ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том III 1961 № 11

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 47, N 149, 1961

Д. Ф. Данфи, Ч. С. Марвел. Соотношения относительных активностей винил-2-хлорэтилового эфира в катионной сополимеризации с винилалкиловыми эфирами и пара-замещенными α-метилстиролами, стр. 1—8.

J. F. Dunphy, C. S. Marvel. Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Illinois.

Определены относительные активности винил-2-хлорэтилового эфира (M_2) при сополимеризации с винилизобутиловым эфиром, винилоктадециловым эфиром, α-метилстиролом, *n*-метил-α-метилстиролом и *n*-метокси-α-метилстиролом, инициируемой хлористым оловом.

Д. Д. Мак-Кеун, У. И. Линес. Доказательство сохранения соотношения кристаллических и аморфных областей в целлюлозе в процесе гетерогенного кислотного гидролиза, стр. 9—17.

J. J. McKeown, W. J. Lyness. The Procter and Gamble Company, Miami Valley Laboratories, Cincinnati, Ohio.

Из литературных данных известно, что при гетерогенном гидролизе целлюлозы прежде всего подвергаются быстрому начальному воздействию аморфные области и затем, значительно медленнее, происходит гидролиз упорядоченных областей или «кристаллитов». Во время гидролиза коэффициент полимеризации (КП) целлюлозы вначале очень резко уменьшается, затем остается постоянным и вновь снижается при очень медленной скорости гидролиза. Некоторое постоянство КП было интерпретировано как следствие медленного гидролиза «кристаллитов». Некоторые результаты, полученные в наших лабораториях, позволяли предположить, что при гетерогенном гидролизе, как и предполагалось, «кристаллиты» действительно не затрагиваются, почему и было предпринято исследование кристалличности гидролизованных продуктов. Кристалличность целлюлозы рассчитывали сравнением интегральных интенсивностей главных диффракционных линий на рентгенограммах целлюлозы до и после гидролиза. Во избежание ошибок были оценены возможные погрешности как при приготовлении, так и при ориентации образцов целлюлозы, а также колебания в работе дифрактометра. Кристалличность пульпы сульфата караибской сосны на самом деле не увеличивается при гидролизе, как следовало бы ожидать, если предположить, что гидролиз освобождает кристаллиты. Кристалличность хлопкового пуха и пульпы сульфата караибской сосны при гидролизе увеличивается очень незначительно. Для пульпы гумми-сульфата наблюдалось увеличение кристалличности, которое не нашло своего объяснения. Таким образом, действительно оказывается, что в процессе гидролиза целлюлоза не переходит в полностью кристаллическое или ориентированное состояние. Следовало бы пересмотреть старые работы, в которых предполагалась полная кристалличность «кристаллитов» целлюлозы.

Б. Розен. Временная зависимость свойств полимеров от напряжения. II. Пористость деформированных стекол, стр. 19—27.

B. Rosen. Central Laboratories, Westinghouse Electric Corp., Pittsburgh, Pennsylvania.

Медленное развитие напряженных микротрещин в пленках органических стекол и их самозалечивание после деформации вызывают кажущееся увеличение коэффициента проникающей диффузии, обусловленное ползучестью. Эти процессы, хотя и бóльшие по величине, удивительно совпадают с такими же явлениями, найденными Мак-Афи для стекла «пирекс». Такое положение соответствует представлению о постепенном развитии «субмикротрещин» в неорганических стеклах. Появление увеличенной пористости при напряжении вызывает локальную адсорбцию пара в образовавшейся сетке микротрещин, вызванных напряжением, и аномальную диффузию пара в органических стеклах. Становится все более очевидным, что при исследовании ме-

ханических свойств высокоэластических тел необходимо учитывать их постепенное разрушение.

Г. Эйзенберг, Э Ф. Казасса. Водные растворы солей поливинилсульфокислоты, стр. 29—44.

H. Eisenberg, E. F. Casassa. Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania

Исходя из исследований фазового расслоения, равновесного диализа, светорассеяния, вязкости и седиментации, описаны специфические ионные процессы растворов солей поливинилсульфокислоты в водных одновалентных электролитах. Наиболее полные данные были получены для двух систем: аммонийной соли поливинилсульфокислоты в 0,5 *M* NH_4Cl и калиевой соли поливинилсульфокислоты в 0,5 *M* KCl. Несмотря на то, что распределение малых ионов по обе стороны полупроницаемой мембраны значительно не отличается для обоих случаев, другие термодинамические свойства, как-то: наличие фазового расслоения в растворе KCl и его отсутствие в растворе NH_4Cl, наряду с большим значением второго вириального коэффициента в настоящем случае, указывают на то, что NH_4Cl является гораздо лучшим растворителем для соответствующего полимера, чем KCl. Гидролитические измерения подтвердили, что конфигурация полимерной цепи в растворе NH_4Cl является более растянутой. Найдено, что обнаруженная и доказанная в основном для растворов неионизированных полимеров взаимная связь между термодинамическими и гидродинамическими свойствами является, по крайней мере, качественно правильной для этих двух систем. Это исследование показывает так же, как формализм термодинамики для системы из двух компонентов применим к трем компонентам — двум диффундирующим и одному не диффундирующему — при условии, что растворы при диализе находятся в равновесии относительно растворяющей смеси.

П. Ковасик, Ч. Вью. Реакция хлорного железа с бензолом. стр. 45—54.

P. Kovacic. Ch. Wu, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio

При реакции бензола с хлорным железом было получено черное, нерастворимое органическое вещество, наряду с небольшими количествами хлорбензола. Малые количества кислот Бронстеда, воды, сероводорода, уксусной кислоты и нитроэтана заметно способствуют образованию черного твердого соединения. Предположено, что основной продукт, свойства которого были исследованы, образуется при катионной полимеризации бензола, что и приводит к образованию хлорированных полициклических углеводородов. В противоположность этому, при аналогичных условиях, хлористый алюминий образует высококипящие масла, но не черное твердое вещество.

А. В. Тобольский, К. Мураками. Влияние полидисперсности полистирола на релаксацию напряжений, стр. 55—64.

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

Представлены кривые релаксации напряжения для 23 образцов полистирола, средневесовой молекулярный вес которых m_w колеблется от 20 800 до 310 000, а индекс гетерогенности изменяется от 1,0 до 15,92. Для указанных образцов при 115° были определены максимальные времена релаксации τ_m, связанные парциальные модули E_m и коэффициент вязкого течения η. Показано, что при 115° соблюдается следующее соотношение $\log \tau_m$ (минуты) $= -15{,}10 + 3{,}4 \log \overline{M}_w$. Показано также, что величины $\alpha_B = \tau_m E_m / 3\eta$ соответствует индексу гетерогенности образца. Сделан вывод о возможности использования данных, полученных при изучении релаксации напряжений для расчета средне-весовых молекулярных весов, а также для качественной оценки индекса гетерогенности.

П. Х. Джейл. Морфология ацетальной смолы, стр. 65—74.

P. H. Geil. Polychemicals Department, E. J. du Pont de Nemours & Company, Inc., Du Pont Experimental Station, Wilmington, Delaware

Тонкие слои являются основными структурными элементами ацетальной смолы — полиоксиметилена. Они аналогичны тонким слоям, наблюдаемым при выделении полимерных единичных кристаллов из раствора, и обнаруживаются как внутри, так и на поверхности образцов, кристаллизуемых из расплава. Слои, кристаллизующиеся из расплава, объединяются в сферолиты или «хедрайты». Последние представляют собой гексагональные структуры толщиной в несколько микрон, растущие при медленной кристаллизации тонких пленок. Толщина «хедрайтов» непосредственно зависит от температуры кристаллизации и лишь косвенно — от толщины первоначальной пленки. Новые тонкие слои растут по винтовым дислокациям на ранее образовавшихся слоях как в центрах сферолитов, так и «хедрайтов», а также и на краях (перефирии) растущих сферолитов. Механизм роста, предложенного на основании этих исследований, постулируется и для кристаллизации полиоксиметилена из расплава.

У. Е. Гуд, Ф. Х. Оуэнс, У. Л. Майерс. Кристаллические акриловые полимеры. II. Изучение механизма полимеризации, стр. 75—89.
W. E. Goode, F. H. Owens, W. L. Myers. Research Laboratories, Rohm and Haas Company, Bristol, Pennsylvania

Изучена полимеризация метилметакрилата и изопропилакрилата в толуоле с использованием фенил-H^3-магнийбромида, соответственно при 0 и —70°. Сравнение средне-числовых молекулярных весов, рассчитанных из измерений радиоактивности и из других измерений, показало, что на цепь приходится только лишь одна фенильная группа. Таким образом, инициирование в этой системе представляет собой 1,4-присоединение магнийорганического соединения к мономеру. Метилметакрилат, изопропилакрилат, этилакрилат и метилакрилат полимеризовали в толуоле при применении фенилмагнийбромида в качестве инициатора. Выделением и идентификацией всех продуктов показано, что наряду с полимером образуется небольшое количество двух кетонов и углеводород. Представлены данные, показывающие, что основным способом обрыва является внутримолекулярная циклизация с образованием на концах цепей β-кетоэфирных групп (образующихся в результате внутримолекулярной реакции). Предложены объяснения стереоспецифичности, реакции обрыва и большого отношения средне-весового молекулярного веса к средне-числовому для указанных реакций полимеризации.

М. Фиксман. Осмотическое давление и размеры молекул в растворах полимеров средней концентрации, стр. 91—98.
M. Fixman. Mellon Institute, Pittsburgh. Pennsylvania

Описаны проведенные по новой теории расчеты по изучению зависимости размеров полимерных молекул от концентрации. В предшествующей теории осмотического давления в качестве неизменного параметра выбирался размер полимерной молекулы. В данной работе показано, что наблюдается лучшее соответствие теории осмотического давления с экспериментом, если размеры молекул считать зависящими от концентрации (вследствие уменьшения свободной энергии раствора), чем в том случае, когда размер молекул принимается независящим от концентрации. Разобрана модель и даны краткие выводы.

Е. Р. Скиннер З. И. Кертец. Влияние гамма-излучения на структуру пектина. Электрофоретическое исследование, стр. 99—109.
E. R. Skinner, Z. I. Kertesz. New York State Agricultural Experiment Station, Cornell University, Geneva, New York.

Цитрусовый пектин, облученный в сухом состоянии γ-лучами с дозой 2056 *килорад* (2 056 000 *рад*), исследовали, наблюдая за передвижением границы электрофореза в ацетатном буфере. Результаты показали, что при облучении не образуется никаких побочных компонентов и не изменяется ни средняя подвижность пектиновой границы, ни распределение по подвижностям в зависимости от метода. Константа гетерогенности, рассчитанная по скорости увеличения стандартного отклонения кривой для подвижности, показала малое изменение при дозах до 205 *килорад*, но при 528 и 2056 *килорад* наблюдалось ее большое увеличение. Удельная вязкость уменьшалась с увеличением дозы. Эти результаты указывают на то, что в процессе облучения должно происходить беспорядочное гидролитическое расщепление глюкозидных связей вдоль длины пектиновой молекулы. Увеличение константы гетерогенности объясняется существованием отрезков молекул, имеющих несколько более широкое распределение отношений заряда к массе, в соответствии с расположением разрывов относительно свободных карбоксильных групп. Гидролитический распад приводит к более низкому средневесовому молекулярному весу, функцией которого и является удельная вязкость. Этот процесс ведет также и к более широкому распределению отношений заряда к массе, пропорционально константе гетерогенности. То что эти две размерности взаимосвязаны доказывается приблизительно постоянным значением их произведения. Постоянство подвижности пектиновой границы и отсутствие какого-либо большого изменения в электрофоретических свойствах устраняет возможность превращений, таких как, например, переэтерификация, которая изменила бы заряд пектиновой молекулы.

С. Ньюман. К характеристике стереорегулярных полимеров. II. Полипропилен. стр. 111—138.
S. Newman. Monsanto Chemical Company, Plastics Division, Springfield, Massachusetts

Данный обзор посвящен исследованию возможности применения теоретического соотношения Флори (относительно кристаллизации в сополимерах) к кристаллизации частично «тактичного» полипропилена. С этой целью были измерены кристалличность и модули нескольких фракций полипропилена различной тактичности. Полученные результаты сравниваются с теоретическими расчетами.

С. Лианг, М. Литтон, Ч. Бун. Инфракрасные спектры кристаллических и стереорегулярных полимеров. II. Частоты валентных колебаний связей углерод — водород и углерод — дейтерий в полипропилене и дейтерированном полипропилене стр. 139—148.

C.Liang, M. R. Lytton, C. Boone. Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania

Изучены и интерпретированы поляризованные ИК-спектры полипропилена полипропилена-1,1-d_2, полипропилена-2-d и полипропилена-3,3,3-d_3 в области поглощения валентных колебаний связей углерод — водород и углерод — дейтерий. Найдено, что частоты компонентов A и E для всех валентных колебаний одинаковы. Поляризация симметричных валентных колебаний как связей CH_2, так и связей CD_2 почти параллельна. Из этого, по-видимому, следует, что биссектриса угла HCH или DCD со спиральной осью составляет угол несколько меньше 54° 44′. Найдено, что частота валентных колебаний связей C—H (где C— третичный углеродный атом) равна 2920 $см^{-1}$. При использовании поляризованного ИК-света были обнаружены две частоты антисимметричных валентных колебаний CH_3 (или CD_3). Исходя из изложенных в настоящей работе данных, предположено, что структура полипропилена-3,3,3 d_3 может отличаться от структуры других исследованных в данной работе образцов полипропилена.

И. Клайми, Е. Уайт. Агрегация нерегулярных и блок-сополимеров, содержащих акрилонитрил, в смешанных растворителях, стр. 149—156.

I. E. Climie, E. F. T. White. Courtaulds, Ltd., Research Laboratory, Maidenhead, Berks, England.

Обнаружено, что вязкость и светорассеяние растворов в диметилформамиде блок-сополимеров, нерегулярных сополимеров и гомополимеров, содержащих акрилонитрил, сильно изменяются при добавлении нерастворителей. Эти изменения связаны, повидимому, с обратимой агрегацией молекул полиакрилонитрила в растворе. Исследовано влияние концентрации, молекулярного веса, структуры и состава полимера на агрегацию, и предложен ее возможный механизм.

С. Х. Марон. Н. Накаджима. Теория термодинамических свойств растворов неэлектролитов. V. Светорассеяние в растворах полимеров, стр. 157—168.

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

Предложенная Мароном термодинамическая теория растворов неэлектролитов была использована для исследования светорассеяния разбавленных и концентрированных растворов полистирола в нескольких растворителях. Показано, что, как и в случае осмотического давления, могут быть определены свойства каждой системы полимер-растворитель при данной температуре с помощью простого параметра взаимодействия μ, который линейно изменяется с объемом фракции v_2, т. е. $\mu = \mu^\circ + \sigma^\circ v_2$, где μ° и σ° являются постоянными. Введение этого уравнения в теорию Марона приводит к функциональным кривым для разбавленных растворов, имеющим линейный характер, несмотря на отсутствие линейности для условной зависимости HC/τ от C. При помощи этих графиков можно вычислить молекулярный вес и по наклону прямой определить значение ($\mu^\circ - \sigma^\circ$). Однако для того чтобы получить отдельные значения μ° и σ°, требуются данные для более высоких значений концентраций, чем обычно используемые данные при определениях молекулярного веса. Далее показано, что если вычислены значения μ° и σ, то их можно с успехом использовать для расчета мутности вплоть до концентрации $v_2 = 0{,}62$. При аналогичных условиях параметр взаимодействия λ по теории Флори — Хаггинса действительно не воспроизводит наблюдаемые данные, даже когда взятое значение λ считается линейной функцией v_2.

С. Х. Марон. Н. Накаджима. Теория термодинамических свойств растворов неэлектролитов VI. Критическая смешиваемость полимерных растворов, стр. 169—173.

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

Предложенная Мароном термодинамическая теория растворов неэлектролитов была применена к условию критической смешиваемости растворов полимеров, исходя из параметра взаимодействия μ, линейно зависящего от объема фракции v_2, т. е. $\mu = \mu^\circ + \sigma^\circ + \sigma^\circ v_2$. В результате были получены выражения для μ_c, μ_c°, σ_c° и $(\mu_c^\circ - \sigma_c^\circ)$ в точке критической смешиваемости, которые связаны с отношением молярных объемов, с критическим объемом v_2 и с коэффициентами эффективного объема. Для бесконечно большого молекулярного веса эти выражения дали следующие значения: $\sigma_c^\circ = {}^1/_6$, $(\mu_c^\circ - \sigma_c^\circ) = {}^1/_2$ и $\mu_c = \mu_c^\circ = {}^2/_3$. Эти результаты отличаются от значения $\chi_c = {}^1/_2$, предсказанного теорией Флори — Хаггинса исходя из того, что параметр взаимодействия χ не зависит от концентрации.

Р. Е. Баркер, У. Г. Моултон. Влияние облучения на лексан, стр. 175—191.
R. E. Barker, Jr., W. G. Moulton. Department of Physics, University of Alabama, University, Alabama

При помощи электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптических измерений исследована «гибель» свободных радикалов при диффузии кислорода внутрь лексана, облученного рентгеновскими лучами. Лексан (обычно янтарного цвета) непосредственно после облучения оказывается равномерно зеленым. Однако уже через несколько часов образец начинает постепенно обесцвечиваться от края к внутренним частям и около зеленого центра образуется ясно видимая янтарная граница. Путем прямых измерений скорости перемещения границы найдено, что это явление обусловлено диффузией O_2 и такой процесс подчиняется уравнению Аррениуса (между 0° и 130°) с энергией активации 0,31 *эв* (±3%). Показано, что уравнение Зинера для диффузионного «фактора частоты» $D_0 = \gamma s^2 \nu \exp\{\Delta BE/kT_m\}$ является пригодным при изучении диффузии в полимерах, несмотря на то, что оно было выведено для случая атомной диффузии в металлических кристаллах. В изученной спектральной области (0,3—0,7 μ) для облученного полимера найдены две полосы поглощения (около 0,40 и 0,34 μ), отсутствующие в необлученном веществе. Центр, ответственный за поглощение в области 0,34 μ, является стабильным в течение долгого времени. Поглощение при 0,40 μ при комнатной температуре пропадает через несколько дней в присутствии кислорода. При 250 *мгц* и 9000 *мгц* появляется сигнал ЭПР, соответствующий полосе поглощения с шириной 13 ± 3 *гс*, и при 250 *мгц* значение *g*-фактора составляет 2,012± 0,007. Исследования зависимости концентрации спинов от дозы облучения и от сроков хранения образцов (измеренные с момента прекращения облучения) показали, что окрашенные центры, поглощающие в области около 0,40 μ, являются парамагнитными. Путем сравнения спектра ЭПР лексана и стандартного дифенилпикрилгидразина определено значение G (при 40 *кв* и 18 *крентген/мин*) для парамагнитных центров, которое составляет около 5 спинов на 100 *эв*. Найдено упрощенное уравнение для скорости, которое согласуется с полученными данными: $n = k'n/t^{\alpha}$, где n — средняя концентрация спинов как функция времени t и $\alpha \simeq 1/2$. Множитель $t^{-\alpha}$ выражает собой ограниченную диффузию кислорода во внутренние области облученного лексана.

Д.[1] Илиасеф, Ф. Эрикссон, Ф. Эйрих. Взаимодействие поливинилпирролидона с растворителями, стр. 193—202.
J. Eliassaf, F. Erikccon, F. Eirich. Institute of Polymer Research Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York

Изучено взаимодействие поливинилпирролидона с большим числом растворителей с помощью измерений вязкости, растворимости, а также диализа и электрофореза. В качестве растворителей были использованы одно- и двуосновные кислоты и их соли и большое число природных аминокислот. Найдено, что значительное взаимодействие наблюдается для двуосновных кислот и их солей, для оксикислот, ароматических кислот и аминокислот, обладающих ароматической или кольцевой структурой. Такое взаимодействие связано, по-видимому, с процессом высаливания. Предложено качественное объяснение, учитывающее наблюдаемые заряды и специфические процессы, на основе диэлектрического притяжения и отталкивания анионов растворителя с полярными или неполярными частями молекулы поливинилпирролидона.

У. Хеллер, Т. Пах. «Стерическая» стабилизация коллоидных растворов адсорбцией гибких макромолекул, стр. 203—217.
W. Heller, T. Pugh. Chemistry Department, Wayne State University, Detroit, Michigan

Предварительными опытами в данной лаборатории было найдено, что гибкие полимерные молекулы, адсорбированные на коллоидных частицах, по всей вероятности, большим числом своих сегментов находятся в окружающей среде. Это позволяло ожидать возможную «стерическую защиту» коллоидных частиц адсорбцией эластичных полимеров достаточно высокого молекулярного веса, так как даже незначительное соприкосновение полимерных цепей, «торчащих» из двух столкнувшихся частиц, удерживало бы их на слишком больших расстояниях, для того чтобы энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса была достаточной для сцепления. Этот новый тип стабилизации был доказан на гидрозолях золота с использованием полиэтиленгликолей в качестве адсорбтивов. Было найдено, что стабилизация увеличивается с концентрацией полимера и частично с увеличением молекулярного веса полимера. Аналогично ранее найденным данным о медленном достижении адсорбционного равновесия при молекулярном весе полимера, превышающем несколько тысяч, показано, что степень стабилизации, достигаемая добавлением полимера к солям золота, увеличивается в зависимости от времени, прошедшего перед последующим добавлением коагулирующего электролита. Это увеличение особенно велико в течение первого часа после добавления полимера. Обсуждается возможное значение полученных результатов для стабилизации органозолей.

Т. Л. Пах, У. Хеллер. Коагуляция и стабилизация коллоидных растворов полиэлектролитами,, стр. 219—227.
T. L. Pugh, W. Heller. Wayne State University, Department of Chemistry, Detrot, Michigan

Найдено, что полиэлектролиты при концентрациях до 10^{-8} *моль/л* являются сильными коагулирующими агентами для коллоидных растворов, а при несколько больших концентрациях (свыше 10^{-6} *моль/л*) обладают превосходным стабилизирующим действием. Все это справедливо, если полиионы и коллоидные частицы несут заряды противоположного знака. Если же полиионы и коллоидные частицы имеют заряды одного знака, то в этом случае стабильность коллоидных растворов изменяется очень незначительно, преимущественно в направлении сенсибилизации. Были проведены исследования с золями FeOOH (положительно заряженные частицы), золями золота (отрицательно заряженные частицы), а также с натриевой солью полистиролсульфокислоты и с поливинилбензилтриметиламмонийхлоридом. Стабильность определяли по изменению золотого числа (золи золота) или по скорости образования коагулята (золи FeOOH). Процесс стабилизации объясняется как со стерической, так и с электростатической точек зрения.

Г. Губерман. Ультразвуковая деструкция полистирола. III. Молекулярно-весовое распределение для деструктированной фракции полистирола, стр. 229—236.
G. Gooberman. Electrical Engineering Department, Royal Technical College, Salford, Lancs., England

Предложен метод для расчета молекулярно-весового распределения полистирола, деструктированного ультразвуком. Этот метод основан на предположении о том, что наиболее слабая по отношению к разрыву связь расположена в плоскости, проходящей через центр полимерной молекулы и направлена перпендикулярно к ударной волне, вызванной кавитацией. Рассчитано теоретическое молекулярно-весовое распределение для растворенной в бензоле фракции полистирола со средним молекулярным весом $4{,}8 \cdot 10^5$ после двухчасового действия ультразвука. Предположено, что недеструктированная фракция имеет «прямоугольную кривую» распределения. Теоретическая кривая распределения имеет более резкие максимумы, чем кривая, найденная экспериментально при помощи турбидиметрического титрования. Это различие, по-видимому, можно объяснить недостаточно высокой точностью турбидиметрического титрования.

Д. Клайн. Динамические механические свойства полимеризованных эпоксидных смол, стр. 237—249.
D. Kline. HRB—Singer Research Laboratories, State College, Pennsylvania

Изучены динамические механические свойства полимеризованных эпоксидных смол в интервале температур от 80° до 600° К при помощи прибора, рабочая часть которого ударяет поперек стержнеобразного образца. Экспериментально найденные величины механических потерь дают несколько размазанных пиков во всем изученном температурном интервале. Показано, что динамический модуль везде монотонно убывает, за исключением области температур, близкой к 480°—550° К. В работе исследовано также отверждение смолы во времени, влияние наполнителей и действие небольших доз радиации.

Ц. Хзиао. Предельная деформация и прочность на разрыв образцов полистирола и полиэтилена, стр. 251—257.
C. Hsiao. University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota

Определены значения сопротивления разрыву при различных величинах одноосной деформации для образцов аморфного полистирола и частично закристаллизованного полиэтилена и найдено, что эти значения хорошо согласуются с теоретическими данными. На упрощенной модели жесткого полимера рассматривается одноосная деформация под действием разрывного напряжения. Сопротивление разрыву в любом направлении для такого модельного материала может быть установлено путем определения прочности компонентов системы для модельных элементов, предварительно ориентированных в направлении прилагаемого усилия.

Р. Ходждон. Безводный перхлорат лития, как инициатор полимеризации винильных мономеров, стр. 259—260.
R. B. Hodgdon. Monsanto Chemical Company, Research and Engineering Division, Special Projects Department, Everett, Massachusetts

Безводный перхлорат лития является эффективным катализатором полимеризации ряда винильных мономеров. По-видимому, он действует скорее по катионному механизму, чем по радикальному, но более мягко, чем известные катализаторы такого типа. Другие перхлораты и соединения лития при полимеризации винильных мономеров обладают лишь частью активности (или вовсе неактивны) безводного перхлората лития.

А. Р. Шульц. Радиолиз полиметилизопропенилкетона, стр. 267—276.
A. R. Shultz. Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minnesota

При облучении полиметилизопропенилкетона (ПМИПК) γ-лучами или УФ-светом при 23° происходит беспорядочный разрыв полимерных цепей. Для порошка ПМИПК, облученного в вакууме с использованием γ-излучения отработанных топливных элементов ядерного реактора (0,42 *Мрад/час*), общая энергия поглощения на разрыв цепи E_d составляет 94 *эв* на разрыв. В случае же облучения порошка ПМИПК в вакууме γ-лучами Co^{60} (0,109 *Мрад/час*) E_d составляет 84 *эв* на разрыв. В тех же условиях присутствие воздуха снижает значение E_d до 41 *эв* на разрыв. Пленка ПМИПК, облученная на воздухе светом с длиной волны 2537 Å, дает значение $E_d = 22$ *эв* на разрыв, т. е. квантовый выход Φ_d составляет 0,22 разрыва цепи при одном поглощенном фотоне. В соответствии с теорией, при изменении экспозиции облучения меняется и средне-вязкостный молекулярный вес пленки.

И. Ивакура, М. Сакамото. Реакция сополимеризации полиметилен-*бис*-N,N-этиленуретанов и полиметилендимеркаптанов. Стр. 277—288.
Y. Iwakura, M. Sakamoto. Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Okayma, Meguro-ku, Tokyo. Japan

Изучена реакция сополимеризации полиметилен-*бис*-NN-этиленуретанов с полиметилендимеркаптанами. Наиболее успешно сополимеризация протекает в диметилформамиде при 75° в присутствии триэтиламина как катализатора. Полученный с выходом 90% волокнообразующий полиуретансульфид обладает характеристической вязкостью, равной 1,05. Приведены данные, на основании которых сделан вывод о линейности молекул полученного полимера.

С. Хефелфингер, Р. Бартон. Исследование распределения ориентаций кристаллитов в полиэтилентерефталатных пленках с помощью рентгеновских лучей, стр. 289—300.
C. J. Heffelfinger, R. L. Burton. E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc., Circleville, Ohio

Предложен ряд критериев для полного описания шести типов ориентаций, возможных в кристаллических полимерных пленках. Ориентированные полимерные пленки исследовали с помощью разработанной новой методики изучения дифракции рентгеновских лучей, суть которой состоит в том, что образец может вращаться вокруг ряда независимых осей; исходя из полученных дифракционных картин, можно судить о распределении ориентированных областей в кристаллических участках. Эти критерии и метод изучения распределения ориентаций кристаллитов и были использованы для исследования пленок полиэтилентерефталата.

Д. Е. Гиллет, Р. Л. Комбс, Д. Ф. Слонэкер, Х. У. Кувер. Хроматографическое фракционирование полиэтилена, стр. 307—320.
J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, H. W. Coover. Jr., Research Laboratories, Tennessee Eastman Company, Division of Eastman Kodak Company, Kingsport Tennessee

Разработан новый метод фракционирования полиэтилена, дающий более надежные данные, чем предыдущие методы по молекулярно-весовому распределению. Фракционирование проводили на колонке, заполненной стеклянными шарами при комбинировании как градиента растворителя, так и температурного градиента, аналогично методу Бэкера и Вильямса для полистирола. Самая низкая температура в колонке была все же выше, чем температура плавления полиэтилена, так что фракционирование происходило при распределении полимерных молекул между двумя жидкими фазами при кратковременном равновесии. Вследствие наложения градиентов температуры и растворителя, полимер во много раз быстрее переносился от стационарной к движущейся фазе при своем движении по колонке; следовательно, в этом случае получаются более узкие фракции, чем при одноступенчатом фракционировании. Описан простой прибор, позволяющий фракционировать до 5 *г* полиэтилена в течение 24 час. Определено влияние таких факторов, как величина загрузки колонки, скорость течения растворителя, а также величина градиента растворителя. Экспериментальные данные были получены для нескольких коммерческих образцов полиэтилена.

В. П. Пэрсел, Ч. П. Смит. Микроволновое поглощение и молекулярная структура в жидкостях. XL. Диэлектрическая релаксация полиэфира 1,2-пропиленгликоля и адипиновой кислоты в растворе, стр. 321—325.
W. P. Purcell, Ch. P. Smyth. Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, New Jersey

Измерены диэлектрические константы и диэлектрические потери для ряда бензольных растворов полиэфира из 1,2-пропиленгликоля и адипиновой кислоты с молекулярным весом 5000—7000 при 20° и следующих длинах волн: 1,25; 3,22; 10,0; 25 и 50 *см* и 575 *м*. Были построены графики зависимости диэлектрических констант и потерь от весовых концентраций растворенного вещества. Наклон полученных таким образом прямых линий исследовали при помощи четырех различных методов анализа. Полученные данные могут быть представлены двумя параметрами: наиболее вероятным временем релаксации и фактором распределения, двумя значениями времени релаксации или распределением времен релаксации между граничными значениями. Полученные значения времен релаксации очень близки к ранее найденным для эфиров жирных кислот с длинной цепью и соответствуют релаксации коротких сегментов, содержащих карбоксильные группы при вращении вокруг ординарных связей. Величина $1{,}57 \cdot 10^{-18}$, полученная для эффективного дипольного момента COOC-группы по сравнению с величиной $1{,}9 \cdot 10^{-18}$ для моноэфира, указывает на некоторое ограничение вращения вокруг одинарных связей из-за наличия взаимного отталкивания полярных групп.

Д. Л. Эриксен. Процессы образования завихрений в анизотропных жидкостях, стр. 327—331.
J. L. Ericksen. The Johns Hopkins University. Baltimore. Maryland

Разобраны уравнения, описывающие собственное движение предпочтительного направления в анизотропной жидкости при ламинарном устойчивом гомогенном течении. Эти уравнения по существу аналогичны уравнениям, выведенным Джеффери для движения жесткого эллипсоида вращения, суспендированного в ньютоновской жидкости. Если отношение завихрений к скорости приложения напряжения достаточно мало, то в этом случае поток жидкости обнаруживает высокую степень ориентации. При увеличении этого отношения ориентация пропадает или, по крайней мере, уменьшается. Предложены условия, при которых этот процесс гидродинамической ориентации мог бы приводить к появлению эластичности в растворах полимеров.

Э. Пасаглиа, Ян Жен-си, Н. Вэджемер. Зависимость неньютоновской вязкости полимеров от их молекулярной конформации, стр. 333—348.
E. Passaglia, Jen Tsi Yang, N. Wegemer. American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania

Измерены неньютоновские вязкости полистирола и полиизобутилена в различных растворителях и в широком диапазоне значений напряжения сдвига τ (вплоть до значения порядка 10^4 *дин/см*^{2}). Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от напряжения сдвига тесно связана с растяжением полимерных молекул. Наиболее сильно неньютоновские свойства полимеров проявляются в «хорошем» растворителе и менее всего при температуре θ (Флори). Найдено, что максимальное снижение процентного отношения характеристических вязкостей при максимально достигнутых значениях напряжения сдвига увеличивается с увеличением среднеквадратичного корня $(r^2)^{1/2}$ из расстояний между концами полимерных цепей в «хороших растворителях». Оказалось, что при построении графика зависимости $[\eta]_{\tau=\infty}/[\eta]_{\tau=0}$ от $(r^2)^{1/2}/(r_{0f}^2)^{1/2}$, где $(r_{0f}^2)^{1/2}$ — теоретическое значение $(r^2)^{1/2}$ при допущении свободного вращения вокруг химических связей полимерных цепей и при экстраполяции к единице, зависимость между напряжением сдвига и характеристической вязкостью исчезает. Далее оказалось, что полимеры с разной жесткостью цепи дают более сложную графическую зависимость, где полимерам с более жесткими цепями соответствует более резкое снижение характеристической вязкости. Эти данные были подтверждены экспериментальными результатами, полученными для растворов полидиметилсилоксана и триацетата целлюлозы.

Е. Дайер, Д. Осборн. Термодеструкция политиокарбамида, стр. 349—359.
E. Dyer, D. Osborne. Department of Chemistry. University of Delaware, Newark, Delaware

При пиролизе политиокарбамида [полученного из метилен-*бис*-(4-фенилизоцианата) и 1,6-гександитиола] при 300° в атмосфере азота происходит его разложение с образованием двуокиси углерода, сероокиси углерода, 6-меркапто-1-гексана, тетрагидро-2-метилтиопирана, типана, 1,6-гександитиола и остатка неизвестного состава. Было показано, что карбодимидные и аминогруппы являются промежуточными при образовании остатка. Количественное изучение деструкции показало, что около 80% тиокарбамидных групп разлагается с образованием изоционатных и меркаптанных остатков. Дальнейшая реакция изоционатного остатка приводит к образованию двуокиси углерода и карбодиимидных групп. Оставшиеся тиокарбамидные группы, вероятно путем прямой деструкции эфира, образуют сероокись углерода, а также аминные и олефиновые группы. Образующийся при гидролизе 6-меркапто-1-гексан является источником циклических сульфидов.

Е. Дайер, Д. Осборн. Синтез политиокарбамидов, стр. 361—371.
E. Dyer, D. Osborne. Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, Delaware

Синтезирован ряд политиокарбамидов $[-CONH-X-NHCOS-Y-S]_m$, в которых X — алифатические или ароматические группы, а Y представляет собой заместитель из широкого ряда алифатических групп. Синтез полимеров возможен двумя различными способами. Полимеры с желаемой тиокарбамидной структурой получали при полимеризации диизоционатов с димеркаптанами в растворе с использованием в качестве катализатора третичного амина. Второй способ — поликонденсация на границе раздела фаз *бис*-хлортиоформиатов с диаминами. При диизоционатном методе получаются полимеры с большим выходом низкомолекулярной фракции. Было найдено, что политиокарбамиды представляют собой нерастворимые белые порошки, которые имеют тенденцию к разложению на свету, в горячих растворителях и в водных растворах. Они плавятся несколько выше своих кислородных аналогов, но термически менее стабильны.

В. Сасисекаран. Структурные превращения в поли-L-пролине, стр. 373—390.
V. Sasisekharan. Department of Physics, University of Madras, Madras, India

Изучены структурные превращения в поли-L-пролине, обнаруженные при изучении дифракции рентгеновских лучей и оптической активности образцов. Показано, что полимер может существовать во многих формах, зависящих от использованного растворителя и способа осаждения полимера. Найдено,что только три формы являются основными. Они обозначены в настоящей статье как формы I, I A и II. Разобраны условия, при которых эти формы переходят друг в друга. Также обсуждаются возможные структуры форм I и IA.

В. Сасисекаран. Структурные превращения в поли-L-оксипролине и поли-О-ацетил-L-оксипролине, стр. 391—396.
V. Sasisekharan. Department of Physics, University of Madras, Madras, India

Исходя из данных о дифракции рентгеновских лучей и изучения оптической активности изучены структурные превращения в поли-L-оксипролине и поли-О-ацетил-L-оксипролине. Подобно полимеру пролина, эти полимеры также обладают свойством полиморфизма. Рассмотрены возможные структуры различных форм в связи с различными формами поли-L-пролина.

Е. Х. Хилл, Дж. Р. Колдуэлл. Сополимеризация акрилонитрила и винилиденхлорида в трет. бутиловом спирте, стр. 397—402.
E. H. Hill, J. R. Caldwell. Research Laboratories, Tennessee Eastman Company, Division of Eastman Kodak Company, Kingsport, Tennessee

При применении в качестве реакционной среды трет. бутилового спирта или смеси трет.бутилового спирта с водой были получены истинные сополимеры акрилонитрила и винилиденхлорида. Анализ полимеров показал, что соотношение мономерных звеньев акрилонитрила и винилиденхлорида в сополимерах очень близко к соотношению мономеров в исходной смеси. Гомогенность полимеров проверяли по их растворимости в ацетоне и ацетонитриле.

А. Петерлин. Светорассеяние и рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами клубкообразными макромолекулами с ограниченной и постоянной длиной цепи, стр. 403—415.
A. Peterlin. Department of Chemistry, Wayne State University, Detroit, Michigan

Угловое распределение интенсивности светорассеяния зависит от всех внутри молекулярных расстояний согласно отношению $(\sin ksr_{mn}/ksr_{mn})$. Точный расчет этих средних значений для случая статически свернутых линейных макромолекул с определенным валентным углом возможен с помощью числового метода Монте-Карло. Данные о светорассеянии согласуются с прежними приблизительными расчетами Петерлина, а результаты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей с незначительными изменениями согласуются с данными Порода, так что для весьма коротких цепей плато на графике зависимости Ps^2 от s имеет ограниченный наклон. Однако приблизительно для 20 статически независимых элементов цепи плато фактически горизонтально, а изменение наклона при $ksa = 2$, используемое для определения постоянной длины a, обнаруживается достаточно хорошо. При расчетах было получено также среднее значение расстояния между концами молекулы (r) и его обратная величина $(1/r)$. Произведение (r) $(1/r)$ весьма медленно приближается к граничному значению $\pi/4$, соответствующему гауссовскому интервалу распределения.

Д. П. Шроэдер, У. П. Зопчак. Реакция треххлористого фосфора и кислорода с полимерами, стр. 417—433.

J. P. Schoroeder, W. P. Sopchak. Research Department, Union Carbide Plastics Company, Bond Brook, New Jersey

Треххлористый фосфор и кислород легко реагируют с полиэтиленом с образованием в полимере дихлорфосфиновых групп — (—$POCl_2$) (хлорофосфинирование). Обработка полученного соединения водой, спиртами и аминами приводит соответственно к образованию полимерных алкилфосфиновых кислот, эфиров и амидов. Получены производные, содержащие до 16% фосфора. С увеличением степени фосфинирования кристалличность полиэтилена уменьшается, кислотные и амидопроизводные становятся более жесткими, менее эластичными, а также менее растворимыми в неполярных растворителях. Для эфиропроизводных наблюдается явление внутренней пластификации. Если при фосфинировании не вводится хлор, то не наблюдается никакого существенного уменьшения воспламеняемости. Эфиро- и амидопроизводные сшиваются при мягких условиях по неизвестному механизму, кислотопроизводные сшиваются при нагревании с окисью свинца. Реакция хлорофосфинирования оказывается чувствительной к ингибиторам, хотя не было найдено никакого весьма активного катализатора. Оказалось, что скорость реакции определяется скоростью растворения кислорода в реакционной смеси. Замена кислорода на воздух или хлор и треххлористого фосфора на фенилдихлорфосфин или дифенилхлорфосфин также приводит к введению фосфоросодержащих групп в полиэтилен, но при меньшей скорости реакций. В противоположность явной стабильности полиэтилена по отношению к фосфинированию при действии треххлористого фосфора и кислорода на такие полимеры как полистирол, полиметилметакрилат и полиизобутилен наблюдается быстрое падение молекулярного веса. Тот факт, что указанные четыре полимера при различных свободно-радикальных процессах обладают сравнительно одинаковыми свойствами, т. е. полиэтилен является стабильным, тогда как другие три полимера не стабильны, и доказывает свободно радикальный механизм реакции хлорофосфинирования.

А. Ди Джиакомо. Распределение по размерам и желатинирование в конденсационных полимерах с одним несимметричным компонентом, стр. 435—440.
A. Di Giacomo. E. J. du Pont de Nemours and Company, Eastern Laboratory, Gibbstown, New Jersey

Выведены соотношения, которые показывают распределение по молекулярным весам и характер желатинирования конденсационных полимеров, образование которых сопровождается четырьмя кинетически различными (но эквивалентными в других отношениях) стадиями полимеризации. Применение выведенных соотношений иллюстрировано приложением к системе 2,4-толуилендиизоцианат и полимерный первичный гликоль. Проведено сравнение с опубликованными соотношениями для случая «одинаковой реакционной способности функциональных групп».

Р. А. Кокс. Влияние ионной силы раствора на вязкость рибонуклеиновой кислоты и других полиэлектролитов, стр. 441—447.
R. A. Cox. The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel

Вязкость ряда различных полиэлектролитов изменяется с концентрацией добавленного электролита по следующему уравнению: $[\eta]=[\eta]_0(C°_{соли}/C°_{соли})^{-m}$, за исключением сильно разбавленных растворов солей; $[\eta]$ и $[\eta]_0$ — предельные числа вязкости (характеристические вязкости) в растворах с концентрацией электролита $C°_{соли}$ и $C°_{соли}$ соответственно ($C°_{соли}$ — концентрация любого стандартного раствора) и m—константа, значение которой зависит от проницаемости полиона. Это соотношение может быть объяснено на основании теории Флори. Найдено, что вязкость нескольких поливиниловых производных является весьма близкой, что указывает на отсутствие специфического влияния ионогенных групп на размеры клубка. В противоположность этому полинуклеотиды не подчиняются указанной закономерности. В частности, рибонуклеат натрия при концентрации хлористого натрия от 1 до 10 *ммолей* подвергается необычайно сильной контракции с образованием чрезвычайно компактной эластичной конфигурации.

Х. Т. Ли, Д. У. Леви. Исследование свойств разбавленного раствора поли-*н*-лаурилметакрилата в идеальном растворителе, стр. 449—453.
H. T. Lee, D. W. Levi. Polymer Research Section, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey

Вследствие ранее описанных аномально малых величин среднеквадратичного корня из расстояний между концами молекул для фракций поли-*н*-лаурилметакрилата в идеальном растворителе было проведено исследование свойств этого полимера в другом идеальном растворителе. Исследования по расслоению фаз показали, что для *н*-амилового спирта θ-температура составляет 29,5°. При этой температуре были проведены измерения вязкости и светорассеяния. Найдено, что значения указанных величин для этого растворителя находятся в предположенной области. Сравниваются значения K в двух идеальных растворителях.

Ф. Кари, Ф. Падден. Об особенностях роста двойниковых кристаллов полиэтилена, стр. 455—468.

F. Khoury, F. J. Padden. Jr., Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania

С помощью электронной дифракции подтверждено, что пластинчатые кристаллы полиэтилена являются двойниками с отражением в плоскости {110}; при этом цепные молекулы в кристаллах принимают регулярную складчатую конформацию. Ориентация и внешний вид спиральных террасс (или ступеней), растущих на плоскостях {001} этих кристаллов путем винтовых дислокаций, определяются расположением и направлением дислокаций, которые в некоторых случаях могут приводить к образованию пластинчатых сдвоенных кристаллических террас, а также и эпитаксиальных {110} отражений двойников. Образование последних принимается как доказательство именно бокового сращивания кристаллов своими ступенями роста, что и определяет их внешний вид и ориентацию, а не эпитаксиальным ориентирующим влиянием нижележащих кристаллических террасс. Показано, что двойникование является существенным свойством таких или более сложных кристаллов полиэтилена, растущих из раствора, которые обладают радиально симметричной структурой, где молекулярные цепи расположены перпендикулярно к «радиальному» направлению. Однако в противоположность растущим из расплава сферолитам полиэтилена кристаллографическая ось «*b*» в таких кристаллах обладает предпочтительно тангенциальной ориентацией. Кратко указано влияние условий кристаллизации на предпочтительное направление роста двойниковых террасс в таких радиальных кристаллах.