

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1961

Том III

№ 1

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 44, № 144, 1960

С. Марвел Д. Пейсли, Г. Хаттаб, В. Бикфорд, С. Фор. Полимеризация акриловых и метакриловых эфиров, полученных из масла «jojoba», стр. 289—294.

C. S. Marvel, D. M. Paisley, G. M. A. Khattab, Neyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Illinois, and W. G. Bickford, S. P. Fore, Southern Utilization Research and Development Division, U. S. Department of Agriculture, New Orleans, Louisiana.

Получены эфиры смешанных спиртов масла «jojoba» и акриловой и метакриловой кислот. Эти эфиры полимеризуются и сополимеризуются аналогично другим акриловым и метакриловым эфирам. Полимеры на основе полученных эфиров мягкие и обладают хорошими адгезионными свойствами. При выдерживании на воздухе происходит необратимое сшивание и образуются нерастворимые продукты.

И. Унгар, В. Гейгер, Р. Лейнингер. Спектры ЭПР полиметилметакрилата и полистилметакрилата, стр. 295—302

I. S. Ungar, W. R. Gager, R. I. Leininger, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio

Показано, что существует разница в спектрах электронного магнитного резонанса промышленного и лабораторного полиметилметакрилата и полистилметакрилата. Эта разница обусловлена присутствием мономера. Спектры чистого полимера характеризуются только частичным разрушением, в то время как спектры образцов, содержащих мономер, имеют девять линий, как уже сообщалось ранее.

Д. Симонс, Д. Вербинг. Полимеризация полипропиленоксида, стр. 303—312

D. M. Simons, J. J. Verbang, E. I. du Pont de Nemours Company, Inc., Elastomer Chemicals Department, Wilmington, Delaware

Синтезированы два образца полипропиленгликоля при полимеризации (в присутствии оснований) окиси пропиленена, содержащие монофункциональные группы: один содержит концевую ацетоксильную, а другой концевую аллилокси- или пропенилокси-группу. На присутствие сложноэфирной группы указывает острый пик поглощения в ИК-спектре гликолов при 5,75 μ , соответствующий эфирной карбонильной группе. Эфир может быть легко удален щелочным гидролизом. Было показано, что эта группа является ацетоксильной концевой группой, образующейся в результате анионной атаки на винилиденхлорид, который всегда присутствует в виде ничтожной примеси в окиси пропиленена, из которой были приготовлены гликоли. Ненасыщенные эфирные группы образуются в результате двух перегруппировок, происходящих в присутствии оснований. Окись пропиленена превращается в аллиловый спирт, который в полимеризующейся системе инициирует образование полиэфирных цепей, характеризующихся наличием аллиловых эфирных групп на конце. Некоторые из этих продуктов могут далее перегруппироваться в пропенильные эфиры в щелочной среде. Последняя реакция является обратимой, причем равновесие смещено в сторону образования пропенильного эфира.

Л. А. Уолл, С. Страус. Пиролиз полиолефинов, стр. 313—324

Leo A. Wall, Sidney Straus, National Bureau of Standards, Washington 25, D. C.

Обнаруженная ранее разница в термической деструкции линейного и разветвленного полиэтилена исследована экспериментально путем изучения и сравнения скорости распада двадцати различных полимеров. Аналогичная разница наблюдалась в случае разветвленного и линейного полипропиленена. Показано, что в то время как распад линейного материала в обоих случаях носит случайный характер, разветвленные полимеры деструктируются более или менее закономерно. Помимо полиэтилена высокого давления изучен распад сополимеров низкого давления этилена с пропиленом, бутеном и пентеном-1, а также полимеры и сополимеры, полученные из диазоалканов. Было найдено, что систематические отклонения от статистической теории наблюдаются только в случае разветвленных продуктов. Чем больше степень разветвленности (подразумевается, что разветвление содержит цепи более чем из одного углеродного атома), тем больше скорость распада и тем больше отклонения от статистиче-

ской теории. В настоящее время отсутствует какая-либо количественная теория, объясняющая полученные результаты. Однако разветвления, по-видимому, способствуют внутримолекулярной передаче за счет межмолекулярного явления обмена. Это же подтверждают и наблюдаемые кривые скорость — превращение, которые аналогичны кривым, наблюдающимся в случае полимеров, деструктирующихся главным образом до мономера.

Д. Браун, Л. Уолл. Применение галоидопроизводных бензола при радиационной полимеризации стирола, стр. 325—340

D. W. Brown, L. A. Wall, National Bureau of Standards, Washington 25, D. C.

Для повышения полимеризационной активности стирола при инициировании гамма-лучами использованы галоидопроизводные бензола, четыреххлористый углерод и другие соединения. Бензол и фторбензол обладают приблизительно одинаковой эффективностью, в то время как результаты, полученные в случае растворов моно- и дигалоидопроизводных бензола указывают на то, что порядок увеличения активности при радиации следующий: фторбензол < хлорбензол < бромбензол < йодбензол. Однозамещенные галоидопроизводные менее эффективны, чем двухзамещенные; ортоизомеры более эффективны нежели мета- и пара-изомеры. Соотношение между значениями *g*-образования радикалов в растворах и электронной долей растворителяносит линейный характер только в случае бензола и моногалоидозамещенных ароматических соединений. Для галоидопроизводных бензола высокой степени замещения, и четыреххлористого углерода отклонения от линейной зависимости очень заметны. Значительное повышение активности наблюдается в случае галоидопроизводных бензола высокой степени замещения, за исключением гексафторбензола, который оказывается чрезвычайно устойчивым к радиации. Зависимость эффективности от природы и числа заместителей, наблюдающаяся в случае моно- и дигалоидопроизводных бензола не оказывается в случае полигалоидопроизводных бензола. Отклонения, наблюдавшиеся при больших концентрациях четыреххлористого углерода, по-видимому, вызваны изменением констант скорости по мере изменения концентрации мономера. При низких концентрациях это не наблюдается в случае четыреххлористого углерода и большинства предельнозамещенных соединений. Рассматриваются различные механизмы реакции и предложен один из механизмов, который наиболее полно отражает особенности наблюдаемых явлений.

Б. Ф. Лой. Исследование свободорадикального распада в гамма-облученном полиэтилене методом электронного парамагнитного резонанса, стр. 341—348

Billy R. Loy, The Physical Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan

Полиэтилен был подвергнут облучению в вакууме при температуре жидкого азота и затем нагрет. Концентрация свободных радикалов, наблюдаемая при помощи электронного парамагнитного резонанса, очень быстро достигает некоторого стабильного значения, величина которого зависит от температуры. Такое поведение может быть объяснено тем, что эти реакционноспособные радикалы расположены относительно близко друг к другу, несмотря на неупорядоченное распределение. Образцы, подвергнутые облучению на холода, при выдерживании на воздухе образуют перекисные радикалы при -80° . При этом реагирует только 40—45% радикалов. Это объясняется тем, что приблизительно 90—95% радикалов, захваченных при -195° , находятся в аморфной фазе.

Б. Ренби, Ф. Морхед, Н. Уолтер. Морфология *n*-алканов, линейного полиэтилена и изотактического полипропилена, закристаллизованных из растворов, стр. 349—368

B. G. Ranby, F. F. Morehead, N. M. Walter, Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook Pennsylvania

Методом электронной микроскопии и рентгенографии под малыми углами рассеяния исследованы морфология двух *n*-алканов (*n*-C₄₄H₉₀ и *n*-C₈₂H₁₆₆) и линейный полиэтилен (полученный на катализаторах типа Циглера с низким молекулярным весом и Марлекс 50 с большим молекулярным весом) закристаллизованных из разбавленных растворов медленным охлаждением. Был использован ряд растворителей с точкой помутнения для полиэтилена от $\sim 120^\circ$ (плохие растворители, например, дифениловый эфир) до 65—75° (хорошие растворители, например, тетрахлорэтилен). Все образцы кристаллизуются в основном в одной и той же морфологической форме в виде больших и тонких чешуек или пластинок с перпендикулярным расположением цепей к плоскости чешуек. Для всех изученных полиглиленов характерно, очевидно, складчатое расположение цепей, предложенное ранее Келлером. В большинстве случаев одновременно с большими чешуйками можно наблюдать образование одиночных кристаллов, обладающих ромбической формой или формой кристаллов алмаза, содержащих от 2 до 20 пластинок, растущих в виде пирамид иногда по спиральному механизму, а иногда — в виде последовательных слоев. Изотактический полипропилен кристаллизуется в той же морфологической форме. Механизм роста больших чешуек и возникновение центра кристаллизации не совсем ясен. Очевидно, что такие кристаллы растут не по дислокационному механизму, в то время как кристаллы в форме алмаза..

по-видимому, образуются в соответствии с концепцией Франка о дислокационном механизме роста кристаллов. Кристаллизация полиэтилена при высоких температурах сопровождается образованием более толстых пластин (165 Å при 120°), нежели при низких температурах (103 Å при 60°), о чем можно судить на основании рентгенографического исследования под малыми углами рассеяния, независимо от молекулярного веса. При нагревании пластины рекристаллизуются с образованием более толстых агрегатов. Это позволяет предположить, что длина одного изгиба полиэтиленовой цепи и относительная толщина пластинон являются прежде всего функцией температуры. Пластинонки *n*-алканов обладают толщиной, которая согласуется с длиной цепи каждого образца с точностью до нескольких ангстрем.

Д. Грифитс, Б. Рэнби. Дилатометрическое измерение температур стеклования, кристаллизации, скорости кристаллизации и аномального поведения плотности поли-(4-метил-1-пентена), стр. 369—382

Jor. Griffith, B. G. Ranby, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania

Дилатометрически определены кривые объем — температура для семи различных образцов поли(4-метил-1-пентена) (ПМП) в интервале температур от —30 до +270° и измерена скорость кристаллизации одного образца в интервале от 220 до 236°. Было найдено, что температура стеклования равна 18—29°, а температура плавления 250°. Значение dV/dT выше и ниже точки стеклования было использовано для определения степени кристалличности. Полученные результаты указывают на то, что при комнатной температуре кристаллический ПМП обладает меньшей плотностью, чем аморфный полимер. Однако, из-за различных скоростей расширения наблюдается нормальное положительное изменение объема при плавлении. Рассчитана величина плотности для кристалла ПМП при 20°, равная $0,828 \pm 0,002 \text{ г/мл}$.

К. Кун, Г. Кассиди. Электронообменные полимеры. XIV. Стерические препятствия при химических превращениях полимеров, стр. 383—390

K. A. Kun, H. G. Cassidy, Sterling Chemistry, Laboratory, Yale University, New Haven, Connecticut

Показано, что линейный поливинилметилкетон, линейный сополимер его со стиролом, а также спицкий сополимер со стиролом, не вступают в реакцию Мирвейна — Пондорфа — Верлея — Оппенauer'a с алкоголятами алюминия, однако и линейный, и спицкий полимеры восстанавливаются литийалюминийгидридом. Линейный и спицкий полимер не реагируют со смесью алкоголята алюминия и метилэтилкетона. Неактивность полимеров обусловлена, по-видимому, необходимостью строгого пространственного расположения для образования псевдоциклического шестичленного перекрестного комплекса, однако образованию такой пространственной конфигурации мешает полимерная цепь.

Р. Миллер, Л. Нильсен. Кристаллографические параметры различных полимеров, стр. 391—396

R. L. Miller, L. E. Nielsen, Monsanto Chemical Company, Research Department, Plastics Division, Springfield 2, Massachusetts

В таблицах приведены кристаллические системы, пространственные группы, параметры элементарных ячеек и значения температур кристаллизации, плотности кристаллических и аморфных фаз и конформации цепей для 17 углеводородных полимеров, 11 полярных винильных полимеров и 19 других полимеров, включая полиэфиры (простые и сложные), полиамиды и полиметиленсульфоны.

Г. Купер, М. Пробер. Действие кислорода коронного разряда и озона на полиэтилен, стр. 397—410

G. D. Cooper, M. Prober, General Electric Company, Schenectady, New York

Пленки, приготовленные из полиэтилена низкого давления, после выдерживания в коронном разряде в присутствии кислорода при давлении в 1 ат теряют в весе и уменьшаются в толщине за счет окисления и образования летучих продуктов (в основном двуокиси углерода и воды). Потеря веса прямо пропорциональна времени экспозиции и не зависит от толщины пленки. ИК-спектры пленок после действия разряда обнаруживают интенсивную полосу в области 1717 см^{-1} , соответствующую карбонильным группам. Через короткое время пребывания в разряде образование карбонильных групп на поверхности пленки уравновешивается их распадом в результате окисления в летучие продукты. Интенсивность карбонильной полосы поглощения вначале быстро растет с увеличением времени экспозиции, достигает максимума через 4 часа и далее не изменяется в течение 90 часов, в течение которых толщина пленки уменьшается с 0,1 мм до 0,025 мм. Полученные данные указывают на то, что карбонильные группы присутствуют в относительно тонком окисленном слое, толщиной приблизительно от $5 \cdot 10^2$ до $7 \cdot 10^4$ Å. Карбонильные группы образуются также и в пленках, выдерживаемых не непосредственно в короне, а в атмосфере озона, образующегося в процессе разряда. Положение полос карбонильных групп в обоих типах окисленных пленок соответствует полосам или карбоновых кислот или кетонов. Относительное количество обоих типов группы было определено погружением пленок в раствор

едкого натра для превращения кислоты в карбоксильный ион и последующим изменением уменьшения интенсивности полосы поглощения 1717 см^{-1} . В образцах, которые выдерживались в короне, 60% карбонильных групп являются кислотными группами и 40% — кетонными. В образцах, подвергавшихся действию только озона, соотношение кислотных и кетонных групп было равно 30 : 70. Можно полагать, что карбонильные группы в обоих случаях образуются при действии озона на двойные углерод — углеродные связи полимера. В пленках, подвергавшихся действию разряда, образуются также небольшие количества щавелевой кислоты и других низкомолекулярных кислот.

Р. К. Грэхэм, Д. Р. Панчак, М. Д. Кампф. Активные полимерные анионы. Инициирование полимеризации некоторыми полимерными анионами, стр. 411—420

R. K. Graham, John R. Panchak, Mary D. Kampf. Research Division, Rohm Haas Company, Bristol, Pennsylvania

Для инициирования полимеризации другого мономера с образованием блок-сополимеров были использованы активные полимерные анионы в растворах в тетрагидрофуране при низких температурах для полимеризации ряда полярных мономеров. Было показано, что анионы полистирола и полиметилметакрилата инициируют полимеризацию алкилметакрилатов, изопропилакрилата, метакрилонитрила и акрилонитрила. При инициировании изопропилакрилата нафталинатом натрия в аналогичных условиях имеет место образование некоторого количества активного полимерного аниона, однако одновременно присутствуют неполимерные или полимерные, но с малым молекулярным весом, инициаторы. Обсуждаются некоторые особенности добавления мономера и характер образующихся блок-сополимеров.

М. Бассаредда, Е. Бутта. Изофазные переходы в политрифторметилене, стр. 421—428

M. Bassaredda, E. Butta, Institute of Industrial and Applied Chemistry, Pisa University, Pisa, Italy

Исследованием динамо-механических свойств (скорости звука и факторов затухания) в области температур от -170 до $+200^\circ$ и в области частот от 4 до 16 цикл/сек получены доказательства существования двух изофазных температур перехода в политрифторметилене: одной при -58° и другой при 50° . Оба перехода связаны с движением в основных цепях полимера: для первой температуры (-58°) это — движение молекулярных сегментов, которые обладают наибольшей способностью к вращению, а для температуры 50° характерно перемещение основных элементов молекулярных цепей в аморфных областях. Переход при -58° соответствует температуре стеклования политрифторметилена. Полученные результаты обсуждаются в связи с результатами структурных исследований и проведено сравнение данных динамо-механических исследований с данными, полученными при измерении удельного объема, ядерного магнитного резонанса и диэлектрических потерь.

Д. Хайкенс, П. Х. Германс. О механизме полимеризации ϵ -капролактама в присутствии воды. III. Замечания по поводу опубликованной ранее работы. Введение поправки на объем, стр. 429—436

D. Heikens, P. H. Hermans, Institute for Cellulose Research of the aku and affiliated Companies, Utrecht, the Netherlands

В работе приведены данные и константы скорости для полимеризации ϵ -капролактама в присутствии воды, исправленные с учетом изменений объема в ходе реакции при $221,8^\circ$. Обсуждается влияние экспериментально не определяемых факторов на скорость реакций за малые промежутки времени.

Д. Хайкенс, П. Х. Германс, Г. М. ван дер Вант. О механизме полимеризации ϵ -капролактама. IV. Полимеризация аминокарбоновых кислот в присутствии воды и эфира, стр. 437—448

D. Heikens, P. H. Hermans, G. M. van der Want, Institute for Cellulose Research of the aku and affiliated Companies, Utrecht and Central Laboratory T.N.O., Delft, the Netherlands

В развитие проведенных ранее работ, посвященных гидролитической полимеризации ϵ -капролактама (КЛ), в которых были получены доказательства того, что основные реакции катализируются концевыми группами, проведено специальное исследование специфической роли NH_2 и COOH концевых групп. Кинетические исследования проводили при 221° в КЛ-водных системах (содержащих 5—7 мол.% воды), симметричная концентрация NH_2 - и COOH -групп в которых достигалась путем добавления приблизительно 1 моль.% амина или кислоты (гексаметилендиамина (ГМД), адипиновой кислоты (АК) и себациновой кислоты (СК)). Концентрацию непрореагировавшего лактама и амино- или карбоксильных групп определяли описанными ранее методами; специальный метод был использован для определения небольших количеств непрореагировавших ГМД, АК и СК. Были получены следующие основные результаты: 1) добавленный ГМД исчезает из реакционной смеси значительно быстрее, чем АК или СК; 2) дикарбоновые кислоты обладают значительным катализирующим эффектом на образование концевых групп. Даётся только общее количественное об-

суждение полученных результатов. Основные выводы могут быть суммированы следующим образом; а) Первый этап процесса полимеризации (гидролиз КЛ) катализируется COOH-группами; б) Увеличение длины молекулярных цепей достигается присоединением КЛ к концевым NH₂-группам (аминолиз молекул лактама); в) Эта реакция присоединения катализируется COOH-группами; г) По-видимому, поликонденсация NH₂- и COOH-групп также катализируется COOH-группами.

П. Джайл. Единичные кристаллы нейлона, стр. 449—458

P. H. Jayl, Polychemicals Department, Du Pont Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours Company, Inc., Wilmington, Delaware

Некоторые полиамиды кристаллизуются из разбавленных растворов глицерина в виде единичных кристаллов и сферолитов, обладающих пластинчатым строением. Кристаллы нейлона 6 обладают ромбодиэдрической симметрией и характеризуются спиральным ростом пластин через винтовые дислокации. Электронографическое исследование указывает на то, что молекулы внутри пластин толщиной порядка 50—100 Å обладают складчатой конфигурацией. Электронограммы единичных кристаллов соответствуют рентгенограммам, полученным для высокотемпературных кристаллических модификаций. Элементарная ячейка, однако, не обладает гексагональной симметрией, приписываемой обычно высокотемпературной модификации. Сферолиты нейлона 6 фрагментируются на отдельные пластинки, молекулы в которых обладают складчатой конфигурацией и упаковываются в решетку, аналогичную низкотемпературным кристаллам. Кристаллизация нейлона 66 и 610 сопровождается образованием структур, состоящих из единичных кристаллов пластинчатого типа, скрученных или сложенных вместе. Эти структуры также растут спиральными террасами через винтовые дислокации. Молекулы обладают складчатой конфигурацией и симметрией низкотемпературных кристаллов, хотя в случае нейлона 610 имеется некоторое сходство с высокотемпературной кристаллической модификацией.

Д. Радд. Влияние молекулярной полидисперсности на реологические свойства полистирола, стр. 459—474

J. Rudd, Physical Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan

Измерена вязкость расплавов полистирола для 25 различных образцов с узким распределением по молекулярным весам и 7 образцов с высокой полидисперсностью. В первом случае полимеры были получены в результате анионной полимеризации и во втором — изотермической полимеризации. Молекулярный вес исследованных образцов составлял от 50 000 до 570 000. Измерения были проведены в области температур от 200 до 250° и при напряжениях сдвига от 120 000 до 1 400 дин/см² в капиллярном вискозиметре. Было найдено, что вязкость при нулевой скорости сдвига и неньютоновская константа зависят от значения средневесового молекулярного веса, в то время как вязкость при большой скорости сдвига зависит от значений молекулярного веса, лежащих между средневесовым и среднечисленным. Анализ полученных кривых для двух образцов, обладающих одинаковой вязкостью при нулевой скорости сдвига, но отличающихся значениями среднечисленных молекулярных весов, указывает на то, что образцы с узким распределением по молекулярным весам обладают более высоким значением вязкости при больших скоростях сдвига по сравнению с высокополидисперсными материалами. Из данных, полученных при различных температурах, рассчитаны значения кажущихся энергий активации. Показано, что кажущаяся энергия активации не зависит от молекулярного веса, начиная со значений 50 000 и незначительно уменьшается при увеличении отношения M_w/M_n . Было изучено также влияние пластифицирования и смешивания с другими веществами на текущие свойства полимеров. Для этой цели были использованы образцы с добавкой 1% минерального масла и смеси полимеров высокого и низкого молекулярного веса с узким распределением по молекулярным весам.

Е. П. Харди, Д. Стейгман. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии ионов стронция в водных растворах полистиролсульфокислоты, стр. 475—482

E. P. Hardy, J. Steigman, Department of Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York

Измерены коэффициенты диффузии стронция в 10⁻⁴ M водных растворов полистиролсульфокислоты при 26°. Значения коэффициентов очень низкие, около $0,15 \times 10^{-6}$ см²/сек, до тех пор, пока не будет добавлено такое количество стронция, которое эквивалентно одной пятой доле сульфопроизводного. Затем значения коэффициентов относительно быстро возрастают вплоть до $0,7 \cdot 10^{-5}$ см²/сек по мере того, как концентрация стронция увеличивается до 10⁻⁴ M. Эти результаты могут быть объяснены тем, что связывание противоионов полизелектролитом происходит только частями молекулярных цепей, а не всей цепью в целом или тем, что оно связано с нерегулярностью цепей атактической полистиролсульфокислоты, что ограничивает связывание противоионов, и в последнем принимает участие только часть заряженных боковых групп.

А. Е. Борхерт, Ч. Д. Овербергер. Применение инфракрасной спектроскопии при получении и идентификации винилциклоалканов, стр. 483—490

A. E. Borchert, C. G. Overberger, Institute of Polymer Research, Department of Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York

Целью работы явилось применение ИК-спектроскопии при получении и полимеризации винилциклоопропана, винилциклоцетана и винилциклогексана. Наблюдение углерод-водородных полос поглощения в области частот 3050 и 3080 см^{-1} было использовано для изучения процесса и образующихся продуктов. При исследовании винилциклоопропана (помимо наблюдения указанных полос) были получены независимые доказательства захватывания трехчленных колец в процессе кристаллизации поливинилциклоопропана. Показано, что адсорбционные характеристики циклопентильных и циклогексильных групп являются менее пригодными для анализа процессов, приводящих к кристаллизации поливинилциклогексана и поливинилциклоцетана; в то же время исследование полос поглощения в области 3020—3081 см^{-1} позволяет установить природу и место нахождения ненасыщенных связей для ряда мономеров.

Ч. Дж. Овербергер, А. Борхерт, А. Катчмен. Кристаллические поливинилциклоопропан, поливинилциклоцетан и поливинилциклогексан, стр. 491—504

C. G. Overberger, A. E. Borchert, A. Katchman, Department of Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn I, New York

При полимеризации винилциклоопропана на катализаторе из триизобутилалюминия и треххлористого титана получен кристаллический поливинилциклоопропан. При взаимодействии кристаллического поливинилциклоопропана с бромистоводородной кислотой образуется аморфный продукт, содержащий бром. Были получены также бромзамещенный поливинилциклоопропан, обладающий аморфной структурой, и ряд других модифицированных полимеров. Пиролиз 1- и 2-цикlopентилэтилацетатов приводит к образованию винилциклоцетана, который был полимеризован на триизобутилалюминий и три- и тетрахлориде титана. Был получен полимер винилциклогексана, и свойства кристаллического поливинилциклогексана были сопоставлены со свойствами кристаллических полимеров, содержащих трех- и пятичленные боковые кольца.

Дж. Фортuin. Теория и конструирование двух типов градиентных труб, стр. 505—516

J. M. Fortuin, Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium, Geleen, The Netherlands

Описаны два метода конструирования градиентных труб. Выведены формулы для расчета состава и масс каждой из двух жидкостей, используемых для построения трубы с данным объемом и желаемыми пределами измерения. Плотность каждого слоя, состоящего из идеальной или неидеальной жидкости, может быть точно определена. Стабильность колонны зависит от ее длины и диффузационного коэффициента и может быть приблизительно рассчитана при помощи формул на основании второго закона Фика.

Ф. Рыбникарж. Явление вторичной кристаллизации в полимерах, стр. 517—522

F. Rybníkar, Research Institute for Rubber and Plastics Technology, Gottwaldov, Czechoslovakia;

Методом равновесной плотности исследовано явление вторичной кристаллизации для ряда полимерных систем. В конце первоначального процесса кристаллизации обнаруживается постепенное увеличение плотности со временем, которое не может быть описано уравнением Аврами. Ступенчатое увеличение плотности приводит к дальнейшему медленному увеличению плотности полимера, которое характеризуется линейной зависимостью от логарифма времени. Начальный этап явления вторичной кристаллизации согласуется со значениями, наблюдавшимися в течение второй половины процесса первичной кристаллизации, т. е. с концом первичной кристаллизации. Показано, что процесс вторичной кристаллизации связан со структурами, образующимися при первичной кристаллизации.

Дж. Лал, Е. Девлин, Д. Трик. Исследование влияния различных типов катализаторов на структуру поли(β -винилоксиэтилметакрилата), стр. 523—530

J. Lal, E. F. Devlin, J. S. Trick, Research Laboratories, The Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio

Анализ ИК-спектров и измерение температур стеклования полимеров, полученных при полимеризации β -винилоксиэтилметакрилата в присутствии SnCl_4 (катионная полимеризация) и четыреххлористого титана и триизобутилалюминия (катализатор Циглера) указывает на то, что эти полимеры обладают в основном одной и той же структурой, в которой основная цепь — цепь полимера простого винилового эфира, а боковыми группами являются этилметакрилатные группы. Полимер, полученный в присутствии катализатора литий — трибутилалюминий (анионная полимеризация), имеет другую структуру, в которой основная цепь построена из метакрилатных звеньев, а боковыми группами являются винилоксиэтильные группы. Эти данные позволяют предположить, что полимеризация этого мономера в присутствии катализатора Циглера идет по катионному механизму. Полимеризация в присутствии три-

этилбора приводит к образованию слитного продукта, аналогичного по своим свойствам полимерам, получаемым при инициировании полимеризации перекисями.

Р. Пайк, Р. Кохен. Фосфороганические полимеры. I. Перекисное инициирование полимеризации диэтилового и дизопропилового эфиров винилфосфиновой кислоты, стр. 531—538

R. M. Pike, R. A. Cohen, Chemistry Department, Lowell Technological Institute, Lowell, Massachusetts

Показано, что диэтиловый и дизопропиловый эфиры винилфосфиновой кислоты полимеризуются при инициировании перекисями с образованием прозрачных светло-желтых вязких жидкых полимеров небольшого молекулярного веса. Показано, что выход полимера возрастает, а молекулярный вес падает в зависимости от концентрации инициатора. Анализ ИК-спектров мономеров и полученных полимеров указывает на то, что полимеризация происходит в результате взаимодействия винильных групп. Предположено, что небольшие значения молекулярного веса образующихся полимеров обусловлены явлениями передачи цепи полимеру или мономеру через аллоксигруппы, связанные с атомом фосфора.

Л. Керни, Т. Гелминиак, Д. Мейер. Осмотическое давление водных растворов поливинилпирролидона, стр. 539—549

L. C. Cerny, T. E. Helminniak, J. F. Meier, Department of Chemistry, Cleveland, Ohio

Измерено осмотическое давление шести хорошо фракционированных образцов поливинилпирролидона в водных растворах. Используя теорию, предложенную Мароном для осмотического давления, рассчитаны значения молекулярных весов и константы взаимодействия. Показано, что для всех исследованных фракций существует линейная зависимость ϕ и y , как и следует из теории. Новый метод выражения данных об осмотическом давлении сравнен с обычным методом выражения: $(\pi/c) = (\pi/c_0)[1 + \Gamma_2c + g\Gamma_2^2c^2 + \dots]$

Показано, что молекулярный вес и Γ_2 согласуются удовлетворительно. Однако значение g не является постоянным, равным 0,25, а изменяется с изменением молекулярного веса. Можно считать, что выражение осмотического давления, даваемое теорией Марона, является довольно точным, позволяющим достаточно быстро рассчитывать значения молекулярного веса на основании данных об осмотическом давлении.