

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1962

Том IV

№ 7

БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE 54, № 160, 1961

Дж. Барри, Б. Плэйт. Сорбция и диффузия в кристаллических эластомерах.
II Проникание изомерных углеводородов в вытянутый каучук, стр. 261—275.
J. A. Barrie, B. Platt. Physical Chemistry Laboratories, Chemistry Department,
Imperial College, London, England

Измерены проницаемость и коэффициенты диффузии пропана, *n*-бутана и изобутана в растянутый, вулканизованный окислением натуральный каучук при простых удлинениях от 0 до 400% в области температур от 30 до 50°. Чтобы свести к минимуму влияние проникающего вещества на степень кристалличности, выбирали области с низкой концентрацией проникающего агента. При удлинениях, недостаточных чтобы вызвать кристаллизацию, проницаемость не изменялась заметно с растяжением. При более высоких удлинениях проницаемость уменьшалась с увеличением кристалличности. В течение длительного времени при данной температуре проницаемость кристаллической мембранны понижалась, медленно приближаясь к равновесной величине. Ничего подобного не наблюдалось в случае некристаллических мембран как в растянутом, так и в нерастянутом состояниях. Часть понижения проницаемости объясняется соответствующим медленным и идущим во времени увеличением степени кристалличности, а оставшаяся часть приписывается частичной переориентации или перераспределению кристаллитов, происходящей, когда система стремится к равновесному состоянию. Данные анализируются на основе модели, в которой кристаллический каучук представляется в виде маленьких цилиндрических кристаллитов, расположенных в вершинах прямоугольника, непроницаемых для проникающего вещества и заключенных в аморфной матрице. В первом приближении зависимость проницаемости от кристалличности и температуры удовлетворительно описывается выражениями, основанными на модели. Данные показывают, что кристаллиты могут накладывать незначительные ограничения на сегментальную подвижность аморфных областей, но этот эффект не выражен явно. Некоторая разница в коэффициентах диффузии для установившегося и неустановившегося состояний объясняется на основе «исключенного объема», который проявляется в установившемся состоянии в большей степени, чем в неустановившемся.

Р. Голайк, В. Коббс. Кристаллизация сополимеров этиленгликоля и диэтиленгликольтерефталата, стр. 277—285.

R. C. Golike, W. H. Cobbs, Yerkes Research Laboratory, E. J. du Pont de Nemours & Company, Inc., Buffalo, New York

Измерена скорость кристаллизации полиэтилентерефталата и сополимеров этиленгликоля и диэтиленгликольтерефталата в интервале температур от 110 до 240°; в этой температурной области кристаллизация идет с измеримой скоростью. Найдено, что скорость кристаллизации во всей температурной области может быть выражена модифицированным уравнением Аврами. Обнаружено, что молекулярное движение, которое ограничивает кристаллизацию при низких температурах, отвечает релаксационному механизму, а не простому вязкому течению; чтобы учесть этот эффект, уравнение Аврами модифицировали. Результаты сополимеризации этиленгликоля и диэтиленгликольтерефталата показали, что введение длинных цепей дает более гибкую структуру; следовательно, при более низких температурах, когда молекулярное движение определяет скорость кристаллизации, последняя увеличивается. При повышенных температурах введение сополимера снижает скорость кристаллизации, как этого и следует ожидать на основании понижения точки плавления кристаллов.

Х. Хаас. Разложение перекиси бензоила в полистироле. II, стр. 287—299.

H. C. Haas. Chemical Research Laboratories, Polaroid Corporation, Cambridge, Massachusetts

Пленки полистирола, содержащие перекись бензоила, нагревали на воздухе при 73 и 90°; были исследованы также продукты их разложения. Продуктами разлож-

жения являются бензойная кислота, фенилбензоат, полистиролбеноат и двуокись углерода. При 73 и 80° получаются одинаковые продукты в одинаковых количествах, на основании чего можно сделать вывод, что диффузия радикалов из полимерной клетки не имеет важного значения как выше, так и ниже кажущейся температуры перехода второго рода полистирола. Изменение температурной зависимости скорости разложения перекиси выше 80°, по-видимому, связано с большей легкостью реакции бензоильных радикалов со стенками полимерной клетки выше температуры стеклования. При таком разложении образуется значительно больше эфира и выделяется меньше двуокиси углерода, чем в том случае, когда перекись бензоила разлагается в бензоле или толуоле. Бензоильный радикал атакует как кольцо, так и основную цепь полистирола; атака на основную цепь, по-видимому, происходит по вторичному углеродному атому основной цепи.

П. Кэнгл, Э. Паксу. Определение молекулярновесового распределения в поливинилацетате путем избирательной адсорбции, стр. 301—320.

P. J. Kangle, E. Pacsu, Textile Research Institute, Princeton, New Jersey

Настоящая работа посвящена изучению молекулярновесового распределения поливинилацетата (синтетический полимер) методом фракционирования при помощи избирательной адсорбции на активированном угле. Подробно исследовали различные факторы, влияющие на процесс избирательной адсорбции малых молекул. Соотношение адсорбента и полимера и начальная концентрация полимера в растворе являются критическими факторами, влияющими на селективность адсорбции. Методом извлечения адсорбированного полимера из адсорбента при помощи подходящего растворителя получали узкие фракции. Адсорбция полимера из растворенной фазы на адсорбент зависит от характера системы полимер — растворитель. Изучены вязкостные свойства ПВА в области высоких разбавлений. Полагают, что протяженность и степень запутанности полимерных цепей при высоких разбавлениях зависят от применяемого растворителя.

И. Томода, М. Тауда. Некоторые проблемы спшивания и разрушения молекул желатины в водных растворах, облучаемых γ -лучами Co^{60} , стр. 321—328.

Y. Tomoda, M. Tsuda, Hiratsuka Branch, Government Chemical Industrial Research Institute Tokyo, Hiratsuka-shi, Kanagawa, Japan

Когда водные растворы желатины облучали γ -лучами, полученными из источника Co^{60} , то спшивание происходило в том случае, если через раствор пропускали азот, а в атмосфере кислорода облучение вызывало разрушение молекул желатины. Для каждого случая получены эмпирические уравнения, выражющие изменение вязкости и числа меж- и внутримолекулярных спивок в зависимости от дозы облучения. Эти явления объясняются на основе предложенного механизма реакции. В случае образования спивок основным является следующее уравнение: $[\eta] = [\eta]_0 e^{kar}$, где $[\eta]$ выражает характеристическую вязкость раствора и r — дозу γ -излучения. Число межмолекулярных поперечных связей $[R - R]_{\text{меж}}$ дается уравнением $[R - R]_{\text{меж}} = N_0 (1 - e^{-kr})$ и число внутримолекулярных поперечных связей — уравнением $[R - R]_{\text{внутр}} = N_0 (kr + e^{-kr} - 1)$, где N_0 — первоначальное число молекул желатины. В случае разрушения изменение характеристической вязкости и числа межмолекулярных поперечных связей в зависимости от дозы облучения описывается уравнением: $[\eta] = [\eta]_0 [N_0 / (N_0 + k'r)]^a$ и $[R - R]_{\text{меж}} = k'r$.

В. Миллер, В. Брэй, Д. Батлер. Изучение микроструктуры полиметакрилового ангидрида методом протонного магнитного резонанса, стр. 329—342.

W. L. Miller, W. S. Brey, G. B. Butler, Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, Florida

Получены линейные растворимые полимеры метакрилового ангидрида с высоким выходом при температурах от 1 до 80° в растворе в бензоле. Полученный таким образом полиметакриловый ангидрид был гидролизован в полиметилметакрилат. Приводятся результаты рентгенографического исследования нерастянутых пленок полиметилметакрилата, синтезированного таким образом. Доля в полимере трех возможных пространственных конфигураций, а именно, изотактической, синдиотактической и гетеротактической, определена методом ядерного магнитного резонанса. Результаты показывают, что на пространственную конфигурацию влияет циклический механизм полимеризации. Обнаружено также, что с повышением температуры полимеризации полимеры проявляют склонность к увеличению изотактичности. Предлагается два возможных объяснения: первое основано на кинетическом регулировании пространственного расположения заместителей, а второе учитывает равновесные факторы и кинетические соображения.

Т. Каваи, К. Камиде. Анализ данных характеристической вязкости, стр. 343—362.

T. Kawai, Laboratory of Textile Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro - Ku, Tokyo, Japan, K. Kamide. Nobeoka Research Laboratory of Asahi Chemical Industries Co. Ltd., Nobeoka-Shi, Miyazaki-Kew, Japan.

Для того чтобы количественно интерпретировать данные о характеристической вязкости, полученные для растворов полимеров, особенно в случае довольно жестких цепей, необходимо принимать во внимание рассмотренный в теориях Кирквуда и Ризмана, Дебая и Бюха эффект частичного свободного стекания, а также влияние исключенного объема, рассмотренное в теории Флори и Фокса. Хотя теория Флори и Фокса в настоящее время широко используется для анализа данных о характеристической вязкости, оказывается, что в действительности в большинстве случаев эффект стекания также может играть важную роль и что оба описанных эффекта могут в некоторой степени налагаться друг на друга. В статье предложен метод, при помощи которого становится возможным разделить эти две составляющие. Показатель степени a в уравнении Марка — Хоувинка, $[\eta] = K_m \bar{M}_v^a$, разделяется на две части: a_1 связано с объемным эффектом и Δ — с эффектом стекания. Используя теоретически выведенное в предыдущей работе соотношение между K_m и a , авторам удалось рассчитать величину Δ , если известна постоянная Марка — Хоувинка для данного ряда полимергомологов в двух растворителях. Таким образом, удается раздельно рассмотреть объемный эффект и эффект стекания, а также полностью выразить значения характеристической вязкости через параметры, фигурирующие в теориях Флори — Фокса и Кирквуда — Ризмана. Кроме того, предложен новый метод для определения постоянной Марка — Хоувинка, основанный на измерении характеристической вязкости и молекулярного веса единственного образца. Таким образом, требуется только один образец и нет никакой необходимости прибегать к другим, обычно используемым, лабораторным методам. О применимости предложенного авторами метода можно судить на основании некоторых примеров, взятых из литературных данных.

Д. Кан, Х. Хоровитц. Расчет состава терполимера, стр. 363—374.

D. J. Kahn, H. H. Horowitz. Esso Research and Engineering Company, Linden, New Jersey

Впервые экспериментально проверено при высоких степенях превращения мономера уравнение, описывающее связь между составом полимера и составом мономерной смеси при сополимеризации трех мономеров. В настоящей работе исследована тройная система, состоящая из винилацетата, октилфумарата и N-винилпирролидона. Шесть относительных активностей или относительных констант скоростей реакции были либо взяты из литературных источников, либо определены на двухкомпонентных системах. В особых случаях дифференциальное уравнение терполимеризации можно интегрировать аналитически, пренебрегая некоторыми членами; однако, более точным способом является интегрирование с помощью счетной машины. Две мономерные смеси были полимеризованы до различных степеней превращения фумарата, охватывающих всю область степеней превращений. Степени превращения определяли полярографически. Средний состав сополимера, определенный при помощи элементарного анализа, в пределах экспериментальной ошибки хорошо согласуется со значениями, предсказываемыми математической моделью. Вычисления показывают также, что мгновенный состав терполимера может значительно изменяться в течение периода полимеризации и приводить к спектру свойств полимера.

М. Кучера, И. Ланикова. Термическая стабильность полидиметилсилоксана. I. Дезактивация основных активных центров, стр. 375—384.

M. Kučera, I. Lániková. Research Institute of Macromolecular Chemistry, Brno, Czechoslovakia

Термическая стабильность полидиметилсилоксана определяется как сопротивлением силоксановой цепи деполимеризации, так и устойчивостью боковых углеродородных групп по отношению к различным видам разрушения. Примеси оснований и кислот, присутствующие в полимере, способствуют как деполимеризации, так и деструкции. Особенно активно понижают термическую стабильность центры, остающиеся «живыми» по окончании полимеризации. Измерены скорости деполимеризации и деструкции нестабилизированных полидиметилсилоксанов и сопоставлены со скоростями тех же процессов, но протекающих в полимерах, в которых активные центры дезактивированы путем образования комплексов с CO_2 и йодом. Измерена также стабильность полимеров, приготовленных на катализаторе $\text{Bi}_4\text{P}(\text{OH})$ и содержащих только продукты разложения активных центров. Ввиду того что полидиметилсилоксаны редко применяются сами по себе, авторы изучили способность некоторых окислов (обычно используемых в качестве наполнителей) образовывать комплексы с основными активными центрами и таким образом влиять на термическую стабильность полидиметилсилоксана.

Р. Вилфонг. Линейные полизэфиры, стр. 385—410.

R. E. Wilfong. Dacron Research Laboratory, E. J. du Pont de Nemours & Company, Inc., Kinston, North Carolina

Многие типы линейных полизэфиров получены и исследованы со временем классических синтезов, выполненных Карозерсом с сотрудниками. Даётся обзор методов получения полизэфиров, кинетики переэтерификации и конденсации, а также использованных типов катализаторов. Приводится таблица линейных полизэфиров, описанных в литературе. Выбраны примеры, иллюстрирующие связь между структурой и точкой плавления полимеров.

Л. Янг. Параметры сополимеризации, стр. 411—455.

L. J. Young. Polychemicals Research Department, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan

Для некоторых мономеров с известными величинами относительных активностей r_1 и r_2 вычислены параметры сополимеризации Q и e . Активности и параметры сведены в таблицу, и сделана попытка привести различные данные, имеющиеся в литературе, к одному источнику ссылок.

Л. ДеЛука, Р. Орр. Ориентация кристаллитов и спиральная структура хлопка. I. Естественный хлопок, стр. 457—470.

L. B. DeLuca, R. S. Orr. Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana

Дан метод, при помощи которого на основании следов 002 дифракционных дуг на рентгенограмме пучка растянутых волокон хлопка можно прямо определить как ориентацию кристаллитов, так и спиральные углы. Зиссон качественно показал, что 002 дуги, даваемые волокнами со спиральной структурой, можно объяснить, приняв два распределения одинаковых кристаллитов, разделенные двойным спиральным углом. Если это распределение кристаллитов принять Гауссовым, то экспериментально наблюдаемую дугу можно получить теоретически. Такой анализ применяли к различным хлопкам с сильно различающейся ориентацией, и рассчитанные параметры сравнивали с параметрами основных дуг.

Л. ДеЛука, Р. Орр. Ориентация кристаллитов и спиральная структура хлопка. II. Декристаллизованный и мерсеризованный хлопок, стр. 471—489.

L. B. DeLuca, R. S. Orr. Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana

Описан метод, при помощи которого на основании следов 002 дифракционных дуг на рентгенограмме, полученной от пучка растянутых волокон хлопка, можно прямо определить как ориентацию кристаллитов, так и спиральные углы. Боллс показал, что хлопок имеет спиральную структуру, а Зиссон показал качественно, что наблюдаемые 002 дуги можно объяснить, если принять два распределения одинаковых кристаллитов, разделенные двойным спиральным углом. Если распределение кристаллитов принять Гауссовым, то экспериментально наблюдаемую дугу можно получить теоретически. Такой метод анализа применяли к рентгенографическим данным, полученным для декристаллизованных и мерсеризованных хлопковых волокон. Рентгеновский анализ показывает влияние дополнительной обработки такой, как растягивание и кипячение в воде, в применении к образцам ненапряженных декристаллизованных аминированием и мерсеризованных хлопковых пряж на тонкую структуру. Даётся сравнение вычисленных параметров с параметрами основных дуг. Эти величины связываются с силой натяжения, которая вызывает их.

Р. Кулкарни, Г. Моравец. Влияние асимметрических центров на свободнорадикальную полимеризацию метакрилилаталанина, метакрилилглютаминовой кислоты, акрил-и-глютаминовой кислоты и на свойства их полимеров, стр. 491—503.

R. K. Kulkarni, H. Morawetz. Polymer Research Institute, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y.

Получены гомополимеры метакрилил-*D*-аланина, метакрилил-*L*-глютаминовой кислоты и акрилил-*L*-глютаминовой кислоты, а также их сополимеры с их же оптическими антиподами в диоксане, в водной 0,1 н. HCl и в воде при степени нейтрализации 90%. Гомополимеризация оптического изомера и сополимеризация рацемической смеси в случае первых двух мономеров при 90%-ной нейтрализации и в случае метакрилилаталанина в 0,1 н. HCl и в бутаноле протекают с одинаковыми скоростями, в то время как в случае метакрилилглютаминовой кислоты в 0,1 н. HCl рацемическая смесь мономеров полимеризуется немного медленнее, чем чистый оптический изомер. Оптическая активность гомополимеров в воде изменяется с изменением полимеризационной среды, вероятно, вследствие различий в степени стереорегулярности. Оптическая активность сополимеров, полученных из смеси энантиоморфных мономеров, содержащей 85% *L*- и 15% *D*-изомера, составляет в большинстве случаев менее 70% от оптической активности *L*-гомополимера. Этот факт свидетельствует о том, что ра-

дикал растущей цепи оказывает такое влияние на рост цепи, которое вызывает чередование стерических конфигураций мономерных единиц. Изменение оптической активности гомополимеров с изменением степени ионизации сопоставлено с поведением пивалил-*L*-аланина, пивалил-*L*-глютаминовой кислоты и изобутирил-*L*-глютаминовой кислоты. Полиметакрилил-*D*-аланин вел себя до известной степени подобно своему аналогу. Изменение оптической активности полимеров метакрилил- и акрилилглютаминовой кислот имеет сложный характер и совершенно отлично от изменения оптической активности их аналогов. Интерпретация результатов основана на предположении, что (1) в полимере сначала ионизируются менее кислые γ -карбоксильные группы, так как их ионизация приводит к более низкой плотности заряда, чем ионизация α -карбоксильных групп, и (2) растяжение основной полимерной цепи влияет на оптическую активность, изменяя конформационное распределение в боковых цепях. Нет оснований полагать, что в исследованных случаях образование спирали приводит к заметному различию между оптической активностью полимеров и их аналогов.

И. Холл. Влияние температуры и скорости деформирования на характер кривой напряжение — деформация в случае ориентированного изотактического полипропилена, стр. 505—522.

I. H. Hall. British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, England

Влияние перехода через область стеклования, вызываемого или увеличением скорости деформирования или понижением температуры, на характер кривой напряжение — деформация для ориентированного изотактического полипропилена выражается в резком увеличении модулей вплоть до 5% деформаций и пределов прочности. Модули при больших деформациях и удлинения при разрыве мало изменяются, и даже при 90° К (значительно ниже области перехода) растяжение при разрыве достигает 13%. Другой эффект снижения температуры или увеличения скорости деформирования проявляется в изъятии невосстанавливающейся составляющей при растяжении материала. Этот эффект отличается от влияния явления перехода, так как он имеет место при других сочетаниях скорости деформирования и температуры. Результаты, полученные при различных скоростях деформирования, описываются с точки зрения вязкоэластической теории. Приводится трактовка результатов, которая лучше соответствует поведению материала, чем общепринятая модель пружины, соединенной с демпфером.

К. Лианг, М. Литтон, К. Буун. ИК-спектры кристаллических и стереорегулярных полимеров. Спектры полипропилена и некоторых дейтерированных полипропиленов в области между 650 и 1550 cm^{-1} , стр. 523—531.

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

На основании результатов, полученных при изучении частично дейтерированных полипропиленов методом ИК-спектроскопии, интерпретирован спектр полипропилена в области между 650 и 1550 cm^{-1} . Найдено, что внутренние углерод-водородные колебания связаны с «групповой частотой». *A* и *E* компоненты каждого из этих колебаний наблюдали при одной и той же частоте. Внешние углерод-водородные колебания, также как и скелетные колебания, представляют собой усложненные смешанные колебания, которые не приводят к «групповым частотам». Найдено, что *A* и *E* компоненты некоторых из этих колебаний расщепляются на различные частоты.

А. Ношей, Ч. Прайс. Полимеризация сульфида стирола, стр. 533—541.

A. Noshay, C. C. Price. Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania

Сульфид стирола при комнатной температуре самопроизвольно полимеризуется в полимер низкого молекулярного веса. Полимеры со значительно большими молекулярными весами получаются в присутствии некоторых кислот Льюиса, применяемых в качестве катализатора, например, полимер с $[\eta] = 2,05$ получается в присутствии бутилмеркаптида хлористого кадмия. Молекулярный вес обратно пропорционален температуре полимеризации. Полистиролсульфид получается со степенью превращения около 50% в виде растворимого аморфного белого твердого вещества, которое размягчается при температуре около 50° и образует при этом довольно вязкую каучукообразную пленку. В присутствии диметилсульфата сульфид стирола димеризуется в 2,5-дифенил-*n*-дитиан. При окислении полистиролсульфида получается полистиролсульфон. Полистиролсульфид относительно неустойчив к действию температуры и УФ-излучения как в присутствии, так и в отсутствие воздуха. Одним из продуктов термического разложения полимера, полученного в присутствии бутилмеркаптида хлористого кадмия, является циклический димер.

Р. Зак. Косвенный расчет ориентации в поликристаллических материалах, стр. 543—560.

R. A. Sack. British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, England

Для частично ориентированных поликристаллических материалов установлены соотношения между среднеквадратичными величинами косинусов углов ρ , образован-

ных осью ориентации и линиями, проведенными внутри кристаллической решетки. Среднюю ориентацию $f = \langle^{3/2} \cos^2 \rho - 1/2 \rangle$ в направлении, перпендикулярном к плоскости решетки, можно экспериментально определить по распределению интенсивности соответствующих колец Дебая — Шерера. Как показал Вильчинский, среднюю ориентацию вдоль любого направления вообще можно выразить линейной функцией от f для пяти других направлений, причем коэффициент зависит от направления линий, выбранных внутри кристаллической решетки, но не зависит от степени ориентации материала. В случае кристаллитов с моноклинной или более высокой симметрией или для кристаллитов пластиначатой формы, а также если считать, что все рассматриваемые линии лежат в пределах одной плоскости решетки или направлены вдоль перпендикуляра к ней, число независимых переменных уменьшается до 3 или 2, а для иглообразных кристаллов даже до 1. В случае, если кольца содержат несколько неразрешенных рефлексов, нет необходимости в дополнительных измерениях. Если число наблюдений превышает минимально необходимое, то более точные результаты можно получить методом наименьших квадратов; в случае смешанных колец совсем необязательно, чтобы наиболее сильные рефлексы обладали наибольшим статистическим весом. Точность полученных результатов оценивается в значениях ошибок экспериментов. Новый метод используется для анализа измерений, проделанных Дж. Дж. Германсон, П. Г. Германсон, О. О. Вермаасом и О. О. Вайдингером на регенерированной целлюлозе.

Н. МакКрум. Внутреннее трение в полиоксиметилене, стр. 561—568.

N. G. McCrum. Polymers Department, Experimental Station, E. J. du Pont de Nemours & Co, Inc., Wilmington, Delaware

При помощи крутящегося маятника изучена механическая релаксация в блочном полиоксиметилене. Величина большого γ -максимума при 203°К (при $f = 1,1 \text{ г/}$) уменьшалась с увеличением плотности. Величины β -максимума при 260°К и α -максимума при 400°К не зависели от плотности. β -Максимум мал, если образец не содержит воды или если он не охлаждался от температуры выше 370°К. Энталпии активации α - и γ -релаксаций равны 24 и 27 kкал/моль соответственно. Распределение по временам релаксации и энталпия активации γ -релаксации не зависят от плотности.

И. Кунцт. Сополимеризация 1,3-бутадиена со стиролом в присутствии бутилита, стр. 569—586.

I. Kuntz. Chemicals Research Division, Esso Research & Engineering Company, Linden, New Jersey

Гомополимеризация стирола ($1 M$) в присутствии n -бутилита ($0,006 M$) в n -гептане при 30° идет с приблизительно в 6 раз большей скоростью, чем гомополимеризация бутадиена в тех же условиях. При сополимеризации эквимолярных количеств ($1 M$) мономеров бутадиен оказывается более активным сополимером. Более 80% мономерного стирола от количества, взятого в начале реакции, еще остается незаполимеризовавшимся к тому моменту, когда 90% бутадиена уже превратилось в полимер. Начальная скорость сополимеризации равна скорости гомополимеризации бутадиена, и в полимер, полученный в начальной стадии, входит приблизительно 10 мол. % стирола. Скорость полимеризации заметно возрастает, когда прореагирует весь бутадиен. Относительные активности в начальной стадии реакции оказываются равными 7 для бутадиена и почти 0 для стирола. Если сополимеризация проводится в присутствии тетрагидрофурана той же концентрации, что и бутиллитий, наблюдается увеличение скорости полимеризации. Исследование кинетики показывает, что скорость реакции является величиной первого порядка по отношению к концентрации тетрагидрофурана. Количество сегментов полибутадиена с 1,2-типом присоединения в сополимере увеличивается от 7 % в отсутствие эфира, до 15—43 % при изменении отношения $[\text{TГФ}]/(\text{BuLi})$ от 0,4 до 20. Сополимер, полученный в начальной стадии реакции, содержал 30 мол. % стирола во всей области концентраций эфира. Обсуждается значение этих экспериментов для трактовки механизма полимеризации.

С. Марон, Н. Накаджима. Теория термодинамического поведения растворов неэлектролитов. VII. Частичное смешение в системе полистирол — циклогексан, стр. 587—596.

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

Термодинамическая теория растворов неэлектролитов, созданная Мароном, использована для того, чтобы на основании опубликованных данных для осмотического давления, светорассеяния и частичной смешиваемости системы полистирол — циклогексан получить функциональную зависимость величин ($\mu^\circ - \sigma^\circ$) и σ° от молекулярного веса и температуры. Затем эти функции в сочетании с данными о характеристических вязкостях были использованы для расчета кривых частичной смешиваемости пяти образцов полистирола различного молекулярного веса. За исключением незначительных расхождений, которые, как было показано, являются следствием полидисперсности, рассчитанные кривые находятся в хорошем соответствии с эксперименталь-

ными результатами. Данные были использованы также для вычисления параметров взаимодействия в точках критической смешиваемости. Эти расчеты подтверждают предсказания Марона и Накаджимы о том, что при бесконечном увеличении молекулярного веса вычисленные параметры достигают предела $\mu_c^{\circ} = 2/3$, $\sigma_c^{\circ} = 1/6$, ($\mu_c - \sigma_c^{\circ}$) = $1/2$ и $\mu_c^{\circ} = 2/3$.

Ф. Бюхе. Диэлектрическая дисперсия полярных полимеров, стр. 597—602.

F. Bueche. Institute of Rubber Research, University of Akron, Akron Ohio

Предлагается простая молекулярная теория диэлектрической дисперсии полярных полимеров. Показано, что α -дисперсия включает движение основной цепи. Время релаксации для этой дисперсии дается соотношением вида $\tau_1 = a^2 f_0 / 4kT$, где a и f_0 обозначают соответственно амплитуду колебания и коэффициент трения для сегмента цепи. Хотя численный коэффициент в этом соотношении будет в некоторой степени зависеть от точности модели, используемой в вычислениях, общая форма соотношения не зависит от модели, пока цепь можно рассматривать как статистический клубок. Если диполь не жестко прикреплен к основной цепи, то появляется второстепенная β -дисперсия. Обсуждаются причины расширения дисперсии.

В. Мартенс. В. Риман. Молекулярновесовое распределение соли Грэхэма, стр. 603—612.

W. S. Martens, Wm. Rieman. III. Ralph G. Wright Laboratory, Rutgers, The State University, New Brunswick, New Jersey

Описан метод определения молекулярновесового распределения соли Грэхэма (полифосфат натрия) при помощи фракционного осаждения ацетоном. Этот метод имеет следующие отличия от метода, предложенного Ван Вазером. 1) Использование меньших количеств дает возможность выполнить фракционирование за более короткое время; следствием этого является меньшее гидролитическое разрушение соли в течение процесса фракционирования. 2) Фракции охлаждаются с момента отделения и до анализа, что также содействует уменьшению разложения. 3) При гомогенном осаждении получается более гладкая кривая распределения по молекулярным весам. 4) Получается больше фракций. 5) Содержание циклических соединений определяют как в исходном образце, так и в тех фракциях, в которых они находятся в значительном количестве. Вводится поправка на присутствие циклических соединений.

Р. Меротра, В. Гупта. Исследования в области конденсированных фосфатов. I. Метаfosфаты натрия и их кальциевые, бариевые и цинковые производные, стр. 613—620.

R. C. Mehrotra, V. S. Gupta. Chemical Laboratories, University of Gorakhpur U. P., India

Нагреванием смеси $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaO (или $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или ZnO) и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при молярном соотношении их 4 : 1 : 2 и температуре 700 и 800° в течение 1 часа получены производные, со следующими формулами $[\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_6]_n$, $[\text{Na}_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6]_n$ и $[\text{Na}_4\text{Zn}(\text{PO}_3)_6]_n$. Среднечисловые молекулярные веса этих производных были измерены методом титрования концевых групп. Измерена электропроводность полученных солей в водных растворах различной концентрации. Свойства солей сравниваются со свойствами соли Грэхэма (NaPO_3)_n, полученной в подобных условиях.

М. Гайдерих, Б. Давыдов, Б. Кренцель, И. Кустанович, Л. Полак, А. Топчиев, Р. Войтенко. Институт Нефтехимического синтеза АН СССР, Москва. Получение полимерных материалов с полупроводниковыми свойствами, стр. 621—626.

При термической обработке полиакрилонитрила, синтезированного методом ионной полимеризации, радиационной полимеризации или полимеризацией с окислительно-восстановительной инициирующей системой, получаются вещества, дающие сигналы в спектре ЭПР и обладающие полупроводниковыми свойствами. Из температурной зависимости электропроводности определена энергия активации проводимости, а из данных спектров ЭПР вычислено число неспаренных электронов ($10^{18}—5 \cdot 10^{19}/e$). Определена термоэлектродвижущая сила и установлено наличие эффекта Холла. Добавление в исходный полимер ионов меди, железа и хрома понижает энергию активации и увеличивает ширину сигнала ЭПР. Полимеры с сопряженными двойными связями получены дегидробромированием бромированных натуральных каучуков и дегидрохлорированием поливинилхлорида, определены электрические свойства этих полимеров. Найдены полупроводниковые свойства у продуктов конденсации фталевого ангидрида с гидрохиноном и определены энергии активации проводимости для этих соединений.

К. Салдадзе. Академия наук СССР, Москва. Влияние структуры полимерных ионнообменников на ионный обмен между полимерами и электролитами в растворах, стр. 627—633.

Исследовано влияние числа поперечных связей в полимерах на процесс ионного обмена в предположении, что ионообменники являются полизэлектролитами. Найдено, что увеличение числа поперечных связей (изменение содержания дивинилбензола от 2 до 16%) не вызывает никаких изменений в характере адсорбции как при гомовалент-

ном, так и при гетеровалентном обмене. Процесс подчиняется закону действия масс независимо от того, осуществляется ли контакт между полимером с различным содержанием дивинилбензола (ДВБ) и раствором постоянной концентрации или между полимером с постоянным содержанием ДВБ и раствором различной концентрации. С изменением содержания в полимере смещающего агента избирательность ионной адсорбции, которая определяется свойствами и размерами обменивающихся ионов, изменяется. Изменение числа и расположения активных групп в полимерной сетке оказывает различные воздействия на процессы ионного обмена. Увеличение числа активных групп без заметного изменения набухаемости смолы не оказывает заметного влияния на процесс ионного обмена, но если концентрация активных групп увеличивается с одновременным увеличением удельного объема смолы, то происходит значительное изменение в селективности адсорбции ионов в течение процесса ионного обмена. При изменении расположения одних и тех же активных групп в сетке ионообменника, если в синтезе ионообменника используются различные смещающие агенты, его свойства меняются в зависимости от среды, в которой происходит ионный обмен. Например, ионообменник ЭДЭ-10П, синтезированный на основе полиэтиленполиамина и эпихлоргидрина, можно рассматривать как ионообменник, имеющий практически только вторичные и третичные аминогруппы, если пренебречь малым количеством активных групп четвертичных аммониевых оснований. Этот ионообменник адсорбирует анионы кислот (H_2SO_4 и HCl) в кислой среде и обладает общей емкостью обмена в $10,5 \text{ мг-экв/g}$. В нейтральной среде он адсорбирует $\sim 0,95 \text{ мг-экв/g} Cl^-$ ($0,1 \text{ н. раствор NaCl}$). При соприкосновении OH -формы смолы с $0,1 \text{ н. CuSO}_4$ и $0,02 \text{ н. H}_2SO_4$ она адсорбирует $6,08 \text{ мг-экв/g} SO_4^{2-}$ и $5,75 \text{ мг-экв/g} Cu^{2+}$, а при соприкосновении с $0,1 \text{ н. ZnCl}_2$ — $6,2 \text{ мг-экв/g} Cl^-$ и $5,92 \text{ мг-экв/g} Zn^{2+}$. В тех же самых условиях ионообменник АН-2Ф, синтезированный из фенола, полистиленполиаминов и формальдегида и содержащий активные $\equiv N-$ и $= NH$ -группы, практически не адсорбирует меди. Способность анионного ионообменника ЭДЭ-10П адсорбировать $CuSO_4$ объясняется не простой молекулярной сорбцией, имеющей место у различных ионообменников при соприкосновении их с растворами солей и кислот. Показано, что в этом случае образуются сложные соединения, такие, как $[(R_2NH)_2Me(H_2O)_2]X_2$ и $[(R_3N)_2Me(H_2O)_2]X_2$. Другие анионные ионообменники, содержащие вторичные и третичные аминогруппы, не образуют таких комплексов.

В. Цветков, С. Магарик, Н. Бойцова, М. Окунева. Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Физический институт и Ленинградский государственный университет, Ленинград, СССР. Стереоспецифичность и оптические свойства полимеров, стр. 635—643.

Практически единственным физическим методом определения стереорегулярности является рентгенографический анализ, позволяющий судить о присутствии кристаллической структуры в данном полимере. Однако кристалличность является фазовым свойством, только косвенно отражающим молекулярную структуру вещества. Хорошо известно, что стереоспецифический полимер может находиться как в кристаллическом так и в аморфном состояниях. Поэтому очень важно найти свойство полимера, которое прямо (и однозначно) позволяло бы обнаруживать стереорегулярность в его структуре. Попытки использовать для этих целей геометрические свойства молекулярных цепей до настоящего времени были безуспешны, причем было найдено, что размеры макромолекул в растворе (определенные вискозиметрически и по светорассеянию) зависят от стереорегулярности. Настоящая работа посвящена поискам другого подхода, сделана попытка установить, не является ли оптическая анизотропия молекулы более чувствительным индексом стереоспецифичности молекулярной цепи. Чтобы выяснить это, предпринято изучение двулучепреломления в потоке растворов полистирола (из Дзержинска) и полиметилметакрилата (из лаборатории А. А. Короткова) различной степени стереорегулярности. Экспериментальные результаты, полученные для обоих полимеров, показали, что сегментальная анизотропия ($\alpha_1 - \alpha_2$) макромолекул значительно увеличивается при переходе от атактических к изотактическим образцам. Таким образом, для атактического полистирола ($\alpha_1 - \alpha_2 = 140 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ в то время, как для изотактического полимера ($\alpha_1 - \alpha_2 = 200 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$). В случае полиметилметакрилата различие было еще большим. Увеличение ($\alpha_1 - \alpha_2$) в случае полистирола можно объяснить увеличением факторов, преодолевающих врачаению боковых фенильных групп, при переходе от атактического к изотактическому полимеру. Интерпретация в случае полиметилметакрилата не настолько очевидна и требует дальнейшего выяснения. В то же время сам факт влияния стереорегулярности полимерной цепи на ее оптические свойства открывает возможность использовать последние для охарактеризации стереорегулярности.

T. Rabek, J. Kosmider. Хлорирование фенолальдегидных смол, стр. 645—650.
T. I. Rabek, J. Kosmider, Poland

С помощью сульфурилхлорида в присутствии источников свободных радикалов (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты) проведено хлорирование фенолформальдегидных и крезолформальдегидных смол. Независимо от количества

сульфурилхлорида и от условий реакции наряду с введением лабильного хлора в метильную группу происходит частичное замещение и в ароматическом кольце. Хлорзамещенные новолаки неспособны реагировать с гексаметилентетрамином. В хлорировании участвует 33,4% хлора, т. е. на каждую структурную единицу крезольного новолака приходится 1,7 атомов хлора, из которых 16,2% (0,82 атомов хлора/звено) было связано в виде алифатического хлора. Соответствующие величины для фенольного новолака: 20,4% хлора (0,78 атомов/звено) и 2,7% алифатического хлора (0,1 атом/звено). Проведены синтезы фенольных и крезольных смол при различных соотношениях фенол : формальдегид и в присутствии различных количеств катализатора. Смолы, полученные при соотношении 1 моль NaOH и 1,5 моля формальдегида на 1 моль фенола и подвергнутые последующему нагреванию при 100—110°, лучше всего набухали в таких растворителях как бензол, диоксан и хлороформ; этот факт существен для эффективности хлорирования. В крезольную смолу вводится 7% лабильного хлора в течение реакции, проводимой в бензole. Фенольные смолы, хлорированные в тех же условиях, в соответствии с результатами, полученными при хлорировании новолаков, не имеют лабильного хлора. При хлорировании смолы, сильно набухшей в диоксане (100%), входит 12% подвижного хлора, т. е. 1 атом хлора на 2 кольца. Во время хлорирования в бензole, а также в диоксане наблюдалось заметное разрушение смолы; от 40 до 50% смолы становилась растворимой, и при высаживании из такого раствора получаются смолы, аналогичные хлорированным новолакам. Степень разрушения зависит от типа смолы; например, разрушение особенно ярко выражено в случае хлорирования аммиачных смол. Смолы, полученные в отсутствие избытка формальдегида и в присутствии малых количеств сильного основания, взятого в качестве катализатора, химически наиболее стабильны.

Ф. Кноблох, В. Раушер. Конденсационные полимеры производных ферроцена, стр. 651—656.

F. W. Knobloch, W. H. Rauscher. Chemistry Department, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York

Подробно описана методика получения 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты и ее хлорангидрида. Хлорангидрид 1,1'-ферроцендикарбоновой кислоты использовали для приготовления новых конденсационных полимеров, содержащих ядра ферроцена в основной цепи полимера. Для получения полиамидов из этилендиамина, гексаметилендиамида, пиперазина и *n*-фенилендиамина использован метод поликонденсации на границе раздела двух фаз. Полиамид на основе пиперазина получен в кристаллической форме из тетрахлорэтана. Полиэфиры готовили из 2,2-ди(4-оксифенил)пропана и гидрохинона. Полиэфир низкого молекулярного веса на основе этиленгликоля был получен переэтерификацией из 1,1'-дикарбометоксиферроцена.