

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1961

Том III

№ 2

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 45, № 145, 1960

А. Фрай, Р.Хорст. Механизм стабилизации поливинилхлорида органическими солями бария, кадмия и цинка. II. Исследование при помощи меченых атомов, стр. 1—12

A. Frye, R. Horst, Cincinnati Milling Machine Company, Cincinnati, Ohio.

Поливинилхлорид стареет прежде всего за счет выделения из полимера хлористого водорода и одновременного образования окрашенной и легко окисляемой поливиновой цепи. Баум и Уортмен показали, что выделение HCl инициируется при разрыве некоторых особо подвижных связей углерод — хлор. В сообщении I этой серии, используя ИК-спектроскопию, мы представили доказательства того, что бариевая, кадмиевая и цинковая соли 2-этилгексановой кислоты, будучи смешаны на вальцах с поливинилхлоридом, взаимодействуют с полимером так, что происходит замещение атомов хлора сложноэфирными группами, и было предположено, что стабилизующее действие солей, по крайней мере частично, связано с замещением некоторых подвижных атомов хлора на более устойчивые остатки карбоновых кислот. В настоящей работе синтезированы бариевая, кадмиевая и цинковая соли радиоактивной 2-этилгексановой кислоты и показано, что когда эти соли введены на вальцах в поливинилхлорид и полученные пленки подвергнуты термообработке, а затем несколько раз растворены в тетрагидрофуране и высажены метанолом, остаток смолы показывает значительную по величине постоянную остаточную радиоактивность. Это является несомненным доказательством предполагаемого процесса замещения атомов хлора сложноэфирными группами. Показано также, что степень радиоактивности в осажденной смоле зависит от природы соли, температуры и продолжительности термообработки и качественно совпадает с интенсивностью полосы 5,75  $\mu$ , описанной в сообщении I. Наконец, показано, что одна из функций органических фосфитов (часто встречающегося компонента продажных образцов стабилизаторов) состоит в том, чтобы обезвредить хлориды бария и кадмия, которые иначе проявляют весьма агрессивное действие на полимер, но которые тем не менее обязательно образуются при взаимодействии выделяющегося хлористого водорода с органическими солями металлов.

Ч. Марвел, Ю. Симура, Ф. Магне. Сополимеры винилхлорида и некоторых виниловых эфиров кислот на основе пинена, стр. 13—26

C. Marvel, I. Shimura, F. Magne, University of Illinois, Urbana, Illinois.

Описаны гомополимеры винильных мономеров на основе терпена и их сополимеры с винилхлоридом с различным содержанием компонентов. Сополимеры, содержащие 24—26% терпенового мономера, представляют собой жесткие пластики. Ни один из этих сополимеров не приводит к внутренней пластификации пленки при его введении в сополимер. Смесь гомополимер — сополимер обнаруживает ограниченную совместимость. Следует полагать, что для этих сополимеров надо использовать внешний пластификатор.

Ч. Марвел, Ч. Хва. Полимирцен, стр. 27—36

C. Marvel, C. Hwa, Noyes Chemical Laboratories, University of Illinois, Urbana, Illinois.

Описана полимеризация мирцена при помощи триизобутилалюминия и четыреххлористого титана, триизобутилалюминия и треххлористого ванадия, а также инициатора радикального типа в эмульсионной системе. Полученные полимеры различаются по молекулярному весу, но все имеют преимущественно 1,4-структуру полимерной цепи. На основе имеющихся данных нельзя еще решить вопрос, является ли она цис- или транс-структурой. Различные образцы полимирцена, полученные действием триизобутилалюминия и треххлористого ванадия, имеют характеристическую вязкость от 2 до 5,5. При полимеризации мирцена при помощи эфиров трехфтористого бора получается, по-видимому, повторяющаяся циклическая структура, идентичная, по всей вероятности, со структурой полимеров, полученных катионной полимеризацией 3-пинена.

**Р. Шмитт, Р. Хирт.** Изучение защитных ультрафиолетовых поглотителей. I. Скорость испарения и давления паров, стр. 37—50

R. Schmitt, R. Hirt, Central Research Division American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut.

Соединения, используемые в качестве эффективных защитных материалов против УФ-излучения, могут в условиях высокого вакуума изменяться в результате испарения и фотохимической деструкции при действии коротковолнового УФ-света. Для обычных промышленных защитных ультрафиолетовых поглотителей определены скорости испарения со свободной поверхности как функции температуры в условиях высокого вакуума. Давление паров твердых поглотителей рассчитано из данных о скорости испарения. Равновесные давления паров жидких поглотителей определены прямым спектрофотометрированием в газовой фазе. Было обнаружено, что поглотители, содержащие больше чем одну гидроксильную группу, значительно менее летучи, чем моноокси соединения, что связано, вероятно, с существованием в первых из них межмолекулярных водородных связей.

**Д. Лимен.** Полиуретаны. I. Полимеризация диизоцианатов с этиленгликolem в растворе, стр. 51—62

D. Lyman, Textile Fibers Department, du Pont de Nemours Company, Wilmington, Delaware.

Вопреки имеющимся в литературе данным показано, что при взаимодействии диизоцианата с этиленгликолем могут быть получены ценные полиуретаны. В настоящем сообщении описаны реакции *m*-фенилендиизоцианата, *n*-фенилендиизоцианата, 2,4-толуилендиизоцианата, метилен-*bis*-(4-фенилизоцианата), дуролидизоцианата, бифенилендиизоцианата, *bis*-(4-изоцианатофенил) сульфона, 4,4-дифенилового эфира диизоцианата, 3,3-диметил-4',4'-бифенилендиизоцианата и 1,5-нафталиндизоцианата с этиленгликолем в растворе с образованием соответствующих полиуретанов. Реакция метилен-*bis*-(4-фенилизоцианата) с этиленгликолем в смеси диметилсульфоксида и 4-метилпентанона-2 (50 : 50) приводит к образованию высокомолекулярного линейного полиуретана, из раствора которого можно получить пленки, а сухим прядением — волокно. Эти пленки и волокна обладают свойствами, сходными со свойствами существующих продажных образцов пленок и волокон.

**Ч. Роджерс, В. Стэннэтт, М. Шварц.** Сорбция, диффузия и проницаемость паров органических веществ в полиэтилене, стр. 63—84

C. Rogers, V. Stannett, M. Shwarc, Chemistry Department, New York State College of Forestry, Siracuse 10, New York.

Исследованы сорбция, диффузия и проницаемость паров ряда органических веществ в полиэтилен различной плотности в широком интервале активности паров и их концентрации. Обнаружено, что равновесные изотермы сорбции, выраженные в коэффициентах растворимости *S*, можно представить как экспоненциальные функции концентрации сорбируемых паров. Обсуждены кратко пределы и физический смысл этого соотношения с точки зрения двух параметров, которые характеризуют процесс сорбции для данного растворителя, данного полимера и температуры. Тремя независимыми методами, включающими изучение как переходного, так и стационарного состояния потока, рассчитаны интегральные коэффициенты диффузии. Эти величины в пределах ошибок опыта согласуются с полученными теоретически значениями даже в тех случаях, когда скорость процесса сорбции — десорбции указывает на то, что имеются какие-то эффекты, зависящие от времени. Было найдено, что интегральные коэффициенты диффузии представляют собой экспоненциальные функции активности пара. Комбинируя соотношение, описывающее зависимость коэффициента диффузии от активности пара, с выражением для зависимости растворимости от концентрации показано, что для идеального пара или по крайней мере для низких концентраций сорбируемого пара получающееся уравнение сводится к ранее описанным в литературе выражениям, касающимся зависимости концентрации от интегральных и дифференциальных констант диффузии. Наблюдаемые тенденции к изменению константы проницаемости в зависимости от активности паров и их концентрации связаны поэтому с активностной и концентрационной зависимостью диффузии и коэффициентов растворимости.

**Г. д'Алелио, А. Файнстоун, Л. Тафт, Т. Миранда.** Полимеризация аллилбензола с гетерогенными катализаторами, стр. 85—92

G. D'Alelio, A. Finestone, L. Taft, T. Miranda, University of Notre Dame, Indiana.

Описаны способы получения высокомолекулярных кристаллических полимеров из аллилбензола. В присутствии специфических катионных катализаторов получаются низкомолекулярные олигомеры  $\beta$ -метилстиrola. В присутствии анионных катализаторов, таких как металлические натрий и цезий, получаются неполимеризующиеся металлогорганические соединения, из которых можно регенерировать мономер. В ка-

чество катализаторов полимеризации аллилбензола рассмотрены стереоспецифические катализаторы на основе триэтилалюминия и галогенидов титана. Твердые полимеры аллилбензола получаются только в особых условиях проведения катализитической полимеризации.

**М. Какудо, Р. Ульман.** Рентгенографическое изучение кристалличности в полиэтилене, стр. 93—106

M. Kakudo, R. Ullman, Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, New York.

Проведено рентгенографическое определение кристалличности полиэтилена. Основное внимание уделено разработке экспериментального метода, обоснованного теоретически. Найдено, что степени кристалличности лучше всего рассчитать по определению содержания аморфного материала (в %) и вычтания этой величины из 100. Обсуждена необходимость применения монохроматического излучения, а также необходимость введения различных поправок, возникающих из-за некогерентного рассеяния, поглощения рентгеновских лучей и изменения линейных размеров образца при облучении. Приведены некоторые количественные данные по этому вопросу.

**Р. Дэнли, М. Эсаяян.** Тетраацетат свинца, N-бромуукцинимид, *n*-толуолсульфазид, борфторид бензилдиазония и система сахарин—диметиланилин как инициаторы полимеризации, стр. 107—112

R. Dannley, M. Esayian, Morley Chemical Laboratory, Western Reserve University, Cleveland, Ohio.

Термическим разложением некоторых обычных веществ в эквимолекулярных смесях стирола и метилметакрилата определена инициирующая способность этих веществ, что позволило отнести характер иницирования к ионному или свободнорадикальному типу. Тетраацетат свинца и *n*-толуолсульфазид являются настолько слабыми инициаторами гомолитической полимеризации, что требуется тщательная работа для того, чтобы отличить катализирующую действие от холостой реакции. Предложенная катализическая система сахарин—диметиланилин, также гомолитическая по своей природе, но еще менее эффективна (1% конверсии за 1 час при 60°). Борфторид бензилдиазония является хорошим катализатором, однако его действие по своей природе определяется образованием иона карбония. Природа активных частиц в этом случае не установлена, однако можно полагать, что это — фенилкарбониевый ион. N-Бромукцинимид является ингибитором полимеризации не только в случае полимеризации смеси мономеров, но и в случае гомополимеризации стирола. В то же время он является инициатором гомополимеризации метилметакрилата. По-видимому, стирольные радикалы гасятся N-бромуукцинимидом или его отдельными частями с обрывом растущей цепи. Основными продуктами реакции являются, по всей видимости, бромсодержащие вещества.

**Ф. Дейnton, Д. Уайльс, А. Райт.** Синие растворы калия в простых эфирах как катализаторы анионной полимеризации, стр. 113—120

F. Dainton, D. Wiles, A. Wright, Department of Physical Chemistry, The University, Leeds, 2, England.

Показано, что свежеприготовленные, отфильтрованные синие растворы калия в 1,2-диметоксиэтане (ДМЭ) или в тетрагидрофуране (ТГФ) вызывают быструю полимеризацию стирола. Для системы К-ДМЭ получен 100%-ный выход «живого» полимера, тогда как в случае системы К-ТГФ образуется в меньших количествах неактивный полимер. Используя приемы быстрого смешения компонентов и резкого охлаждения смесей, получены минимальные значения константы скорости роста цепи по анионному механизму для системы К-ДМЭ при —78,0 и 25°, а для системы К-нафталин — ТГФ при 0°. Истинным инициатором в этих синих растворах является, по-видимому, сольватированная электронная пара. Обсуждено различие между двумя изученными системами и вероятные значения  $k_p$ .

**Г. Фридеман.** Термическая деструкция пластиков. I. Кинетика деструкции полимерной цепи, стр. 121—126

H. Friedeman, General Electric Company, Space Sciences Department, Philadelphia, Pennsylvania.

Выведены кинетические уравнения для деструкции полимерной цепи. Постулирован обычный механизм иницирования, роста цепи и обрыва при игнорировании реакции передачи цепи. Случайное и концевое иницирование рассматриваются как мономолекулярное, бимолекулярное и протекающее полностью без обрыва реакции. Предполагается, что имеет место достижение стационарной концентрации радикалов и что мономерные продукты дифундируют из массы полимера сразу после того, как они образовались. При расчете приняты во внимание только средние молекулярные веса. В кинетических уравнениях использованы величины концентраций полимерных молекул и радикалов, тогда как во всех более ранних работах использовались количества полимерных молекул и радикалов. Для мономолекулярного обрыва и реакции, про-

текающей без обрыва, при обоих способах расчета получаются одинаковые результаты, однако для бимолекулярного обрыва результаты различны. Там, где использование численности частиц предсказывает, что скорость уменьшения молекулярного веса должна быть половинного порядка по отношению к весу полимера, применение концентрационных зависимостей дает соотношение первого порядка между этими величинами. Выведенные в настоящей работе уравнения оказались такими же, как и полученные ранее в тех случаях, когда использовали численность частиц вместе с допущением о существовании экспоненциального молекулярно-весового распределения. Сравнение различных методов расчета показывает, что сходство между ними не обязательно связано с допущением о характере распределения, но может явиться следствием характера основных кинетических уравнений, использованных в более ранних работах.

**Ч. Овербергер, Г. Юки, Н. Уракава.** Полимеризация метакрилонитрила калием в аммиаке, стр. 127—144

C. Overberger, H. Yuki, N. Urakawa, Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, New York.

Исследована полимеризация метакрилонитрила калием к амидом калия в жидким аммиаке. Результаты показывают, что степень полимеризации почти не зависит от концентраций мономера и катализатора. Более того, в отличие от амида лития амид калия в аммиаке вызывает такую же быструю полимеризацию метакрилонитрила, как и металлический калий. При применении амида калия или металлического калия получены сходные результаты. При взаимодействии метакрилонитрила с калием в аммиаке в качестве продуктов реакции можно выделить небольшие количества изобутиронитрила. На основе этих данных предполагается, что частью катализатора в системе метакрилонитрил — калий — аммиак является амид калия, получающийся *in situ*. Это совпадает с данными о системе стирол — калий — аммиак, изученной Вудингом и Хиггинсоном. Наиболее важной реакцией обрыва является, по-видимому, реакция передачи цепи к мономеру и к небольшому избытку растворителя (аммиака). Метакрилонитрил полимеризуется быстро с образованием бесцветного полимера в присутствии едкого калия. Реакция протекает несколько медленнее, чем в случае металлического калия и амида калия и замедляется следами влаги.

**А. Вада.** Диэлектрические свойства растворов белков. Молекулярная ассоциация  $\alpha$ -спиралей в растворе, стр. 145—154

A. Wada, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Ochanomizu University.

Предлагается метод изучения молекулярной ассоциации  $\alpha$ -спиралей, исходя из двух типов данных, по кривой диэлектрической дисперсии — удельной поляризации  $P_2^0$  и критической частоты  $v_0$ . Значение  $P_2^0$  откладывают в зависимости от  $v_0$  для каждого раствора ассоциированной спирали. Сравнивая эти кривые с кривой для идеальной спирали, изучают процесс ассоциации. Предполагается, что наиболее вероятная ассоциация в  $\alpha$ -спирале PBLG в смешанном растворителе диоксан-диметилформамид изображается такой моделью, в которой накладываются случайная ориентация соседних групп и присоединение «голова к хвосту».

**К. Ито.** Оценка поверхностной обработки стеклянного волокна в пластиках, армированных стеклотканью, стр. 155—160

K. Ito, Institute of Physical and Chemical Research, Komagome, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan.

Предлагается метод прямой оценки влияния поверхностной обработки стеклянного волокна на механические свойства пластиков, армированных стеклотканью. Метод заключается в проведении электронографических исследований и испытаний на адгезионную прочность. Стеклянные пластинки, сходные по качеству со стекловолокном, используемым в армирующей стеклоткани, обрабатывают с поверхности Воланом (Volan) и силановыми соединениями, и эти образцы испытываются с целью устранения факторов, усложняющих армирование стеклотканью. Результаты, полученные при испытании на адгезионную прочность сделанных внахлест соединений, хорошо согласуются с данными по улучшению механических свойств пластиков, армированных стеклотканью из поверхностно-обработанного стеклянного волокна. Молекулярная ориентация поверхностных соединений на стеклянных пластинках, как это следует из электронографических данных, тесно связана с подобным соотношением. В случае пластинки из нержавеющей стали (выбранной в качестве контрольного образца для сравнения влияния поверхностной обработки на другие материалы), обработанной с поверхности в таких же условиях, подобного улучшения свойств не обнаружено.

**Г. Урбажик.** Определение кристалличности в волокне из поликарболактама методом дифференциального фильтрования рентгеновских лучей, стр. 161—168

G. Urbaczyk, Institute of Technology Department of Textile Raw Materials and Metrology, Poland.

Описан рентгенографический метод определения кристалличности волокна из поликарбоната. В основе метода лежит дифференциальное фильтрование излучения, рассеиваемого образцом. Применимость метода иллюстрируется на примере определения кристалличности двух образцов волокон.

**Д. Хэм.** Развитие теории сополимеризации. Влияние соседних звеньев на реакционную способность радикала по отношению к мономерам, стр. 169—176

G. Ham, Plastics Division Spencer Chemical Company, Kansas City 5, Missouri.

Приводятся уравнения, которые позволяют на первое время полностью описать заметное влияние всех соседних звеньев на реакционную способность радикалов при сополимеризации. Эти эффекты выражены с точки зрения соотношения реакционных способностей, включая конкуренцию двух мономеров в определении характера последовательности расположения звеньев на конце растущей цепи.

**Д. Хэм.** Приложение расширенного уравнения сополимеризации к системе стирол—фумаронитрил, стр. 177—182

G. Ham, Spencer Chemical Company, Kansas City 5, Missouri.

Приложение уравнений, выведенных в предыдущей статье, к системе стирол — фумаронитрил, показывает, что эта система подчиняется уравнению

$$n - 1 = \frac{[r_1''x (r_1'x + 1)/(r_1''x + 1)] (rx + 1)}{[r_1''x (r_1'x + 1)/(r_1''x + 1)] + 1}$$

где

$$r_1 = K^{-aaa}/K^{-aaab} = 0,8; r_1' = K^{-eaaa}/K^{-eaaab} = 0,3;$$

$$r_1'' = K^{-eavaa}/K^{-eavab} = 4,0.$$

**Д. Хэм.** Приложение расширенной теории сополимеризации к системам, включающим в себя  $\alpha$ -метилстирол, стр. 183 — 188

G. Ham, Spencer Chemical Company, Kansas City 5, Missouri.

Показано, что сополимерная система  $\alpha$ -метилстирол—акрилонитрил подчиняется уравнению

$$n = \frac{1 + [r_1''(2r_1'x + 1)/(r_1''x + 1) (r_1'x + 1)]}{1 + (r_2/x)},$$

где

$$r_1 = K^{eaaa}/K^{-aaa} = 0; r_1' = K^{-eaaa}/K^{-eaa} = 0,04; r_1'' = K^{-eaa}/K^{-eaa} = 0,13; r_2 = K^{e\alpha}/K^{-ea} = 0,06$$

Система  $\alpha$ -метилстирол — фумаронитрил подчиняется уравнению

$$n - 1 = \frac{[r_1'''x (r_1''x + 1)/(r_1'''x + 1)] \left[ \frac{r_1'x (r_1x + 1)}{r_1'x + 1} + 1 \right]}{r_1'''x (r_1''x + 1)/(r_1'''x + 1) + 1},$$

где

$$r_1 = K^{-eaaa}/K^{-aaa} = 0; r_1' = K^{-eaaa}/K^{-eaa} = 0,05;$$

$$r_1'' = K^{-eavaa}/K^{-eavab} = 0,42; r_1''' = K^{-eavaa}/K^{-eavab} = 0,17.$$

Эти результаты показывают невозможность для  $\alpha$ -метилстирола присоединяться к растущему полимеру, радикальный конец которого состоит из трех последовательно расположенных  $\alpha$ -метилстирольных звеньев.

**К. О'Дрискотт, Д. Шмидт.** Полимеризация с окислительно-восстановительными инициаторами. II. Система стирол — перекись бензоила — диметиланилин при повышенных температурах, стр. 189—194

K. O'Driscoll, J. Schmidt, Department of Chemistry, Villanova University, Villanova, Pennsylvania.

Изучена кинетика блочной полимеризации стирола при 30 и 60° в редокс-системе диметиланилин — перекись бензоила. Показано, что кинетическое поведение этой системы при повышенных температурах такое же, как и при более низких температурах. Определены константа скорости расхода и эффективность инициирования полимеризации. Показано также, что ни амины, ни продукты реакции аминов с перекисью не влияют на стадию роста полимерной цепи.

**Р. Керн, Х. Херст, В. Ричард.** Катализаторы на основе триэтилалюминия и четыреххлористого титана для получения кристаллического полистирола, стр. 195—204  
R. Kern, H. Hurst, W. Richard, Monsanto Chemical Company, Dayton 7, Ohio.

Рассматривается реакция между  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{TiCl}_4$  с упором на влияние температуры, концентрации, стехиометрических соотношений и порядка введения компонентов на способность этих продуктов катализировать изотактическую полимеризацию стирола. Хорошо заметный максимум относительной каталитической активности становится ясно видимым, если взаимодействие компонентов сопровождать измерением средней степени окисления титана. Полимеризация протекает по уравнению первого порядка по отношению к стиролу и титану, хотя эффективность расходования титана невелика. Такой тип полимеризации характеризуется более низкой энергией активации образования активных центров и более высокой энергией активации реакции обрыва, чем это имеет место для радикального процесса. Приводится удобный лабораторный метод получения изотактического полистирола с использованием  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{TiCl}_4$ .

**Ф. Пилар.** Проницаемость газов через полимерные пленки в условиях равновесия с сорбированными парами, стр. 205—216

F. Pilar, Applied Science Research, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio.

Описан новый прибор для определения констант проницаемости систем полимерная пленка — пар по отношению к атмосферным газам. Найдено, что константы проницаемости регенерированной целлюлозы по отношению к кислороду, азоту и двуокиси углерода быстро возрастают по нелинейному закону с увеличением относительной влажности. Константы проницаемости полиэтилена по отношению к кислороду и азоту возрастают аналогичным образом с увеличением относительного давления паров *n*-гексана и четыреххлористого углерода. В случае систем полистилен — пар органического вещества и газ энергия активации процесса проникновения в пленку, по-видимому, не зависит от концентрации сорбированных паров. Более того, было обнаружено, что константы проницаемости систем полимерная пленка — пар линейно возрастают с концентрацией сорбированных паров. Для объяснения этого явления предлагается теория, основанная на аналогии с электропроводностью. Теория, по-видимому, хорошо согласуется количественно с экспериментом в случае системы полиэтилен — гексан — кислород, но для оценки общности этой теории необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

**В. Джонсон, Ч. Прайс.** Сдвиговая деструкция винильных полимеров в разбавленных растворах при высокоскоростном перемешивании, стр. 217—226

W. Johnson, C. Price, Chemistry Department, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania.

Исследована деструкция полизобутилена и полистирола при высокоскоростном перемешивании их разбавленных растворов. Максимальная деструкция достигается в «плохих» растворителях при низких температурах и при максимально возможных скоростях сдвига. Наи нижний предел характеристической вязкости, достигнутый для полизобутилена в бензольном растворе, составляет 1,30 при измерении ее в циклогексане при 30°. Для полистирола наименьший достигнутый молекулярный вес соответствует характеристической вязкости  $\sim 0,75$  в метилэтилкетоне при 25°. Полимеры подвергали деструкции также в присутствии йода, и количество введенного в полимер йода определяли радиометрически. Оказалось, что количество связанного йода при деструкции представляет собой величину того же порядка, что и число разрывов в цепи, рассчитанное из падения характеристической вязкости.