

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том 2

1960

№ 9

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 42, № 140, 1960

Дж. Р. Шелтон, Е. Т. Мак-Донел, Дж. Ч. Крано. Исследование механизма действия дейтерия в антиокислительных процессах, стр. 289—298.

J. Reid Shelton, E. T. McDonel, John C. Crano, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Case Institute of Technology, Cleveland 6, Ohio

Чтобы сопоставить некоторые противоречивые литературные данные относительно участия дейтерия в антиокислительных процессах, проведено исследование некоторых факторов, влияющих на эти процессы. Показано, что изменения в величине и направлении изотопного эффекта такого типа могут быть достигнуты путем независимого изменения следующих факторов: 1) концентрации антиоксиданта; 2) температуры, при которой происходит окисление, и 3) природы антиоксиданта. Получены данные относительно влияния изотопного эффекта на эти факторы, которые указывают на возможность прямого окисления антиоксиданта, приводящего к образованию радикала, способного к инициированию кинетической цепи. Показана также возможность легкого обмена лабильного водорода на дейтерий в присутствии инертных органических растворителей и тяжелой воды. Эти результаты могут быть использованы для относительно легкого получения дейтерийзамещенных антиоксидантов. Показано, что для обнаружения механизма действия изотопов в антиокислительных процессах вся вода постепенно должна быть удалена из системы. Изотопный эффект, изученный авторами и исследованный ранее, подтверждает механизм захватывания водорода в антиокислительных процессах.

И. Кунц, А. Гербер. Полимеризация бутадиена-1,3, инициированная бутиллитием, стр. 299—308.

I. Kuntz, A. Gerber, Chemical Research Division, Esso Research and Engineering, Linden, New Jersey

Для изучения структуры полибутадиена, синтезированного в *n*-гептане в присутствии бутиллития, использовано четыре метода ИК-спектроскопии. Полимер, синтезированный при помощи бутиллития при 30°, как правило, содержал 48—58% *транс*-1,4-, 33—45% *цис*-1,4- и 7—10% 1,2-структуры, в зависимости от способа анализа. В присутствии *изо*- или *n*-бутиллития образуются полимеры одинаковой структуры. Стереохимия полимера не зависит от концентрации мономера или катализатора, а также от степени превращения. Однаковая структура была обнаружена у полимера, синтезированного в опытах с 4 до 80. В присутствии небольших количеств эфиров присоединение в основном идет в 1,2-положениях. Эти результаты находятся в противоречии с результатами, полученными для изопрена при полимеризации его в сходных условиях, где увеличение концентрации алкиллития и повышение температуры реакции увеличивают содержание 3,4-структуры и уменьшают количество *цис*-1,4-структуры. Обсуждены возможные реакции, приводящие к таким конфигурациям.

Р. Симха, Д. М. Циммерман. Синтез, кинетика и последовательность распределения мономерных звеньев в синтетических полинуклеотидах, стр. 309—325.

Robert Simha, J. M. Zimmerman, Department of Chemical Engineering, New York University, N. Y., Department of Mathematics, University of Southern California, Los Angeles, California

Описано образование простейшей кинетической модели гомополимера нуклеотида. Синтез состоит в первоначальном образовании динуклеотида и в дальнейшем присоединении молекул мономера, а также в направленном фосфорилировании. Для первых 10—30% превращения наблюдается узкое распределение молекулярных весов, которое расширяется при достижении равновесия. Оценка констант скоростей реакций может быть произведена по величине равновесного количества свободного фосфата, по коэффициальному среднему значению молекулярного веса и по продолжительности реакции. Были проведены анализы для определения последовательности в расположении молеку-

лярных звеньев в полимере (*AU*), в целях установления возможностей влияния предпоследнего члена на сополимеризацию. Было показано существование вероятностных четырех параметров, описывающих реакцию. Авторы на основании полученных данных вывели ряд уравнений скоростей реакций образования двухкомпонентных сополимеров.

С. Марон, Н. Накаджима, Теория термодинамических свойств растворов полимерных неэлектролитов. III. Осмотическое давление растворов полимеров, стр. 327—340.
S. H. Maron, N. Nakajima, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio

Исследовано осмотическое давление разбавленных и концентрированных растворов полистирола и полизобутилена в применении к теории Марона. Показано, что поведение каждой системы полимер — растворитель при данной температуре в широком диапазоне концентраций может быть охарактеризовано единым параметром μ , характеризующим взаимодействие молекул: зависимость этого параметра от объемной доли v_2 полимера выражается соотношением

$$\mu = \mu^0 + \sigma^0 v_2.$$

где μ^0 и σ^0 — константы. Для двух исследованных систем это линейное соотношение сохраняется при значениях v_2 от 0 до 0,9. Теория Марона в сочетании с приведенным соотношением для μ приводит к функциональным зависимостям для разбавленных растворов, которые линейны даже для таких систем, у которых зависимость π/C от C не является линейной. Зная такую зависимость, можно определить молекулярные веса по величинам отрезков, отсекаемых кривой, и величины $(\mu^0 - \sigma^0)$ из наклона кривых. Однако значения μ^0 и σ^0 в отдельности не могут быть определены на основании данных для разбавленного раствора. Для того чтобы получить значения, необходимы данные для растворов больших концентраций, нежели используемых для определения молекулярных весов. Величины μ^0 часто имеют значения $> 0,5$ и сильно различаются в зависимости от характеристик раствора — температуры и природы растворителя. Подобно μ^0 , σ^0 также зависит от этих характеристик. Были рассмотрены как положительные, так и отрицательные значения σ^0 . С другой стороны, разность $(\mu^0 - \sigma^0)$ гораздо меньше зависит от подобных характеристик и имеет значения, меньшие или равные 0,5. Так же показано, что параметр χ в теории Флори — Хаггинса полностью не определяет межмолекулярное взаимодействие ни в разбавленных, ни в концентрированных растворах. Следовательно, изменение величины χ при изменении характеристик раствора не отражает непосредственно влияния этих характеристик на взаимодействие молекул растворителя и полимера в растворе.

Л. Сегал, Л. Лоуб. Исследование комплекса этилендиамина-целлюлоза. II. Устойчивость комплекса, стр. 341—350.

L. Segal, L. Loeb, Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana

Свежеприготовленный комплекс этилендиамина и целлюлозы дает в сухом состоянии резкую характерную дифракционную рентгенограмму и обычно содержит от 17 до 26% диамина. При вакуумировании и нагревании содержание диамина падает ниже 17%. При хранении комплекса при комнатной температуре в бумажном конверте происходит быстрый распад, как это видно по дифракционным рентгенограммам. Медленное уменьшение содержания диамина, происходящее при регулируемой температуре и влажности, сопровождается изменением дифракционной картины. Хорошо высущенные образцы вначале быстро увеличиваются в весе при хранении на воздухе, а затем их вес очень медленно уменьшается. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что комплекс с соотношением компонентов 2 : 1 содержит две ангидроглюкозные группы на молекуле диамина, связанные сильными водородными связями. Увеличение циклического диаметра волокон и размеров кристаллической ячейки на определенную величину позволяет предположить, что образование комплекса идет через набухание индивидуальных фибрилл.

Л. Сегал, Л. Лоуб. Комплекс диэтilentriамина и целлюлозы, стр. 351—356.
L. Segal, L. Loeb, Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana

Диэтilentriамин с целлюлозой образуют устойчивый комплекс с межплоскостными расстояниями, равными $d_{101} = 11,54$, $d_{101} = 4,53$ и $d_{002} = 4,18^\circ$ Å. Величины расстояний почти совпадают с аналогичными для комплекса этилендиамина и целлюлозы. На основании рентгеновских данных сделан вывод о том, что молекула триамина связывает две целлюлозные цепи через первичную и вторичную аминогруппы триамина.

Л. Е. Нильсен. Переходы в этиленовых полимерах, стр. 357—366.
L. E. Nielsen, Plastics Research Laboratory, Monsanto Chemical Company, Springfield, Massachusetts

При исследовании образцов полиэтилена и сополимеров этилена и винилацетата при помощи динамических механических методов получены новые данные относительно переходов в полимерах, полученных из этилена. Температура плавления совпадает с предсказываемой теорией Флори. Показано, что α -переход обусловлен плавле-

нием участков, содержащих этиленовые отрезки; этот переход зависит от длины кристаллов. β -Переход не обязательно связан с разветвлениями, так как некристаллизующиеся группы дают переход при той же температуре. β -Переход вырождается в γ -переход, если кристалличность исчезает.

В. Гуд, В. Снайдер, Р. Феттс. Анионная полимеризация. Механизм полимеризации метилметакрилата, инициированной амидами металлов в жидком аммиаке, стр. 367—382.

F. Goode, W. Snyder, R. Fettes, Research Division, Rohm and Haas Company, Bristol, Pennsylvania

Полимеризация метилметакрилата, инициированная амидами натрия и калия в жидком аммиаке, протекает чрезвычайно быстро даже при низких температурах. Образующиеся полимеры имеют относительно узкое распределение по молекулярным весам ($M_v/M_n \sim 1,5$) и, подобно полимерам стирола, полученным в аналогичных условиях, не содержат концевых аминогрупп. Молекулярный вес полиметилметакрилата, полученного в присутствии амида калия, не зависит ни от концентрации мономера, ни от концентрации амида калия, иона калия и амид-иона. Отсутствие концевых аминогрупп наводит на мысль о том, что образование метилат-иона, полученного присоединением амид-иона к мономеру (в положение 1,2), является первоначальной стадией процесса полимеризации. Узкое распределение по молекулярным весам указывает на то, что реакции обрыва протекают в незначительной степени. При незначительном изменении общего хода реакции наблюдается независимость молекулярного веса от концентрации реагирующих веществ. Для подтверждения вышеизложенного рассмотрено одно из таких изменений, несмотря на то, что на основании полученных данных невозможно подробно разобрать механизм этого процесса.

Я. Конечны, К. Дуглас, М. Грей, Полимеризация фосфонитрилхлорида, стр. 383—390.

J. Konecny, C. Douglas, M. Gray, U. S. Naval Ordnance Laboratory, Corona, California.

Полимеризация тримера фосфонитрилхлорида, катализируемая бензойной кислотой, эфиром, метиловым или этиловым спиртом, является реакцией полимеризации первого порядка относительно тримера. Константы скоростей реакций первого порядка, при использовании метанола и бензойной кислоты (но не эфира), увеличиваются линейно с увеличением концентрации катализатора. Полимеризация в бензольном растворе протекает медленнее, чем полимеризация в блоке.

Т. Л. Смит, А. Б. Магнуссон, Полимеры на основе диизоцианатов. II. Механические свойства и способность к набуханию некоторых полиуретанов. Эластомеры, стр. 391—416.

T. L. Smith, A. B. Magnusson, Jet Propulsion Laboratory, California, Institute of Technology, Pasadena, California

Проведено изучение механических свойств, а также изучено равновесие набухания пяти образцов эластомеров из полиуретана, синтезированных из полиоксипропиленгликоля 2025, дипропиленгликоля, trimetilolпропана и из толуолендиизоцианата (ТДИ) или гексаметилендиизоцианата (ГДИ). Найдена зависимость свойств полимера от соотношения в нем изоцианатных и гидроксильных групп, а также от концентрации уретановых групп [У] и концентрации триола. Концентрация триола и [У] сохранялась неизменной в четырех типах полиуретанов. Установлено, что температура стеклования для обоих типов эластомеров (ТДИ и ГДИ) линейно растет с увеличением [У]. Для эластомеров с постоянной [У] квазиравновесное удлинение для данной величины $T - T_g$ линейно возрастает в зависимости от числа эффективных звеньев в единице объема, но предел прочности очень слабо зависит от этой величины. Проведено сравнение механических свойств в широком интервале температур, но при одинаковых величинах $T - T_g$ для эластомеров, в которых концентрации триолов одинаковы. Оказалось, что они зависят от [У], особенно у тех эластомеров, которые имеют значительную величину [У]. Рассмотрены факторы, объясняющие эти свойства. Не наблюдалось значительных различий между эластомерами ТДИ и ГДИ за исключением величин T_g . Для расчета параметра межмолекулярного взаимодействия χ_1 системы полимер-растворитель использовалось соотношение между равновесным набуханием в бензоле и величинами равновесных модулей. Установлено, что этот параметр не зависит от плотности спшивания, но увеличивается с ростом [У] и что для эластомера ГДИ он гораздо меньше, чем для эластомера ТДИ.

Н. Гэйлорд, Вэй Ти-кан, Г. Марк, Полимеризация бутадиена на катализаторе $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9) - \text{TiCl}_4$, стр. 417—440.

N. Gaylord, Ti-Kang Kwei, H. Mark, Department of Chemistry, Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, New York

Изучено влияние молярного соотношения Al/Ti , температуры и растворителя на микроструктуру полибутадиена, полученного на катализаторе $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9) - \text{TiCl}_4$.

В соответствующих условиях получены полимеры, содержащие до 98% транс-1,4-структуры, но не удалось получить полимеры, содержащие больше 60% цис-4-струкутуры. Обычное содержание структуры 1,2 ниже 10%. Скорость полимеризации при 25° в гептане была измерена по падению давления бутадиена во времени в реакторе постоянного объема. Было установлено, что скорость полимеризации зависит от молярного соотношения Al/Ti и прямо пропорциональна количеству используемого катализатора. Скорость полимеризации пропорциональна квадрату давления мономера при соотношении Al/Ti больше 2,0. При молярном отношении, равном 1,0 — 1,6, скорость полимеризации пропорциональна первой степени давления мономера. При молярном отношении 1,8 и 1,9 зависимость скорости от давления мономера может быть представлена уравнением $-dP/dt = aP + bP^2$, что указывает на возможность протекания двух параллельных реакций. При отношениях Al/Ti меньше единицы падение давления бутадиена сначала происходит очень быстро, но затем оно замедляется и прекращается. Разобраны возможные кинетические схемы реакции на основе механизма Риделя и Лангмюра — Хиншельвуда.

А. А. Миллер, Кинетический анализ для насыщенных полимеров, спитых по свободнорадикальному механизму, стр. 441—454.

A. A. Miller, Research Laboratory, General Electric Company, Schenectady, New York.

Найдено общее выражение для эффективного спшивания насыщенных полимеров, происходящего при введении радикальных инициаторов, на основе изучения кинетики устойчивого состояния в следующих реакциях: а) диссоциация инициатора с образованием радикалов R , б) реакция передачи с образованием полимерных радикалов P и в) три реакции рекомбинации радикалов P и R , из которых только одна ($P \cdot + P \cdot$) приводит к образованию спитого полимера. Коэффициент спшивания в любой момент (число поперечных связей на одну молекулу разложившегося инициатора) описывается уравнением: $C = (kI)^{1/2} + 1)^{-2}$, где I — концентрация инициатора в данный момент и k — константа для данной системы полимер — инициатор при постоянной температуре. Если величина $k[I]^{1/2}$ мало отличается от единицы, то C может изменяться от 0 до 1. Величина \bar{C} — среднее значение коэффициента спшивания и поэтому концентрация поперечных связей для любой степени разложения инициатора описывается интегральной формой вышеуказанного уравнения. Эти кинетические выражения подтверждаются результатами опытов по спшиванию полидиметилсилоксана перекисью бензоила при 125° (ранее доложенная работа) и перекисью дикумила при 170° (данная работа). И эксперимент и теория показывают, что для спшивания или получения привитых сополимеров в случае полимеров, более устойчивых к воздействию радикалов (например в случае диметилсилоксанов), неоспоримое преимущество перед обычными химическими инициаторами для получения полимерных радикалов имеет ионизирующее излучение.

Д. В. Овенолл. Ультразвуковая деструкция полимерных молекул в растворе. Замечания по поводу недавно опубликованных работ, стр. 455—461.

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

Обсуждаются результаты недавно опубликованных работ, посвященных исследованию ультразвуковой деструкции полимерных молекул в растворе. Указано на то, что использование уравнения Штаудингера для определения средневесового молекулярного веса из значений вязкости полистирола в бензоле приводит к неправильным результатам, так как было найдено, что эти растворы подчиняются уравнению Хоувинка. Обсуждаются некоторые данные измерения скорости деструкции при применении дифенилпикрилгидразила как ингибитора свободно радикальных процессов. Делается вывод о том, что эти данные могут быть использованы в равной мере для уравнений, соответствующих двум разным скоростям.

Д. Лаури. Влияние деполимеризации на состав сополимера. I. Общая теория в случае одного мономера, способного отцепляться в результате деполимеризации, стр. 463—477.

G. G. Lowry. Polymer Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland Michigan

Для сополимеризации α -метилстирола (или подобного ему 1,1-дизамещенного этилена) (M_2) при температурах, близких к его критической температуре, но значительно ниже критической температуры мономера M_1 , предложен следующий механизм. M_1 и M_2 могут присоединяться к полимерной цепи, образуя на конце цепи активные центры m_1^* или m_2^* . Когда тот или другой мономер присоединяется к цепи, оканчивающейся на m_1^* , новая активная цепь устойчива к деполимеризации, так как эта цепь образуется в результате присоединения одного из мономеров к цепи, оканчивающейся на $m_1m_2^*$. Однако всякий раз, когда тот или иной мономер присоединяется к цепи, оканчивающейся на $m_1(m_2)_n^*$ (где $n \geq 2$), вновь образовавшаяся активная цепь будет иметь тенденцию к деполимеризации и сокращению до тех пор, пока не образуется конечный радикал $m_1(m_2)_2^*$, который сам по себе устойчив к деполимеризации. Однако по-

следовательность $m_1 (m_2)_n$ становится фиксированной, или стабильной, если эта цепь реагирует с молекулой M_1 и затем с молекулой M_1 или M_2 прежде, чем первое звено мономера M_1 может отщепиться. Исследование кинетики в состоянии равновесия для этого механизма дает возможность вывести уравнение состава для сополимера, которое хотя и в незначительной степени, но все же позволяет сделать некоторые общие выводы. 1) Температура будет оказывать заметное влияние на вид кривой для состава сополимера в области критической температуры мономера M_2 . 2) Разбавление мономера инертным растворителем будет оказывать заметное влияние на форму кривой для состава сополимера в области критической температуры мономера M_2 . 3) Предельная молярная доля M_2 в сополимере, полученным при высокой температуре, будет равна двум третям. Для вывода уравнения состава полученного сополимера рассмотрены два других механизма сополимеризации, включающие реакцию обрыва цепи для одного мономера. В одном из них предполагается, что M_1 никогда не будет отщепляться от активной цепи. Этот результат аналогичен указанному выше качественному предположению, хотя у них имеется небольшая разница в количественной оценке. При изучении другого механизма высказано предположение о невозможности отщепления M_1 от активной цепи, а в том случае, когда цепь оканчивается на $m_1 (m_2)_n$, она может сократиться любым путем до $m_1 m_2$. Таким образом этот результат приводит к тому же качественному выводу, что и указанный выше, но предельная молярная доля M_2 в сополимере, полученным при высокой температуре, будет равна скорее половине, чем двум третям.

P. Wiley, E. Sale, Использование метода меченых атомов для определения относительной активности мономеров. I. Метод прямого счета в применении к сополимеризации стирола с метакрилатами, стр. 479—489.

R. N. Wiley, E. E. Sale, Department of Chemistry, College of Arts Sciences, University, Louisville, Kentucky

Оценена возможность использования метода прямого счета для определения относительной активности различных мономеров. Образец полимера помещали прямо на планшет герметичного газонаполненного счетчика и получали воспроизводимую скорость счета вблизи линейного участка кривой самопоглощения для концентрации 8—25 мг/площадь планшета. Составные части сополимера были исследованы путем определения радиоактивности для серий образцов сополимера стирол C^{14} —метилметакрилат. Относительная активность мономеров составляла $r_1 = 0,48$, $r_2 = 0,46$ при 60° и $r_1 = 0,60$, $r_2 = 0,55$ при 55°. Эти результаты находятся в соответствии с ранее полученными величинами.

P. Wiley, E. Sale, Использование метода меченых атомов для определения относительной активности мономеров. II. Относительная активность при сополимеризации с дивинильными мономерами, стр. 491—500.

R. N. Wiley, E. E. Sale, Department of Chemistry College of Arts and Sciences, University of Louisville, Kentucky

Установлена относительная активность при сополимеризации стирола ($r_1 = 0,35$) с этиленгликольдиметакрилатом ($r_2 = 0,65$) и стирола ($r_1 = 0,65$) с *m*-дивинилбензолом ($r_2 = 0,6$). Для определения состава сополимера использовали метод меченых атомов. Данные для этих дивинильных мономеров дают систему пересекающихся прямых при трех различных соотношениях мономеров и по ним определяют относительные активности. Обычно уравнение для сополимеризации двух компонентов упрощается введением $2M_2$, где M_2 — содержание (мол. %) взятого дивинильного мономера. Аналогичные данные для *n*-дивинилбензола не ложатся в один ряд относительных активностей. На основании полученных результатов можно заключить, что поведение симметричных дивинильных мономеров, вступающих в реакцию сополимеризации, в которых винильные группы не взаимодействуют между собой, может быть описано уравнением для сополимеризации двух компонентов.

P. Грэхем, Д. Данкельбергер, Е. Коун, Иницирование полимеризации метилметакрилата анионом полиметилметакрилата, стр. 501—510.

R. K. Graham, D. L. Dunklberger, E. S. Cohn, Research Division, Rohm and Haas Company, Bristol, Pennsylvania

При добавлении метилметакрилата к полиметилметакрилату, полимеризованному в присутствии флуорениллития или Na-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране при —78°, наблюдается высокая конверсия мономера. Сравнением среднечисленных молекулярных весов полимеров, до и после добавления второго мономера, показано, что полимеризация второго мономера не сопровождается образованием новых полимерных цепей, т. е. полимеризация инициируется анионом полиметилметакрилата. Найдено, что стирол в этих системах является инертным разбавителем. Этот метод может быть применен и для полистирола, полученного в присутствии Na-нафталинового комплекса при добавлении к нему как стирола, так и метилметакрилата. В этом случае полимеризация инициируется анионами полистирола.

С. Мацуока, Кристаллизация полиэтилена под давлением, стр. 511—524.
Shiro Matsuoka, Plastics Laboratory, Princeton University, New Jersey

Дилатометрически изучена кинетика кристаллизации полиэтилена высокой плотности, плавящегося под гидростатическим давлением. Полученные изотермы кристаллизации не совмещаются при перемещении вдоль оси логарифма времени. Путем видоизменения существующей теории кинетики фазового перехода в низкомолекулярных веществах развита математическая модель для кристаллизационных процессов в полимерах. Полученный экспериментальный результат находится в очень хорошем соответствии с указанной выше теорией.

П. Сван, Удельный объем кристалличность и температура стеклования полиэтилена, стр. 525—534.

P. R. Swan, Union Carbide Plastics Company. Bound Brook, New Jersey

При всех определениях кристалличности делаются основные допущения о существовании только двух хорошо выраженных фаз и об аддитивности их удельных объемов. В случае полиэтилена удельный объем аморфной фазы не может быть непосредственно измерен, а может быть получен путем линейной экстраполяции его удельного объема при плавлении. Такой метод оказывается неприменим, в частности, для изучения полиэтилена высокой плотности. Предложен новый подход к этому вопросу, основанный на использовании зависящего от температуры определения общего удельного объема и удельного объема кристаллической фазы. Полученные результаты показывают, что удельный объем аморфной фазы меньше объема расплавленного жидкого полиэтилена, полученного при использовании метода экстраполяции. Это объясняется влиянием ограничений, вызванных кристаллическими областями. В полиэтилене высокой плотности, как показано в данной работе, объем кристаллической фазы (равный приблизительно 70%) сохраняется постоянным вплоть до 80°, когда начинается плавление. В процессе выполнения работы обнаружено, что переходу в стеклообразное состояние соответствует повышение наклона кривой общего удельного объема — температура на 15%. Это явление наблюдается при —130°.

С. Окамура, К. Катаджиро, Т. Йонизава, Относительная реакционная способность полимерных радикалов, стр. 535—544.

S. Ocamura, K. Katagiri, T. Yonezawa, Department of Full Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan

Данное исследование касается выяснения соотношений между реакционной способностью радикала (P) и мономера (Q) для реакции роста цепи. Во-первых, величина P рассчитана на основании значения константы скорости реакции роста цепи. Исходя из этих результатов, это соотношение может быть представлено следующим равенством $\lg P = kQ + a$ ($k < 0$), где k и a — константы. Величина P рассчитана также и для реакции обрыва (P_t), и проверено соотношение между этими значениями и значениями величины Q для этой реакции. Результаты показывают, что уравнение для реакции обрыва включает в себя соотношение, касающееся реакции роста цепи. Это равенство не может быть полностью объяснено на основании метода Эванса и соавторов, хотя могут быть получены аналогичные уравнения. Авторы статьи предполагают, что обратнопропорциональная зависимость $\lg P$ от Q , по-видимому, основывается на следующих различных принципах: 1) на обратнопропорциональной зависимости между реакционной способностью мономера и его радикала и 2) на линейности соотношения для свободной энергии, установленного в органической химии.

Р. Асами, Н. Токура, Катионная полимеризация в жидкком сернистом ангидриде. I. Катионная полимеризация стирола в присутствии SnCl_4 , стр. 545—552.

R. Asami, N. Tokura, The Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions, Tohoku University, Sendai, Japan

Проведена катионная полимеризация стирола в жидкком сернистом ангидриде при 0° и 25° с использованием в качестве катализатора SnCl_4 . Полимеризация протекает очень быстро с количественным выходом. При концентрации SnCl_4 выше 10^{-2} моль/л происходит мгновенная полимеризация. Молекулярный вес полистирола, полученного таким способом при 0°, колеблется от $2 \cdot 10^4$ до $9 \cdot 10^4$, что значительно превышает молекулярный вес полистирола, полученного катионной полимеризацией в органических растворителях. Найдено, что степень полимеризации (при 0°) зависит от отношения [стирол] / [SnCl_4], и высказано предположение о том, что полимеризация стирола в жидкком сернистом ангидриде представляет собой катионную полимеризацию с образованием «живого полимера», усиленную диссоциирующим и сольватирующим действием жидкого сернистого ангидрида.

Р. Асами, Н. Токура, Катионная полимеризация в жидкком сернистом ангидриде. II. Катионная полимеризация стирола в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса и других кислотных катализаторов, стр. 553—560.

R. Asami, N. Tokura, The Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions, Tohoku University, Sendai, Japan

Изучена катионная полимеризация стирола в жидким сернистом ангидриде при 0° с использованием в качестве катализаторов хлоридов металлов (катализаторы Фриделя — Крафтса), а также неорганических и органических кислот. Все катализаторы Фриделя — Крафтса чрезвычайно легко вызывают катионную полимеризацию с образованием полистирола высокого молекулярного веса и с количественным выходом. Активность катализаторов уменьшается в следующем порядке: FeCl_3 , $\text{SnCl}_4 \cdot \text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, AlCl_3 , ZnCl_2 , SbCl_5 , TiCl_4 . Уменьшение молекулярного веса полученных полимеров в зависимости от используемых катализаторов происходит в следующей последовательности: ZnCl_2 , $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 . Оказалось, что из катализаторов этого типа только $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ способен инициировать катионную полимеризацию стирола в жидким сернистом ангидриде с образованием «живого полимера», так же, как и в случае использования SnCl_4 , о чем сообщалось в предыдущей работе. Из испытанных кислотных реагентов лишь следующие способны вызывать катионную полимеризацию: H_2SO_4 , HSO_3Cl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, P_2O_5 и HClO_4 . В этом случае образование полистирола протекает количественно, но молекулярный вес образующихся полимеров не очень высок.

P. Ноел, Д. Паттерсон, Т. Сомсинский, Размеры полимерной цепи в смешанных растворителях, стр. 561—570.

R. Noel, D. Patterson, T. Somcynsky, Department of Chemistry, University of Montreal, Montreal, Canada

Использована теория Шульца — Флори для определения размеров полимерных цепей в смешанных растворителях. Применение этой теории основано на определении величины z — координационного числа решетки, которая является достаточно реальной величиной. Получены значения приведенной вязкости для полизобутилена в смеси циклогексана с бензолом во всей области состава и полученные значения сравняны с рассчитанными теоретически. Наилучшие результаты получаются для значения $z \sim 4$. Аналогичные расчеты проведены для известных значений приведенной вязкости полистирола в той же смеси растворителей, дающих $z \sim 3$. Значения z хорошо совпадают со значениями, найденными для полизобутилена в бензоле и полистирола в бензоле при помощи других методов. Эти малые значения могут быть обусловлены тем, что полимерные молекулы имеют форму компактно свернутой глобулы.

P. Каннингэм, Константы взаимодействия для системы: изопрен—*цис*-1,4-полиизопрен (синтетический), стр. 571—574.

R. E. Cunningham, Research Division, Goodyear Tire and Rubber Company, Akron 16, Ohio

Определены значения параметра взаимодействия χ_1 для системы: изопрен (синтетический) — *цис*-1,4-полиизопрен, взятых в разных соотношениях и при различных температурах. Значения параметра вычислены по измерению давления пара и по уравнению Флори — Хаггинса. При постоянной температуре χ_1 уменьшается, в то время как V_2 увеличивается. При $V_2 = 0,95$ с увеличением температуры χ_1 также уменьшается. Определены плотности мономера и полимера.