

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1962

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 50 № 153, 1961

Дж. Лал. Дж. С. Трик. Сравнение температур плавления и скоростей кристаллизации полиметиленсульфидов и полиметиленоксидов, стр. 13—19.

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

В целях изучения влияния атомов серы и кислорода на температуры плавления и скорости кристаллизации был синтезирован ряд полиметиленсульфидов и полиметиленоксидов. Замена кислорода на серу понижает температуру плавления, но не снижает в заметной степени скорости кристаллизации. В сополимерах структуры $[-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-]_x$ температура плавления и скорость кристаллизации не зависят от распределения атомов серы в цепях, а только от величины отношения углерод : сера.

Р. А. Шоу. Полимеры фосфонитрилгалогенидов и промежуточные продукты при их получении, стр. 21—30.

R. A. Shaw. Biok back College (University of London). London, England.

Полимеры фосфонитрилгалогенидов разделяются на получаемые полимеризацией и поликонденсацией. В работе обсуждаются недавно полученные результаты по изучению структуры и механизма образования неорганических каучуков. Высказаны соображения о структуре определенного класса фосфоронитрилов поликонденсационного типа и сообщается о получении фосфатов с различными и воспроизводимыми физическими свойствами. Довольно детально обсуждается стереохимия одного из самых важных промежуточных продуктов — циклического тримера.

В. В. Варадайя, В. С. Р. Рао. Влияние полидисперсности на второй вириальный коэффициент, стр. 31—34.

V. V. Varadaiah, V. S. R. Rao. Physics Department University College of Science, Ostania University, Hyderabad — Dn. India

Величины вторых вириальных коэффициентов смесей отдельных фракций полиметилметакрилата в растворе в метилэтилкетоне и в этилацетате определяли методом светорассеяния. Было показано, что в смеси двух компонентов A_3 оказывается чувствительным к присутствию в образце меньшего молекулярного веса полимера большего молекулярного веса и не чувствительным к присутствию компонента меньшего молекулярного веса в образце с большим молекулярным весом. Этот эффект является преобладающим в случае хороших растворителей (метилэтилкетон). Полученные результаты в основном совпадают с результатами, полученными Ченом и др., и противоречат результатам Элиаса.

И. Цунекава, М. Ояне, К. Коджима. Влияние облучения и прокатки на прочностные свойства полиэтилена, стр. 35—44.

I. Tsunekawa, M. Oyane, K. Kojima. The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University Sakai, Osaka, Japan

Были изучены прочностные свойства образцов полиэтилена низкого давления, подвергнутых совместному действию облучения и прокатки. В качестве источника γ -лучей был использован Co^{60} . Анизотропию свойств после действия прокатки и облучения изучали путем вытяжки образцов, вырезанных под углом 0, 45 и 90° относительно направления прокатки. Напряжение рекристаллизации в образцах, вырезанных параллельно направлению прокатки, возрастает параллельно с уменьшением их толщины и практически не меняется для образцов, вырезанных под углом 45 и 90° относительно направления прокатки. Напряжения рекристаллизации в облученных, а также в облученных и прокатанных образцах сначала растут при увеличении дозы облучения, достигают максимального значения при определенных дозах, а затем, при дальнейшем увеличении дозы, падают, независимо от того, были ли образцы облучены до или после прокатки. Предельные удлинения образцов, облученных после прокатки и вырезанных параллельно направлению ориентации, медленно уменьшаются с возрастанием дозы облучения, однако в случае образцов, вырезанных под прямым углом к направлению прокатки, эта величина уменьшается очень быстро. В противоположность этому

у образцов, подвергнутых прокатке после облучения, обнаруживается только незначительное падение величин предельных удлинений, не зависящих от направления вырезки. Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что прочностные свойства полиэтилена, облученного после прокатки, более анизотропны, чем у полиэтилена, прокатанного после облучения.

С. Р. Палит, Б. Н. Мукерджи, Р. С. Конар. Образование карбоксильных концевых групп в полимерах и их обнаружение методом распределения красителя, стр. 45—52.

S. R. Palit, B. N. Mukherjee, R. S. Konar. Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta, India

Введение боковых или концевых карбоксильных групп в полимерные цепи было осуществлено 4 общими методами: 1) использованием карбоксилсодержащего инициатора, 2) проведением сополимеризации с карбоксилсодержащим мономером, 3) путем переноса цепи к молекулам, содержащим фактическую или потенциальную группу COOH, 4) путем преобразования реакционноспособных групп, присутствующих в полимере. Для обнаружения присутствия концевых карбоксильных групп в полимерах использовали новый метод, развитый в лаборатории: «испытание распределения красителя». Было показано, что для введения групп COOH в полимеры могут быть с успехом применены все 4 способа. Особенного интереса заслуживает тот факт, что вхождение частей молекул растворителя в полимер при передаче цепи очень легко обнаруживается при помощи предложенного метода.

А. Шарплес, Ф. Л. Свinton. Переходы второго рода в растворах триацетата целлюлозы, стр. 53—64.

A. Sharples, F. L. Swinton. British Rayon Research Association Hleald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, England

Изучение растворов триацетатцеллюлозы в хлороформе проводились методами дилатометрии, вискозиметрии и светорассеяния. Было показано, что при определенных условиях раствор может переходить в гель и желатинизация не сопровождается изменением объема, характерным для переходов первого рода. Были обнаружены два перехода второго рода, которые можно заметить пока система находится еще в жидком состоянии. Кроме того, было найдено, что температуры перехода не зависят от концентрации. Было предложено объяснение этим необычным эффектам, заключающееся в том, что в системе содержатся субмикроскопические, частично закристаллизованные агрегаты из полимерных молекул, температура плавления которых выше, чем температуры, при которых проводились опыты. Желатинизация рассматривается как результат коалесценции этих агрегатов, переходы второго рода происходят внутри этих агрегатов, в то время как вся система находится в кажущемся жидким состоянии.

М. Л. Хаггинс. Влияние внутрицепочных и межцепных взаимодействий на структуру кристаллических областей в линейных полимерах, стр. 65—69.

M. L. Huggins. Standard Research Institute, Menlo Park, California

Для объяснения: 1) явления складывания цепей в единичных кристаллах линейного полиэтилена и некоторых других полимеров и в изолированных молекулах при приготовлении образцов из разбавленных растворов; 2) структур сферолитов полиэтилена, напоминающих перекрученные ленты; 3) больших периодов, обнаруживаемых на рентгеновских диаграммах различных полимеров; 4) вращения поляризованного света единичными кристаллами *n*-парафинов были сделаны следующие предположения: 1) внутримолекулярные силы вызывают небольшие отклонения от плоской зигзагообразной структуры углерод — углеродной цепи (или от спиралевидной структуры простой кратности); 2) действие внутри- и межмолекулярных сил делает эти отклонения примерно одинаковыми внутри каждой из цепей; 3) когда суммарное отклонение от невозможной структуры достигает некоторого предельного значения, наступает внезапное изменение структуры.

Б. Уандерлич, У. Г. Кашдан. Термодинамика кристаллических линейных полимеров. I. Сравнение переходов в расплав образцов полиэтилена, закристаллизованных из раствора и из расплава, стр. 71—78.

B. Wanderlich, W. H. Kashdan, Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, New York.

Был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) при плавлении образцов отожженного и закристаллизованного из раствора полиэтилена низкого давления (Марлекс 50) и было показано, что точность измерений сравнима с проведенными ранее калориметрическими опытами. Область плавления вещества, состоящего из единичных кристаллов, оказалась смешенной на 3,7° в сторону более низких температур по сравнению с полимером, кристаллизованным из расплава. Оценка теплот плавления, произведенная по измерениям высоты пика и площади кривых ДТА, а также путем измерения плотностей, дает отношение степеней кристалличности образцов полиэтилена, полученных из расплава, и единичных кристаллов равное 1,08. Кристалличность, вычисленная по измерению плотности образцов полиэтилена, подвергнутых отжигу, оказалась равной 90 ± 3 , что хорошо совпадает с данными, полученными калориметрически и рентгенографически.

Б. Ки. Дифференциальный термический анализ полимеров. II. Влияние разбавителей на плавкость полиэтилена, стр. 79—86.

B. Ke. Research and Development, Standard Oil Company (Indiana), Whiting, Indiana.

Изучение природы и величины взаимодействия между полимером и разбавителем имеет теоретическое и практическое значение. Методом дифференциального термического анализа было изучено влияние ряда жидких и твердых разбавителей на плавкость полиэтиленов высокой и низкой плотности. Понижение температуры плавления было связано термодинамическими уравнениями с природой и количеством разбавителя. Полученная термодинамическим путем истинная теплота плавления полиэтилена совпадает с общепринятой величиной.

Б. Ки, А. У. Сиско. Дифференциальный термический анализ полимеров. III. Полиамиды, стр. 87—98.

B. Ke, A. W. Sisko. Research and Development Department, Standard Oil Company (Indiana), Whiting, Indiana

Методом дифференциального термического анализа были изучены температуры плавления и стеклования в различных гомо- и сополиамидах, а также дезориентация кристаллов в моноволокнах найлона. Температуры переходов общеизвестных полиамидов, полученные по термограммам, совпадают с литературными данными; в случае некоторых менее изученных полиамидов полученные величины слегка превышают литературные значения. Были найдены теплоты плавления полиамидов 66 и 610 по термограммам путем калибровки по калориметрическим стандартам. Полученные величины и определенные независимым методом степени кристалличности были использованы для определения истинных теплот плавления. Термограммы двух групп сополиамидов (адипамида — себацинамида и адипамида — терефталамида) обнаруживают изменения формы и положения пиков по сравнению с исходными полиамидами. Понижение кристалличности приводит к заметному проявлению температуры стеклования. Для некоторых сополимеров наблюдалась два пика плавления, что может служить доказательством образования блок-сополимеров. Благоприятным условием для этого является проведение поликонденсации на границе раздела двух фаз.

Дж. Е. Ашби. Оксилюминесценция полипропилена, стр. 99—106.

G. E. Ashby. Washington Research Center. W. R. Grace & Co., Clarksville, Maryland

При нагревании ряда полимеров в присутствии кислорода наблюдается эмиссия света. Было произведено экспериментальное изучение испускания света полипропиленом. Свет, регистрируемый фотоумножителем КСА-5819, принадлежит к сине-фиолетовой части спектра. Длины волн света, испускаемого при нагревании полипропилена при 180°, лежат в интервале 3000—5150 Å. Интенсивность света определяется температурой полимера, концентрацией кислорода в контакте с поверхностью полимера, концентрацией и типом добавленного антиоксиданта. На каждый фотон света, испускаемого полипропиленом, в нем образуется около 10^4 карбонильных групп. Действие антиоксидантов в полипропилене, включая концентрацию и синергестический эффект, иллюстрируются путем измерений интенсивностей света.

Дж. П. Берри. Процессы разрушения полимерных материалов. I. Поверхностная энергия полиметилметакрилата, стр. 107—115.

J. P. Berry. General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York

Сделан краткий обзор общих аспектов проблемы разрушения и прочности. Расхождение между измеряемыми значениями прочности и теоретическими величинами, рассчитанными из молекулярной структуры, обычно приписывается случайным трещинам в испытываемых образцах. Теория хрупкого разлома Гриффита дает соотношение между разрывной прочностью T и величиной трещины на образце в виде $T = -A(E\gamma/c)^{1/2}$. Изучена разрывная прочность образцов полиметилметакрилата с искусственно нанесенными трещинами известной формы. Результаты, полученные при весьма различных условиях эксперимента, описываются теорией Гриффита. Величина удельной поверхностной энергии, найденная по теоретической кривой, равна $\sim 3 \cdot 10^5$ эрг/см². Величина, полученная из молекулярной структуры материала, равна ~ 450 эрг/см². Расхождение объясняено тем, что энергия поглощается в процессе вязкого течения в тонком слое вещества при разрыве поверхности. Результатом этого процесса, по-видимому, является ориентация молекул полимера в поверхностном слое в нормальном направлении к плоскости разрыва. Предложенный механизм дает объяснение окрашиванию, наблюдаемому на поверхности раскола, и малой его устойчивости при действии растворителей или при нагревании. Теория Гриффита постулирует сильную зависимость разрывной прочности от поверхностной энергии. В случае полиметилметакрилата наибольший вклад в поверхностную энергию вносится процессами вязкого течения. Поэтому для полимеров прочность в гораздо большей степени может определяться межмолекулярными (Ван-дер-Ваальсовскими) силами, чем природой внутримолекулярных валентных связей.

А. Е. Вудворд, Дж. А. Сауэр, Р. А. Уолл. Динамико-механические свойства некоторых частично кристаллических поли- α -олефинов, стр. 117—125.

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

Внутреннее трение и динамико-эластические модули как функции температуры (80° К и выше) для образцов частично закристаллизованных полипентена-1 (ПП-1), поли-3-метил бутена-1 (ПЗМБ-1) и поли-4-метилпентана-1 (П4МП-1) были измерены с помощью резонансной техники при звуковых частотах. В ПП-1 обнаружены два пика внутреннего трения при 145° К (γ) и при 129° К (β) и конечный подъем в Q^{-1} при 335 — 345° К (α), сопровождающиеся дисперсией модуля. Спектр механических потерь оказался аналогичным описанному ранее спектру для полибутена-1 и отличается только тем, что конечный подъем наблюдается для ПП-1 при более низких температурах. Оба полимера (ПЗМБ-1 и П4МП-1) обнаруживают небольшие пики максимума потерь при 150° К (γ). Последний из полимеров также имеет пик значительной интенсивности при 335 — 340° К (β) и подъем в Q^{-1} при 425 — 435° К (α). У ПЗМБ-1 обнаруживается широкая дисперсия, начинающаяся примерно при 320° К (β). Благодаря отсутствию заметных переходов ниже главного перехода в аморфном состоянии, начинаяющегося при 325° К, изменение модулей для ПЗМБ-1, в температурном интервале 80 — 325° К оказывается наименьшим среди поли- α -олефинов с алифатическими боковыми группами, включая полиэтилен и полипропилен, которые были изучены этим методом. Было высказано предположение, что γ - и β -пики потерь и связанные с ними изменения модулей являются следствием начала молекулярного движения в аморфных областях для меньшего и соответственно большего числа сегментов цепи.

Р. Л. Уистлер, Дж. Л. Готлей. Сополимеризация 1-акриламидо-1-деокси- d -глюкозита и 1-деокси-1-метакриламидо- d -глюкозита с различными виниловыми мономерами, стр. 127—132.

R. L. Whistler, J. L. Goatley, Department of Biochemistry, Purdue University, Lafayette, Indiana

Даются константы сополимеризации 1-акриламидо-1-деокси- d -глюкозита и 1-деокси-1-метакриламидо- d -глюкозита с различными винильными мономерами. Для первого из соединений величины Q и e соответственно равны 0,12 и 0,6, для второго 0,08 и 1,3. Кроме этого, были найдены вязкости, осмотические молекулярные веса и растворимости полученных полимеров.

Р. Г. Бойд. Некоторые физические свойства диметиловых эфиров полиоксиметиlena, стр. 133—141.

R. H. Boyd. Polytechnical Department, E. I. duPont de Nemours and Co Wilmington, Delaware

Были измерены давления пара, плотности в жидкой фазе (при 25°) и температуры плавления для низших членов гомологического ряда соединений простой линейной структуры. В качестве такого рода соединений были выбраны диметиловые эфиры полиоксиметиленов. $\text{CH}_3 - \text{O} - (\text{CH}_2\text{O})_n - \text{CH}_3$, где $n = 2$ до 5. Теплоты испарения, полученные путем измерения давления пара, использованы для определения теплоты испарения высокомолекулярных полиоксиметиленов. Исходя из значений плотностей этих соединений, можно определить плотность жидкого полимера (при 25°) высокого молекулярного веса. Эти величины были использованы для вычисления плотности энергии когезии в жидком полимере, оказавшейся равной 104 ккал/см при 25° . Предельное значение теплоты испарения, совместно с другими термохимическими данными, были взяты для оценки энергии решетки (теплоты сублимации при 0°K); эта величина равна $3,8 \pm 0,4$ ккал/моль CH_2O .

Дж. Л. Карапинка, Дж. Дж. Смит, У. Л. Каррик. Катализаторы на основе переходных металлов

V. Метилтитантрихлорид, стр. 143—150.

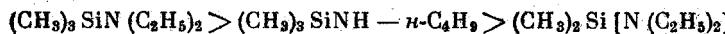
G. L. Karapinka, J. J. Smith, W. L. Carrick, Research Department, Union Carbide Plastics Co, Division of Union Carbide Corporation, Bound Brook, New Jersey

Описанный метод получения метилтитантрихлорида был усовершенствован, так что удалось получить продукты, не содержащие соединений алюминия. Был записан ИК-спектр этого соединения в интервале 2 — 15μ и предложена интерпретация различных полос поглощения. Свободный от алюминия метилтитантрихлорид не является катализатором полимеризации этилена, но становится активным катализатором в присутствии соединений, являющихся продуктами его термического разложения. При смешении метилтитантрихлорида с четыреххлористым ванадием или оксихлоридом ванадия происходит восстановление ванадия и образование активного катализатора полимеризации. В случаях таких биметаллических систем рост полимерных цепей, по-видимому, происходит от атома ванадия.

Р. М. Пайк. Химия силиламинов. II. Конденсация силиламинов и силандиолов, стр. 151—158.

R. M. Pike. Department of Chemistry Lowell Technological Institute and Lowell Technological Research Foundation, Lowell Massachusetts

Была исследована конденсация моно- и дифункциональных силиламинов с $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$, $HO[Si(C_6H_5)_2O]_2$, $HO[Si(CH_3)_2O]_3H$ и с диметилсиликоновой жидкостью молекулярного веса 1530 с гидроксильными группами на концах цепи. Показано, что скорость реакции сильно зависит от структуры реагирующих веществ, от добавления катализаторов кислого типа и растворителя. Реакционная способность силиламинов по отношению к определенному силандиолу уменьшается в следующей последовательности:



Из данных о конденсации гексаметилтрисилоксандиола-1,5 с N,N-диэтиламино-триэтилсиланом следует, что самоконденсация силандиолов в условиях опытов не происходит. Конденсационные реакции являются уникальным путем синтеза силиконовых полимеров и сополимеров, так как при этом возможен контроль за расположением групп, позволяющих осуществить спшивание полимерных цепей и, кроме того, являются методом получения силиконовых блок-сополимеров.

У. Купер, Дж. Воган, Д. Е. Ивс, Р. У. Мадден. Распределение по молекулярным весам и разветвление в полимерах и сополимерах бутадиена, стр. 159—179.

W. Cooper, G. Vaughan, D. E. Eaves, R. W. Madden. Central Research Division, Dunlop Research Centre, Birmingham, England

Полимеры и сополимеры бутадиена, приготовленные эмульсионной полимеризацией и на комплексных координационных катализаторах, были охарактеризованы путем измерения светорассеяния, вискозиметрически, осмометрически и фракционированием. Эти полимеры очень легко дают разветвленные структуры; степень разветвленности определяли по данным светорассеяния и вискозиметрии. Была найдена корреляция между полидисперсностью и разветвленностью и определяемой по светорассеянию величиной второго вириального коэффициента полимеров. На вторые вириальные коэффициенты, определяемые по данным осмометрии, присутствие разветвленного полимера заметного влияния не оказывает. Аналогичные результаты были получены и для сополимера бутадиена и стирола, разветвленность которого была достигнута действием изучений высокой энергии. Дальнейшее протекание реакций разветвления, приводящее в конце концов к спшиванию, происходит при хранении бутадиена как в твердом состоянии, так и в концентрированном растворе. С другой стороны, в разбавленных растворах или при размалывании в присутствии акцепторов радикалов, происходит разрушение разветвлений. Не было найдено никакой связи между разветвленностью и физическими свойствами полимера. Полимеры бутадиена, полученные на комплексных координационных катализаторах, обладают несколько более широким распределением по молекулярным весам, чем полимеры, полученные в эмульсии при 10°. Для них характерно присутствие значительных количеств низкомолекулярного полимера и отсутствие высокомолекулярного «хвоста». Молекулярный вес существенно линейного фракционированного полибутадиена, содержащего 93% 1,4-цикло-звеньев, связан с характеристической вязкостью ($[\eta]$) (в бензоле $\tau/100 \text{ мл} = 1,00 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,77}$). После внесения поправок на разницу в структуре и жесткости цепи это соотношение оказывается очень близким к другим уравнениям, относящимся к нерастворенным полимерам бутадиена.

С. Р. Линдегрен. Сферолиты в найлоне 610 и найлоне 66, стр. 181—189.

C. R. Lindegren. Polytechnical Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc. Wilmington, Delaware

Сферолиты двух различных типов в найлоне 610 различаются по двулучепреломлению, температуре плавления и скоростям роста. Скорости роста сильно зависят от степени переохлаждения и, по крайней мере в случае положительных сферолитов, в небольшой степени от молекулярного веса. Кривая скорости для положительных сферолитов имеет единичную точку при 188° и, по-видимому, максимум ее находится в районе 120°. Концентрические окружности при наблюдении положительных сферолитов можно получить только после кристаллизации в температурном интервале между 188 и 195°. Положительные сферолиты, образовавшиеся при 180°, обладают максимальным двулучепреломлением. Отрицательные сферолиты удалось наблюдать только в образцах, кристаллизуемых между 205 и 225°. В найлоне 66 были обнаружены сферолиты трех типов. Температура плавления больших положительных сферолитов, обладающих сильным двулучепреломлением, равная 273—274°, совпадает с температурой плавления отрицательных. Маленькие положительные сферолиты с нормальным двулучепреломлением плавятся при 269,5—270°. Одновременный рост сферолитов всех трех типов наблюдается только между 250 и 255°.

Г. Шуур. Автоориентационный механизм кристаллизации, стр. 191—209.
G. Schuur. Koninklike/Shell Plastics Laboratorium, Delft, The Netherlands.

Были сделаны попытки объяснить некоторые детали часто неправильно понимаемого механизма автоориентации при кристаллизации. Автоориентационный механизм не является моделью для определенного типа сферолитов, а является одним из фундаментальных факторов, влияющих на структуру соединений с линейными молекулами или линейных агрегатов из молекул или атомов. На основе этого можно объяснить, почему в зависимости от обстоятельств сферолитные структуры образуются или не образуются. Другим аргументом в пользу автоориентации является то, что в определенных условиях молекулы в прилегающих областях расположены перпендикулярно друг к другу. Структуры «скелетных» и кольцеобразных сферолитов также могут быть рассмотрены с точки зрения автоориентации. Эти структуры были исследованы и были предложены модели для таких сферолитов. Скелетные сферолиты легко образуются из гуттаперчи. Кольцевые сферолиты обладают симметричной слоистой структурой, молекулы в соседних слоях перпендикулярны радиусу и перпендикулярны друг к другу. Их рост, по-видимому, является процессом сдавливания через определенные интервалы. Возможность видеть кольца, особенно если образец выведен из фокуса в неполяризованном свете, объясняется линиями Бекке. Очевидными доказательствами слоистой структуры является тот факт, что границы между двумя сферолитами иногда имеют форму зигзагов. Структура центра сферолитов также согласуется с автоориентацией. Двойные лепестки Попова в сферолитах гуттаперчи образуются, если области по обе стороны от спирообразной структуры в центре сферолита кристаллизуются отлично от самого спираля. Сферолиты, образовавшиеся при низких температурах, обычно обладают только кажущейся фибрillлярностью, в то время как сферолиты, полученные при высоких температурах, могут состоять из настоящих иглообразных кристаллов, иногда разделенных прослойками менее кристаллического вещества. Эти и другие аспекты вопроса кристаллизации полиолефинов и других полимеров, как было показано, находятся в хорошем соответствии с концепцией об автоориентации.

Х. Камогава, Т. Секия. Сшивание в сополимерах N-метилолакриламида и этилакрилата под действием нагревания, стр. 211—225.

H. Kamogawa, T. Sekiya. Textile Research Institute of Japanese Government, Jokogama, Japan

Было изучено сшивание N-метилолакриламида в эмульсионных сополимерах, с этилакрилатом под действием тепла и произведено сравнение различных методов для оценки эффективной частоты сшивки. Было показано, что в пленках сополимеров обнаруживается заметная зависимость соотношений напряжение — деформация от температуры обработки и от содержания метилоламидных групп в полимере, что может быть связано с образованием поперечных связей между полимерными цепями. Эффективную частоту сшивок (ρ) в обработанных пленках сополимера рассчитывали тремя способами: 1) измерением напряжений и деформаций в сухом состоянии (ρ_e); 2) измерением напряжений и деформаций в ацетоне (ρ'_e); 3) измерения степеней набухания в ацетоне (ρ''_e). Величины ρ_e уточняются с помощью значений для полимеров при бесконечных степенях набухания с помощью эмпирического уравнения Муни — Ривлина, чтобы устранить влияние таких стерических факторов, как перепутывание цепей. Оказалось, что это наиболее рациональный метод из всех трех, так как методы определения ρ_e и ρ''_e обладают рядом недостатков. Было найдено, что эффективная частота сшивки пропорциональна квадрату концентрации метилоламидных групп в полимерах и наблюдается линейная зависимость (тангенс угла наклона равен $5/3$) между логарифмом напряжения и степенью набухания, удовлетворяющая теоретическому выражению.

Т. Е. Дэвис, Р. Л. Тобиас. Фракционирование и молекулярно-весовое распределение в полипропилене, стр. 227—243.

T. E. Davis, R. L. Tobias. Western Division, The Dow Chemical Company, Pittsburg, California

Описано применение методов экстрагирования на колонне с песочным адсорбентом, фракционной коцервации и коцерватной экстракции для разделения полипропилена на фракции по молекулярным весам. Исключительно хороший воспроизводимостью обладает метод фракционирования на экстракционной колонке, и десяти фракций, полученных этим методом, достаточно для характеристик обычного полипропилена. Различия между молекулярно-весовыми распределениями в результате шести проведенных фракционирований малы. Это указывает, что полидисперсность фракций оказывает незначительное влияние на возможность отклонений экспериментально получаемых распределений от истинных. В полипропиленах, получаемых на катализаторах триэтилалюминий — трихлорид переходного металла, содержится относительно большое количество низкомолекулярного полимера и характерно широкое распределение, аналогичное полизтилену низкого давления. Все образцы полипропилена характеризуются распределением

ниями, хорошо описываемыми логарифмическим нормальным уравнением с постоянным стандартным отклонением. Распределение не изменилось, когда триэтилалюминий в катализаторе был заменен триизобутилалюминием. Однако на катализаторах, содержащих ванадий в качестве переменного металла, был получен полипропилен, характеризующийся существенно отличным распределением от полипропиленов, полученного на треххлористом титане.

Б. Р. Лой. Анализ газов и радикалов в облученном поливинилхлориде, стр. 245—252.

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

Результаты опытов по одновременному изучению выделения газообразного HCl и гибели свободных радикалов в облученном поливинилхлориде подтверждают вывод Атчисона о том, что захватываются радикалы трех типов. Со скоростью, соответствующей реакции первого порядка, каждый радикал гибнет, давая различное, но постоянное отношение [HCl] к [R'] в течение соответствующего периода реакции. Оптические измерения показывают, что каждый тип радикалов вызывает образование отрезков сопряженных связей в цепи, обладающих определенной длиной. Согласно этому механизму средние длины отрезков цепей равны 26,51 и 126 звеньев для соответственно коротко-, средне- и долгоживущих радикалов.