

**БИБЛИОГРАФИЯ****JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 56, 164, 1962**

**В. М. Брайант.** Свободная энергия образования фторуглеводородов и их радикалов. Термодинамика образования и деполимеризации политетрафторэтилена, стр. 277—296.

W. M. B. Bryant. Polychemicals Department, E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc., Wilmington, Delaware.

Энталпию и свободную энергию образования группы алифатических фторуглеводородов и их радикалов при 298,15° К и идеальные газовые условия вычисляют из имеющихся экспериментальных данных теплот и энтропий, преобразованных путем ряда эмпирических обработок. Полимеризация политетрафторэтилена и термическая деструкция полученного полимера считаются термодинамически эквивалентными процессами, отличающимися лишь знаком вовлекаемых количества теплоты. Вычислены изменения свободной энергии, сопровождающие различные промежуточные стадии свободнорадикально-ионизированной полимеризации. Теплота и свободная энергия полимеризации являются в высокой степени экзотермическими при 298,15° К, сравнимыми с этими величинами для других олефиновых соединений. При высоких температурах можно ожидать обратного хода стадий синтеза. Иницирование деструкции не происходит просто путем обратного хода конечного процесса, хотя эта возможность не исключена.

**Дж. Г. Хэнна, С. Сиггия.** Первичные и вторичные гидроксильные группы, содержащиеся в полипропиленгликолях, стр. 297—304.

J. G. Hanna, S. Siggia, Olin Mathieson Chemical Corporation, New Haven, Connecticut.

При полимеризации оксида пропилена или при добавлении ее к спирту или фенолу концевые гидроксильные группы могут быть, в зависимости от того как раскрывается эпоксидный цикл, первичными или вторичными. Природа концевой гидроксильной группы становится важной при дальнейших реакциях полигликолевого эфира, как например в случае получения полиуретановых пенопластов. Первичные гидроксильные группы реагируют с изоцианатами значительно быстрее, чем вторичные группы и, следовательно, поведение полигликоля меняется при изменении соотношения содержания первичных и вторичных гидроксильных групп. Был развит метод аналитического определения первичных и вторичных гидроксильных групп в полипропиленгликоле и изучено влияние изменения соотношения групп двух типов на молекулярный вес полигликоля и на другие химические обработки, которым подвергается полигликоль.

**Д. В. Леви, Р. И. Валлес, Е. К. Шрамм.** Изучение светорассеянием нефракционированного поли-*n*-докозилметакрилата, стр. 305—312.

D. W. Levi, R. I. Valles, E. C. Schramm, Polymer Research Section, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey.

Эмульсионной полимеризацией получен поли-*n*-докозилметакрилат. Так как средне-весовой молекулярный вес нефракционированного полимера оказался необычно большим, было проведено изучение его светорассеяния в трех растворителях и при нескольких температурах. Найдено, что в растворе отсутствуют какие-либо ассоциаты. Приводятся значения среднего молекулярного веса, размеров молекул и второго вириального коэффициента.

**Р. М. Джоши.** Теплоты реакций полимеризации. 1. Конструкция калориметра и исследование с его помощью некоторых новых мономеров, стр. 313—338.

R. M. Joshi, National Chemical Laboratory, Poona, India.

Описан усовершенствованный дистилляционный калориметр, в котором применена электронная схема для автоматической записи веса. Были проверены теплоты полимеризации четырех винильных мономеров и сообщаются значения —  $\Delta H_p$  при 74,5°

шести новых мономеров. Значения для акриламида и метакриламида сопровождаются некоторыми признаками ассоциатов мономера в неполярных растворителях.

**К. К. Эллис, Дж. О. Уорвикер.** Изучение кристаллической структуры целлюлозы I, стр. 339—357.

**K. K. Ellis, J. O. Warwicker.** The Shirley Institute, Didsbury, Manchester, England.

Была исследована возможность образования структуры целлюлозы I без признания необходимости двукратной винтовой оси в структуре. Хотя могут быть найдены структуры, для которых совпадение между наблюдаемыми и вычисленными интенсивностями аналогично тому, которое наблюдалось Мейером и Мишем, ни одно из них не является совершенно удовлетворительным. В настоящем исследовании показано, что первоначальная интерпретация рентгенограмм волокна является неопределенной вследствие наложения рефлексов и что требуется новый подход, использующий наружный дифракционный спектр лучше, чем индивидуальные рефлексы.

**Дж. Брипольс, Дж. Сметс.** Кинетика полимеризации в блоке, стр. 359—374.

**J. Brepoels, J. Smets.** Laboratoire de Chimie Macromoleculaire, Universite de Louvain, Belgique.

При распаде молекулы гидроперекиси третичного бутила в присутствии октоата меди образуются третичные бутилокисные и третичные бутилперекисные радикалы, способные оба инициировать полимеризацию стирола. Следовательно, половина концевых групп полимерных молекул представляет собой пероксибутильные группы, способные инициировать вторую стадию полимеризации. Первая часть этой работы относится к изучению кинетики полимеризации стирола с гидроперекисью третичного бутила и октоата меди. В отсутствие мономера деструкция цепи относительно невелика вследствие реакции иона  $Cu^{1+}$  с радикалом третичного бутилоксида и высаживания в виде соли меди; наоборот, в присутствии стирола образующиеся радикалы присоединяются к мономеру и выделения солей меди не наблюдается. В обоих случаях средняя энергия активации разложения комплекса гидроперекиси третичного бутила и октоата меди составляет около 21 ккал/моль. При постоянной концентрации октоата меди квадратичная зависимость между скоростью полимеризации и концентрацией гидроперекиси третичного бутила справедлива для малых концентраций; при больших концентрациях скорость полимеризации возрастает медленнее, асимптотически приближаясь до некоторого постоянного значения. Этот вывод следует из зависимости изменения концентрации октоата меди при постоянных концентрациях перекиси и мономера. Во второй части работы изучена полимеризация при 97° второго мономера (метилметакрилат и винилацетат) для получения блок-сополимеров, на концевых третичных бутилперекисных группах полистирола в качестве инициаторов полимеризации. Эта вторая стадия полимеризации является реакцией первого порядка относительно концентрации мономера и реакцией 0,5 порядка относительно концентрации инициатора. Следует иметь в виду термическую полимеризацию метилметакрилата при подсчете количества второго гомополимера. Относительная активность обоих радикалов вычисляется по их способности к дальнейшему присоединению мономера; измеряя количества гомополимера  $R_H$  и блок-сополимера  $R_B$  путем фракционного осаждения и определения в них содержания стирола, возможно определить эффективность блок-сополимеризации. В случае метилметакрилата отношение  $R_B/R_H$  равно 1,2 в соответствии с реакцией обрыва цепи, поэтому эффективность обоих радикалов принимается равной и, следовательно, независимой от их размеров. В случае винилацетата много меньшее значение  $R_B/R_H$  (0,26) не является мерой относительной эффективности, а следствием реакций передачи цепи мономеру и растворителю, что увеличивает количество гомополимера.

**Р. Л. Миллер.** О характеристике стереорегулярных полимеров. III. Полиметилметакрилат, стр. 375—382.

**R. L. Miller.** Research Department, Plastics Division, Monsanto Chemical Company, Springfield, Massachusetts.

Ранее изложенная теория тактичности обобщена так, что она может быть применена к данным ЯМР, полученным для различных метилметакрилатных полимеров. Эта система единственно известная, для которой существует достаточно данных или они могут быть получены для проверки теории. Из имеющихся данных были получены параметры, характеризующие распределение длин изо- и синдиотактических последовательностей в каждом образце. Эти параметры в свою очередь были использованы для предсказания поведения при плавлении для каждого образца, способного кристаллизоваться. Теория тактичности не только согласуется с данными о свободнорадикально-инициированных (синдиотактических) полимерах, относительно интерпретации которых вопрос не стоит, но и выявляет неопределенностии при объяснении данных об анионно-инициированных (изотактических) полимерах. Так, в этом случае теория, кажется, выявляет связь между экспериментальным регулированием и конфигурацией цепи полимера.

М. Б. Нейман, В. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутина. Термическая деструкция некоторых эпоксидных смол, стр. 383—389, НИИ Пластмасс, Москва.

Была изучена термическая деструкция эпоксидных смол в статических условиях при 300—450°. Реакция протекает без индукционного периода, с максимальной первоначальной скоростью. Скорость  $w$  возрастает с температурой по закону  $w = Ae^{-E/RT}$ . Эффективная энергия активации равна 35 ккал/моль. Продукты разложения содержат газы, смелообразную жидкость и твердый остаток. Жидкость имеет практически те же ИК-спектры, что и исходный полимер. В ИК-спектре твердого остатка отсутствуют линии эпоксидных групп. В жидких продуктах найдены вода и формальдегид. Хроматографически обнаружено присутствие в большом количестве метана и окиси углерода. При термической деструкции нетверждённой эпоксидной смолы низкомолекулярные летучие фракции и высокомолекулярные фракции разрушаются, выделяя радикал  $O - \dot{C}H - CH_2$ , который изомеризуется и разлагается на  $CO$  и  $\dot{C}H_3$ . Метиль-

ный радикал отнимает  $H$  от полимера и превращается в метан. Радикал  $RO - \dot{C}H_2$ , образующийся при разрушении эпоксидной группы, дает формальдегид. Среди газообразных продуктов, образующихся при термической деструкции эпоксидной смолы, отверждённой полиэтиленполиамином, найдены  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$ . При разложении полиэтиленполиаминового радикала, вероятно, образуются этан, этилен, пропилен и пропан. Исследование термоокислительной деструкции эпоксидных смол проводилось в статических условиях. Было показано, что эта реакция относится к типу вырожденной разветвленной цепи. Была определена зависимость индукционного периода от давления  $O_2$  и температуры.

И. Х. Андерсон, Г. М. Барнетт, П. Т. Тейт. Сополимеризация на катализаторе Циглера — Натта. I. Относительная активность мономеров двух  $\alpha$ -олефиновых пар, стр. 391—402.

I. H. Anderson, G. M. Burnett, P. T. Tait. Chemistry Department, University of Aberdeen, Old Aberdeen, Scotland.

Были синтезированы кристаллические сополимеры стирола и 4-метилпентен-1 и стирола и 5-метилгексена-1 на каталитической системе  $\alpha$ - $TiCl_3$  —  $Al(C_2H_5)_3$  в толуоле. Полимеризацию проводили в дилатометре с использованием специальной размешивающей аппаратуры, которая описана. Как было показано, полученные сополимеры гетерогенны по составу. Фракции, растворимые в холодном пентане, обогащены 5-метилгексеном-1 и имеют рентгенограмму, аналогичную рентгенограмме кристаллического изотактического поли-5-метилгексена-1. Фракции, нерастворимые в холодном пентане, обогащены стиролом и при кристаллизации имеют рентгенограмму, аналогичную рентгенограмме изотактического полистирола. Были также сняты ИК-спектры. Определение относительной активности дает значения: для системы стирол—(M<sub>1</sub>)-4-метилпентен-1  $r_1 = 0,89 \pm 0,05$ ,  $r_2 = 3,67 \pm 0,22$ ; для системы стирол—(M<sub>1</sub>)-5-метилгексен-1  $r_1 = 0,59 \pm 0,057$ ,  $r_2 = 4,00 \pm 0,28$ . Статистический анализ показывает, что сополимер, вероятно, является смесью блок-макромолекул, главная цепь состоит в основном из мономера одного типа с короткими блоками другого.

П. Р. Свэн. Изменения элементарной ячейки полиэтилена с температурой, стр. 403—407.

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

Размеры элементарной ячейки линейного полиэтилена определяли рентгенографически в пяти температурных интервалах от  $-70^\circ$  до  $+130^\circ$  и при  $196^\circ$ . Относительный коэффициент расширения размера  $a$  орторомбической ячейки увеличивается с  $1,1 \cdot 10^{-5}/^\circ C$  при  $-196^\circ$  до  $22 \cdot 10^{-5}/^\circ C$  при  $30^\circ$  и до  $58 \cdot 10^{-5}/^\circ C$  при  $138^\circ$  (точка плавления кристалла). Коэффициент размера  $b$  меняется от  $-2,8 \cdot 10^{-5}/^\circ C$  при  $-196^\circ$  (сомнительно) до  $3,8 \cdot 10^{-5}/^\circ C$  при  $30^\circ$  и затем до  $-7,3 \cdot 10^{-5}/^\circ C$  при  $138^\circ$ . Эти значения были получены из ряда аналитических приближений к экспериментальным точкам и являются менее точными на концах температурных областей; значение при  $30^\circ$ , вероятно, необходимо исправить на несколько процентов.

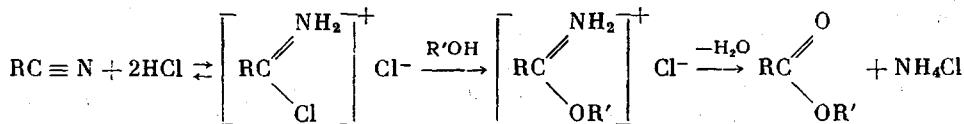
П. Р. Свэн. Изменение элементарной ячейки полиэтилена в зависимости от разветвленности цепи, стр. 409—416.

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

Точными рентгенографическими измерениями показано, что изменение типа разветвления будет влиять на размеры орторомбической элементарной ячейки полиэтилена. В частности, редкое размещение метильного отростка на молекулярной цепи, путем сополимеризации 12 мол. % пропилена с этиленом, будет изменять размер  $a$  элементарной ячейки до 7%, а размер  $b$  до 0,5%. Кроме того, алкильные отростки длиной до 5 атомов С, атомы хлора, окси-группы и, вероятно, сшивки будут также изменять размеры ячейки. Приводится качественное объяснение равномерности анизотропического расширения вследствие редкого включения расширяющих центров

Е. И. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. М. Тепляков. Новые методы синтеза полиэфиров и их олигомеров, стр. 417—423. ГГУ. Химфак. Горький.

До недавнего времени соли иминоэфиров готовили обычно только из монофункциональных нитрилов и спиртов. В работе, опубликованной в 1959 году, было показано, что хлориды хлоримидов, полученные взаимодействием нитрилов с HCl в молярном отношении 1 : 2, будут давать на холода с эквивалентным количеством первичных спиртов с высоким выходом хлоридраты иминоэфиров, которые в присутствии воды гидролизуются с образованием эфиров:



Исследование механизма реакции между нитрилами, HCl и спиртами приводит к синтезу иминоэфиров с использованием бифункциональных реагентов и тем самым к галоидгидратам полиминоэфира и к продуктам их гидролиза, полиефирам. Разработанный метод отличается от общепринятых синтезов полиефиров тем, что он основан на реакции, до этого не использовавшейся для синтеза полиефиров. Кроме того, реакцию проводят на холода, тогда как обычно для получения полиефиров используют повышенные температуры. В зависимости от соотношения реагентов, от строения динитрилов и гликолов могут быть получены новые низкомолекулярные полиефиры (мол. вес 1000—1900) с нитрильными или спиртовыми концевыми группами. Первыми из ряда динитрилов и гликолов, содержащих алифатические и ароматические радикалы, были синтезированы  $\omega$ ,  $\omega$ -диоксиналиловые эфиры дикарбоновых кислот. Из динитрила адипиновой кислоты, кроме диолов, были синтезированы до этого неизвестные  $\omega$ -оксиэфиры  $\delta$ -цианвалерьяновой кислоты и  $\delta$ -д-цианвалерьяновой эфир. Молекулярный вес полиефиров определяется вискозиметрически и по результатам определения содержания концевых групп. Полученные результаты в обоих случаях совпадают, что, в частности, указывает практическое значение циклизации в продуктах.

Н. Хартлер, К. Хилленгрен. Гетерогенный гидролиз целлюлозы высокомолекулярными кислотами. З. Кислотный гидролиз целлюлозы тонко размельченной катионобменной смолой в кислотной форме, стр. 425—434.

N. Hartler, K. Hyllengren. The Central Laboratory of the Swedish Cellulose Industry, Stockholm, Sweden.

Сообщаются общие аспекты кислотного гидролиза глюкозидных связей. Особенно отмечается отличие гомогенного и гетерогенного гидрид-ионов и глюкозидных связей, а также их различных комбинаций. Показано, что катионобменная смола сильно-кислотного типа в водородной форме в очень малой степени или совсем не гидролизует глюкозидные связи в хлопке. Полученные результаты, вероятно, можно полностью объяснить, если учесть влияние низкомолекулярных кислот, образующихся при деструкции смолы. Состав растворимых углеводов образующихся в небольшом количестве, остается тем же самым как при использовании катионобменной смолы, так и низкомолекулярной кислоты.

Г. Е. Хэм. Применимость теории сополимеризации к запоминающим системам, стр. 436—439.

G. E. Ham. Plastics Division, Spencer Chemical Company, Merriam, Kansas.

Успехи в математическом описании сополимеризации, учитывающем влияние звеньев, расположенных на любом расстоянии от конца растущей цепи, на реакционную способность мономеров, использованы с целью учета запоминающих и незапоминающих факторов при получении простейших решений и применения их для запоминающих схем. Генетика, воспроизведимость и мозговые функции, как предполагают, подвергаются влиянию соображений обсуждаемого типа. Соотношения могут быть применены также для приготовления сополимеров белкового типа и определения распределения последовательностей в природных и синтетических полипептидах.

М. Талат-Эрбен, М. Э. Элтен. Молекулярно-весовое распределение при свободнорадикальной полимеризации с образованием переходных связей, стр. 441—448.

M. Talat-Erben, M. E. Altan. Turkey.

Исследовано влияние неустойчивых связей, возникающих при свободнорадикальной полимеризации на молекулярно-весовое распределение. Показано, что за счет разрыва указанных связей кривые молекулярно-весового распределения становятся острее и ветви их в области коротких цепей совпадают, это свидетельствует о том, что эти связи оказывают большее влияние в области длинных цепей и меньшее в области коротких вследствие того, что изменение концентрации коротких цепей компенсируется новыми, образующимися при деструкции более длинных цепей, деструкция которых более вероятна.

**K. Уолтерс.** Исследование обоснованности метода уменьшенных переменных Ферри в случае точно разбавленных растворов полимеров, стр. 449—454.

**K. Walters.** Department of Applied Mathematics, University College of Wales, Aberystwyth, Wales.

Для подтверждения обоснованности метода уменьшенных переменных Ферри в случае точно разбавленных растворов полимеров использован релаксационный спектр. На основании значительных изменений концентрации и температуры заключают, что можно ожидать серьезных ограничений теории Ферри при достаточно низких концентрациях полимеров, для того чтобы ньютоновский элемент проявился в релаксационном спектре.

**Л. Б. Рейсфельд, Дж. Р. Литтл, В. Е. Уолстенхолм.** Характер связей в уретановых эластомерах, стр. 455—463.

**L. B. Weisfeld, J. R. Little, W. E. Wolstenholme.** Research Center, U. S. Rubber Company, Wayne, New Jersey.

Данные обычных физических испытаний «модуль — температура» при малых деформациях ненабухших эластомеров были разделены на составляющие, зависящие от первичных и вторичных межмолекулярных связей. Исследование основано на предположении, что первичные или ковалентные связи подчиняются статистической теории каучукоподобной эластичности, тогда как вторичные межмолекулярные связи подчиняются закону Арениуса. Эта обработка была применена к перекисно-отверженным размалывающимся эластомерам, диамино-отверженным полиэфирдиизоцианатам и некоторым термопластичным полиуретанам. Получены данные о плотности первичных спивок, влияниях отвердителя, энергии активации вторичных связей и относительных составляющих соответствующих связей при различных температурах. Эти данные позволяют лучше понять соотношение между структурой, составом и механическими свойствами полиуретановых эластомеров. Предложены механизм различного типа спивок и их влияние на вторичные связи, а также геометрия «скелета» при значительных расширениях.

**Л. Дюфонтен, Е. Мицуна, Г. Найринк, Ф. Тейси.** Синтез новых мономеров и полимеров. II. 3-Метил-5-изопропенилпиразол и его производные, стр. 465—475.

**L. Dufonteny, E. Mifuna, G. Neirynck, Ph. Teyssie.** Laboratoire de Chimie Macromoleculaire, Lovanium University, Leopoldville, Congo.

Описан синтез 3-метил-5-изопропенилпиразола и 1-фенил-3-метил-5-изопропенилпиразола, а также выделение продукта взаимодействия его с винилизоцианатом—N-винил-1-(3-метил-5-изопропенилпиразолил)карбоксамида. Лишь 3-метил-5-изопропенилпиразол способен гомополимеризоваться, давая характерный полизелектролит; оба производных пиразола легко сополимеризуются с акриловой кислотой с образованием полиамфолитов. Продукт взаимодействия с винилизоцианатом, структура которого доказана различными методами, также легко полимеризуется. На полученный растворимый продукт можно прививать другие мономеры, но полученный привитый сополимер сильно сплит.

**А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Г. И. Волкова.** Механохимическое превращение и блок-сополимеризация при замораживании растворов крахмала, стр. 477—484. Институт хим. физики АН СССР.

При замораживании (криолиз) водных растворов или суспензий высокомолекулярных соединений наблюдается деструкция макромолекул вследствие давления, возникающего в области перехода и при росте кристаллов льда. В результате криолиза образуются продукты деструкции, которые чувствительны к дальнейшим химическим превращениям. Продукты криолитической деструкции крахмала, образующиеся при однократном или повторяющемся замораживании его растворов (от  $-4$  до  $-195^{\circ}$ ) с последующим оттаиванием (до  $-3$ ,  $-4^{\circ}$ ), характеризуются усилением изменения свойств, увеличением йодного числа, уменьшением значения  $\eta_{ud}$ , появлением водо-растворимых фракций и сдвигом максимума абсорбции йодного комплекса в сторону коротких световых волн (от  $580-600 \text{ мкм}$  до  $540-560 \text{ мкм}$ ) и двукратным увеличением скорости гидролиза при действии минеральных кислот. Это объясняется деструкцией макромолекул и уменьшением степени полидисперсности во время повторных замораживаний и оттаивания растворов или влажного крахмала. Продолжительное стояние оттаивших образцов крахмала в атмосфере аргона и на воздухе при  $20^{\circ}$ , так же как и короткая тепловая обработка при  $37-75^{\circ}$  ( $5-30 \text{ мин}$ , соответственно), ведет к уменьшению приведенной плотности, увеличению  $\eta_{ud}$  и к сдвигу максимума абсорбции йодкрахмального комплекса в сторону более длинных волн света. При добавлении к раствору крахмала акцепторов свободных радикалов в его характеристиках не наблюдается никаких изменений. Это дает основание считать, что происходит химическое превращение макрорадикалов. Нагревание продуктов криолитической деструкции на воздухе усиливает гидролиз. В атмосфере инертного газа такого гидролиза не происходит. Нагревание в этих же условиях крахмала, не подвергавшегося замораживанию, не дает каких-либо изменений. Изменение реакционной способности продуктов

криолиза крахмала на воздухе является очевидно результатом образования неустойчивых перекисных связей в макромолекуле крахмала. Как было экспериментально установлено, под действием разбавленных (0,15—0,25%) растворов его продуктов криолиза происходит деструкция исходного растворимого крахмала. Для объяснения влияния механического разрыва цепей на энзиматическую активность, были проведены эксперименты по определению активности продуктов криолитической деструкции амилазы и пепсина. Было найдено, что в благоприятных условиях замораживания и оттаивания крахмала происходят изменения в энзиматической активности. В противоположность энзимам, не подвергнутым этому воздействию, активность криолизованных энзимов увеличивается и в ряде случаев превосходит активность исходных продуктов. Радикальная концепция деструкции крахмала и других полимеров дает возможность провести блок-сополимеризацию смеси полимеров в растворе или в присутствии влаги путем повторных замораживаний и оттаиваний в атмосфере инертного газа. Образование блок-сополимеров было показано на примере замораживания тонкой дисперсии эмульсии полистирола, а также мономера стирола в растворе крахмала с различным соотношением компонентов. Изучение полученных продуктов показало, что при выбранных условиях образуются блок-сополимеры, состоящие из блоков неполярного полистирола и блоков полярного крахмала.

**Т. Е. Дэвис, Р. Л. Тобиас, Э. Б. Петерли.** Термическая деструкция полипропилена, стр. 485—499.

T. E. Davis, R. L. Tobias, E. B. Peterly. Western Division, The Dow Chemical Company, Pittsburgh, California.

Экспериментально определялось молекулярно-весовое распределение образцов полипропилена, подвергнутых различной степени термической деструкции, и сравнивалось с распределением, теоретически ожидаемым при разрыве цепей полимера. Сравнение показывает, что разрыв цепи является в основном беспорядочным и что общепринятые методы определения молекулярно-весового распределения являются адекватными для использования при выводе гипотетического механизма деструкции. С точки зрения теории свободнорадикальной деполимеризации межмолекулярная передача радикала является преобладающим процессом. Кривая отношение степени деструкции к характеристической вязкости была получена при расчете, учитываящем неупорядоченную деструкцию. Из этой кривой характеристическая вязкость, найденная как функция времени деструкции, может быть использована для получения временной зависимости степени деструкции. Наблюданная скорость деструкции не может быть описана простым процессом, в котором скорость разрыва связи пропорциональна числу существующих связей. Для объяснения кинетики недостаточно ни подобного процесса, учитывающего связи двух типов, ни зависимости скорости диффузии свободных радикалов от степени деструкции. Энергия активации деструкции полипропилена при 250—300° незначительно отличается от энергии активации, определенной путем измерения количества летучих компонентов при высоких температурах.

**И. Розен, В. Е. Маршалл.** Влияние сополимеризации на стереорегулярность поливинилхлорида, стр. 501—506.

I. Rosen, W. E. Marshall. Research Department, Diamond Alkali Company, Painesville, Ohio.

Были приготовлены сополимеры винилхлорида и винилацетата полимеризацией при  $-15^\circ$  и  $-40^\circ$  в присутствии трибутилбора в качестве катализатора. Для вычисления относительной активности мономера было использовано соотношение Алфрея—Прайса, применяемое при свободнорадикальной сополимеризации при  $-40^\circ$ . Экспериментально определенная относительная активность мономера находится в хорошем согласии с теоретическим значением и подкрепляет предположение о свободнорадикальном инициировании трибутилбором. Винилацетат нарушает регулярную последовательность в поливинилхлориде и меняет кристаллизуемость полимера. Отношение поглощений ИК-спектров  $D_{635}/D_{692}$  сополимера уменьшается приблизительно линейно с увеличением содержания винилацетата. Рассчитанная разница в энергиях активации между синдио- и изотактическим расположением звеньев составляет около 0,3 ккал/моль.

**С. Стокс, Р. Б. Фокс.** Фотолиз поли- $\alpha$ -метилстирола, стр. 507—517.  
S. Stokes, R. B. Fox. U. S. Naval Research Laboratory, Washington, D. C.

Была изучена фотодеструкция тонких пленок поли- $\alpha$ -метилстирола под действием близкого УФ-облучения в вакууме при  $27$  и  $115^\circ$ . Изменения, происходящие при фотолизе, контролировались по образованию мономера с помощью УФ-спектроскопии, по определению молекулярного веса остатка (измерением характеристической вязкости), определением летучих продуктов при помощи масс-спектроскопии. Особенностью фотолиза является случайный характер разрыва цепи полимера с образованием небольших количеств мономера; длина кинетической цепи порядка 15 в изучаемой области температур. Количественный выход при  $27^\circ$  для разрыва цепи и для образования мономера составляет  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $7 \cdot 10^{-3}$  соответственно. При  $115^\circ$  количественный выход составляет  $2 \cdot 10^{-2}$  и 0,5. При облучении выделяются небольшие количества  $H_2$ ,  $CO_2CO$  и ряда углеводородов. Было найдено, что соотношение между числом раз-

рывов главной цепи и количеством выделяющихся  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  приблизительно равно 1 : 1; предполагают, что разрыв цепи происходит по слабым связям, содержащим кислород.

**B. P. Мур, M. Мэрфи.** Вязкость разбавленных растворов поливинилацетата, стр. 519—532.

W. R. Moore, M. Murphy. Polymer Research Laboratories, Department of Chemical Technology, Bradford Institute of Technology, Bradford, Yorkshire, England.

Вязкости разбавленных растворов шести фракций поливинилацетата, имеющих молекулярные веса от 40000 до 34000, были измерены в ацетоне, хлорбензоле, хлороформе, диоксане, метаноле и толуоле при 18—67°. В растворах в метаноле и в толуоле обнаружены ассоциаты полимера. Характеристические вязкости и значение констант  $K'$  Хагинса изменяются с изменением растворителя, но изменения  $K'$  не всегда таковы, каких можно было ожидать, исходя из растворяющей способности растворителя. Значение константы  $K$  и экспоненты  $a$  в выражении  $[\eta] = KM^a$  всюду, где возможно сравнение, находится в хорошем согласии с другими значениями. Изменение  $a$  с переменой растворителя не такое, которого следует ожидать из изменения  $[\eta]$ . Изменение набухания или фактора расширения  $a$  в выражении  $[\eta] = KM^{1/2}a^2$  подобно изменению  $a$  с заменой растворителя. Значение  $K'$  иногда меняется с растворителем. Значение  $[\eta]$  для ацетона, хлорбензола, хлороформа и диоксана уменьшается с повышением температуры; обратное явление наблюдается в случае метанола и толуола. Изменение  $K'$  с температурой противоположно изменению  $[\eta]$ . Экспонента  $a$  увеличивается с повышением температуры во всех случаях, за исключением толуола, а значение  $K$  уменьшается. Фактор набухания  $a$  увеличивается с ростом температуры, а температурный коэффициент вязкости определяется в основном изменением значения члена  $(r_0^2/M)$ , где  $r_0^2$  — среднее квадратичное расстояние между концами цепи.

**D. M. Пайсли, K. C. Марвел.** Некоторые полимеры и сополимеры винилдифенилфосфина, стр. 533—538.

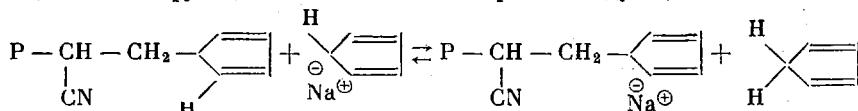
D. M. Paisley, C. S. Marvel. Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Illinois.

Винилдифенилфосфин был заполимеризован в присутствии изобутилалюминия и четыреххлористого титана, а также эфирата фтористого бора в низкомолекулярные маслообразные продукты. Этот же мономер был сополимеризован с этиленом и бутадиеном на катализаторе цицлеровского типа и со стиролом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора. Как показывают измерения характеристической вязкости, все полимеры обладают низким молекулярным весом.

**A. Зилка, A. Оттоленги.** Анионная полимеризация акрилонитрила циклопентадиенилом натрия, стр. 539—554.

A. Zilkha, A. Ottolenghi. Department of Organic Chemistry, The Hebrew University, Jerusalem, Israel.

Изучена анионная полимеризация акрилонитрила циклопентадиенилом натрия в тетрагидрофуране. Исследовано влияние концентрации мономера, катализатора, температуры и добавок циклопентадиена на полимеризацию. В противоположность ранее изученной анионной полимеризации найдено, что молекулярный вес увеличивается с увеличением концентрации мономера в результате действия циклопентадиенового радикала, как многофункционального катализатора по следующей схеме:



Циклопентадиенильный полимерный анион, образовавшийся таким образом (который имеет 5 резонансных структур), инициирует полимеризацию, особенно при высоких концентрациях мономера, ведущую к увеличению молекулярного веса в результате образования нескольких полимерных цепей, присоединенных к одному циклопентадиенильному радикалу. Доказательство существования таких полимеров было получено при обработке полимеров озоном, который способствует значительному снижению молекулярного веса вследствие отрыва боковых полимерных цепей при разрушении циклопентадиенового цикла. На рентгенограммах разветвленного полимера отсутствуют сильные рефлексы при 5,3 Å, которые обусловлены водородной связью между цепями полиакрилонитрила. Молекулярный вес не зависит от концентрации катализатора и увеличивается с понижением температуры. Полимеризация в присутствии свободного циклопентадиена ведет к понижению молекулярного веса вследствие обрыва цепи за счет подвижного атома Н циклопентадиена; график «молекулярный вес — концентрация циклопентадиена» представляет прямую. Полиакрилонитрил, имеющий концевую циклопентадиеновую группу, используется для введения различных концевых групп реакций Дильса — Альдера с диенофилами. Так, продукт присоединения к полимеру малеинового ангидрида дает амид при реакции с амином.