

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

№ 8

1962

## БИБЛИОГРАФИЯ

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 55, N 161, 1961

П. Доти. Полинуклеотиды и нуклеиновые кислоты, стр. 1—24.  
P. Doty. Harvard University, Cambridge, Massachusetts

Эта работа представлена на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Москва, Июнь 1960.

К. Веселы, И. Амброж, Р. Вилим, О. Гамржик. Влияние примесей донорного типа на полимеризацию пропилена, катализированную системой треххлористый титан — триэтилалюминий, стр. 25—32.

K. Veselý, I. Ambrož, R. Vilím, O. Hamřík. Research Institute of Macromolecular Chemistry, Brno, Czechoslovakia

Эта работа представлена на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Москва, Июнь 1960.

Изучено влияние некоторых типичных кислород-, серу- и азотсодержащих примесей на полимеризацию пропилена в углеводородной среде и в присутствии катализатора, состоящего из треххлористого титана и триэтилалюминия. Оба компонента катализатора, используемого при полярноокорднированной полимеризации  $\alpha$ -олефинов, очень активны по отношению к веществам, имеющим атомы со свободной парой электронов. Триэтилалюминий образует сложные соединения с этими веществами. Некоторые из комплексов настолько устойчивы, что допускают перегонку; попытки выделить первоначальные компоненты часто приводят к разрушению всей молекулы. Соединения донорного типа действуют не только на триэтилалюминий, но и на треххлористый титан, который проявляет свойства сильного сорбента. Переходный металлы (Ti) с неполностью занятой  $d$ -орбитой и одинокий электрон дают достаточные возможности для хемосорбции молекул олефинов, а также молекул, содержащих атомы пятой и шестой групп периодической таблицы. Вещества донорного типа исследовали, с одной стороны, с точки зрения взаимодействия с отдельными компонентами катализатора (изучалось влияние измененного таким образом катализатора на полимеризацию), а с другой стороны, — с точки зрения влияния веществ донорного типа в течение полимеризации, т.е. одновременного влияния на оба неизмененных компонента катализатора (включая активный комплекс). Наблюдали за изменениями основных характеристик процесса полимеризации (а именно, общей скорости реакции, молекулярного веса и процентного содержания аморфного вещества). Установлено, что взаимодействие между донорами и твердой фазой катализатора регулируется законами адсорбции (сюда входят случаи, включающие более глубокие изменения твердой фазы во время реакции, т.е. ее растворение). Сорбируемые соединения значительно влияют на процесс полимеризации. Они действуют более интенсивно, чем продукты взаимодействия веществ донорного типа с триэтилалюминием, которые обычно приводят к образованию сложных соединений, не влияющих на ход полимеризации так сильно. Обнаружено, что среди изученных характеристик общая скорость процесса полимеризации является характеристикой, сильнее всего изменяющейся в присутствии веществ, имеющих пары свободных электронов. Обнаружено, что, за малыми исключениями, молекулярный вес увеличивается, несмотря на действие примесей. Найдено, что подобная зависимость имеет место также для процентного содержания аморфного вещества.

Г. Хаас. Разложение перекиси бензоила в полимерах. III, стр. 33—40.

H. C. Haas. Polaroid Corporation, Research Division, Cambridge, Massachusetts

Спектрофотометрически изучено разложение перекиси бензоила в полистироле в присутствии воздуха в области температур от 55 до 98°. Представлены данные о скоростях разложения перекиси бензоила в пленках поливинилхлорида. Разложение перекиси в обоих полимерах подчиняется кинетике первого порядка.  $E_a$  разложения, по-видимому, изменяется при температуре перехода второго рода полимеров или

вблизи нее. Скорости разложения перекиси ниже, а энергия активации выше в поливинилхлориде, чем в полистироле.

**P. Росс, Р. Чарч.** Сополимеризация с участием триаллилцианурата, триаллилизоцианурата и диаллилмеламина, стр. 41—48.

**R. W. Roth, R. F. Church.** American Cyanamid Company, Stamford Research Laboratories, Stamford, Connecticut

Определены относительные активности мономеров при сополимеризации триаллилцианурата, триаллилизоцианурата и диаллилмеламина с метилметакрилатом, стиролом и винилацетатом. В случае системы триаллилцианурат—метилметакрилат получены интегральные кривые распределения по составу.

**A. Тобольский, Л. Мэтлэк.** Радикальная полимеризация, инициированная гидроперекисью кумола, стр. 49—56.

**A. V. Tobolsky, L. R. Matlack.** Frisch Chemical Laboratory Princeton University, Princeton, New Jersey

Для нескольких температур определены начальные скорости полимеризации стирола и метилметакрилата в растворе, инициированной гидроперекисью кумола. Дается новый метод анализа кинетических данных. Результаты приводят к заключению, что радикалы, которые инициируют полимеризацию, получаются исключительно в результате бимолекулярных реакций, а именно, в результате бимолекулярной реакции между гидроперекисью и растворителем. В случае последней реакции бензол можно классифицировать как очень инертный растворитель, в то время как диметиланилин, пиридин и бензиловый спирт очень активны. Приведена таблица констант скоростей для различных реакций инициирования.

**Ф. Майо.** Перегруппировки в полиметилсилоxсане под влиянием хлористого водорода, стр. 57—63.

**F. R. Mayo.** General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York

Линейный декаметилтетрасилюксан ( $MD_2M$ ) был обработан хлористым водородом в присутствии различных количеств воды или метанола при комнатной температуре. В присутствии воды скорость и степень расщепления и перегруппировок возрастают с увеличением концентрации хлористого водорода и объема водной фазы. В слабом токе газообразного хлористого водорода значительная часть  $MD_2M$  терялась в виде паров хлорсилина. До тех пор пока не появляется водная фаза  $M_2D_2$  достаточно устойчив к действию сухого хлористого водорода. Он также устойчив по отношению к разбавленному водному раствору хлористого водорода, но в присутствии равного объема насыщенного водного раствора хлористого водорода в течение часа может прореагировать 10—20%  $MD_2M$ . Перегруппировки и расщепление ускоряются в присутствии метанола и тетрагидрофурана. Обсуждается значение полученных результатов.

**Ф. Майо.** Приготовление и способность продуктов конденсации четыреххлористого кремния и тетраметилдисилюксандиола образовывать межмолекулярные поперечные связи, стр. 65—70.

**F. R. Mayo.** General Elektric Research Laboratory, Schenectady, New York

Взаимодействием четыреххлористого кремния с тетраметилдисилюксандиолом и пиридином в очень разбавленном растворе в бензole получены с высокими выходами растворимые в бензole сополимеры. Эти сополимеры в среднем содержат от одного до четырех звеньев диметилсилюксана на звено  $SiO_2$ . Сополимеры были доведены до равновесного состояния нерастворимых смол нагреванием или действием основных катализаторов. Эти воздействия будут также вызывать образование поперечных связей в силиконовых каучуках. Описан усовершенствованный метод получения октаметилспиро[5,5] пентасилюксана.

**А. Котлиар.** Действие облучения на сополимеры стирола и  $\alpha$ -метилстирола стр. 71—80.

**A. M. Kotliar.** U. S. Naval Research Laboratory, Washington, D. C.

Определены величины  $G$  для процессов расщепления цепей  $G(s)$  и сшивания  $G(\gamma)$  как для фракционированных, так и для нефракционированных полимеров, содержащих 50—50 и 25—75 мол. %  $\alpha$ -метилстирола и стирола, соответственно. Обнаружено, что эти величины согласуются с величинами, найденными для соответствующих гомополимеров, с поправкой на молярный состав. Эти величины имеют следующие значения:  $G(s) = 0,12$ ,  $G(\gamma) = 0,062$ ,  $G(s) = 0,10$  и  $G(\gamma) = 0,094$  для сополимеров 50—50 и 25—75 мол. %, соответственно. Расчет характеристических вязкостей из распределений, вычисленных методом проб Монте Карло в интервале  $0 < P < 10P_{n,0}$  и из асимптотического выражения Смольца в интервале  $P_{n,0} \leq P \leq \infty$ , дает наилуч-

шие результаты в том случае, когда величины  $g'$  (отношение среднеквадратичного радиуса разветвленной молекулы к среднеквадратичному радиусу линейной молекулы той же величины и состава) полагают равными 0,79 и 0,72 в каждом интервале, соответственно.

**Р. Мерортра, В. Гупта.** Исследования в области конденсационных фосфатов. II. Вязкости растворов простых и сложных метафосфатов натрия, стр. 81—88.

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

Обнаружено, что средневязкостные молекулярные веса  $\bar{M}_w$  полимеров  $[\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_6]_n$  и  $[\text{Na}_4\text{Ba}(\text{PO}_3)_6]_n$ , определенные из уравнения Штаудингера в 0,0035 и. в растворе NaCl, ниже чем среднечисловые молекулярные веса  $\bar{M}_n$ , определенные титрованием концевых групп. Показано, что эта аномалия обязана своим происхождением действию двухвалентных катионов, выделяющихся в равновесном процессе:  $[\text{Na}_x(\text{PO}_3)_6]^{n-x} + y \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons [\text{Na}_{x-y}\text{Ca}_y(\text{PO}_3)_6]^{n-x} + 2y \text{Na}^+$ .

Это было подтверждено измерениями  $\bar{M}_w$  методом светорассеяния. В случае водных растворов большие изменения вязкости раствора  $[\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_6]_n$  с разбавлением также приписываются вторичной диссоциации полимерных анионов при понижении концентрации.

**А. Жданов, К. Андрианов.** Устойчивость к гидролизу боковых групп в полимерах с неорганическими основными цепями, стр. 89—94.

A. A. Жданов, K. A. Андрианов. Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР, Москва

Гидролитическая конденсация производных триалкилсилоанов формулы  $(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{Me}$  приводит к образованию металлоксановой цепи и триалкилсилоановых групп, обрамляющих основную цепь. Образование полимеров по этому механизму происходит вследствие гидролитического отщепления триалкилсилоановой группы от атома металла. Последующая устойчивость полимеров, полученных таким образом, к действию воды будет также зависеть от гидролитической устойчивости триалкилсилоановых остатков. Для того чтобы количественно рассчитать скорость гидролитического расщепления триалкилсилоановых групп для различных производных триалкилсилоанана, использовали вискозиметрический метод, в котором наблюдали изменение вязкости растворов соединений в зависимости от продолжительности гидролиза и концентрации реагентов. По изменению вязкости растворов изученных соединений можно рассчитать скорость гидролиза и величины констант гидролитической стабильности.

**С. Еномото.** Исследование сополимеров винилиденхлорид — винилхлорид, стр. 95—112.

S. Enomoto. Kureha Kasei Company, Tokyo Laboratory, Hyakunin-cho Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

Получены сополимеры винилиденхлорида (ВДХ) и винилхлорида (ВХ) из исходных смесей различного состава. Уравнение состава, данное Майо и Льюисом, рассматривается в связи с определением среднего состава сополимеров, соответствующего определенным начальным соотношениям мономеров. Из ИК-спектров выведены три вида деформационных колебаний СН-группы, соответственно приписанных ВХ, в трех комбинациях мономерных единиц: ВДХ—ВХ\*—ВДХ, ВДХ—ВХ\*—ВХ и ВХ—ВХ\*—ВХ. Эти выводы были подтверждены ИК-спектрами сополимеров различной степени превращения, полученных из исходной смеси мономеров 80 : 20. Деформационное колебание СН в ВХ\*-группе в комбинации ВДХ—ВХ\*—ВДХ наблюдается при  $1197 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_1$  полоса), в комбинации ВДХ—ВХ\*—ВХ — при  $1235 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_2$  полоса) и в комбинации ВХ—ВХ\*—ВХ — при  $1247 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_3$  полоса). Эти полосы становятся сильными при увеличении степени превращения и это соответствует изменению содержания хлора в сополимерах, полученных из исходной смеси мономеров 80 : 20. Разработан новый метод, позволяющий получить распределение по составу в сополимере ВДХ—ВХ и длины отрезков, состоящих из ВДХ или ВХ. Относительные активности мономеров, полученные новым методом, равны  $r_1 = 3,15$  и  $r_2 = 0,23$ .

**С. Баркин, И. Онесон.** Природа конечных продуктов энзиматической обработки фибрillin тропоколлагена и коллагена, стр. 113—121.

S. M. Barkin, I. Oneson. Ethicon, Inc., Somerville, New Jersey

Обработка раствора коллагена сухожилий хвоста крысы в ацетатном буфере протеолитическим энзимом (фицин) привела к монодисперсному раствору палочкообразных частиц, которые имели диаметр 12,6 Å и длину 2400 Å. Подобная энзиматическая обработка дисперсий фибрillin коллагена сухожилий бычка приводит к дез-

грегации фибрилл и превращению дисперсии в раствор частиц в основном одинаковых размеров. Обсуждается природа энзиматической атаки в связи со структурой субстрата.

**С. Эллерштейн, Р. Ульман.** Адсорбция полиметилметакрилата из раствора, стр. 123—135.

S. Ellerstein, R. Ullman. Institute for Polymer Research Department of Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York

Полиметилметакрилат был адсорбирован из раствора на поверхности стекла и железа (покрытого окисной пленкой). Изотермы адсорбции исследованы как функции растворителя, молекулярного веса полимера и температуры. Значимость и сложность влияния растворителя зависит от взаимодействий между полимером и растворителем, полимером и поверхностью и растворителем и поверхностью. Количество адсорбированного полимера относительно независимо от молекулярного веса, и во всех изученных случаях адсорбированное количество уменьшается с повышением температуры. Обнаружено, что процесс адсорбции часто не обратим в обычном временном масштабе эксперимента. Подчеркнуто, что доводы термодинамики и статистической термодинамики не имеют силы в тех случаях, когда адсорбция обратима.

**В. Уотсон, В. МакМорди, Л. Лэндс.** Полимеризация алкинов на катализаторах типа циглера, стр. 137—144.

W. H. Watson, W. C. McMordie, L. G. Lauds. Department of Chemistry, Texas Christian University, Fort Worth, Texas

Изучен процесс полимеризации ацетилена, пропина и бутина-1 при использовании в качестве катализатора триизобутилалюминия, *n*-бутиллития или диэтилцинка в смеси с четыреххлористым титаном. Оптимальные условия полимеризации были определены изменением состава катализатора. Основным продуктом был черный нерастворимый полимер, спектр которого указывает на высокую степень сопряжения. Было получено также небольшое количество растворимого полимера низкого молекулярного веса. Реакции проводили при атмосферном давлении и при 21—62°.

**Дж. Карапинка, В. Каррик.** Катализаторы на основе металлов переменной валентности. IV. бис-(Цикlopентадиенилы) переходных металлов — катализаторы полимеризации, стр. 145—152.

J. L. Karapinka, W. L. Carrick. Research Department, Union Carbide Plastics Company, A Division of Union Carbide Corporation Bound Brook, New Jersey

При реакции алюминийалкилов или алюминийарилов с  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  или  $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  имеет место быстрый обмен группами между алюминиевым и титановым центрами. Когда смешанные алюминийалкиларилы конкурентно реагируют с  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ , давая катализаторы полимеризации этилена, то алкильные группы оказываются более эффективными, чем фенильные в инициировании полимерных цепей. Поскольку селективность проявляется как в стадии инициирования, так и в стадии быстрого обмена группами, присутствие или отсутствие концевых фенильных групп в полимере, полученных в присутствии различных катализаторов, содержащих фенильные группы, не может быть использовано для идентификации активного центра катализатора, как это было предложено. Предлагаются дополнительные доказательства, которые наводят на мысль о том, что π-связи цикlopентадиенильных соединений разрушаются полностью или частично в условиях полимеризации и по крайней мере часть катализической активности обязана продуктам разложения.

**И. Пеллон, В. Дейхерт, В. Томас.** Полимеризация винильных мономеров, содержащих бор. I. В-Тривинил-N-трифенилборазол и В-триаллил-N-трифенилборазол, стр. 153—160.

I. Pellon, W. G. Deichert, W. M. Thomas. Chemical Research Department, Central Research Division, American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut

Описан синтез В-тривинил-N-трифенилборазола. Обсуждается полимеризация этого соединения и В-триаллил-N-трифенилборазола. Винильное производное не полимеризуется, аллильное же соединение полимеризуется с трудом; в результате полимеризации образуется гель. Оба боразола сополимеризуются со стиролом и метилметакрилатом. Винильное соединение сравнимо с контрольными мономерами в отношении реакционной способности к их радикалам. Эти результаты объясняются, исходя из предположения, что стерическое влияние фенильных групп делает соседние с ними винильные группы недоступными для реагентов, обладающих стерическими затруднениями для взаимодействия. Это стерическое влияние исключает возможность оценки стабилизации винильных радикалов с помощью резонанса и полярности в боразильном кольце.

И. Пеллон, Л. Швинг, М. Гуинард, В. Томас. Полимеризация винильных мономеров, содержащих бор. II. *n*-Винилфенилборная кислота, стр. 161—167.

I. Pellon, L. H. Schwind, M. J. Guinard, W. M. Thomas. Chemical Research Department, Central Research Division, American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut

*n*-Винилфенилборная кислота была получена реакцией бромистого *n*-винилфенилмагния с трибутиловым эфиrom борной кислоты. Она очень похожа на стирол в отношении скорости свободнорадикальной полимеризации. В течение полимеризации и при различных манипуляциях потеря бора незначительна. Полимер является полизэлектролитом и растворим только в жидкостях, содержащих некоторое количество воды. Пленки прозрачные, бесцветные и хрупкие. При нагревании полимер сначала сшивается в результате дегидратации, а затем при температуре от 380 до 400° наблюдается быстрое уменьшение веса. При сополимеризации ведет себя как активный мономер с электроненедостаточной винильной группой.

Т. Кэмбелл, Д. Лиман. Хлорированные изотактические полиуглеводороды, стр. 169—180.

T. W. Campbell, D. J. Lyman. Pioneering Research Division, Textile Fibers Department, E. I. du Pont de Nemours and Company Inc., Wilmington, Delaware

Хлорированный полизтилен уже известен, но его температура плавления для многих случаев его применения слишком низка. При хлорировании высокоплавких изотактических полиуглеводородов методами, подобными тем, которые используются для хлорирования полизтилена, получаются подобные продукты, но с более высокими температурами плавления. Огнестойкие волокна и пленки были приготовлены обычными методами.

А. Одаяма, А. Вудвард, Дж. Заур. Исследование методом протонного магнитного резонанса некоторых полимеров, содержащих  $\alpha$ -метильные группы и их мономеров, стр. 181—196.

A. Odajama, A. E. Woodward, J. A. Sauer. Physics Department, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania

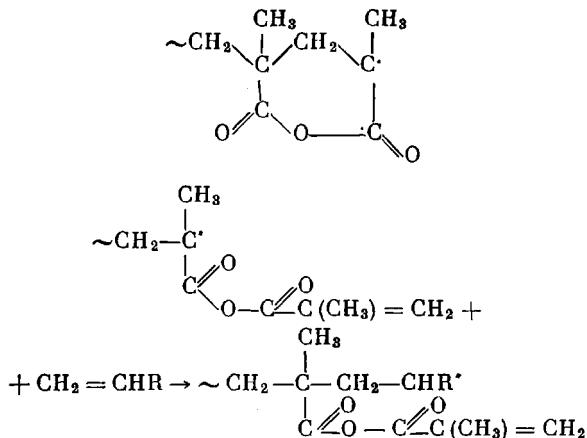
Получены спектры протонного магнитного резонанса полиметилмета крилата (ПММА), полиметакриловой кислоты, полиметакрилата натрия, поли- $\alpha$ -метилстиrola и четырех соответствующих мономеров, начиная с температуры 77° К. При 77° К все четыре полимера и  $\alpha$ -метилстиrol имеют производные сложной формы. Соответственно с потерей широкого компонента на кривой производной для всех четырех полимеров в области температур от 100 до 250° К наблюдается заметное изменение второго момента, которое приписывается началу затрудненного вращения  $\alpha$ -метильных групп. В случае  $\alpha$ -метилстиrola соответствующее изменение второго момента наблюдается в области температур от 77 до 140° К, которая лежит на 90—140° ниже области, найденной для полимера. При 77° К в мономерных кристаллах метилметакрилата происходит заметное движение, вероятно, затрудненное вращение метильных групп. При температурах выше 300° К обнаруживается сужение линий спектра ЯМР для ПММА, полиметакриловой кислоты и поли- $\alpha$ -метилстиrola. Полагают, что это явление происходит вследствие переориентации движений, связанных с температурой стеклования. Процесс сужения линий для высоко изотактического ПММА и высоко синдиотактического ПММА происходит после 360 и 420° К соответственно, в то время как в случае промышленных образцов он происходит вблизи 410° К; такое поведение согласуется с различными  $T_c$ , найденными для этих материалов. Вычислены соотношения частот для низкотемпературной области перехода в случае четырех полимеров и  $\alpha$ -метилстиrola и эти результаты сравниваются с теоретически полученными кривыми.

И. Хва, Л. Миллер. Сополимеризация ангидрида метакриловой кислоты с винильными мономерами, стр. 197—213.

I. C. H. Hwa, L. Miller. Research Laboratory, Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania

Проведена сополимеризация ангидрида метакриловой кислоты со многими типами обычных винильных мономеров в блоке и в растворе при 60—80° в присутствии перекиси бензоила. Сополимеры охарактеризованы по степени превращения, по растворимости в горячем диметилсульфоксиде, по результатам элементарного анализа и методами ИК-спектроскопии. Выведено уравнение состава сополимера для специальной дивинилвинильной системы, в которой дивинильный мономер будет сильно циклизован и будет приводить к получению растворимых, хотя, возможно, и разветвленных сополимеров. Результаты показали, что получаются как растворимые, так и нерастворимые сополимеры, в зависимости от использованных сомономеров и от условий эксперимента, при которых проводили полимеризацию. Обычно растворимые

сополимеры образуются в следующих условиях: а) при меньшей реакционной способности сомономера при свободнорадикальной сополимеризации, б) при большем разбавлении, в) при большей разности в загрузке двух компонентов (в молях) и г) при меньшей степени превращения. В соответствии с найденными удельными активностями и при сравнении с опубликованными данными полагают, что циклический радикал ангидрида ведет себя подобно радикалу метилметакрилата. Полагали, что основной стадией, которая приводит к образованию геля, является «разрыв кольца» при действии сомономера ( $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ):



Вопрос, почему ангидрид метакриловой кислоты не образует геля при гомополимеризации, однако, остается еще нерешенным.

**T. Miyazawa.** Колебание молекул и структура полимеров. II. Спиральные параметры бесконечных полимерных цепей как функции длин связей, углов между связями и углов внутреннего вращения, стр. 215—231.

T. Miyazawa. Institute for Protein Research, Osaka University, Kitaku, Osaka, Japan

Спиральные конформации бесконечных полимерных цепей можно описать спиральными параметрами, включающими  $r_i$  (расстояние  $i$ -того атома от оси спирали),  $d_{ij}$  (передача вдоль оси) и  $\theta_{ij}$  (угол поворота вокруг оси при переходе от  $i$ -того атома к  $j$ -тому). Четкие математические уравнения для спиральных параметров в случае основных полимерных цепей типа  $(-\text{M}-)_\infty$ ,  $(-\text{M}_1-\text{M}_2-)_\infty$ ,  $(-\text{M}_1-\text{M}_2-\text{M}_3-)_\infty$ ,  $(-\text{M}_1-\text{M}_2-\text{M}_3-\text{M}_4-)_\infty$ ,  $(-\text{M}_1-\text{M}_2-\text{M}_3-\text{M}_4-\text{M}_5-)_\infty$ ,  $(-\text{M}_1-\text{M}_2-\text{M}_3-\text{M}_4-\text{M}_5-\text{M}_6-)_\infty$  даются в выражениях внутренних координат, таких как длины связей, угол между связями и углы внутреннего вращения. Эти уравнения полезны для расчета внутренних координат и при подборе вероятных структурных моделей на основании экспериментально определенных спиральных параметров. Вычислены внутренние координаты и спиральные параметры полистирина, политетрафторэтилена, серы, селена, теллура, изотактического полипропилена, поли-4-метиленена-1, поли-*m*-метилстирила, поли-*o*-метилстирила, полиоксиметилены, полизобутилена, полипептидов ( $\alpha$ -спираль, параллельные цепи или антипараллельные цепи вытянутой формы), полиглицина II, полиэтиленгликоля и синдиотактического полипропилена. Результаты использованы для рассмотрения структуры этих спиральных полимеров.

**P. Карнелл, Г. Кассиди.** Приготовление мембран, стр. 233—249

P. H. Carnell, Department of Chemistry, Albion College, Albion, Michigan, H. G. Cassidy, Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven, Connecticut

Мембранны называют твердые пористые листы, которые, когда их помещают между двух фаз, позволяют проходить через них малым частицам, но затрудняют или предотвращают прохождение больших частиц. Принимая за основу это определение, авторы дают обзор методов, используемых для приготовления мембран, причем особый упор делается на приготовление органических мембран. Затем даются пути, ведущие к приготовлению тонких однородных мембран толщиной от 100 до 1500 Å или толще. Описываются мембранны толщиной в 500 или 600 Å с отклонениями в попечерном сечении менее, чем на 25 Å, и достигающие 3,5 см<sup>2</sup>; попутно доказывается их химическая и физическая стабильность. Эти мембранны готовят из яйроксилина. Тонкие мембранны были также получены из формвара 15/95 Е (поливинилформаль Sh-

winigan Resins Corp.) и VYDR, смесь 7 (высокомолекулярные винилхлорид—ацетатные смолы, содержащие приблизительно 96% винилхлорида и 4% винилацетата, Bakelite). Не было достигнуто никаких успехов при работе с DYNH (полиэтилен Bakelite) и полизобутилметакрилатом (Monomer—Polymer Labs).

**А. Якубович, Г. Гордон, Л. Масленникова, Е. Гробман, К. Третьякова, Н. Кокорева.** Исследование химических превращений поликарбонатов, стр. 251—258.

**А. Я. Якубович, Г. Я. Гордон, Л. И. Масленникова, Е. М. Гробман, К. И. Третьякова, Н. И. Кокорева.** Научно-исследовательский институт Пластмасс, Москва, СССР

Поликарбонаты, в особенности поли-4,4'-бис-(оксифенил)-2,2-пропанкарбонат, известны своей термической стабильностью и их можно обрабатывать при температурах около 300°. В настоящей работе рассматриваются некоторые химические превращения этих полимеров, происходящие в растворе и в расплавленном состоянии. При фракционированном осаждении полимера из растворов в хлороформе метиловым спиртом наблюдается увеличенный выход низкомолекулярной фракции; последняя всегда образуется даже при повторном осаждении. Если к раствору в хлороформе добавляется малое количество метанола, недостаточное для осаждения полимера, то наблюдается постепенное понижение вязкости (которое не происходит в отсутствие спирта). Реакция ускоряется в присутствии хлористого водорода. Такие осадители, как ацетон и петролейный эфир, не вызывают этого эффекта. Алкоголиз является характерной реакцией для поликарбонатов, и протекает с относительно высокой скоростью. Спиртовый раствор щелочи будет разрушать поликарбонат при комнатной температуре и особенно быстро (в течение нескольких минут) при кипении. Таким путем можно получить с высоким выходом бис-фенол, используемый для синтеза полимера. Плавление полидисперсных поликарбонатов (около 300°) в отсутствие атмосферного кислорода приводит к очень быстрому (10—60 мин.) выравниванию длии молекулярных цепей и, следовательно, к понижению полидисперсности (в соответствии с данными о фракционированном осаждении), вызывая соответствующее падение молекулярных весов, определяемых вискозиметрически. Такое выравнивание уничтожает вредное влияние низкомолекулярных фракций на свойства материала. При более высоких температурах (350°) явно заметно декарбоксилирование (выделение CO<sub>2</sub>); наблюдается также образование некоторых количеств трехмерного полимера. Поликарбонаты, приготовленные межфазной поликонденсацией фосгена с феноятами, например, 4,4'-бис(оксифенил)-2,2-пропана, и содержащие гидроксильные или хлорангидридные концевые группы, способны подвергаться дальнейшей поликонденсации при нагревании до 270—300° в течение 30—60 мин. или более. Выделяется хлористый водород. В результате средне вязкостный молекулярный вес может увеличиваться в 3—4 раза по сравнению с молекулярным весом исходного соединения. Дополнительная поликонденсация в расплаве может также протекать другим путем, без выделения хлористого водорода, но в результате выделения некоторого количества 4,4'-бис-(оксифенил)-2,2-пропана при взаимодействии концевых групп. Эта реакция катализируется малыми количествами алкоголятов титана. Высокую лабильность эфирных связей в поликарбонатах можно проиллюстрировать на примере взаимодействия этих полимеров с другими полиэфирами, в особенности с поли-бис-(фенил)-2,2-пропантерефталатом [—OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CO—O—]. Реакция идет без катализатора при температурах выше 300°. В результате получаются смешанные полиэфиры-карбонаты со сложными свойствами.

**К. Марвел, Д. Пэйсли.** Сополимеризация диметилпропен-2-фосфоната со стиролом с использованием ионного инициирования, стр. 259—262.

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

Диметилпропен-2-фосфонат сополимеризовали со стиролом в присутствии *n*-бутиллития и натрийнафталинового комплекса, использованных в качестве инициатора. В любом случае в сополимер входило только несколько молярных процентов фосфорсодержащих мономеров.

**Ч. Бойе.** Инфракрасные спектры *цис*- и *транс*-изомеров поли-1,4-циклогексилендиметилтерефталата, стр. 263—274.

**C. A. Boye.** Research Laboratories, Tennessee Eastman Company, Division of Eastman Kodak Company, Kingsport, Tennessee

Получены ИК-спектры *цис*- и *транс*-изомеров поли-1,4-циклогексилендиметилен-терефталата (ПЦГДТ). Определен инфракрасный диахроизм и проведена идентификация полос. Из спектров полимеров, полученных как для кристаллической, так и для аморфной фаз, было установлено, что кристаллические полосы и случаю *транс*-ПЦГДТ фактически совпадают с соответствующими полосами полизилентерефталата (ПЭТ), в то время как *цис*-ПЦГДТ проявляет очень малые изменения в своем спектре при изменении фазы. Найдено, что эти выводы справедливы для модельных соединений

ПЦГДТ и ПЭТ. В ряде соединений (этиленгликольдибензоат; 1,3-пропандиолдибензоат и 1,6-гександиолдибензоат) первые два соединения проявляют те же самые кристаллические полосы, что ПЭТ и *транс*-ПЦГДТ, но при рассмотрении 1,6-гександиолдибензоата видно, что кристаллические полосы сдвинуты в случае более длинной цепи гликоля. Сделан вывод, что кристаллические полосы связаны не только с наличием  $\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CO}$ — в основном звене этих молекул, но что они зависят также от жесткости этирифицирующих групп или сегментов цепи гликоля.

**Ч. Бойе.** Рентгенографическое исследование поли-1,4-циклогексилендиметилен-терефталата, стр. 275—284.

C. A. Boye. Research Laboratories, Tennessee Eastman Company, Division of Eastman Kodak Company, Kingsport, Tennessee

Рентгенографические методы использованы для того, чтобы определить триклиновую элементарную ячейку, которая описывает кристаллическую решетку поли-*транс*-1,4-циклогексилендиметилентерефталата (ПЦГДТ). Вычислена плотность кристалла в предположении, что на элементарную ячейку приходится одно элементарное повторяющееся звено полимерной молекулы; плотность оказалась равной  $1,265 \text{ г}/\text{см}^3$ . Период идентичности ( $14,2 \text{ \AA}$ ) *транс*-полимера сравнили с вычисленной длиной ( $14,7 \text{ \AA}$ ) полностью вытянутой повторяющейся единицы. На основании этого сравнения сделали вывод, что в *транс*-ПЦГДТ кольца циклогексана имеют форму кресла с экваториально расположенными заместителями, и что сокращение на  $0,5 \text{ \AA}$ , вероятно, происходит вследствие вращения вокруг связи  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ . Для *цис*-ПЦГДТ определены период идентичности и размеры сечения элементарной ячейки, проведенного перпендикулярно к направлению периода идентичности. На основании этих величин объем элементарной ячейки кристалла получается равным  $346 \text{ \AA}^3$  и истинная плотность кристалла равна  $1,313 \text{ г}/\text{см}^3$  при условии, что на элементарную ячейку приходится одно повторяющееся звено полимерной молекулы. Для *цис*-ПЦГДТ определена также предполагаемая триклиновая элементарная ячейка, которая объясняет все, кроме трех, наблюдавшиеся дифракционные максимумы. Эти максимумы могут быть объяснены наличием других разновидностей кристаллов. Получены рентгенографические дифрактометрические кривые с образцов ПЦГДТ, имеющих различное отношение *цис*/*транс*-форм. Эти кривые показали, что между 15 и 100%-ным содержанием в системе *транс*-изомера имеет место непрерывная деформация кристаллической решетки. Было определено, что при поперечном вытягивании и тепловой обработке пленок *транс*-ПЦГДТ кристаллиты стремятся расположиться так, чтобы плоскости 100 стали приблизительно параллельны плоскости пленки. Получены картины рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и выявлена периодическая кристаллоподобная структура с периодом  $154 \text{ \AA}$  для *цис*-ПЦГДТ и  $145 \text{ \AA}$  для соответствующего *транс*-изомера. Расчеты дифракционного расширения дали для *транс*-изомера размер кристаллита, равный  $56,3 \text{ \AA}$ . Эта величина соответствует приблизительно половине периода идентичности, вычисленного на основании картины рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Таким образом, период идентичности, вероятно, соответствует длине одного кристаллита и смежной аморфной области почти одинаковых размеров. Если размер кристаллита, определенный для *транс*-полимера, является характерным, то полимерная молекула с молекулярным весом 10 000 может принимать участие в образовании вплоть до пяти кристаллитов, в то время как молекулы в предполимерном состоянии с вязкостями около 0,3 могут участвовать в построении только одного кристаллита.

**С. Кодама, Т. Симидзу, С. Юаза, Т. Кагия, К. Фукуи.** Полимеризация этилена при высоком давлении, инициированная перекисью, стр. 285—296.

S. Kodama, T. Shimidzu, S. Yuasa, T. Kagiya, K. Fukui. Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan

Изучена полимеризация этилена, инициированная перекисью *трет*-бутила в периодически действующей системе в области давлений от 300 до  $1700 \text{ кг}/\text{см}^2$  и при температурах от  $110$  до  $170^\circ$  с использованием в качестве реакционной среды воды, этилового спирта и их смеси. Экспериментальное уравнение скорости реакции в воде следующее:

$$R = 4,2 \cdot 10^{12} \exp \{-42100/RT\} [I_0] \exp \{-k_d t\} P^{1,9},$$

где  $k_d = 1,8 \cdot 10^{18} \exp \{-39000/RT\}$ .

Скорость пропорциональна концентрации радикалов, получающихся в результате реакции разложения инициатора, протекающей как реакция первого порядка. Предлагается схема реакции, из которой можно вывести уравнение скорости. В соответствии с этой схемой дезактивация радикала кинетически является реакцией первого порядка относительно концентрации радикала. Описаны также некоторые соотношения между условиями реакций и свойствами полученного полиэтилена.

**Дж. Дроугас, Р. Гуайл.** Сополимеризация итаконового ангидрида и стирола, определение относительных активностей, стр. 297—302.

J. Drougas, R. L. Guile. Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, Michigan

Изучена сополимеризация итаконового ангидрида и стирола и определены величины  $r_1$  и  $r_2$ . В бензоле  $r_1 = 0,78$ ,  $r_2 = 0,015$ ; в тетрагидрофуране  $r_1 = 0,60$ ,  $r_2 = 0,10$ . Выдвинуто возможное объяснение определенного положительного отклонения от постоянных величин в различных растворителях; оно основано на том факте, что сополимер, по мере образования, выпадает из бензола. Во всех случаях произведение  $r_1 \cdot r_2$  порядка 0,01—0,06; это указывает на чередование остатков мономеров в сополимере. Наблюдалось замечательное соответствие между составами сополимеров, найденными аналитическим путем, и величинами, предсказанными теорией сополимеров, основанной на уравнении сополимеризации. Получены сополимеры с молекулярными весами порядка 50000—150000 (найденными методом светорассеяния). Скорость сополимеризации была приблизительно в 20 раз выше в бензоле, чем в тетрагидрофуране.

**А. Коцкиа, Р. Кугель, Дж. Пеллон.** Полимеризация 2,4-диметил-6-винил-симв-триазина, стр. 303—309.

A. T. Coscia, R. L. Kugel, J. Pellon. Chemical Research Department, Central Research Division, American Cyanamid Company, Stamford, Conn

2,4-Диметил-6-винил-симв-триазин легко полимеризуется в присутствии инициаторов свободно радикальной полимеризации и дает продукт высокого молекулярного веса. В результате исследования сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом получены относительные активности в случае стирола ( $M_1$ ):  $r_1 = 0,12$ ,  $r_2 = 0,92$ , в случае метилметакрилата ( $M_1$ ):  $r_1 = 0,37$ ,  $r_2 = 1,75$ . Вычислены следующие величины  $Q$  и  $e$ : в случае стирола  $Q_2 = 12$ ,  $e_2 = +0,92$ ; в случае метилметакрилата  $Q_2 = 2,6$ ,  $e_2 = +1,09$ . Эти величины показывают, что диметилтриазиновая часть молекулы стабилизирует радикал и является электроотрицательным заместителем. Поли-2,4-диметил-6-винил-симв-триазин (ПДМВТ) растворим в воде и во всех обычных органических растворителях за исключением алифатических углеводородов. Поли-изопропенил-симв-триазин (ПИТ) растворим только в диметилформамиде и хлороформе. ПИТ размягчается при значительно более высокой температуре, чем ПДМВТ. Полагают, что эти различия являются результатом наличия водородных связей между цепями в ПИТ.

**Дж. Кеннеди, Р. Томас.** Основные исследования в области катионной полимеризации. I. Температура инверсии, стр. 311—320.

J. P. Kennedy, R. M. Thomas. Chemical Research Division, Esso Research & Engineering Co, Linden, New Jersey

Исследована низкотемпературная полимеризация изобутилена, катализированная  $AlCl_3$ . Дается прямое доказательство наличия реакций разрушения цепей. Молекулярный вес полимера зависит от температуры, при которой проводится реакция (между  $-35$  и  $-78^\circ$ ), причем степень превращения остается неизменной. Описано обнаружение температуры инверсии ( $T_i$ ). При  $T_i$  молекулярный вес становится независимым от концентрации мономера. Авторы называют  $T_i$  ту температуру, при которой зависимость молекулярного веса продукта от концентрации мономера изменяет свой знак. Температуру инверсии наблюдали в следующих растворителях: в хлористом метиле, хлористом этиле и в хлористом виниле. Теория, объясняющая это явление, принимается без доказательства. Предполагают, что молекулярный вес определяется конкуренцией процессом разрушения цепей, имеющих различные энергии активации. Их воздействия аннулируют друг друга при  $T_i$ . Ранее описанное необычное обращение соотношения, связывающего молекулярный вес и концентрацию мономера, объясняется понятием  $T_i$ .

**К. Фукуи, Т. Симидзу, Т. Яги, С. Фукумото, Т. Кагия, С. Юаза.** Изучение кинетики полимеризации этилена в присутствии катализатора  $Al - TiCl_4$ , стр. 321—334.

K. Fukui, T. Shimidzu, T. Yagi, S. Fukumoto, T. Kagiya, S. Yuasa. Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan

Это исследование полимеризации олефина в присутствии катализатора  $Al - TiCl_4$  является продолжением работы, описанной в предыдущих статьях. В настоящей работе использована алюминиевая сетка и опыты проводятся при постоянных давлениях. Использование алюминия, имеющего очень малую поверхность, удобно для кинетического изучения механизма реакции. Время реакции разделяется на четыре периода. Первый и второй связываются с образованием активных центров; полагают, что они являются разновидностью индукционного периода. Третий — является стационарным

периодом, в котором скорость реакции пропорциональна квадрату давления, и энергия активации в этом периоде равняется приблизительно 16 ккал/моль. В четвертом периоде скорость пропорциональна давлению и постепенно понижается вследствие диффузии через полимерный слой, регулирующей скорость. Предлагается кинетика процесса. Даются схемы реакций инициирования, роста, передачи и обрыва цепей. Выполнено исследование сополимеризации этилена и пропилена, в результате которого пришли к предположению о катионном механизме данного типа полимеризации.

**К. Имаи, М. Матсумото.** Влияние стереорегулярности на реакцию поливинилового спирта с йодом, стр. 335—342.

K. Imai, M. Matsumoto. Research Laboratory, Kurashiki Rayon Co. Ltd., Kurashiki, Okayama, Japan

Цветная реакция раствора ПВС с йодом зависит от условий, при которых был получен исходный поливинилацетат и особенно от температуры полимеризации. Чем выше коэффициент полимеризации ПВС и чем ниже температура полимеризации исходного поливинилацетата, тем более интенсивна голубая окраска. При сравнении образцов одного и того же коэффициента полимеризации оказывается, что образцы ПВС из поливинилацетата, полученного при более низких температурах, дают более интенсивную голубую окраску. Результат можно объяснить различиями в стереорегулярности.

**С. Меррилл.** Блок-сополимеры на основе 2,2-бис(4-оксифенил)пропанполикарбоната. I. Получение и свойства сополимеров, полученных из различных гомополимеров, стр. 343—352.

H. Merrill. Research Laboratories, Eastman Kodak Company, Rochester, New York

Проведена блок-сополимеризация 2,2-бис(4-оксифенил)пропанполикарбоната с бис-хлороформиатами полимерных гликолов различных типов структур. Полиэтилен-оксид, политетрагидрофуран и полистирол с гидроксильными группами на концах дают с поликарбонатом сополимеры самого высокого молекулярного веса. Наличие гибких блоков в цепи способствует кристаллизации поликарбоната, которая приводит к гибким полимерам с высокими температурами плавления. Сополимер политетрагидрофурана является эластомером. Даны подробности приготовления и термические и механические свойства литьих пленок.

**В. Юрьев, А. Праведников, С. Медведев.** Влияние муравьиной кислоты и формиатов на окисление углеводородов и углеводородных полимеров, стр. 353—359.

B. M. Юрьев, A. N. Праведников, C. S. Медведев, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва, СССР

Известно, что скорость адсорбции кислорода и концентрация перекисей во время окисления углеводорода проходят через максимум. Подобная же картина наблюдается при окислении жидких углеводородов. Однако снижение скорости окисления и концентрации перекисей, очевидно, происходит вследствие накопления ингибиторов окисления в системе, а не вследствие падения концентрации углеводорода. Для того чтобы установить природу ингибирующего действия продуктов окисления углеводородов, была изучена кинетика окисления цетана — углеводорода, служащего моделью цепи полиэтилена — при 140—150°. Адсорбция кислорода цетаном в начальной стадии процесса имеет автокаталитический характер (в пределах 25—30%), однако при дальнейшем окислении скорость процесса быстро падает. Когда реакция прошла более чем на 40—50%, ее скорость становится практически постоянной и кривая, изображающая накопление перекисей в системе практически не изменяется. Кривая накопления перекиси проходит через максимум, когда реакция прошла на 25—30%, и затем резко падает. Когда реакция прошла более чем на 40—50%, концентрация перекисей остается практически постоянной. В то же самое время длина кинетической цепи реакции окисления понижается. Изучение влияния продуктов окисления на процесс окисления показало, что ингибирующее действие оказывает муравьиная кислота, образующаяся в ходе реакции. Удаление ее из реакционной системы приводит к увеличению скорости адсорбции кислорода, сопровождающемуся увеличением концентрации перекисей и длины кинетической цепи. Данные, полученные при изучении окисления цетана, при изучении полимеризации различных мономеров, инициированной гидроперекисями в присутствии муравьиной кислоты, и при изучении разложения гидроперекиси в присутствии муравьиной кислоты, дают основание думать, что ингибирующее действие окисления полимерных углеводородов и жидких углеводородов связано с взаимодействием гидроперекисей со свободными радикалами, образовавшимися из муравьиной кислоты.

**Дж. Паулс, А. Хартланд, Дж. Кайл.** Релаксация протонного магнитного резонанса в ряде полимерных диметилсилоксанов, стр. 361—380.

J. G. Powles, A. Hartland, J. A. E. Kail. Physics Department, Queen Mary College, University of London, Mile End Road, London, E. I. England

Описывается измерения времен продольной и поперечной релаксации протонного магнитного резонанса (ЯМР) для ряда чистейших полимеров диметилсилоксана в области температур от  $-180$  до  $+250^\circ$ . При пониженных температурах измерения проводили в стационарных широколинейных аппаратах и при повышенных температурах с помощью спин-отражающего устройства. Полимеры изменялись по молекулярным весам от жидкости с вязкостью 3 см<sup>2</sup> при  $25^\circ$  до смолы 10<sup>7</sup> см<sup>2</sup>. Обсуждается переход от свойств жидкости к свойствам полимероподобных веществ, происходящий с увеличением длины цепи. Все образцы, как это определено методом ЯМР, при низких температурах проявляют явную кристалличность; отожженные образцы, по-видимому, в некоторых случаях более чем на 90% кристалличны. Плавление кристалла происходит в пределах  $2-3^\circ$ , но вещества могут быть переохлаждены. Сигналы, полученные от кристаллических и аморфных областей, значительно отличаются. В случае жидкостей наклон поперечной релаксации сложный и полагают, что это происходит вследствие медленно модулируемого ядерного магнитного взаимодействия между метильными группами; это разложение может быть описано узкой и широкой линиями. Установленные коррелятивные частоты для движения протона как в случае низких, так и в случае высоких температур очень хорошо коррелируют с немногими диэлектрическими измерениями, пригодными для того, чтобы показать, как двигаются метильные протоны относительно Si — O-связи. Найдены некоторые признаки более медленного движения, которое связывается с течением цепи и в случае которого магнитное взаимодействие может осуществляться внутри или между цепями. Изучение тех же самых, но спищих материалов, выявляет, между прочим, важную роль в ЯМР оставшегося несвязанного материала. Удаление неспищего вещества из образцов показывает, что спиление сильно изменяет ЯМР и способствует разделению влияний локальных движений молекул и молекулярного движения в большом масштабе. Будет полезно изучить влияние степени спиления и различных методов спиления на ЯМР. Интерпретация результатов серьезно затруднена отсутствием научных данных относительно полидиметилсилоксанов, особенно отсутствием данных, полученных при низких температурах.

Д. Брасс, Ф. Штросс. Быстрый динамический метод определения осмотического давления, стр. 381—394.

D. B. Bruss, F. H. Stross. Shell Development Co., Emeryville, California

Описан быстрый динамический метод определения осмотического давления, в котором используют высокоскоростной осмометр малого объема, снабженный капиллярами малого диаметра, которые служат для измерения скоростей перехода растворителя через мембрану. Измерение осмотического давления раствора может быть выполнено за 10—15 мин. Сравнение молекулярных весов, определенных динамическим методом, с молекулярными весами, полученными при помощи статически-равновесного метода, указывает на то, что динамический метод дает гораздо лучшее приближение к истинному среднечисловому молекулярному весу, чем статический метод, когда в образце имеются компоненты, способные проникать через мембранны.

Л. Сегал. Исследование комплекса этилендиамина — целлюлозы. IV. Разрушение комплекса диметилформамидом, стр. 395—409.

L. Segal. Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana

Диметилформамид, действуя при  $100^\circ$  и при кипении на комплексы целлюлозы с этилендиамином, расщеплял их, в результате чего получались продукты, рентгенограммы которых были почти идентичны рентгенограммам целлюлозы IV, приготовленной действием глицерина при  $250^\circ$ . Продукты, полученные из целлюлозы II, имеют 002 межплоскостные расстояния, равные 4,04 Å; продукты, полученные из целлюлозы I и III, имеют расстояния, равные 3,98 Å. 101 и 101 межплоскостные расстояния один и те же для всех продуктов и равны 5,71 Å. ИК-спектры продуктов заметно похожи на спектры первоначальных целлюлозных материалов, за исключением целлюлозы III. Эта модификация имеет ИК-спектр типа целлюлозы II; ИК-спектр продукта очень похож на спектр целлюлозы I. В результате действия растворов едкого натра и этилендиамина на продукты разрушения комплексов получаются целлюлоза I и комплексы целлюлозы с этилендиамином, соответственно. Безводный этиламин предотвращает образование целлюлозы III.

Б. Зейдель. Измерение вязкости олигоэфиров терефталевой кислоты и гликоля, стр. 411—417.

B. Seidel. Chemisches Institut der Universität, Heidelberg, and Deutsches Wollforschungsinstitut, Aachen, Germany

В результате измерения вязкости ряда линейных олигоэфиров терефталевой кислоты и этиленгликоля  $(BrO-T-(g-T-))_n OBr$ ,  $n = 0-5$ , с молекулярными ве-

сами от 350 до 1300 при 50,0° в тетрахлорэтане для высших членов ряда получили соотношение  $[\eta] = 1,37 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,87}$ . Обнаружено, что уравнение Куна  $[\eta]_v = 2,5 + p^2/8$ , связывающее вязкость с отношением осей молекул растворенного вещества, достаточно справедливо на нижнем пределе применимости для определения отношения осей малых молекул. Сделана попытка вычислить полные размеры молекул растворенного вещества.

Г. Браун, Дж. Хилл, Ч. Марфи. Дифференциальный термический анализ силиконов, стр. 419—422.

G. P. Brown, J. A. Hill, C. B. Murphy. General Engineering Laboratory, General Electric Co., Schenectady N. Y.

Дифференциальный термический анализ применен для исследования некоторых силиконовых полимеров и соединений в условиях окисления. Модельные соединения дают точки плавления, соответствующие величинам, описанным в литературе. Однако при испарении получается широкая эндотермическая область, которая расположена значительно ниже точек кипения, полученных экстраполяцией. Исследованные вещества по их устойчивости к действию окисления располагаются в следующем порядке: диметилсиликоновое масло, силфенилен, метилфенилсиликоновое масло.