаллилового сложного эфира содержит приблизительно одну двойную связь на каждые три мономерные единицы при концентрации перекиси, равной 2%. Разложение перекиси бензоила в 3-бутенил-2-ацетате происходит значительно быстрее, чем в аллиловом эфире. При этом в значительной степени происходит сопряженное разложение перекиси. В метилвинилкарбиноле разложение перекиси идет чрезвычайно быстро и степень превращения мономера в полимер очень низка.

Э. Витт. Влияние состава полимера на спшивание, вызываемое действием радиации, стр. 507—518.

Edward Witt, B. F. Goodrich Company Research Center, Brecksville, Ohio

На основе статистической теории спшивания было изучено структурирование, вызываемое действием γ -излучения Co^{60} в бутадиен-стирольных сополимерах, гомополимерах и смесях этих гомополимеров. Было найдено, что число поперечных связей, образованных на 100 эВ энергии, адсорбированной полимером $g(x)$, составляет 0,045 для полистирола и 3,6 для полибутадиена. Свойства молекул стирола в сополимерах и физических смесях гомополимеров бутадиена и стирола были найдены различными. Изучение свойств гелей показало, что в сополимерах происходит перенос энергии радиации от бутадиеновых единиц к стирольным; в то же время в случае физических смесей, приготовленных при совместном измельчении полимеров или через латексы, никакого переноса энергии не наблюдалось. Установлено также, что при терполимеризации метилметакрилата с бутадиеном и стиролом под действием облучения происходит некоторое расщепление полимерных цепей и тем самым снижается число поперечных связей в получающемся полимере.