

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1961

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 45, № 146, 1960

Дж. Сью, А. Сенье, Д. Свенсон, У. Жен. Поликонденсация дихлорэтана с алкиленаминами, стр. 289—303

J. I. Suen, A. Senior, D. L. Swanson, Y. Jen. Stamford Laboratories, American Cyanamid Company, Stamford Connecticut

При поликонденсации дихлорэтана и 3,3'-иминоди(пропиламина), в зависимости от соотношения реагентов и продолжительности реакции, получают либо растворимые высокомолекулярные продукты, либо нерастворимые гели. Показано, что экспериментально возможно определение функциональности полифункциональных соединений, содержащих группы с различной реакционной способностью. При изучении реакций, приводящих к образованию геля, найдено, что эффективная функциональность 3,3'-иминоди(пропиламина) составляет 2,9, в то время как при исследовании относительной скорости реакции первичных и вторичных аминогрупп для эффективной функциональности получают значение порядка 3,5. Используя эффективные значения функциональностей, кинетику протекающих реакций можно представить в простом виде. Полученные растворимые полимеры характеризуются небольшими значениями характеристической вязкости и очень высоким отношением \bar{M}_w/\bar{M}_n . При изучении поликонденсации ряда других алкилдихлоридов и алкиленполиамидов показано, что в соответствии с правилом Карозерса полимер не образуется, если имеется возможность для возникновения пяти- или шестичленных колец.

К. Фукуи, Т. Имабе. Теория гелеобразования с образованием тройных связей, стр. 305—312

K. Fukui, T. Yamabe. Faculty of Engineering Kyoto University, Kyoto, Japan

Предложена теория, связывающая распределение по молекулярным весам и момент гелеобразования в процессах полимеризации, приводящих к образованию тройных (пространственных) межмолекулярных связей. Этот тип полимеризации реализуется в трехмерных сетках, содержащих изоциануровые и 5-триазиновые кольца из полизицианатных и полинитрильных соединений, соответственно. Момент гелеобразования определяется как $\alpha_{\text{крит}} = 1/(2(f - 1))$, тогда как при полимеризации вследствие бифункционального взаимодействия она дана Флори и Стокмайером как $\alpha_{\text{крит}} = 1/(f - 1)$, где $\alpha_{\text{крит}}$ — доля прореагировавших групп в момент гелеобразования, а f — число функциональных групп, содержащихся в мономерной единице.

Дж. Шмит, К. Шверх. Синтез оптически активных винильных полимеров асимметрическим синтезом. II, стр. 313—324

G. I. Schmitt, C. Schwerch, Chemistry Department, State University College of Forestry Syracuse University, Syracuse, New York

Малениновый ангидрид и *l*- α -метилбензиловый эфир сополимеризуется по свободнорадикальному механизму в гомогенном растворе с образованием левовращающегося сополимера. При удалении первоначального асимметрического центра фотобромированием и гидролизом был получен правовращающийся сополимер. Это изменение знака вращения приписывается преобладанию одной конфигурации в основной цепи, развившейся во время стадии роста цепи.

К. Анух. Поли-4-винил-*цис*-бензальцетоферон, стр. 325—340
C. S. Unruh. Research Laboratories, Eastman Kodak Company, Rochester, New York

При облучении УФ-излучением растворов *транс*-изомеров поли-(4'-винилбензилацетоферона) и модельного соединения 4'-этилбензилацетоферона эти соединения легко превращаются в *цис*-изомеры. *цис*-Изомеры могут быть выделены, и в случае неполимерного материала *цис*-форма легко переводится в *транс*-форму при добавлении следов хлористого водорода; полимер, однако, превращается в *транс*-форму

только частично. Предложено объяснение этого явления, которое предполагает, что даже в разбавленных растворах имеет место внутримолекулярная димеризация в молекулах, имеющих форму статистического клубка. Свернутая форма молекул, по мнению авторов, препятствует полному переходу в транс-форму.

Э. Клафф, Э. Глэддинг, Р. Паризер. Новый метод определения степени «шивки» эластомеров, стр. 341—345

E. F. Cluff, E. K. Gladding, R. Pariser. E. J. du Pont de Nemours and Company, Inc., Elastomer Chemicals Department, Wilmington, Delaware

Описан быстрый метод определения степени «шивки» эластомеров, который основан на измерении равновесного модуля напряжения при небольших деформациях в набухших образцах. В качестве эластомера использован полизиленуретан, вулканизованный серой. Степень «шивки», определенная путем измерения напряжений, совпадает со значениями, получаемыми при использовании методов растяжения (с точностью до 1—3%). Значения, полученные из обоих методов, удовлетворительно совпадают со значениями, рассчитываемыми на основании содержания серы, молекулярного веса полимера и характера «шивок».

А. Тобольский, А. Рембаум, А. Эйзенберг. Равновесная полимеризация α -метилстиrolа. I. Инициирование нафталиннатрием и дифенилацетиленнатрием при 0°, стр. 347—366

A. V. Tobolsky, A. Rembaum, A. Eisenberg, Frick Chemical Laboratory, Princeton University, Princeton, New Jersey

Исследован процесс равновесной полимеризации α -метилстиrolа при 0° с использованием в качестве инициаторов нафталиннатрия и дифенилацетиленнатрия. Для обоих инициаторов найдено, что равновесная концентрация мономера составляет 0,89 моль/кг. Это значение не изменяется и при замене натрия на цезий. В том случае, когда в качестве инициатора полимеризации используется нафталиннатрий, стадия инициирования сводится к равновесной реакции передачи электрона; при этом константа равновесия имеет очень высокое значение. В системах с дифенилацетиленнатрием инициирование заключается в равновесном образовании связи между мономером и инициатором, и константа равновесия составляет относительно низкую величину, приводится спектроскопические доказательства присутствия остатка инициатора в полимерной цепи. Для изученных систем применена общая теория равновесной полимеризации и выведены уравнения, связывающие коэффициент полимеризации с первоначальной концентрацией мономера и инициатора, а также со значениями равновесных констант.

А. Е. Вудворт, Р. Е. Глик, Дж. А. Зауэр, Р. П. Гупта. Ядерно-магнитный резонанс некоторых полiamидов, стр. 367—377

A. E. Woodward, R. E. Glick, J. A. Sauer, R. P. Gupta, College of Chemistry and Physics The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania

Было исследовано большое число полiamидов методом ядерного магнитного резонанса в интервале 80—410° К. При исследовании ширины линии и вторичного момента в зависимости от температуры для высушенных образцов полигексаметиленадипамида и полигексаметиленсебацамида обнаружено существование двух областей переходов. Насыщение H_2O или D_2O снижает температуру основного перехода, обуславливающего сужение линии для двух упомянутых полимеров, а также и для полидекаметиленсебацамида, и сдвигает частично переход, связанный со вторичным моментом, который имеет место при температурах выше комнатной и сдвигается в области низких температур; в обоих случаях H_2O имеет более явное влияние, чем D_2O . Обмен протонов, предположительно в амидных группах, на дейтерий ведет к небольшим изменениям ширины линии и вторичного момента при температуре главного перехода и ниже ее. N-Метилирование полидекаметиленсебацамида вплоть до 58% вызывает заметный сдвиг главного перехода, обуславливающего сужение линии, и вторичного момента в области более низких температур. Данные ЯМР находятся в качественном соответствии с динамомеханическими измерениями подобных образцов.

М. Литт, Ф. Эйрих. Полимеризация аллилацетата, стр. 379—396

M. Litt, F. R. Eirich, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York

Исследована кинетика полимеризации аллилацетата в присутствии перекиси бензоила при 65, 80 и 90° и было найдено, что она подобна обычной кинетике полимеризации винильных соединений. Реакцией, которая изменяет обычную картину, является образование стабильного аллильного радикала на ранней стадии реакции в результате переноса цепи; этот радикал обычно обрывается, а не инициирует новые цепи (вырожденный перенос цепи). Развита кинетическая схема, включающая: 1) обычное инициирование, 2) обычный рост цепи, 3) передачу цепи аллильного типа, 4) разложение перекиси, вызванное аллильными и растущими радикалами, 5) инициирование новых цепей аллильными радикалами и 6) прямой и перекрестный обрыв

аллильных и растущих радикалов. Приводятся уравнения, показывающие хорошее согласование при всех температурах.

Л. Кейз. Разветвленность в полимерах. I. Дефекты сетки, стр. 397—403

L. C. Case, Chemical Engineering Department, Purdue University, Lafayette, Indiana

В статье рассматривается проблема неактивных цепей в сетке полимера. Показано, что предыдущие выводы являются лишь приближенными. В настоящей статье приводится более строгое рассмотрение случайных сшивок полимера, которые являются первоначально либо геометрически распределенными по молекулярному весу, либо монодисперсными. Новые выводы дают значения концентрации цепей, которые ниже, чем концентрации, вычисленные приближенным методом. При высокой концентрации сшивок и для цепей с высоким начальным молекулярным весом все методы дают приблизительно одинаковые значения.

К. Пасиорек, Л. Митчелл, К. Ленк. Механизм сшивки фторкаучуков аминами.

I. Изучение раствора, стр. 405—413

K. L. Paciorek, L. C. Mitchell, C. T. Lenk. Research Division, Wyandotte Chemicals Corporation, Wyandotte, Michigan

Изучение взаимодействия Kel-F эластомера и Вайтон А с различными аминами в растворе показало, что дегидрогалоидирование является главной стадией при сшивании и обычно протекает при температурах низших, чем температуры, необходимые для гелеобразования. Между двумя полимерами существует различие в реакционной способности; дегидрогалоидирование и гелеобразование происходят более легко в случае Kel-F, чем Вайтона А. Скорость реакции и температура, при которой наблюдается гелеобразование, зависят от типа амина. Предлагаются и обсуждаются механизмы сшивания.

А. Делман, Б. Симс, А. Рафф. О механизме деструкции стиролбутадиеновых полимеров озоном, стр. 415—434

A. D. Delman, B. B. Simms, A. E. Ruff, Polymer Chemistry Section, Material Laboratory, New York Naval Shipyard, Brooklyn, New York

Изучался механизм действия озона на стиролбутадиеновые полимеры с целью получения данных, необходимых для получения каучукоподобных материалов с улучшенной износостойчивостью. Были использованы методы ультрацентрифугирования и вискозиметрии для наблюдения за превращениями макромолекул под действием озона. Химические изменения были исследованы по изменению концентрации активных кислородных групп. Результаты показывают, что понижение эластичности является следствием действия озона на слабые связи, неупорядоченно распределенные в макромолекуле, что индуцирует разрыв двойных связей с образованием отрезков макромолекул с активными концами цепи. Реакция, очевидно, протекает автокатализически из вновь образованных цепей с активными концами, и заканчивается, когда молекулы деструктируются до определенного размера, и концы цепей становятся неактивными. Предложенный механизм реакции, очевидно, является характеристикой окислительной деструкции стиролбутадиеновых эластомеров. Предлагается метод для продления срока службы таких эластомеров блокированием слабых связей полимерных цепей озоностойкими группами, используя методы графт-полимеризации.

Л. Кейз, Дж. Атлас. Замена водорода на дейтерий в полипропилене, стр. 435—441

L. C. Case, J. D. Atlas, Chemical Engineering Department, Purdue University, Lafayette, Indiana

Был произведен обмен водорода на дейтерий у «изотактического» и «атактического» полипропилена в растворе циклогексана в присутствии крупнопористого никелькизельгурового катализатора. Полученные полимеры были освобождены от катализатора, осаждены и спрессованы в пленку, у которой определяли плотность и жесткость. Если бы «изотактический» полимер был действительно стереорегулярым, можно было бы ожидать, на основе изучения модельных соединений, что после обмена происходит рацемизация третичных углеродных атомов в цепи. Рацемизация полимера будет приводить к уменьшению «изотактичности» полимера и понижению плотности и жесткости. Содержание дейтерия в полимере было определено по значению рефракции воды, образующейся при горении. Значение менялось до 3%. Если бы весь дейтерий находился у третичного атома, то около 18% третичных атомов углерода в цепи было бы рацемизировано; однако никакой заметной потери жесткости или плотности не происходит. Эта работа не может подтвердить теорию изотактичности; более того, результаты, хотя и не окончательные, кажется, дают основание сомневаться в теории.

К. Бус. Фракционирование полимера. Сравнение метода фракционирования осаждением с методом хроматографического осаждения, стр. 443—450

C. Booth, Shell Chemical Company, A Division of Shell Oil Company, Synthetic Rubber Division, Torrance California

Данные о фракционировании последовательным осаждением были проанализированы статистическим методом. Полученное молекулярно-весовое распределение

было сравнено с молекулярно-весовым распределением, полученным из данных хроматографического осаждения с использованием обычного метода. Совпадение между этими методами является хорошим.

Г. К. Бэшел, Дж. Тэбет. Окислительное разрушение полиэтилена, стр. 451—459
Harold C. Beachell, G. W. Tarbet, Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, Delaware

Были изучены природа и степень атмосферного окисления при повышенных температурах различных полиэтиленов в виде тонких пленок. Для контроля за образованием карбонильных групп во время окисления использовали спектрофотометр с дифракционной решеткой в области 5—7 μ . Образцы обычного или дейтерированного полиэтилена подтвердили образование альдегидов, помимо кетонов, на стадии первоначального окисления после получения гидроперекисей. Обычно альдегиды и некоторые кетоны окисляются до кислот, которые реагируют с гидроксильными группами, образовавшимися в результате других реакций, давая эфиры. Разветвленные полимеры начинают окисляться раньше, чем линейные, но когда последние начинают окисляться, то скорость и степень окисления их являются более высокими. Ни один из предложенных механизмов не показывает, что линейные цепи должны окисляться быстрее и, вероятно, что высокая кристалличность или степень упорядоченности обеспечивают стойкость к окислению; когда они утрачиваются, что происходит окисление и протекает быстрая реакция. Это также происходит в разветвленных материалах, но так как они всегда частично окислены и имеют низкую кристалличность, то этот эффект не так заметен.

Дж. Сметс, В. Делокер. Кинетика реакции и регулярность макромолекул. I. Сополимеры эфиров метакриловой кислоты, стр. 461—467

G. Smets, W. De Loecker, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, University of Louvain, Belgium

Были приготовлены три различных образца полиметилметакрилата с различной стереорегулярностью. Первый был получен обычным методом в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора (обычный полимер), второй — псевдо-ионным методом в присутствии фенилмагнийбромида в толуоле (полимер А), третий — фотогомогенными при -20° в толуоле в присутствии бензоила (полимер Б). По ИК-спектрам полимер А соответствовал синдиоактической структуре, в то время как полимер Б следует рассматривать как смесь обычного и изотактического полимера. Эти образцы полиметилметакрилата гидролизовали концентрированной серной кислотой до различной степени гидролиза нагреванием при 60° , выделяли и очищали. Была изучена кинетика гидролиза соответствующих сополимеров кислоты и эфира; реакции проводились в буферном водном растворе при различной степени нейтрализации. Полимер А гидролизовался в 4—5 раз быстрее, чем обычный полиметилметакрилат, в то время как полимер Б гидролизовался очень медленно и должен содержать конфигурации, которые стойки к кислотному гидролизу в этих условиях. Эти конфигурации являются, вероятно, изотактическими.

И. Табата, Е. Ода, Х. Собуе. Полимеризация метакрилонитрила, инициированная ионизирующим облучением, стр. 469—473

Y. Tabata, E. Oda, H. Sobue, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo, Japan

Исследовалась полимеризация метакрилонитрила в блоке, инициированная ионизирующим излучением, при температурах от 40 до -196° . В результате этих исследований было найдено, что возможны два различных механизма полимеризации при данных условиях в различных температурных областях. Происходят два различных процесса полимеризации при комнатной и при низкой температуре по двум различным механизмам: по ионному и радикальному. Было найдено, что кажущаяся энергия активации полимеризации в блоке составляет $6,3 \text{ ккал/моль}$ в области от 40 до -10° и около $0,3 \text{ ккал/моль}$ при полимеризации, инициируемой радиацией высокой энергии в области от -40 до -196° . Был исследован эффект аддитивности при полимеризации в обоих температурных областях. Вязкость полимера была измерена в растворе в ацетоне при 25° . Были сняты также ИК-спектры. Авторы из этих данных заключают, что полимеризация при комнатной температуре происходит по радикальному механизму, а полимеризация в твердом состоянии при низких температурах происходит по ионному механизму. Важно подчеркнуть, что возможна стереорегулярная ионная полимеризация, даже если мономер находится в твердом состоянии, действием ионизирующего облучения.

Т. Фаднер, Г. Моравец. Полимеризация в кристаллическом состоянии. I. Акриламид, стр. 475—502

T. A. Fadner, H. Morawetz, Polymer Research Institute, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York

Кристаллический акриламид облучали при -78° рентгеновскими лучами и изучали его полимеризацию в интервале от 0 до 60° . Полимеризация проходит быстро до низких степеней превращения и далее сохраняется линейная зависимость выхода

полимера от логарифма времени. Энергия активации равна 25 ккал/моль. Молекулярный вес зависит от времени полимеризации при данной температуре и не зависит от дозы облучения, если она меняется не более чем в 16 раз. Число полимерных цепей, определенное из отношения выхода к молекулярному весу, растет прямолинейно с превращением, вероятно вследствие передачи цепи мономеру. Число полимерных цепей, вычисленное этим методом, хорошо совпадает с числом радикалов, вычисленным методом электронно-спинового резонанса (ЭСР). Сигнал ЭСР меняется незначительно во время полимеризации после облучения. Присутствие кислорода оказывает незначительное влияние. Плавление и быстрое охлаждение мономера изменяет вдвое как количество полимера, так и замедление роста кристаллов, но молекулярный вес полимера остается тем же, учитывая, что несовершенство кристаллов растет прямо пропорционально эффективности инициирования цепи, не влияя на развитие ее. Пропионамид изоморфен акриламиду и образует с ним твердые растворы при всех концентрациях. Полимеризация акриламида, содержащего до 10% пропионамида в твердом состоянии, протекает со скоростью, не отличающейся от скорости полимеризации чистого акриламида; при более высокой концентрации пропионамида скорость уменьшается менее быстро, чем концентрация мономера. Молекулярный вес полимеров, полученных в твердых растворах, достигает предельного значения в течение времени полимеризации, которое определяется передачей цепи пропионамиду. До концентрации пропионамида, равной 10%, предельная длина цепи полимера обратно пропорциональна концентрации пропионамида и соответствует коэффициенту передачи цепи 0,022 при 25° и 0,0064 при 60°. Высокое значение коэффициента передачи цепи при 25° обусловлено влиянием кристаллической решетки, которая затрудняет рост цепи около места, занимаемого молекулой пропионамида. Постепенное уменьшение упорядоченности решетки при более высоких температурах объясняется уменьшением передачи цепи при повышении температуры. Ацетамид не изоморфен акриламиду, но небольшое количество его может находиться в решетке акриламида; полимеризация таких твердых растворов не указывает на передачу цепи. Рентгеновская дифракция показала, что частично полимеризованный акриламид содержит отдельно фазы полимера и мономера. Поскольку передача цепи пропионамидом и другими амидами свидетельствует о влиянии решетки при полимеризации в твердом состоянии, было высказано предположение, что цепи полимера растут на границе полимер — мономер, причем растущий конец находится в кристаллической решетке мономера.

Р. Вилей, Д. Парих. Полимеризация диэтилфумарата, инициированная γ -излучением, стр. 503—507

R. H. Wiley, D. J. Parich, Department of Chemistry, College of Arts and Science, University of Louisville, Louisville, Kentucky

Полимеризацией диэтилфумарата под действием кобальта-60 мощностью 1,57—3,75 · 10 рентген/час при температурах от —56 до 22° получали хрупкий, твердый полимер, растворимый в большинстве органических растворителей, за исключением петролейного эфира. Полимер имеет характеристическую вязкость в бензole 0,423—0,178 и эбулиоскопический молекулярный вес 7500—9300 (в толуоле). Константа вязкости K равна $2,97 \cdot 10^{-4}$ — $3,21 \cdot 10^{-4}$ при значении $a = 0,7$. Ингибирование дифениламином и замедление скорости реакции при низких температурах указывает на то, что процесс инициируется радикалами.

В. Вэтт. Полимеризация 4-метилпентена-1 по Циглеру, стр. 509—518
W. R. Watt, Research and Development Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pennsylvania

Проведена полимеризация 4-метилпентена-1 при 40° в *n*-гептане в присутствии катализатора из $TiCl_4$ и триэтилалюминия или триизобутилалюминия. Выход полимера за определенный промежуток времени (4 часа) являлся мерой активности катализатора. Мерой стереоспецифичности являлась растворимость полимера в кипящем гептане. Соотношение алюминийалкила и четыреххлористого титана в катализаторе сильно влияет на активность и стереоспецифичность. Максимальный выход полимера получен при соотношении Al/Ti от 1,2 до 2,0. Наиболее высокое содержание полимера, нерастворимого в гептане, было получено при соотношении $Al/Ti = 1$. В области изученных соотношений мономер : катализатор стереоспецифичность менялась незначительно. Катализаторы, приготовленные из триэтилалюминия, дают более высокое содержание полимера, нерастворимого в гептане, чем катализаторы из триизобутилалюминия.